

(様式第5号)

XAFSによる担持貴金属触媒の局所構造解析 Local structure analysis for supported novel metal catalysts by XAFS

日隈聡士・三角仁志

Satoshi Hinokuma・Satoshi Misumi

熊本大学

Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

リン酸アルミニウムやチタン上に担持した Rh 触媒の局所構造および担体との相互作用を XAFS 測定によって明らかにした。担持触媒の調製法ならびに Rh-担体間相互作用の違いに起因して、リン酸塩上の Rh 酸化物は金属 Rh へと容易に還元することが明らかになった。

(English)

We investigated the local structures and metal-support interactions of Rh catalysts supported on the phosphates. Rh oxide species on the phosphates were found to be easily reduced to the metallic Rh because of the difference in the catalyst preparation conditions and Rh-support interactions.

2. 背景と目的

近年、世界のエネルギー・環境分野における貴金属（Rh, Pd, Pt 等）使用量は急増している。自動車触媒はその最たる例であり、資源リスクの高まりは世界最大にして最先端の自動車産業を誇るわが国にとってアキレス腱ともなりかねない状況である。自動車触媒は通常、貴金属ナノ粒子を担体物質上に高分散に担持した状態で用いられるが、高温の排ガスに曝されると粒子成長を引き起こし、表面積が減少するため劣化する。貴金属ナノ粒子の凝集ならびに触媒活性の劣化を防ぐためには、貴金属ナノ粒子-担体間に強い相互作用を形成させる手法が有効である。

申請者はこれまで、貴金属-担体間の界面に強い相互作用を形成する『担体物質』と『触媒調製法』の開発に成功し、放射光施設(KEK, SPring-8)を利用した XAFS 測定によって担持触媒の局所構造を明らかにしてきた。特にリン酸アルミニウムやチタンの耐熱性担体が、Rh ナノ粒子の粒子成長抑制に有望であることを見出し、FT-EXAFS と第一原理計算から相互作用（Rh-O-P 結合）形成を明らかにした[2, 4, 5]。加えて、アークプラズマ(AP)を用いた担持触媒調製法によって新たな相互作用の発現に成功した[1, 3]。そして、更に高性能を示す Rh/新規リン酸塩触媒に成功しているため、本申請によってその要因と局所構造との相関を明らかにする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

リン酸アルミニウム(AP)およびリン酸チタン(TP)に1wt% Rhに相当するRh(NO₃)₃を含浸担持し、空气中600℃×3h焼成して担持Rh触媒を得た。Rh/APについては吸着法によっても調製した。得られた

試料は最適な μT となる重量で $\phi 10$ のペレットに成型後、ポリエチレン製袋に導入し密封した。

Rh K-edge 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100% Ar, 出射側では25% Kr + 75% Arとした。

4. 実験結果と考察

Fig.1(left)に種々の調製法で合成した Rh/AP の Rh K-edge FT-EXAFS を示す。吸着法(ads)によって調製した Rh/AP は、乾燥後(dry)では第一配位圏に Rh_2O_3 に起因する Rh-O のみ確認された。これは Rh 酸化物が担体上にナノ粒子として高分散に析出しているためと考えられる。一方、焼成後(fresh)の Rh/AP では、 Rh_2O_3 に起因する Rh-O に加え第二配位圏に Rh-O-Rh の配位も認められたため、空气中 $600^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ の加熱処理によって Rh 酸化物ナノ粒子の粒子成長が生じたと示唆される。しかしながら、含浸法(imp)によって調製した触媒と比べると、Rh-O-Rh のピーク強度は弱いことが分かった。焼成後の Rh/AP(ads)は Rh/AP(imp)に比べて Rh-O-Rh の配位数が低く、Rh 酸化物粒子がより高分散状態で析出していると示唆された。

Fig.1(right)に種々の雰囲気熱処理した Rh/TP の Rh K-edge FT-EXAFS を示す。調製後(fresh)の Rh/TP では第一配位圏に Rh_2O_3 に起因する Rh-O が確認されたが、これに加え、第二配位圏に Rh-担体間相互作用に起因する Rh-O-P も確認された。すなわち、Rh/TP fresh は Rh 酸化物ナノ粒子が担体と強い相互作用を引き起こしており、担体上に固定化されていると示唆された。これに対して、耐熱性を評価するために空气中 $900^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 熱処理後(aged)は、第二配位圏に Rh-O-Rh が出現し、熱処理による Rh 酸化物ナノ粒子のシンタリングが生じた。一方、 H_2 気流中 $400^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ で還元(red.)した触媒では、 Rh_2O_3 に由来するプロファイルは消失し、金属 Rh (Rh foil)に起因する Rh-Rh が認められた。Rh/ Al_2O_3 系触媒の場合、一度析出した担体上の Rh 酸化物は難還元性であるため、このような Rh/TP の易還元性が高い三元触媒性能の要因であると推定された。

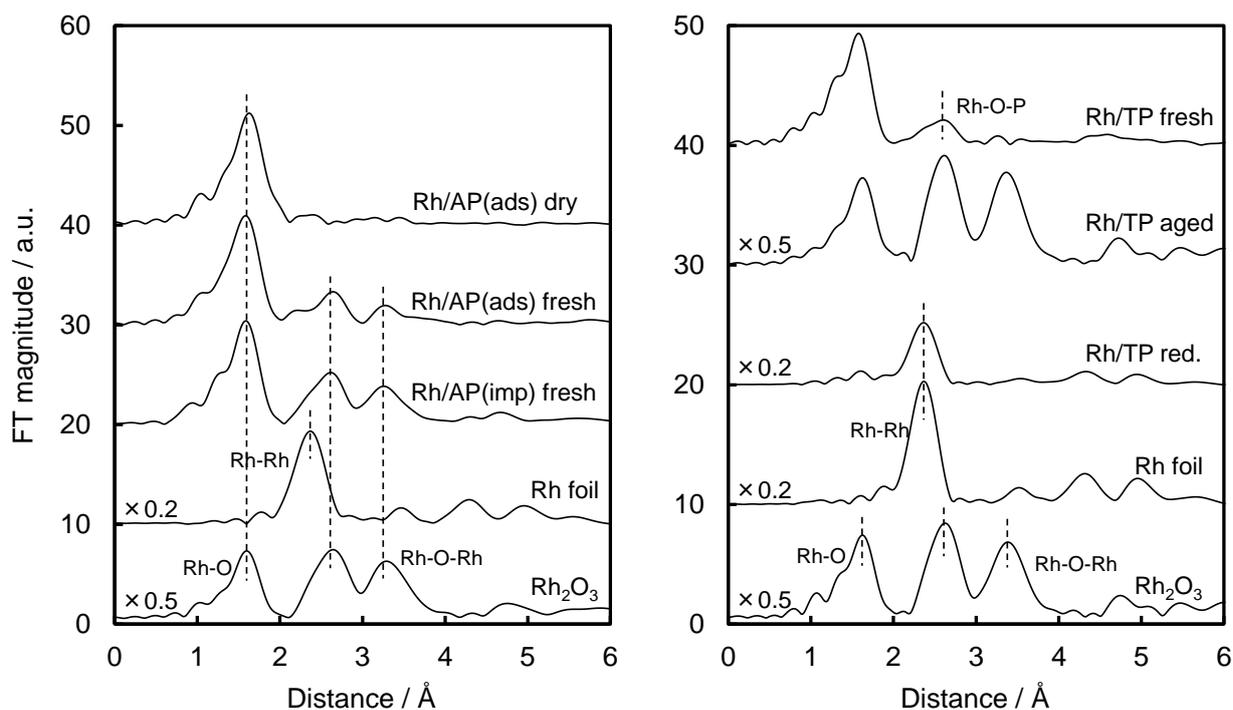


Fig. 1 Fourier transforms of k^3 -weighted Rh K-edge EXAFS for (left) Rh/AP and (right) Rh/TP catalysts.

5. 今後の課題

Rh/AP(ads)については、耐熱性を評価するために空气中 $900^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ 熱処理後の XAFS 測定とその比較、Rh/TP については、模擬排ガスを用いた還元雰囲気熱処理後の XAFS 測定が必要である。

6. 参考文献

1. A Thermally Stable Cr-Cu Nanostructure Embedded in the CeO_2 Surface as a Substitute for Platinum-Group Metal Catalysts Hiroshi Yoshida, Noriko Yamashita, Shota Ijichi, Yuri Okabe, Satoshi Misumi, Satoshi Hinokuma, Masato Machida
ACS Catalysis, Vol. 5, 6738–6747 (2015).

2. Rh Supported on $\text{LaPO}_4/\text{SiO}_2$ Nanocomposites as Thermally Stable Catalysts for TWC Applications
Haris Puspito Buwono, Taishi Eidome, Saki Minami, Satoshi Hinokuma, Yuki Nagao, Yunosuke Nakahara, Masato Machida
Emission Control Science & Technology, Vol. 1, 284-291 (2015).
 3. CO oxidation activity of thermally stable Fe-Cu/ CeO_2 catalysts prepared by dual-mode arc-plasma process
Satoshi Hinokuma, Noriko Yamashita, Yasuo Katsuhara, Hayato Kogamia, Masato Machida
Catalysis Science & Technology, Vol. 5, 3945-3952 (2015) **inside front cover**.
 4. Tuning the Electron Deficiency of Rh Supported on Metal Phosphates for Three-Way Catalysis
Masato Machida, Taishi Eidome, Saki Minami, Haris Puspito Buwono, Satoshi Hinokuma, Yuki Nagao, Yunosuke Nakahara
The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 119, Issue 21, 11653-11661 (2015).
 5. Unusual Redox Behavior of Rh Supported on AlPO_4 and Its Impact on Three-way Catalysis
Masato Machida, Saki Minami, Satoshi Hinokuma, Hiroshi Yoshida, Yuki Nagao, Takahiro Sato, Yunosuke Nakahara
The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 119, Issue 1, 373-380 (2015).
7. **論文発表・特許** (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
現段階ではなし。
8. **キーワード** (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)
担持 Rh 触媒、リン酸塩、XAFS