

課題番号 : 2015B-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(Pd,Rh)担持状態解析  
 Program Title (English) : Analysis of precious metals(Pd,Rh)states under atmosphere switching conditions by XAFS measurement  
 利用者名(日本語) : 三隅 暁<sup>1)</sup>, 松枝 悟司<sup>1)</sup>, 松久 悠司<sup>1)</sup>, 平尾 哲大<sup>1)</sup>, 桜田 雄<sup>1)</sup>, 柳川 幸毅<sup>1)</sup>, 松村 大樹<sup>2)</sup>  
 Username (English) : T. Misumi<sup>1)</sup>, S. Matsueda<sup>1)</sup>, Y. Matsuhisa<sup>1)</sup>, T. Hirao<sup>1)</sup>, Y. Sakurada<sup>1)</sup>, K. Yanagawa<sup>1)</sup>, D. Matsumura<sup>2)</sup>  
 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 : XANES、Rh 状態解析、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。現在研究中的の新規 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、新規担持法は従来担持法に対し、電子状態が高エネルギー側であり、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響が大きい事が示され、新規担持法は Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との相互作用点が多い事が示された。

## 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。

現在研究中的の新規 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)

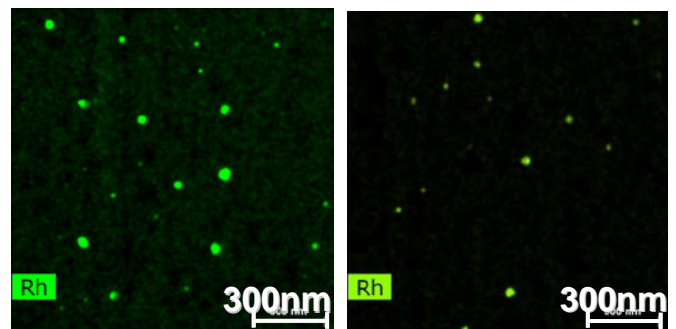


Fig.1-a STEM-EDS(Conventional) Fig.1-b STEM-EDS(Developed)

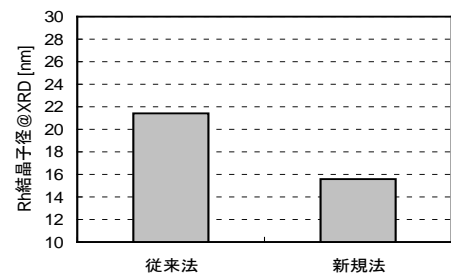


Fig.2 Rh crystallite diameter calculated from XRD

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について XANES 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%) / CeZrNd 系複合酸化物。

調製方法及び測定方法は、

1. 硝酸 Rh 溶液と CeZrNd 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。加えて従来法と同様の方法で Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Rh 担持した参照を調製した。
2. 上記 3 種の試料及び Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準試料について、Rh の K 吸収端 XANES 測定(透過法)を BL14B1 にて行った。

### 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.3-a,b に示す。

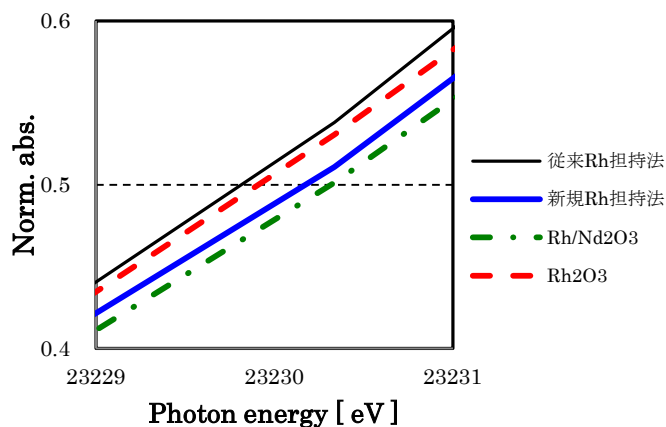


Fig.3-a Fourier transformed Rh XANES

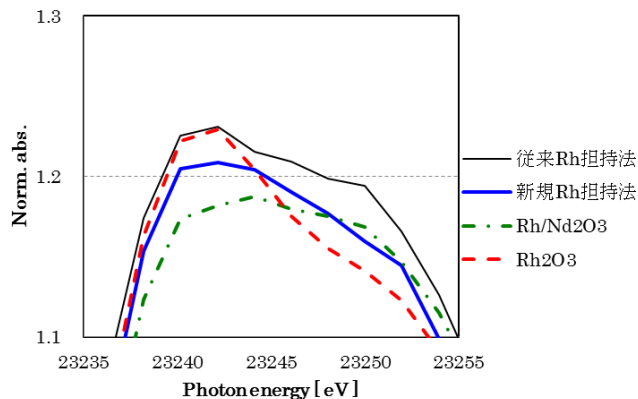


Fig.3-b Fourier transformed Rh K-edge XANES

従来担持法の Rh のスペクトルは  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  に近い形状を示すが、新規担持法の Rh のスペクトルは  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  に Rh を担持した形状に近い事が確認できた。

考察:

今回の XANES 結果から解析した Rh 状態と Rh 凝集抑制効果を紐付る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 が酸化 Rh として存在し、容易に Rh メタルへ変化する為、上記過程で Rh 中間体の存在量が多くなり Rh 凝集が進む。一方、新規担持法では Rh と  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  との相互作用が働くことで、Rh メタルになりにくい為 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」XAFS 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:

高温雰囲気変動の過渡を模擬した XAFS 測定を通して、Rh 凝集抑制メカニズムの検証及び Pd 系での検討を行う。

### 4. その他・特記事項 (Others)

XAFS 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。