

自動車排ガス浄化用 AlPO_4 担持貴金属触媒の in-situ 局所構造解析 In-situ local structure analysis of AlPO_4 -supported noble metal catalyst for automotive exhaust control

池上 啓太^a, 村上 恭介^a, 日隈 聡士^a, 上村 光佑^a, 柴 茂栄^b, 中原 祐之輔^b,
佐藤 隆広^b, 楠山 貴弘^b, 町田 正人^a
Keita Ikeue^a, Kyouzuke Murakami^a, Satoshi Hinokuma^a, Kosuke Uemura^a, Maorong Chai^b,
Yunosuke Nakahara^b, Takahiro Sato^b, Takahiro Kusuyama^b, Masato Machida^a

^a熊本大学, ^b三井金属鉱業(株)
^aKumamoto University, ^bMitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

Rh/ AlPO_4 は三元触媒条件を模擬した $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ 反応に対して優れた活性を示し、light-off 特性は $900\text{ }^\circ\text{C}\times 500\text{ h}$ の $\text{H}_2\text{O/air}$ 処理後においても維持された。 AlPO_4 上の Rh の粒子成長は抑制され、1~4 nm の高分散状態の Rh 粒子が数多く観測された。Rh 粒子は AlPO_4 担体表面に拡がった形態を有し、局所相互作用に起因する Rh-O-P 結合の存在が確認された。固相反応を伴わない Rh とリン酸塩表面との強い相互作用が、高分散状態での高い熱安定性の要因であると考えられる。

キーワード：三元触媒、貴金属、担体相互作用、XAFS

背景と研究目的：

自動車用三元触媒の活性種として用いられる貴金属は希少かつ高価なため、使用量の低減が重要な課題になっている。 AlPO_4 を担体とする Rh 触媒 (Rh/ AlPO_4) は熱安定性に優れ、三元触媒条件を模擬した $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ 反応に対して高い触媒活性を示し、Rh 担持量を低減してもその活性は維持されることを見出した[1,2]。本研究では、担持 Rh 触媒の高い熱安定性と触媒活性の要因となる Rh 種の微細構造、局所構造および担体との相互作用を検討した。

実験：

低結晶性の tridymite 型 AlPO_4 担体(BET 表面積(S_{BET}): $82\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)は、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と H_3PO_4 との混合水溶液に pH が 4.5 になるまでアンモニア水を滴下し生成した沈殿を $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成して得た。こうして得られた AlPO_4 担体に $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いて Rh を含浸担持後、空气中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成して Rh/ AlPO_4 を調製し、さらに $10\%\text{ H}_2\text{O/air}$ 気流中、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ で 25 h および 500 h 処理した熱処理 Rh/ AlPO_4 を調製した。また、Rh/ AlPO_4 の調製法と同様の方法で、3 wt% La_2O_3 添加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{La-Al}_2\text{O}_3$, S_{BET} : $134\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) を担体とした Rh/ $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ (比較触媒)を調製した。次に、これらの触媒を $10\%\text{ H}_2\text{O/air}$ 気流中、流通反応装置を用いて三元触媒条件のもと、 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ の昇温反応特性を評価した。キャラクタリゼーションには XRD, XRF, TEM, XPS, XAFS, ガス吸着等を用いた。Rh K-edge XAFS 測定は、室温大気中および $5\%\text{ H}_2/\text{He}$ 気流中、 $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ の昇温還元条件下で、透過法により行った。

結果および考察：

Fig. 1 に 10% H₂O/air 気流中、900 °C、25 および 500 h 処理後の担持 Rh 触媒(Rh: 0.4 wt%)の NO, CO および C₃H₆ の転化率を示す。900 °C、25 h 熱処理後の Rh/La-Al₂O₃ および Rh/AlPO₄ は、250 °C 付近で反応を開始した。Rh/AlPO₄ は約 350 °C で転化率が 90% に達するが、Rh/La-Al₂O₃ では 500 °C 以上を要する(図中 a)。また、900 °C、500 h の熱処理後では Rh/La-Al₂O₃ の活性は完全に失活(右図中 b)するのに対して、Rh/AlPO₄ では light-off 温度が約 80 °C 上昇するものの高い活性(左図中 b)を維持した。

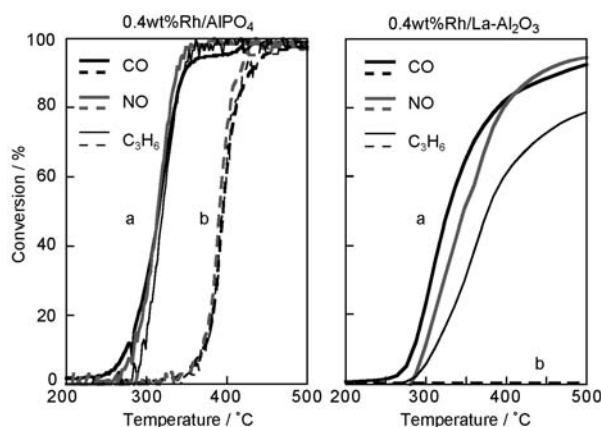


Fig. 1 Catalytic light-off of a stream of NO, CO, C₃H₆ and O₂ over 0.4 wt% Rh/AlPO₄ and 0.4 wt% Rh/La-Al₂O₃ after aging in a stream of 10 % H₂O/air at 900 °C for (a) 25 h and (b) 500 h. The catalyst (0.05 g) was heated at the constant rate of 10 °C·min⁻¹ in a stream of gaseous mixture of NO (0.050 %), CO (0.510 %), C₃H₆ (0.039 %), O₂ (0.400 %) and He (balance) supplied at 100 cm³·min⁻¹.

触媒活性の違いの原因を解明するために XAFS を用いて Rh の局所構造および動的還元挙動について調べた。Fig. 2 に空气中 600 °C で焼成したままの、およびそれらを 900 °C で熱処理した担持 Rh 触媒の Rh K-edge EXAFS を示す。600 °C 焼成の後熱処理をしない 0.4 wt% Rh/AlPO₄ の EXAFS

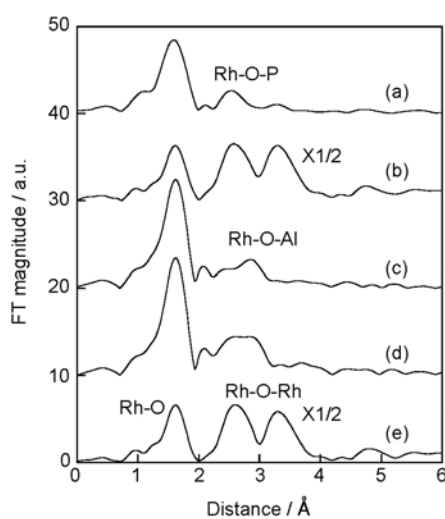


Fig. 2 Fourier transformed Rh K-edge EXAFS for (a) as-prepared 0.4 wt% Rh/AlPO₄, (b) 0.4 wt% Rh/AlPO₄(500 h), (c) as-prepared 0.4 wt% Rh/La-Al₂O₃, (d) 0.4 wt% Rh/La-Al₂O₃(500 h) and (e) Rh₂O₃ as a reference. The times in parentheses are for aging in a stream of 10 % H₂O/air at 900 °C.

(Fig.2a)は、Rh-O 結合による第一配位圏ピークが見られ、Rh 種はバルク Rh_2O_3 とは異なる酸化状態にあることを示している。カーブフィッティングの結果から(Table 1)、第二配位圏のピークは Rh-O-P に帰属され AlPO_4 の表面リン酸基と Rh との結合の形成を示唆する。TEM 観察から、Rh 粒子は AlPO_4 表面上に半球状よりむしろ平面状に広がった状態で存在していた。このような形態は Rh-O-P 結合による Rh と AlPO_4 との相互作用によってもたらされた可能性が示唆される。一方、600 °C 焼成の後熱処理をしない Rh/La- Al_2O_3 の EXAFS (Fig. 2c)では、Rh-O と Rh-O-Al に帰属される 2 種のピークが認められる。Rh-O-Al 結合の寄与は 900 °C 熱処理後(Fig. 2d)にも認められ、その配位数は熱処理時間に依存して増加するため、固溶相形成を示唆している。Fig. 3 に 5% H_2/He 気流中での昇温過程における還元雰囲気下で測定した 600 °C 焼成のままの担持 Rh 触媒の Rh K-edge EXAFS を示す。Rh/ AlPO_4 では、150 °C 付近で金属 Rh 種の形成に基づく Rh-Rh 結合のピークが認められ、低温で容易に RhO_x 種から金属 Rh 種への還元が進行することがわかる。一方、Rh/La- Al_2O_3 では、500 °C 付近で Rh 種の還元が開始した。これは安定な固溶相形成によって還元困難な Rh 種へと変化したことに起因する。

Table 1 The curve-fitting results of Rh K-edge EXAFS of 0.4 wt% Rh/ AlPO_4 and 0.4 wt% Rh/La- Al_2O_3 ^a

sample	shell	CN ^d (±0.2)	$r^e/\text{Å}$ (±0.02)	$\sigma^2^f/10^{-2}\text{Å}$ (±0.02)
Rh/ AlPO_4 ^b	Rh-O	4.3	2.03	0.15
	Rh-Rh	0.32	2.69	0.42
	Rh-O-P	1.4	3.09	0.36
	Rh-O-Rh	0.19	3.54	0.64
Rh/ AlPO_4 (500h) ^c	Rh-O	6.4	2.05	0.15
	Rh-O-Rh	2.9	2.98	0.21
	Rh-O-Rh	4.6	3.54	0.37
	Rh-O-Rh	5.5	3.76	0.45
Rh/La- Al_2O_3 ^b	Rh-O	5.8	2.03	0.13
	Rh-Rh	0.41	2.65	0.42
	Rh-O-Al	1.9	3.13	0.49
Rh/La- Al_2O_3 (500h) ^c	Rh-O	6.2	2.03	0.13
	Rh-Rh	0.85	2.68	0.42
	Rh-O-Al	3.9	3.14	0.49

^aIntervals of k -space to r -space of FT are 3.0-13.8 Å^{-1} for Rh/ AlPO_4 and 3.0-15.8 Å^{-1} for Rh/La- Al_2O_3 .

^bAs-prepared sample.

^cAfter aging in a stream of 10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ at 900 °C.

^dCoordination number.

^eAtomic distance.

^fDebye-Waller factor.

以上の結果から、Rh/La- Al_2O_3 は担体表面と Rh との固相反応を引き起こし易い配位環境を形成し、熱処理によって固溶相の生成をもたらす。その結果、活性な Rh 種への再生が阻害されるため、失活

したと示唆される。これに対して、Rh と AlPO_4 との間の相互作用はこのような固相反応を引き起こすものではなく、熱処理後の Rh 種は還元性に優れた Rh 酸化物として高分散するため、高い触媒活性を維持すると考えられる。

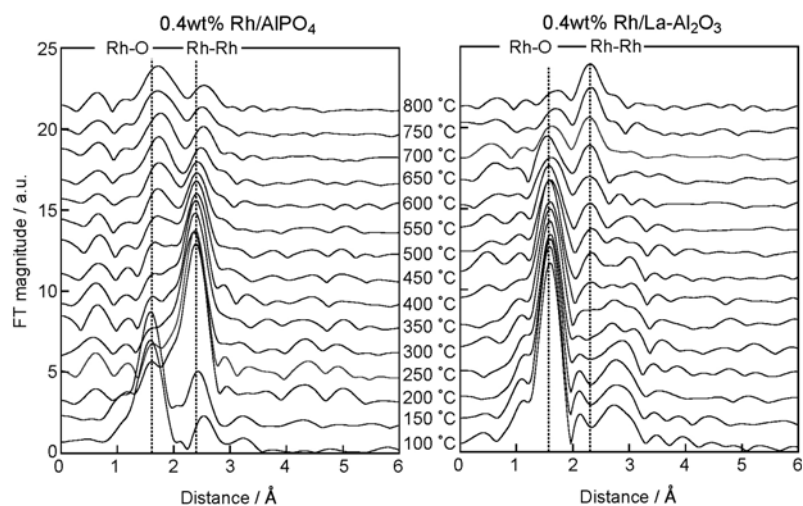


Fig. 3 *in situ* EXAFS of Rh K-edge for Rh/ AlPO_4 and Rh/ $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ measured in a stream of 5 % H_2/He during temperature ramp ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

今後の課題：

本研究では、 AlPO_4 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。特に還元雰囲気での EXAFS 結果は、三元触媒反応条件下での活性点の還元挙動を説明する上で重要な知見である。今後はより三元触媒反応条件に近づけるために、NO, CO, C_3H_6 , O_2 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。

参考文献：

- [1] M.Machida, K.Murakami, S.Hinokuma, K.Uemura, K.Ikeue, M.Matsuda, M.Chai, Y.Nakahara, T.Sato, *Chem. Mater.*, **21**, 1796 (2009).
- [2] K.Ikeue, K.Murakami, S.Hinokuma, K.Uemura, D.J.Zhang, M.Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 291 (2010).