

結晶構造を制御した ZrO_2 に担持した IrRh 触媒の Rh の状態解析 XAFS Study on Ir-Rh Alloy Supported on ZrO_2 with Controlled Crystal Structure

山岸 弘奈^a, 鈴木 貴博^a, 大石 隼輔^a, 西田 吉秀^b
Hirona Yamagishi^a, Takahiro Suzuki^a, Shunsuke Ohishi^a, Yoshihide Nishida^b

^a 株式会社キャタラー, ^b 名古屋工業大学
^aCATALER Corporation, ^bNagoya Institute of Technology

自動車用排気ガス浄化触媒である担持 Rh 触媒のさらなる触媒性能向上を目的として Rh 合金の研究が進められている。本研究グループでは ZrO_2 担体の結晶構造によって Ir と Rh の分散状態が異なり、単斜晶 ZrO_2 では IrRh 合金、正方晶 ZrO_2 では Ir と Rh が別々の粒子として存在することを示唆する結果を透過型電子顕微鏡観察より得た。そこで、IrRh の合金状態を明らかにするため、Rh K 吸収端の XAFS 測定を実施した。単斜晶 ZrO_2 に担持した IrRh では合金の形成を示唆する結果が得られた。

キーワード： 自動車用排気ガス浄化触媒、合金、XAFS、蛍光収量法

背景と研究目的：

自動車用排気ガス浄化触媒として担持 Rh 触媒は使われており、さらなる触媒性能向上を目的として Rh 合金の研究が産学問わずつ進められている。本研究グループでは、担体の ZrO_2 の結晶構造によって Ir と Rh の分散状態が異なることに着目し、担体の結晶構造に依存して状態の異なる担持 IrRh 触媒について構造解析を行ってきた。透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)での観察から、単斜晶 $ZrO_2(m-ZrO_2)$ を担体とした場合は Ir と Rh は同じ位置に仕込み量と変わらない混合比で存在することがわかった。一方、Y 8 mol% 添加された正方晶 $ZrO_2(t-ZrO_2)$ を担体とした試料では、Ir の粗大粒子が観察され粒子内の存在比も混合比からずれることが分かった。このことから、 $m-ZrO_2$ に担持された Ir と Rh は合金の状態に、 $t-ZrO_2$ に担持された Ir と Rh はそれぞれ別の粒子として存在すると考えられる。また、模擬排気ガス気流下で昇温した際の排気ガス成分(NO、CO、 C_3H_6)の転換温度を確認したところ、Ir や Rh のみの試料と比較して Ir と Rh を同時に担持した試料の方が概ね低温度側で反応し、特に $m-ZrO_2$ に担持した試料は低温で反応することがわかった。この結果は、IrRh の合金化による触媒活性の向上を示唆している。合金には金属種の混ざり方によって構造が異なり、ランダム合金、コアシェル、相分離型といった複数の状態がある。これら合金状態によって触媒活性が変わることが知られているため、今回合成した IrRh 触媒の状態を解析することで、高活性な合金触媒開発のための重要な知見が得られると期待される。本課題では、高活性を示した IrRh/ $m-ZrO_2$ の合金状態を解析することを目的とし、Rh K 吸収端 XAFS 測定を行った。

実験：

ZrO_2 担持 IrRh 触媒試料は共浸法により調製した。Ir と Rh がモル比で 1:1 となるように調製した前駆体溶液に $m-ZrO_2$ および $t-ZrO_2$ 担体を加えて攪拌した。その後、110 °C で乾燥し、得られた粉末を 600 °C で 5 時間焼成、 H_2 雰囲気下で還元することで、0.5 wt% IrRh/ $m-ZrO_2$ および 0.5 wt% IrRh/ $t-ZrO_2$ を得た。また、前駆体溶液に Rh のみを使用した 0.5 wt% Rh/ $m-ZrO_2$ も比較試料として調製した。

調製した試料の XAFS 測定は SPring-8 BL01B1 において行った。Si(311)を使用して分光した X 線を使用し、Rh K 吸収端において 19 素子 Ge SSD による蛍光収量法で測定した。

結果および考察：

測定より得られた Rh K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 1(a)に示す。IrRh/ $m-ZrO_2$ と Rh/ $m-ZrO_2$ のスペクトルを比較すると、ほとんど同じ形状をしている。また、IrRh/ $t-ZrO_2$ はそれらのスペクトルとは形状が異なり、より Rh_2O_3 に近い形状をしている。Rh の酸化状態を確認するため、線形結合フィッティング(Linear Combination Fitting: LCF)解析を実施した。その結果、IrRh/ $m-ZrO_2$ と Rh/ $m-ZrO_2$ はどちら

らも金属 Rh が 67%、 Rh_2O_3 が 33%モル比で存在することがわかった。一方、 IrRh/t-ZrO_2 は金属 Rh が 35%、 Rh_2O_3 が 65%モル比で存在する LCF 解析結果が得られた。これらの試料は還元処理後、大気に暴露させた後に XAFS 測定をしている。そのため、表面酸化により Rh_2O_3 が形成されたと推測する。TEM で見積もった Rh が含まれる粒子の粒子径は、 IrRh/m-ZrO_2 と Rh/m-ZrO_2 はそれぞれ 4.4 nm と 4.8 nm、 IrRh/t-ZrO_2 は 2.2 nm であった。触媒粒子が担体に対して半球状とし、粒子表面のみ Rh_2O_3 の状態をとると仮定すると、表面酸化された厚みは Rh/m-ZrO_2 も IrRh/t-ZrO_2 も 0.3 nm と同じ値をとった。合金化が示唆された IrRh/m-ZrO_2 でも同様に Rh の表面酸化を示唆する結果が得られ、表面酸化の厚みを見積もると 0.3 nm であった。このことから、 IrRh/m-ZrO_2 中の Rh は粒子表面に存在するといえ、 IrRh が合金化していたとしても Rh コアのコアシェル構造ではないことが示唆された。

動径構造関数を Fig. 1(b)に示す。 Rh/m-ZrO_2 や IrRh/t-ZrO_2 は Rh_2O_3 の Rh-O 相互作用と Rh foil の Rh-Rh 相互作用のピークが観測された一方で、 IrRh/m-ZrO_2 では Rh foil の Rh-Rh 相互作用とは異なるピークが観測された。XANES の結果と合わせて考えると、 Rh/m-ZrO_2 と IrRh/m-ZrO_2 では Rh 周囲の状態は異なり、 IrRh/m-ZrO_2 内の Rh は Ir と合金を形成していると推測される。

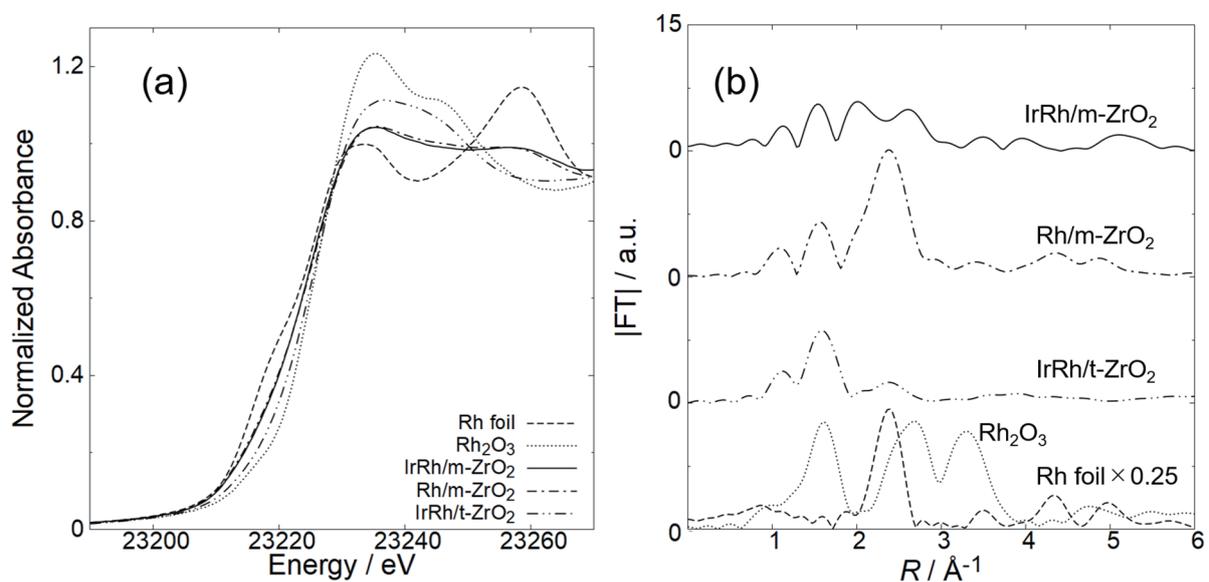


Fig. 1 Rh K 吸収端の XANES スペクトル(a) および動径構造関数(b).

実線 : IrRh/m-ZrO_2 、一点鎖線 : Rh/m-ZrO_2 、二点鎖線 : IrRh/t-ZrO_2 、点線 : Rh_2O_3 、破線 : Rh foil

今後の課題 :

今回の測定により、Rh 側から見た Rh の化学状態を明らかにできた。Ir と Rh の合金状態を明らかにするため、EXAFS 解析を実施し、Ir 側から見た状態 (あいちシンクロトロン光センター-BL11S2 において Ir L₃ 吸収端を測定済み) と合わせて IrRh の合金状態を議論する。