

担持ロジウム触媒の三元触媒活性に及ぼす イットリア安定化ジルコニアの結晶構造の影響

富田泰隆・澤田洋孝・羽田政明

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Influence of Crystal Structure of Y_2O_3 -Stabilized Zirconia on Three-way Catalytic Performance of Supported Rhodium Catalyst

Yasutaka Tomida, Hirotaka Sawada, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

The catalytic performance of Rh catalysts supported on Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 with different crystal structures for three-way catalytic (TWC) reactions was investigated. The highest TWC performance was achieved on Rh catalyst supported on 2 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (TZ-2Y) with a mixture of monoclinic and tetragonal phases. The presence of crystallite Rh particles interacting moderately with support, which affects the site geometry and the surface electric state of Rh, was suspected to be responsible for high TWC performance.

Keywords: Three-way catalyst, Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 , Rhodium, FT-IR spectroscopy

1. はじめに

燃料を燃焼することによりエネルギーを生み出すエンジンからは様々な有害物質が発生する。これらは深刻な大気汚染を引き起こすため、排ガス浄化触媒を搭載することで無害化が実現されている。

現在市販されているガソリン自動車には三元触媒が必ず搭載されている。三元触媒には貴金属 (Pt, Pd, Rh) が最も重要な触媒成分として利用されている。貴金属は生産量が少ないだけでなく、資源が偏って埋蔵されているため、様々な要因により需給バランスや価格の変動が大きく、供給不安というリスクを抱えている。一例として、窒素酸化物 (NO_x) の還元の高い活性を示す Rh の市場価格は、2016 年代は 2,500 円/g 程度であったが、2020 年後半以降、50,000 円/g を超える価格となっている¹⁾。このようなリスクを低減するため、自動車排ガス浄化触媒においては、省貴金属化や貴金属代替に関する研究が盛んに行われている²⁾。

省貴金属化の取り組みとしては、長期使用における貴金属の劣化を抑制する研究³⁾や触媒性能を向上させる研究⁴⁾が実施されている。貴金属は少量で高い機能を発現させるため、アルミナ (Al_2O_3) などの高い比表面積を有する酸化物に分散担持したり、また酸化セリウム-酸化ジルコニウム (CeO_2 - ZrO_2 : CZ) などの酸素吸放

出能 (OSC) を有する助触媒に分散担持して使用されている。このような酸化物は貴金属を分散させるための場所の提供だけでなく、貴金属との電子的な相互作用による機能向上も担っている。したがって、貴金属の機能を最大限発現するためには貴金属にとって最適な担体を選択する必要がある。

貴金属の中でも Rh は NO_x 還元に対して高い活性を示すことは上述したが、Rh にとっては ZrO_2 が最適な担体と考えられている⁵⁾。一般的に使用される Al_2O_3 では、高温・酸化雰囲気において Rh と Al_2O_3 の固相反応が起こり、不活性な $RhAlO_x$ 種が生成する⁶⁾。また CZ に担持した場合には強い相互作用が発現し、CZ の OSC 特性により Rh が不活性な酸化ロジウム (RhO_x) として安定化することが知られている⁷⁾。 Al_2O_3 や CZ と比較して ZrO_2 の不活性さのために Rh にとって有効な担体とされているが、更なる触媒機能向上のためには ZrO_2 の最適化と担体としての役割を明らかにする必要がある。最近、Kawabata ら⁸⁾は様々な希土類 (La, Ce, Pr, Nd) を添加した ZrO_2 に担持した Rh 触媒について詳細に検討し、La 添加 ZrO_2 では高温の酸化雰囲気においても Rh を低い酸化状態で維持できることを明らかにした。様々な手法により触媒解析がされているが、La の役割については明瞭にされていない。

ZrO₂ は添加物の種類や添加量、熱処理温度により結晶構造が変化することが知られている。中でも、イットリア (Y₂O₃) で安定化した ZrO₂(YSZ) は Y₂O₃ 添加量に応じて単斜晶から正方晶、立方晶のように安定な結晶系が異なる⁹⁾。したがって、Rh の三元触媒活性に及ぼす ZrO₂ の結晶構造の影響を検討するためには最適な担体と言える。本研究では、東ソー (株) で市販されている Y₂O₃ 添加量の異なる複数の YSZ に担持した Rh 触媒を調製し、それらの三元触媒活性と結晶構造や還元特性などの物理化学的特性を評価し、Rh の触媒活性に必要な要因を解明するための検討を実施した¹⁰⁻¹²⁾。

2. 実験

担持ロジウム触媒は含浸法により調製した。東ソー製の Y₂O₃ 含有量の異なる YSZ (Table 1) 粉末に、硝酸ロジウム水溶液 (田中貴金属、Rh (NO₃)₃) を含浸・乾燥・焼成 (空气中、900 °C、5 時間) することにより担持ロジウム触媒を得た。Rh 担持量は 0.5 wt% とした。

触媒キャラクターゼーションとして、XRD (Rigaku, MiniFlex-II, 30 kV、15 mA)、TEM (JEOL、JEM-2100、200 kV)、H₂-TPR、Rh 分散度、吸着 CO 種の IR 測定を行った。H₂-TPR は、所定量の触媒を石英製反応管に充填し、5% H₂/Ar 流通下 (40 ml min⁻¹)、10 °C min⁻¹ で 800 °C まで昇温することにより測定した。Rh 分散度はパルス法による化学吸着量から評価した。所定量の触媒を石英製反応管に充填し、400 °C での水素還元処理後、50 °C で一定量 (1.0ml、5% CO/He) の CO ガスを複数回導入することにより CO 化学吸着を測定した。Rh 分散度は、触媒中に含まれる Rh 原子数に対する吸着した CO 分子数の比で評価した。吸着 CO 種の IR スペクトルは、JASCO FT/IR-4200 を使用し、disk 状に成型した触媒を 400 °C での水素還元処理後、室温で 6.7 kPa の CO ガスを吸着させることにより測定した。

三元触媒活性は固定床流通式反応装置を使用して評価した。所定量 (0.1 g) の触媒を石英製反応管に充填し、0.1% NO/0.3% CO/0.04% C₃H₆/0.28% O₂/2% H₂O を

含む N₂ ベースの反応ガス流通下 (500 ml min⁻¹)、800 °C まで昇温し (10 °C min⁻¹)、800 °C で 1 時間の前処理を実施した。その後、室温から同様の反応ガス流通下、800 °C まで 10 °C min⁻¹ で昇温中の反応ガス成分 (NO_x、CO、CO₂、THC) の濃度をガス分析装置 (Horiba、PG-240、Shimadzu、VMS-1000F) により連続的に分析した。触媒活性は、NO_x、CO、THC の減少量から転化率を算出して評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に担体として使用した Y₂O₃ 含有量の異なる YSZ の XRD パターンを示す。結晶相は Y₂O₃ 含有量により異なり、Y₂O₃ を含まない TZ-0 は単斜晶 (monoclinic) であり、Y₂O₃ の含有量が多くなるとともに、正方晶 (tetragonal)、立方晶 (cubic) へと結晶構造が変化していく (Table 1)。メーカーより提供されているデータによれば、BET 比表面積は Y₂O₃ 添加量とともに徐々に減少することがわかる。Table 1 には担持 Rh 触媒について評価した Rh 分散度も示す。TZ-0、TZ-3Y、TZ-4Y に担持した場合に Rh 分散度が低くなる傾向が見られたが、結晶構造や BET 比表面積との関連性を見られない。以降、結晶相が異なる次の 4 種類の担持 Rh 触媒について詳細な検討を行った: Rh/TZ-0、Rh/TZ-2Y、Rh/TZ-4Y、Rh/TZ-8Y。

Fig. 2 には 4 種類の担持 Rh 触媒の TEM 像を示す。いずれの触媒においても 2 ~ 3 nm の Rh 粒子の存在が確認できた。Rh 分散度と一致し、担体の違いによる影響はほとんど見られない。しかしながら、Fig. 2 より明らかのように、Rh 粒子の形態が担体により大きく異なる。Y₂O₃ 添加量が少ない TZ-0 や TZ-2Y に担持された Rh 粒子では格子縞が明瞭に観察されたのに対し、Y₂O₃ 添加量が多い Rh/TZ-4Y、Rh/TZ-8Y では Rh 粒子はアモルファス状態で存在しているようである。これは Y₂O₃ 含有量が多いほど Rh 粒子との相互作用が強いことを示唆する結果である。

Rh 粒子と担体の相互作用に関する知見を得るため H₂-TPR 測定を行った。Fig. 3 に担持 Rh 触媒の H₂-

Table 1. List of YSZ support and physico-chemical properties of supported Rh catalysts.

	Composition	Crystal phase	BET surface area* / m ² g ⁻¹	Rh dispersion (CO/Rh)
TZ-0	ZrO ₂	monoclinic	14	0.12
TZ-2Y	2 mol% Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	monoclinic + tetragonal	16	0.22
TZ-3Y	3 mol% Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	monoclinic + tetragonal	16	0.15
TZ-4Y	4 mol% Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	tetragonal	7	0.09
TZ-6Y	6 mol% Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	tetragonal	7	0.23
TZ-8Y	8 mol% Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	cubic	7	0.26
TZ-10Y	10 mol% Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	cubic	6	0.30

* BET surface data were provided from Tosoh.

TPR プロファイルを示す。Rh/TZ-0 では 400 °C 以下の温度域において 4 種類の H₂ 消費ピークが観察された。ZrO₂ は 400 °C 以下では H₂ による還元は起こらないことから、これらのピークは酸化状態の Rh 種の還元によるものと推察される。酸化状態の貴金属種の還元は、粒子径や担体との相互作用により異なることが知られている。文献によれば¹³⁾、86 °C と 142 °C のピークは粒子径が異なる Rh 種（低温ほど粒子径が小さい）の還元には帰属される。また 180 °C のピークは担体である ZrO₂ と強く相互作用した Rh 種の還元によるものと考えられる。担持 Rh 触媒の H₂-TPR における 270 °C 付近の高温ピークの存在は報告例がないが、粗大化した Rh 粒子の還元によるものと推察される。

Fig. 3 から明らかなように、YSZ に担持した Rh 種の還元ピークは全体的に高温側にシフトしており、YSZ

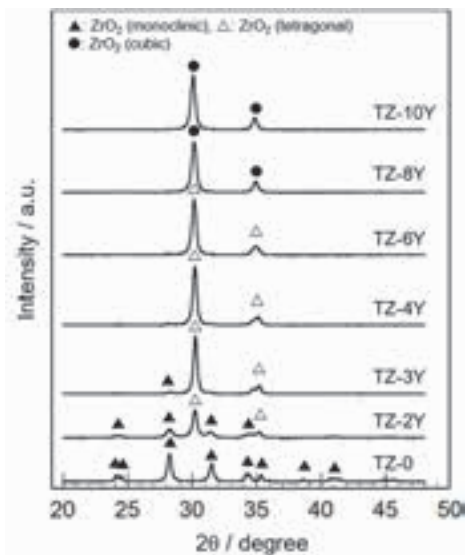


Fig. 1. XRD patterns of YSZ with different Y₂O₃ content.

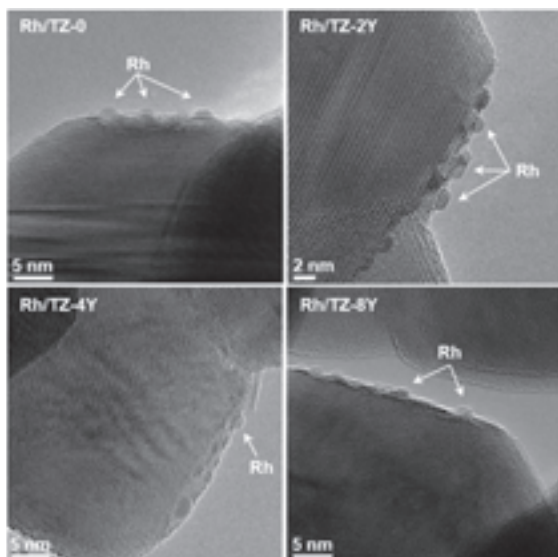


Fig. 2. TEM images of supported Rh catalysts.

との相互作用が徐々に強くなっていると考えられる。特に Rh/TZ-8Y では 108 °C と 198 °C に 2 種類のピークが観察されており、比較的大きい Rh 粒子に帰属できる 140 °C 付近のピークが消失した。Rh は Nd₂O₃ や CeO₂ などの塩基性を示す酸化物と強く相互作用し、比較的均一に分散担持されることが知られている¹⁴⁾。8 mol% の Y₂O₃ を含む TZ-8Y においては、ZrO₂ の結晶中に Y イオンが取り込まれているものの、表面における Y₂O₃ 濃度が他の YSZ と比較して高いことが想像できる。Rh が Y₂O₃ と強く相互作用することにより、Rh 粒子の分散状態が良好になり、粒子径分布が均一化されたものと考えられる。

担体の結晶構造や Rh 粒子の形態、Rh - 担体相互作用の異なる 4 種類の担持 Rh 触媒の三元触媒活性を評価した。Fig. 4 に反応温度に対する CO、C₃H₆、NO 転化率の変化を示す。いずれの転化率においても同じ傾向が観察され、TZ-0 に 2 mol% の Y₂O₃ を添加した Rh/TZ-2Y が最も高い触媒活性を示し、さらに Y₂O₃ 添加量を高くすると触媒活性は徐々に低下した。上述した触媒キャラクター化の結果より、Rh 粒子はアモルファス状態ではなく結晶性の粒子として存在する必要がある、また適度に担体と相互作用している状態が高い三元触媒活性の発現に必要であると考えられる。

触媒反応は触媒表面で起こることから、活性成分である Rh 粒子の表面状態との関連性を調べるのが重要である。そこで吸着 CO 種の IR 測定を実施した。観察された IR スペクトルを Fig. 5 に示す。いずれの触媒においても 2100、2070、2020 cm⁻¹ 付近に 3 種類のピークが観察された。これらのうち、2100 cm⁻¹ と 2020 cm⁻¹ 付近のピークは Rh⁺ に吸着した dicarbonyl 種 (Rh⁺(CO)₂)¹⁵⁾ に、2070 cm⁻¹ 付近のピークは Rh⁰ に linear で吸着した CO 種 (Rh⁰CO)¹⁶⁾ に帰属できる。Fig. 5 から明らかなように、Rh/TZ-0 では 2100 cm⁻¹ のピーク強度が 2024 cm⁻¹ と比

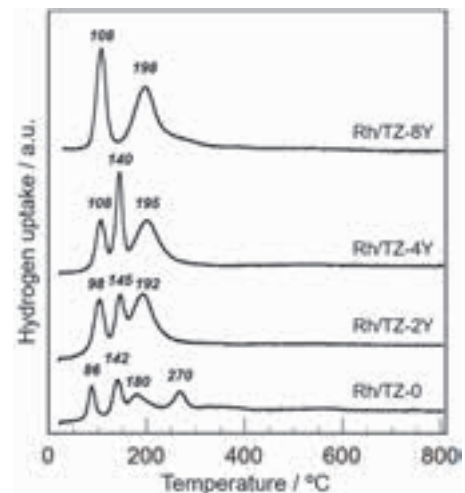


Fig. 3. H₂-TPR profiles of supported Rh catalysts.

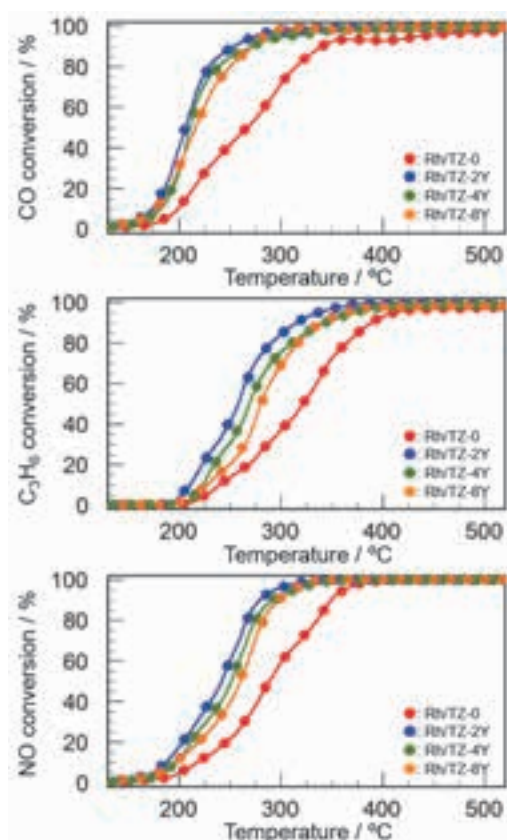


Fig. 4. Conversion efficiencies of CO, C₃H₆ and NO as a function of temperature for TWC reaction over supported Rh catalysts.

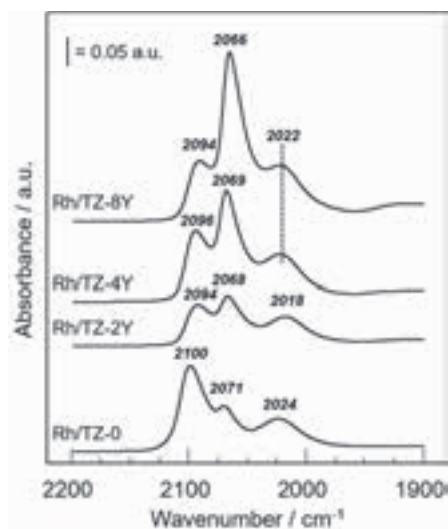


Fig. 5. FT-IR spectra of CO species adsorbed on supported Rh catalysts.

較してかなり強い。これらのピークは高波数側が対称性の伸縮振動、低波数側が非対称性の伸縮振動によるものであり、多くの場合、ピーク強度はほぼ同じになる。事実、YSZに担持したRh触媒では、強度比がほぼ等しい。つまり、monoclinic相からなるZrO₂に担持されたRh粒子の表面状態がYSZに担持された場合とは異なることが推察される。これが低い三元触媒活性の要因の一つと考え

られる。一方で、YSZに担持されたRh触媒を比較すると、Y₂O₃担持量が高くなるとともにRh⁰CO種に帰属される2070 cm⁻¹付近のピーク強度が強くなっている。これは担体との強い相互作用によるものと推察される。更なる検討が必要ではあるが、担持Rh触媒上での三元触媒反応においては、dicarbonylとしてCOを吸着できるサイトとlinearとして吸着できるサイトのバランスが重要であると考えられる。

4. まとめ

本研究では、Y₂O₃含有量が異なるYSZに担持したRh触媒を調製し、三元触媒活性の向上につながる知見を得るための検討を実施した。担持Rh触媒の三元触媒活性は、ZrO₂に少量のY₂O₃(2 mol%)を添加することで大きく向上し、さらにY₂O₃添加量を高くすると活性は徐々に低下することが明らかとなった。触媒キャラクターゼーションの結果、Rhは結晶性の粒子として担体表面に分散担持されている必要があり、そのためにはY₂O₃添加量が低いYSZが有効であった。Y₂O₃含有量が多くなるとRh粒子は担体と強く相互作用し、アモルファス状態で安定化するとともに、linearでCOを吸着するサイトが増大する傾向が見られた。一方で、monoclinic相のみからなるZrO₂に担持されたRh粒子の表面状態はYSZ担体の場合とは異なることがわかった。担持Rh触媒上での三元触媒反応において、dicarbonylとしてCOを吸着できるサイトとlinearとして吸着できるサイトのバランスが重要であると結論した。

REFERENCES

- 1) <http://www.platinum.matthey.com>
- 2) 羽田政明, 濱田秀昭, *自動車技術*, **63**, 42-47 (2009).
- 3) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.*, **242**, 103-109 (2006).
- 4) 草田康平, 小林浩和, 北川 宏, *触媒*, **60**, 127-133 (2018).
- 5) M. Shelef, G. W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, 433-457 (1994).
- 6) K. Dohmae, T. Nonaka, Y. Seno, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 115-119 (2005).
- 7) S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. A. Pérez-Omil, J. M. Pintado, *Catal. Today*, **23**, 219-250 (1995).
- 8) H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami and K. Inumaru, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 697-707 (2014).
- 9) I. O. Fábregas, A. F. Craievich, M. C. A. Fantini, R. P. Millen, M. L. A. Temperini, D. G. Lamas, *J. Alloys Compd.*, **509**, 5177-5182 (2011).
- 10) M. Haneda, H. Sawada, N. Kamiuchi, M. Ozawa, *Chem. Lett.*, **42**, 60-62 (2013).

- 11) M. Haneda, Y. Tomida, H. Sawada, M. Hattori, *Top. Catal.*, **59**, 1059-1064 (2016).
- 12) Y. Tomida, M. Haneda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **129**, 168-174 (2021).
- 13) S. Pitkääho, L. Matejova, K. Jiratova, S. Ojala, R. L. Keiski, *Appl. Catal. B*, **126**, 215-224 (2012).
- 14) T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, *Catal. Today*, **184**, 219-226 (2012).
- 15) G. Lafaye, C. Mihut, C. Especel, P. Marécot and M. D. Amiridis, *Langmuir*, **20**, 10612-10616 (2004).
- 16) C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin and A. R. Tarrer, *J. Phys. Chem.*, **74**, 6487-6497 (1981).