

2 B 07
(R&D)三元触媒の貴金属-担体相互作用 (3)
—Rh の粒成長と Rh-担体相互作用—長井康貴^{*1}・堂前和彦^{*1}・高木信之^{*2}・平林武史^{*2}・南充^{*2}・高橋直樹^{*1}・新庄博文^{*1}・松本伸一^{*2}^{*1}株式会社 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県長久手町^{*2}トヨタ自動車株式会社 〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1

高温酸化雰囲気での Rh 粒子の粒成長抑制を意図し, Rh と担体との相互作用を解析した. その結果, Rh-O-M (M:担体中のカチオン) 結合がアンカーとなり Rh の粒成長が抑制されること, さらに Rh-担体相互作用には, 担体酸素の電子密度による化学的要因の他に構造的な因子も大きく影響すると推察された.

[主張したい事項] 高温酸化雰囲気での Rh-担体相互作用に影響する因子, および Pt-担体相互作用との違い

1. 緒言

自動車排気用三元触媒において, 高温における貴金属の粒成長が活性低下の要因として挙げられる. これまでの研究において, Pt については Pt と担体との相互作用を利用することにより, Pt-O-M (M:担体中のカチオン) 結合がアンカーとなり Pt の粒成長を抑制できること, さらにこの相互作用が担体中の酸素の電子密度により整理できることを報告してきた¹⁾. 本研究では酸化雰囲気における Rh と担体との相互作用および Rh の粒成長挙動について報告する.

2. 実験

SiO₂, γ -Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, YZ(Y 添加 ZrO₂)および NYZ(Nd, Y 添加 ZrO₂)の各種担体を用い, 通常含浸法により 0.5 wt% Rh を担持した触媒を調製した. 耐久は, 1000°C 大気中にて 5 時間行い, さらに, 耐久触媒を 5% H₂ 雰囲気中 700°C にて 2 時間還元したサンプルも用意した.

触媒のキャラクタリゼーションは, CO パルス化学吸着, XAFS および XPS 測定等により行った.

3. 結果と考察

Fig.1 は, 各種担体中の酸素の電子密度に対応する O1s 結合エネルギーと, CO パルス法から求めた耐久品および耐久品を還元したサンプルの Rh 分散性との相関である. Rh/Al₂O₃ および Rh/NYZ (還元品) 以外は, O1s 結合エネルギーで整理され, Pt の場合と同様に O1s 結合エネルギーが低下するほど, 言い換えると, 担体酸素の電子密度が増加するほど Rh の粒成長が抑制されることが見出された. Rh/Al₂O₃ および Rh/NYZ は, この傾向から外れることから, 担体酸素の電子密度による化学的な相互作用以外の因子が強く影響すると考えられる. Fig. 2 の Rh K-edge EXAFS 解析において, Rh/Al₂O₃ では, 2.7 Å 付近に Rh-O-Al に起因するピークが観測され, Rh が Al₂O₃ 中に固溶していた. Rh/NYZ では担体との結合によるピークは観測されなかったが, NYZ のような ZrO₂ 系担体では, 担体による X 線の吸収が強いため第二配位圏の同定は困難である. TEM-EDX による解析から, 耐久後において Rh が多く検出される場所には Nd の存在比が高いことから Rh は主に Nd と結合していることが予想された. そこで Rh/Nd₂O₃ を 1000°C 焼成

したサンプルの EXAFS を測定した結果, Rh-O-Nd に起因するピークが観測された(Fig. 2). PtO₂ に比べ高温まで安定な Rh₂O₃ は, アルミナ中の格子欠陥への固溶や, 六方晶の構造に由来する Epitaxial 安定化が報告されており²⁾, 構造的因子が担体との相互作用に大きく影響すると考える.

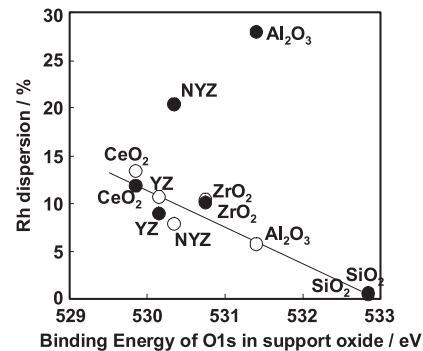


Fig. 1 Correlation between the binding energy of O1s in support and the Rh dispersion for the aged Rh catalysts at 1000°C in air (○) and reduced samples at 700°C after aging (●).

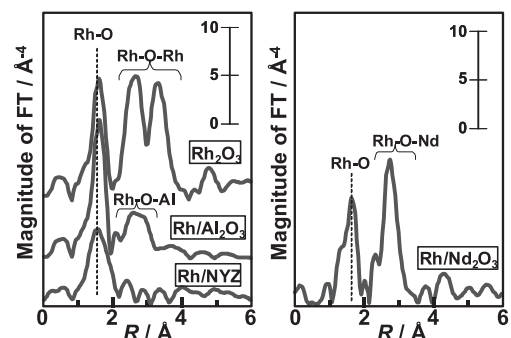


Fig. 2 Fourier-transformed $k^3\chi$ data of Rh K-edge EXAFS for supported Rh catalysts after 1000°C ageing in air and the standard samples of Rh₂O₃.

文献

- 1) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.*, **242**, 103 (2006)
- 2) K. Dohmae, T. Nonaka, Y. Seno, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 115 (2005); Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, A. T. Bell, *J. Catal.*, **174**, 22 (1998)

2 B 08
(R&D)三元触媒の貴金属—担体相互作用(4)
—in situ XAFS による Rh 触媒の還元挙動解析—

堂前和彦*1・長井康貴*1・田辺稔貴*1・鈴木あかね*2・稲田康宏*2・野村昌治*2・新庄博文*1

*1 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道 41-1

*2 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

in situ 時分割 XAFS 法を用いて Rh とアルミナの固相反応速度の定量的解析, および各種酸化物に担持した Rh の還元速度の担体依存性解析を行った. 大気中高温で担持 Rh がアルミナに反応する速度は, 900°Cでは数分未満ではほとんど反応が進行せず, 1000°Cでは数分でも反応が進行し触媒の性能低下が予想される結果となった. Rh の還元速度は担体中酸素の O 1s 結合エネルギーと相関すること, すなわち, Rh の還元性が担体酸素の電子密度に依存することを見出した.

[主張したい事項] (1) アルミナ担体に担持された Rh の固溶速度を定量的に見積もった. (2) 担持 Rh の還元速度が担体酸化物の酸素の電子密度に相関することを見出した.

1. 緒言

担持金属触媒では担体により触媒特性が変化することが知られているが, 多くは経験的なものであり, 担体の物理物性と触媒特性の関係は必ずしも明確ではない. 本研究では自動車排気用三元触媒で不可欠な Rh に関してその還元速度を定量的に測定し, アルミナへの固溶速度および担体物性との相関に関して検討した.

2. 実験

触媒は γ -Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃ および Nd₂O₃ を担体として 0.5wt% の Rh を通常の含浸法により担持した. 900°Cまたは 1000°Cでの酸化処理による γ -Al₂O₃ 担体への Rh の固溶速度を時分割 XAFS 測定により見積もった. 雰囲気ガスを 20% 酸素から 3% 水素に切替えた時の Rh の還元速度を高速な時分割測定を可能とする Dispersive XAFS 法を用いて測定した.

3. 結果と考察

3.1. Rh のアルミナへの固溶速度

Rh/アルミナ系触媒は高温酸化雰囲気中で, Rh がアルミナ中に固溶して失活することが知られている.¹⁾ 900°Cまたは 1000°Cで酸化処理した Rh/ γ -Al₂O₃ を還元処理して還元速度の違いから Rh の固溶量を見積り, 酸化時間との関係を調べた (Fig. 1). 900°C酸化処理では数分までは Rh の固溶はほとんど進行しないが, 1000°Cでは数分でも約 40%のRhが固溶することが判明した.

3.2. Rh 還元速度の担体依存性

Rh 還元速度のアーレニウスプロットを Fig. 2 に示す. 傾きがほぼ一定であることから, Rh 還元速度の違いは活性化エネルギーによるものでなく, 頻度因子が主要因であることがわかった. 頻度因子を担体中の酸素の電子密度に対応する O 1s 結合エネルギーとの相関を調べたところ高い相関が認められ, その値が低下するほど, すなわち, 担体酸素の電子密度が増加するほど還元速度が遅くなることを見出した. この結果は, Pt 系触媒で見出された Pt の酸化状態安定化作用²⁾と同様の傾向を示している.

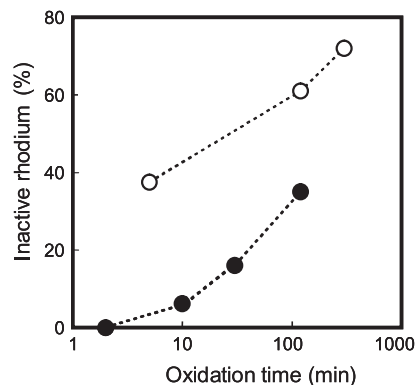


Fig. 1 Ratio of deactivated rhodium as a function of the oxidation period at 900°C(●) and 1000°C(○).

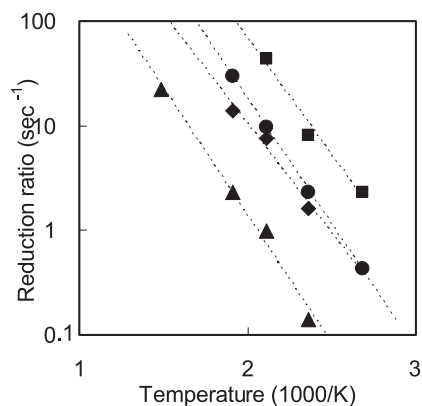


Fig. 2 Arrhenius plot of reduction ratio of the Rh supported on γ -Al₂O₃(●), SiO₂(■), La₂O₃(▲) and Nd₂O₃(◆).

文献

- 1) K. Dohmae, T. Nonaka and Y. Seno, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 115 (2005)
- 2) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto, *J. Catal.*, **242**, 103 (2006)

2 B 07

三元触媒の貴金属-担体相互作用 (5)

—Nd 表面濃化 ZrO₂ 担体による Rh 粒成長抑制—

田辺稔貴^{*1}・森川 彰^{*1}・畑中美穂^{*1}・高橋直樹^{*1}・新庄博文^{*1}・久野央志^{*2}・佐藤あけみ^{*2}・鈴木宏昌^{*2}

^{*1} 株式会社 豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道 41-1

^{*2} トヨタ自動車株式会社 〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1番地

排気浄化用三元触媒で重要な活性成分である Rh について、ZrO₂ 系担体上での Rh-担体相互作用によるアンカー効果を利用した Rh 粒成長抑制について検討した。ZrO₂ 系担体の構造的熱安定性の向上にはイオン半径の大きな IIIA 族元素の添加が有効であることが明らかになり、La が添加元素として最も有効であった。この La 添加により安定化した ZrO₂ 担体表面に、Rh に対するアンカー効果を発現させることを意図して Nd 表面濃化層を導入した。その結果、担体表面での Nd 表面濃化量を適切に制御することにより、担持された Rh の還元性を損なうことなく Rh の粒成長を抑制することが可能であることが明らかになった。

[主張したい事項] (1)ZrO₂ 担体への Nd 表面濃化層の導入、(2)Rh と Nd₂O₃ との相互作用による Rh 粒成長抑制、(3)ZrO₂ への IIIA 族元素の添加による比表面積の耐熱性向上

1. 緒言

自動車排気浄化用触媒では、貴金属の粒成長による活性低下の抑制が大きな課題のひとつである。我々は Pt 触媒について酸化雰囲気での Pt と担体との相互作用を詳しく解析した結果、セリア系担体による Pt のアンカー効果を利用することにより Pt の粒成長を抑制できることを報告してきた¹⁻³⁾。一方、Rh の使用量は三元触媒の中で Pt に対して 1/4 ~ 1/10 程度の量であるが、酸素を含む排気中の NO_x 還元浄化のためには必須な重要成分であり、現時点ではその機能を代替出来る成分が存在しない。また、資源的には Pt の約 1/5 程度の埋蔵量であり、希少性、および経済的観点からその使用量を低減することが強く求められている。Rh についても Pt と同様に粒成長が主な劣化要因であり、使用量の低減のためには粒成長の抑制が重要である。このような背景に基づき、Rh の粒成長を抑制することを狙いとして、Rh についても担体の相互作用について解析を行ってきた。その結果、Rh と担体の相互作用の強さは、全体としての傾向は Pt と同様に担体中の酸素の電子密度で整理できること、さらにこれに加えて Rh₂O₃ と担体酸化物との間の結晶学的構造要因が重要であることを報告した^{4,5)}。この構造要因としては、 γ -Al₂O₃ 上の Rh は格子欠陥に固溶することにより強く相互作用する、また希土類酸化物のうち、Rh₂O₃ と同じ六方晶に属する Nd₂O₃ はエピタキシャル的な構造要因により Rh₂O₃ と強い相互作用を持つと推定されることを報告した。

本発表ではこれらの知見を基に、Rh の粒成長を抑制することが可能な担体を創出することを狙いとして、中間的な酸素の電子密度を示し、且つ構造要因的な強い相互作用を示さない ZrO₂ をベース酸化物担体として選び、(1) ZrO₂ 担体の熱安定性の向上、(2) ZrO₂ 担体表面における Rh と Nd₂O₃ との相互作用によるアンカー効果を利用した Rh 粒成長抑制、について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1. ZrO₂ 担体の熱安定性向上

ZrO(NO₃)₂ 水溶液に IIIA 族の元素の硝酸塩を溶解させ、

アンモニア水により加水分解し、得られた沈殿を乾燥後、500°C、大気中で焼成することにより IIIA 族元素添加 ZrO₂ 担体を調製した。IIIA 族の元素は Y、Sc、Pr、Nd、La を用い、ZrO₂ の正方晶の安定化および、比表面積の耐熱性の向上を目的として添加した。添加量は ZrO₂ に対して M₂O₃ (M : 添加元素) として 3 mol% とした。担体の構造熱安定性を調べるために、大気中、1000°C で 5 時間の熱処理を行い、熱処理前後の担体について、粉末 X 線回折 (XRD) による結晶相の解析、および BET 法 N₂ 吸着による比表面積の測定を行った。

2.2. Nd₂O₃ 表面濃化層の導入

次に、調製した IIIA 族元素添加 ZrO₂ 担体に硝酸ネオジムを含浸し、焼成することによって Nd₂O₃ 表面濃化層 (以後、Nd 表面濃化層と記す) の導入を行った。Nd 担持量は Nd₂O₃ として 2、5、10 wt%、担持後の焼成温度は 500°C、700°C、900°C とした。これら担持量と焼成温度の組み合わせを変えることにより、Nd 表面濃化量を調整した。担体中の Nd 表面濃化量は、担体を 0.1N 硝酸水溶液中に浸漬させ、硝酸水溶液中に溶出した Nd 量を定量し、Nd₂O₃ 量として算出した。Nd の定量は ICP (化学発光分析) を用いて行った。また、担体表面の化学組成を調べるために X 線光電子分光 (XPS) の測定を行った。さらに、Nd 表面濃化層の状態を調べるために透過型電子顕微鏡観察を行い、同時に局所的な元素分析を特性 X 線分析により行った (TEM-EDX)。

2.3. Rh 触媒の調製、およびキャラクタリゼーション

上記の調製により得られた担体に Rh を担持することにより Rh 触媒を調製した。Rh 担持量は 0.5wt% とし、硝酸ロジウム水溶液を用いた含浸担持により行った。Rh 塩の担持後、大気中、500°C での焼成を行い、Rh 担持触媒を得た。Rh 担持触媒の耐熱性を調べるために、モデルガス耐久試験を行った。耐久試験はペレット化した触媒に対して、1000°C において 2%H₂ - 10%CO₂ - 3% H₂O - N₂ balance と 1%O₂ - 10%CO₂ - 3%H₂O - N₂ balance のガスを交互に 5 分間ずつ流通させ、5 時間加熱して行った。

耐久試験後の触媒中の Rh 分散性を CO パルス吸着法により評価した。測定方法は触媒学会の推奨方法を用いて行っ

た。また、担持された Rh の還元性を評価するために H₂-TPR (Temperature Programmed Reduction) の測定を行った。前処理として 600°C において、20% O₂ / Ar 中で 15 分間処理を行った後、室温まで冷却し、1% H₂ / Ar に切り替えた後、10°C/分の昇温速度で 600°C まで昇温した。

3. 結果と考察

3.1. ZrO₂ 担体の熱安定性向上

Fig.1 に IIIA 族元素添加 ZrO₂ 担体の調製後および、1000°C 熱処理後の比表面積、および XRD から求めた 1000°C 熱処理後の単斜晶比率を添加元素のイオン半径に対して整理した結果を示す。調製後の担体では比表面積は添加元素に依らずほぼ一定の値であったが、熱処理後の担体の比表面積は添加元素のイオン半径が大きいほど高くなり、La 添加品が最も高い比表面積を示した。この La 添加について、比表面積の La 添加量依存性を調べた結果、ZrO₂ に対して La₂O₃ として 3 mol% の添加量で最大値をとることが明らかになった。一方、熱処理後の ZrO₂ 担体の結晶相は正方晶と単斜晶の混合状態であったが、Fig.1 に示したように、添加元素のイオン半径が大きいほど単斜晶の割合が低く正方晶が安定化され、正方晶の安定化と比表面積の熱安定性は添加元素のイオン半径に対して同様の傾向を示した。これらの結果から 3mol% La₂O₃ を添加した ZrO₂ が熱処理後の比表面積が最も高く、且つ正方晶が安定化されていることが明らかになった。

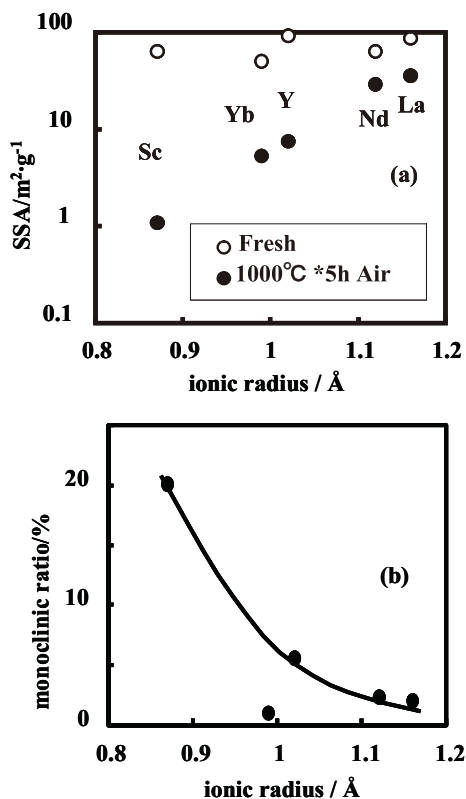


Fig.1 (a) Specific surface area and (b) monoclinic phase ratio of IIIA group element doped ZrO₂. IIIA group element; Sc, Yb, Y, Nd, La.

3.2. Nd、および La 表面濃化層の導入

次に、Rh と強い相互作用を示す Nd₂O₃ を担体表面に添加することにより Nd 表面濃化層を形成し、この層による Rh のアンカー効果を利用して Rh の粒成長を抑制する検討を行った。3.1 に示した結果から担体として 3 mol% La₂O₃ 添加 ZrO₂ を用いた。Fig.2 に Nd を Nd₂O₃ として 2 wt% 添加し、500°C で焼成した後の ZrO₂ 担体の TEM 像と、EDX 分析により定量した各測定点での Nd 濃度を示した。一次粒子表面近傍の Nd 濃度はバルク Nd 濃度 (0.8 at%) よりも高く、一方、中心部の Nd 濃度はバルク濃度よりも低い値であった。この結果から Nd は一次粒子表面に濃化していることが明らかになった。Fig.3 には 0.1N HNO₃ 水溶液を用いて測定した Nd 溶出量と XPS の測定によって求めた Nd/Zr 原子組成比の相関を示した。XPS の測定では光電子の脱出深さに対応する元素組成比が測定され、表面近傍の原子組成比を示している。両者はリニアな相関を示し、Nd 溶出量は表面に濃化している Nd 量の定量値として用いることが可能であることが分かった。Nd 担持量が高いほど、また Nd 担持後の焼成温度が低いほど Nd 表面濃化量は高くなる傾向を示し、Nd 担持量と焼成温度で Nd 表面濃化量をコントロールできることが明らかになった。

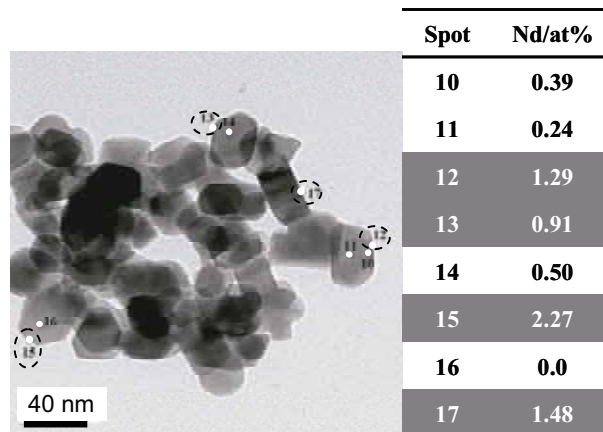


Fig.2 TEM image and EDX elemental analysis of Nd surface enriched La-ZrO₂. Bulk composition of Nd is 0.8 atomic%.

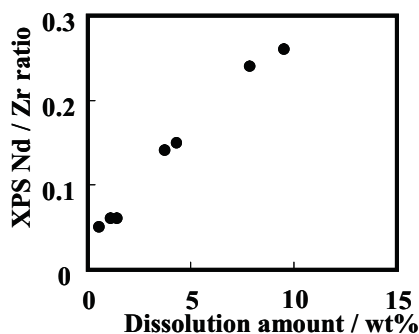


Fig.3 Correlation between dissolution amount of Nd₂O₃ and Nd/Zr atomic ratio determined by XPS measurements.

3.3. Nd 表面濃化層との相互作用を利用した Rh 粒成長抑制

以上の結果を基に、Nd 表面濃化量を変えることにより Rh に対するアンカー効果を制御し、Rh の粒成長を抑制することを試みた。Fig.4 には、Nd 表面濃化層を導入した担

体を用いた場合の、耐久試験後の Rh 分散度の Nd 表面濃化量依存性を示した。図中の破線は表面濃化層を導入しなかった担体を用いた場合の Rh 分散度である。Rh 分散度は Nd 表面濃化量に強く依存し、1-3wt% の表面濃化量において Rh 分散度の向上が見られ、表面濃化量が高くなると Rh 分散度が低下することが明らかになった。これらの触媒では耐久試験後の比表面積は Nd 表面濃化量に依存せずほぼ一定の値であったことから、Nd 表面濃化層の Rh に対するアンカー効果により Rh 分散度が変化したものと考えた。

Rh と担体との相互作用が強い場合、 Rh_2O_3 が安定化され、活性点である Rh メタルへの還元を阻害することが懸念される。そこで Rh の還元性を調べるために H_2 -TPR の測定を行った。Fig.5 には Nd 表面濃化量の異なった Rh 触媒の、耐久試験後の TPR プロファイルを示した。Rh の還元ピークは 80°C 付近と 120°C 付近の二つのピークが見られ、表面濃化量の高い触媒ではさらに 170°C 付近にショルダーが見られた。 80°C 付近のピークは表面濃化量の増加によりわずかに高温側へのシフトが見られた。 120°C 付近のピークは、表面濃化量の増加に対して還元温度はほぼ一定でピーク高さが極大値をもつように変化し、表面濃化量が 1.11wt% の触媒において還元ピークが最も大きくなった。このピークが極大を取る表面濃化量は Rh 分散度が極大を取る濃化量とほぼ一致しており、ピーク高さは Rh 分散度の変化に対応したものと考えられる。また、表面濃化量が 7.89wt% の触

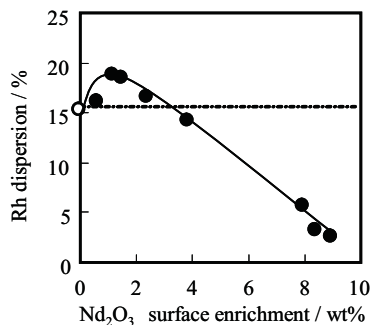


Fig.4 Nd surface enrichment dependence of supported Rh dispersion after redox aging test at 1000°C .

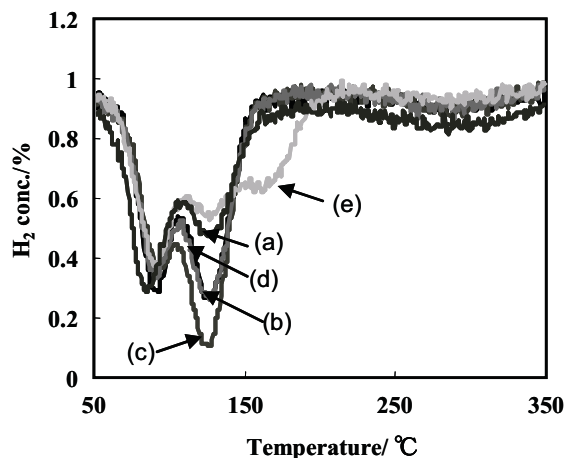


Fig.5 TPR profiles of Rh/Nd/ ZrO_2 after redox aging test at 1000°C . Nd_2O_3 surface enrichment amount; (a) non surface enrichment, (b) 0.56 wt%, (c) 1.11wt%, (d) 1.44 wt%, (e) 7.89 wt%.

媒では 120°C 付近のピークが大きく低下するとともに、 170°C 付近にショルダーを持つようなプロファイルへと変化した。これは Rh と Nd_2O_3 が強く相互作用することにより Rh が難還元性の状態になったためと考えられる。

以上の結果から Rh 分散度の変化は Rh と Nd 表面濃化層との相互作用によるものと考えられ、表面濃化量を制御することにより Rh の還元性を損なうことなく Rh の粒成長を抑制できることが明らかになった。

以上の結果から、Nd 表面濃化層を導入した Rh 触媒について Fig.6 示したような状態、および機能が発現していると考えた。La で構造的に安定化された ZrO_2 担体の表面に Nd 表面濃化層が導入されており、この表面濃化層と Rh は酸素を介して強く相互作用する。この表面濃化層のアンカー効果により Rh の移動が抑制され、Rh の粒成長が抑制される。

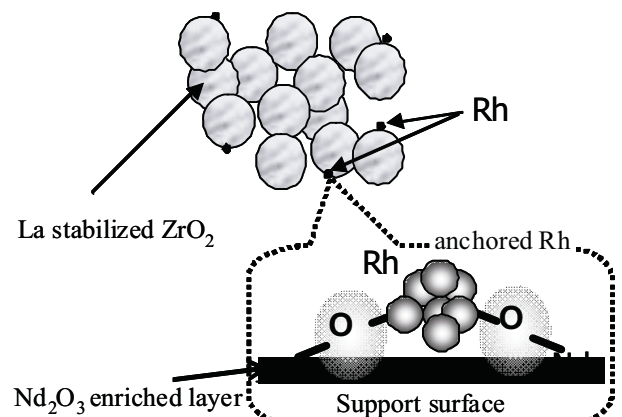


Fig.6 Conceptual diagram of anchoring effect of Nd in Rh/Nd/La- ZrO_2 catalyst.

4. まとめ

La の添加により安定化された ZrO_2 担体の一次粒子表面に Nd 表面濃化層を導入し、Rh と Nd 表面濃化層との相互作用を適切に制御することにより、担持された Rh の還元性を損なうことなく、粒成長を抑制することが可能であることが明らかになった。

文献

- 1) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, J. Catal. **242**, 103 (2006)
- 2) 長井、触媒, **49**, 591 (2007).
- 3) 畑中、触媒, **50**, 428 (2008).
- 4) 長井、堂前、高木、平林、南、高橋、新庄、松本、触媒, **52**, 149 (2010)
- 5) 堂前、長井、田辺、鈴木、稲田、野村、新庄、触媒, **52**, 150 (2010)