

(様式第4号)

担持貴金属触媒の XAFS による局所構造解析 Local structure analysis of noble metal catalysts by XAFS

池上啓太, 日隈聡士, 町田正人
Keita Ikeue, Satoshi Hinokuma, Masato Machida

熊本大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

1. 概要

三元触媒用 Rh 触媒の担体として、従来の金属酸化物とオキソ酸塩とを比較検討した。Rh-担体相互作用の違いに起因して、オキソ酸塩上の Rh 酸化物は易還元性を有することが明らかになった。

(English)

We investigated the local structure of Rh catalysts supported on the oxoacid salts and conventional metal oxides. Rh oxide species on the oxoacid salts was found to be reduced at lower temperatures as compared with that on metal oxides due to the difference in the Rh-support interaction.

2. 背景と研究目的

ガソリン車の排ガス中に含まれる有害成分である、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NOx)の浄化技術として三元触媒は今や全世界で広く利用され、触媒成分として Pt、Pd および Rh が用いられる。自動車触媒用の Pt 系貴金属の需要は、2000 年以降急激に増加しており、現在では Pt および Pd がそれぞれ全需要の 50%、Rh は 90%にも達している。今後のアジアのモータリゼーションと高度環境規制はさらに相当の Pt 系貴金属の需要増を招くことが確実視される。

このような背景から自動車用触媒の Pt 系貴金属の代替を目的とした研究が待望されている。しかしながら、貴金属以外への完全代替は実用レベルでは極めて困難と考えられ、いかに貴金属使用量を削減できるかが現実的な対応となってきた。貴金属触媒微粒子は、高温で粒成長を起し比表面積が激減するために劣化する。この熱劣化を防ぎ、調製時の高分散状態を保持できれば貴金属使用量を削減できる。これに対してわれわれは、貴金属触媒微粒子の高分散化を実現する新規担体物質として耐熱性オキソ酸塩が有望であることを見出した。

本研究では、各種オキソ酸塩（リン酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩）と貴金属との間の相互作用に寄与する局所構造を系統的に解析し、リン酸塩上の貴金属が高活性を示す要因を解明した。

3. 実験内容

3. 1 試料調製

種々の担体(AlPO_4 , ZrP_2O_7 , LaBO_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, SiO_2 , $\text{La-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 and MgO)に $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ を含浸し、空气中 600°C , 3 h の加熱により担持 Rh 触媒 (0.4-2.0 wt%) を得た。得られた試料は最適な μT となる重量で直径 10 mm のペレットに成形後、ポリエチレン製袋に導入し密封した。

3. 2 実験方法

Rh K 吸収端の XAFS は BL07 にて測定した。所定の光学調整を行った後、ポリエチレン製袋に密封した試料を透過法により室温で測定した。検出器はイオンチャンバーを用い、検出器ガスは入射側では Ar100%、出射側では Kr25%+Ar75% とした。

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に金属酸化物担体上に担持した Rh 触媒の K 吸収端 EXAFS を示す。Rh は大気中 800°C 以下では酸化物として安定である。酸化物担体を用いた場合、Rh-O-M(M: 金属)に帰属されるピークが認められ、Rh 酸化物は酸素を介した結合によって担体上に固定化されている。これに対して、リン酸、ケイ酸塩、硫酸塩では(Fig. 2)、それぞれ Rh-O-P, Rh-O-Si, Rh-O-S に帰属される結合を形成しており、オキソ酸ユニットを介した Rh との相互作用を示唆している。また、ホウ酸塩(LaBO₃)では第 2 配位圏に Rh-O-La に帰属できるピークを示さず、ホウ酸ユニットを介した結合(Rh-O-B)の可能性もある。

Rh-O-M に代わって Rh とオキソ酸ユニットとの結合が形成する原因として、金属オキソ酸塩の化学結合様式があげられる。DFT 計算によると、例えば、リン酸塩 AlPO₄(tridymite 相)の場合、結晶構造は共有結合した PO₄四面体と Al³⁺とから構成されるが、Al³⁺と PO₄との間はイオン結合的である。このように共有結合とイオン結合が共有するオキソ酸塩の構造的特徴が、Rh との相互作用に反映されると推定される。

種々の担体の O1sXPS を測定したところ、オキソ酸塩の O1s の束縛エネルギー(B.E.)は表面酸素が SiO₂と同様に共有結合性の強い状態であることを示した。酸化状態にある担持 Rh 触媒の H₂-TPR 測定より RhO_xの還元温度(T_R)を測定した。T_Rは表面酸素がイオン結合性を示す担体ほど上昇する傾向を示した。これは担体との相互作用による RhO_xの安定化効果を示唆している。これに対して担体表面酸素が共有結合性になるほど RhO_xは易還元性になった。担持 Rh 触媒を用いた NO-CO-C₃H₆-O₂反応の結果をもとに、NO 転化率が 50%に達する温度 T₅₀と RhO_xの還元性との関係を調べた。RhO_xが易還元性であるほど低温で触媒反応が開始する傾向が確認され、NO-CO-C₃H₆-O₂反応における担持 Rh 触媒の活性種が金属 Rh であることに一致する。

以上の結果から、リン酸塩をはじめとするオキソ酸塩担体上の Rh 触媒が低温触媒活性を示す理由は、Rh-担体間の相互作用が RhO_xの易還元性を損なわないためと考えられる。

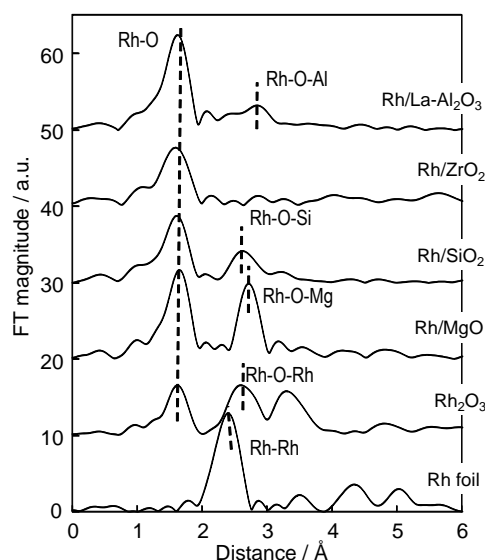


Fig. 1 Fourier transformed Rh K-edge EXAFS for Rh loaded on different metal oxides.

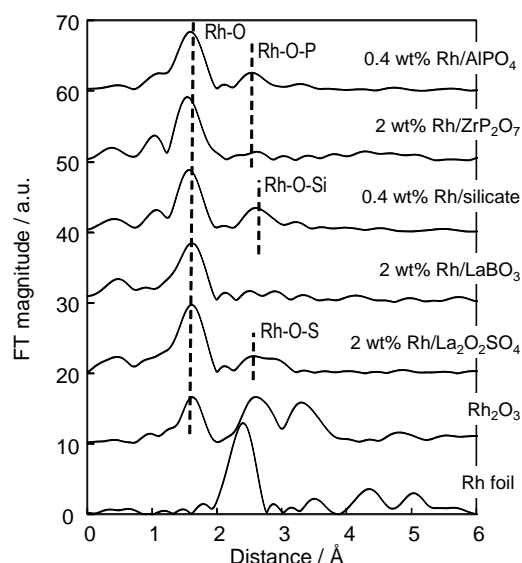


Fig. 2 Fourier transformed Rh K-edge EXAFS for Rh loaded on different oxoacid salts.

5. 今後の課題

本研究では、AlPO₄担持 Rh 触媒の高い熱安定性と高活性に寄与する因子を局所構造の観点から明らかにした。今後はより三元触媒反応条件に近づくために、NO, CO, C₃H₆, O₂ 雰囲気下で昇温した時の活性点の局所構造変化を各担持 Rh 触媒で解析することが求められる。

6. 論文発表状況・特許状況

現在は特になし。今後投稿を検討する。

7. 参考文献

1. AlPO₄ as a support capable of minimizing threshold loading of Rh in automotive catalysts
M. Machida, K. Murakami, S. Hinokuma, K. Uemura, K. Ikeue, M. Matsuda, M. Chai, Y. Nakahara, T. Sato, *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 9, pp. 1796-1798 (2009).
2. Thermostable Rh catalysts supported on metal phosphates: Effect of ageing on catalytic activity for NO-CO-C₃H₆-O₂ reactions
K. Ikeue, K. Murakami, S. Hinokuma, K. Uemura, D.J. Zhang, M Machida
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 83, No. 3, pp. 291-297 (2010).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

- ・オキソ酸塩：酸素含む無機酸の塩。すなわち酸素以外の非金属あるいは金属に酸化物イオンが配位した基をもつ酸。
- ・広域X線吸収微細構造 (EXAFS)：X線により励起されて飛び出す電子と周囲の他の原子により散乱された電子との干渉によって、スペクトルの吸収端より高いエネルギー領域に生じる波打ち構造で、周囲の原子の種類や数、結合距離などの情報が得られる。