

課題番号 :2015A-E09
 利用課題名（日本語） : XAFS 測定による雰囲気変動下での貴金属(Rh,Pd)担持状態解析
 Program Title (English) : Analysis of Rh state under atmosphere switching conditions by EXAFS measurement
 利用者名(日本語) : 松枝悟司¹⁾, 松久悠司¹⁾, 平尾哲大¹⁾, 三隅宝¹⁾, 柳川幸毅¹⁾, 松村大樹²⁾
 Username (English) : S. Matsueda¹⁾, Y. Matsuhisa¹⁾, T. Hirao¹⁾, T. Misumi¹⁾, K. Yanagawa¹⁾,
 D. Matsumura²⁾
 所属名(日本語) : 1) 株式会社キャタラー, 2) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構
 Affiliation (English) : 1) CATALER CORPORATION, 2) Japan Atomic Energy Agency
 キーワード : EXAFS、Rh 状態解析、雰囲気変動下、Rh 担持法

1. 概要 (Summary)

自動車用排ガス浄化触媒の課題として、貴金属凝集抑制による性能向上及び貴金属使用量低減が要求されている。現在研究中の新規 Rh 担持法触媒は、従来担持法触媒に対し、Rh 凝集が抑制されることを見出した。

今回、メカニズム解明を目的に EXAFS による Rh 状態解析を行った結果、新規担持法は還元雰囲気下で速やかに Rh-O が Rh-Rh に変化する事が確認された。また、従来担持法は還元雰囲気下で Rh-O-X(粉末成分)と推定される構造が確認された。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

背景と目的:

自動車用排ガス浄化触媒の開発にあたり、活性種である貴金属の振る舞いを理解することは極めて重要と考える。当該触媒は種々の環境下、例えば自動車始動時の室温～高速走行時の約 1000℃や加速時の還元雰囲気～燃料カット時の酸化雰囲気等、に晒される為、各環境下での貴金属状態を把握する事が必要である。貴金属はこのような使用環境下で凝集し、活性表面積の減少による性能低下を引き起こす問題があり、貴金属凝集抑制方法は多岐に渡り日々研究されている。

上述の研究対象として、貴金属の担持法がある。貴金属の担持法を変えると貴金属の状態も変化する事が一般的に知られており、担持法と貴金属状態及び各環境下の状態を紐付けて整理できれば、貴金属凝集抑制による高性能触媒を導出でき、貴金属使用量低減に貢献できると考える。

現在研究中の新規 Rh 担持法は、従来 Rh 担持法に対し、使用環境を模擬した処理(1000℃×10 時間、酸化/還元雰囲気変動下)後において Rh 凝集が抑制されている事を STEM-EDS 観察や XRD の Rh 結晶子径で確認した。(Fig.1-a,b, Fig.2)

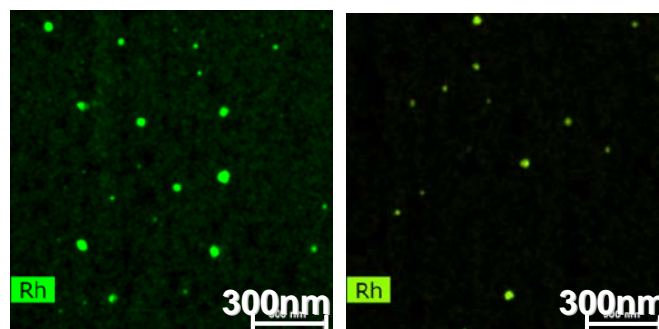


Fig.1-a STEM-EDS(Conventional) Fig.1-b STEM-EDS(Developed)

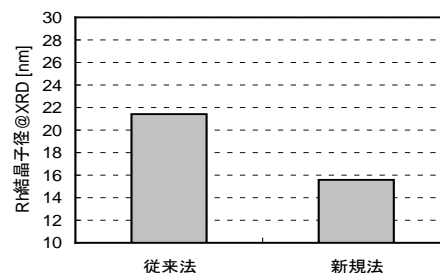


Fig.2 Rh crystallite diameter calculated from XRD

今回、Rh 凝集抑制メカニズムの解明及び、本研究技術の確立を目的に、Rh-担体粉末における界面結合状態や Rh 状態の違いを雰囲気制御した「その場」EXAFS 測定を用いて調査した。

実験、解析方法:

測定試料は、従来及び新規担持法で調製した Rh 担持粉末 2 種。仕様は、Rh(0.5wt%)/CeZr 系複合酸化物。

調製方法及び測定方法は、

1. 硝酸 Rh 溶液と CeZr 系複合酸化物粉末を混合後、大気中 500℃で 1 時間熱処理を行い、Rh 担持粉末(従来法)を得た。また、ある種の化合物を添加し化学処理を施したこと以外は、前記と同様の方法にて、Rh 担持粉末(新規法)を得た。
2. 上記 2 種の試料について、調製後及び、*in situ*-還元前処理(120℃,150℃,300℃×5 分、5% H_2 /95%He)後の Rh の K 吸収端 EXAFS 測定(透過法)を BL14B1 にて行った。前処理及び測定フローを Fig.3 に示す。

		ガス取替	測定①	前処理①				測定②	前処理②			測定③	前処理③			測定④	後処理		
試験条件	ガス	大気	He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	5%Rh/95%He 50cc/min	He 50cc/min	He 50cc/min					
	温度	R.T.		R.T.→120°C	120°C		120→150°C	150°C		150→300°C	300°C		300→50°C						
	時間	20min	60min	1min	1min	6min	5min	1min	60min	1min	2min	5min	1min	60min	1min	7min	5min	1min	10min

Fig.3 Preprocessing and measurement flow

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

結果:

従来担持法及び新規担持法の動径分布関数を Fig.4-a,b に示す。

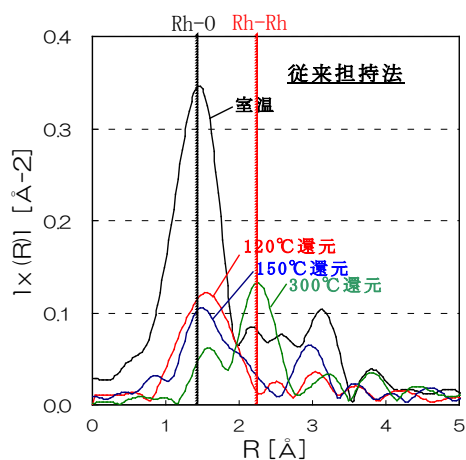


Fig.4-a Fourier transformed Rh K-edge EXAFS(Conventional)

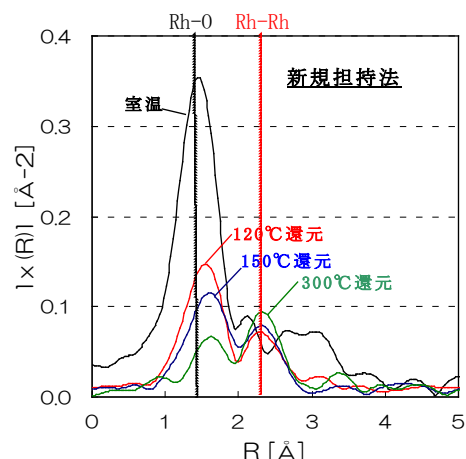


Fig.4-b Fourier transformed Rh K-edge EXAFS(Developed)

調製後の配位構造は、従来担持法及び新規担持法で差は無く、酸化 Rh (Rh-O-Rh) であることが確認された。還元処理後の配位構造において、新規担持法は 120°C から Rh メタル (Rh-Rh) の生成を確認できた。一方、従来担持法では 150°C まで Rh メタルは確認されず、300°C で Rh メタルの生成が確認できた。これらのことから、新規担持法は還元雰囲気下で速やかに Rh-O が Rh-Rh に変化する事が分かった。

また、従来担持法では還元処理後に、約 3.0 Å 位置に第二近接ピークが確認された。このピークは Rh-O-Rh とは異なり、Rh-O-X (CeZr 系複合酸化物成分) と推定される。

考察:

今回の EXAFS 結果から解析した Rh 状態と Rh 凝集抑制効果を紐付くと下記考察が出来る。

自動車用排ガス浄化触媒の使用環境である高温雰囲気変動下において、酸化 Rh から Rh メタルへの変化過程で生成する Rh 中間体は不安定であり、この中間体が凝集すると考える。従来担持法では Rh が担体成分と強く相互作用する為、Rh 中間体の存在時間が長くなり Rh 凝集が進む。一方、新規担持法では Rh と担体成分との相互作用は弱く、Rh 中間体の存在時間が短い為に Rh 凝集が抑制されると考える。

期待されること:

担持法の違いにより Rh 状態が異なることが分かり、「その場」EXAFS 測定の有効性が示された。当該測定の積極的な実施により、メカニズム解明及び改良技術開発が促進され、環境保護に大きく貢献できる高性能触媒が導出されることを期待する。

今後の課題:

検証試料の EXAFS 測定を通して、Rh 凝集抑制メカニズムの解明を目指す。

4. その他・特記事項 (Others)

EXAFS 測定及び解析にあたり、共同利用者の松村様に多大なるご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。