

博士論文

自動車排ガス浄化のためのロジウム触媒の 耐久雰囲気での挙動解析と高機能化

Elucidation of catalytic behavior of rhodium three-way catalyst under
ageing condition and enhancement of catalytic performance

2021年

富田 泰隆

目次

第1章 序論	1
1-1. 内燃機関と環境問題、排ガスの規制	1
1-2. 三元触媒	4
1-2-1. 貴金属による触媒反応	4
1-2-2. 貴金属の担持基材とその付加価値	6
1-3. 貴金属の劣化とその対策	8
1-4. 本研究の目的及び概要	9
第2章 実験方法	11
2-1. 緒言	11
2-2. 触媒調製	11
2-3. 試料の状態解析(物理分析)	11
2-3-1. X線回折	11
2-3-2. XPS	11
2-3-3. Raman 分光法	11
2-3-4. EPMA 分析	11
2-4. 試料の触媒性能評価(化学分析)	12
2-4-1. 昇温還元測定	12
2-4-2. 金属分散度測定	12
2-4-3. CO ₂ -TPD 測定	12
2-4-4. 赤外分光法	12
2-4-5. 三元活性測定	13
第3章 Rh/ZrO ₂ 三元触媒への希土類添加効果	14
3-1. 緒言	14
3-2. 触媒調製	14
3-3. 結果と考察	15
3-3-1. ZrO ₂ 構造への希土類添加の影響	15
3-3-2. Rh/ZrO ₂ の三元触媒活性におよぼす希土類添加効果	16
3-3-3. 希土類添加による三元触媒活性に影響を及ぼす要因の検討	20
(a) 定常条件における Rh 分散性の影響	20
(b) OSC の効果と変動活性	23
3-4. 結言	25
第4章 Y 添加 ZrO ₂ の結晶構造が Rh 触媒に与える影響	28
4-1. 緒言	28
4-2. 触媒調製	29

4-3. 結果と考察	29
4-3-1. Y ₂ O ₃ 添加 ZrO ₂ の構造解析と Y ₂ O ₃ の状態	29
4-3-2. Rh の分散性と三元触媒活性	33
4-3-3. ZrO ₂ の結晶構造と Rh の還元挙動	36
4-3-4. ZrO ₂ の結晶構造と Rh の酸化状態	38
4-4. 結言	39
第 5 章 Air 雰囲気下での Rh の移動現象の解析	42
5-1. 緒言	42
5-2. 触媒調製	43
5-3. 結果と考察	44
5-3-1. 耐久前後の担持基材の結晶構造	44
5-3-2. Air 耐久による Rh の移動現象の確認	45
5-3-3. 耐久前後の Rh の酸化状態	46
5-3-4. 耐久による Rh と担持基材の相互作用の変化	48
5-3-5. 耐久による Rh の還元性能への影響	49
5-3-6. 耐久の三元触媒活性への影響	52
5-4. 結言	56
第 6 章 ロジウム触媒の三元触媒活性に及ぼす耐久雰囲気の影響	59
6-1. 緒言	59
6-2. 触媒の耐久	60
6-3. 結果と考察	61
6-3-1. 耐久前後の担持基材の結晶構造と Rh の分散状態	61
6-3-2. 耐久雰囲気による Rh 還元性能への影響	64
6-3-3. 耐久雰囲気による Rh の酸化状態への影響	66
6-3-4. 耐久雰囲気によるライトオフ活性への影響	67
6-3-5. Rh と CZ の相互作用による NO 還元活性への影響	69
6-4. 結言	71
第 7 章 総括	74
本研究に関する学術論文	76

第1章 序論

1-1. 内燃機関と環境問題、排ガスの規制

自動車が発明されて以来、移動手段の1つとして大きな役割を果たすようになっており、今日では欠かすことのできないものとなっている。最近では、自動車の一部は電気を動力とするものに置き換わってきているが、一方で以前より使用されている内燃機関を有する自動車も2050年頃までは増加傾向にあるという予想もされている(図1-1)[1,2]。自動車が人や物の移動にもたらす利便性と引き換えに、環境への負荷が問題となっており、様々な対策が講じられている。そのうちの1つは、自動車の燃費改善である。燃料を消費することで温室効果ガスであるCO₂が排出されるが、日本でのCO₂の排出量は約20%が自動車由来となっている(図1-2)[3]。燃費改善により、このCO₂排出量を減らすことで環境への対策を行っている。そのほかの環境への負荷として、燃料消費時に発生する、窒素酸化物(NO_x)や炭化水素種(HCs)、二酸化硫黄(SO₂)、粒子状物質(PM)などがあげられる。特に先に挙げたCO₂と合わせたNO_xやSO₂などの酸性ガスは、耐久中の水分と結合し、酸性雨などの原因となり、地球環境に多大な影響を与える[4]。

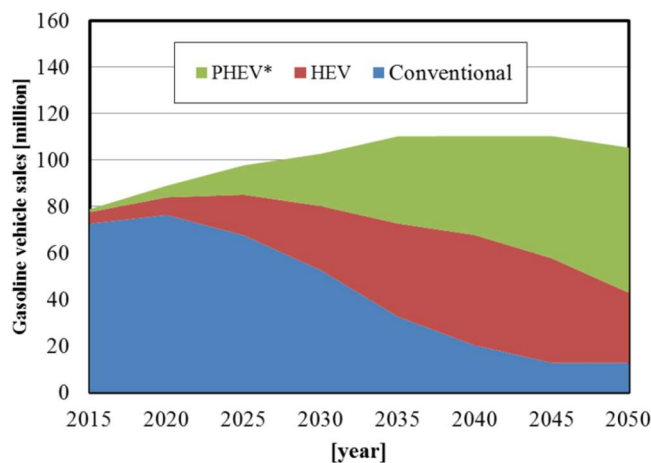


図1-1. 自動車販売予想

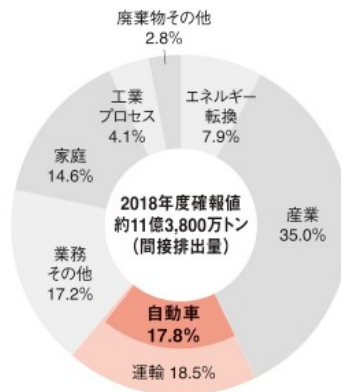


図 1-2. 日本の CO₂ 総排出量と部門別割合

このような環境問題への対策として、自動車の排ガスの規制が行われている。この排ガス規制は、地域ごとに車両サイズや試験走行モードと共に提言されている。図 1-3 は各国/地域の排ガス規制の動向を、表 1-1 は EU 圏での規制ガスの推移を示したものである[5-8]。この排ガス規制は、段階的に変化しており、またステージによっては新たなガス種が規制対象として導入されるなど、年々厳しくなっている。さらに、各地域で次世代の規制に対する議論も行われており、今後より厳しい規制が導入される。このため、排ガス浄化触媒は、規制に対する改良が今後も求められることが予想される。

また、この規制に適合するために、自動車自体も開発が進んでおり、先に上げた電気自動車のほかに、燃料電池車も開発されている。エンジンを使用した自動車も、改良がされており、図 1-1 にあるような PHEV などがその例である。これは、電気とエンジンを併用することでエンジンの使用頻度を下げ、燃費の向上と有害成分の排出を抑制するのが目的であるが、その一方で排ガスの低温化や排ガス中の成分の変化などが起こっており、より低温から活性化する触媒など、これまでとは違った機能が排ガス浄化触媒に求められることになる。

		2005		2010		2015		2020	
日本		新短期	新長期	ポスト新長期					
EU		EURO3	EURO4	EURO5		EURO6		EURO7	
アメリカ	連邦	NLEV		Tier2				Tier3?	
	加州	LEV		LEV II		LEV III			
中国		EURO1	EURO2	EURO3	EURO4		EURO5		EURO6
インド		EURO2		EURO3		EURO4		EURO6	

図 1-3. 各国/各地域の排ガス規制の動向

表 1-1. Euro 圏での emission 規制の変化 (Category M₁)

Stage	CO	HC	NOx	PM	PN
	g/km				#/km
Euro3	2.3	0.2	0.15	-	-
Euro4	1.0	0.1	0.08	-	-
Euro5	1.0	0.1	0.06	0.005	
Euro6	1.0	0.1	0.06	0.005	6.0×10 ¹¹

1-2. 三元触媒

三元触媒(Three-Way Catalyst ; TWC)はエンジンから排出される有害成分(HC,CO,NO_x)を同時に除去することができる装置である(図 1-3)[9]。三元触媒では、活性主として、Pd や Pt、Rh の貴金属が用いられる。これらの貴金属は、Al₂O₃ や ZrO₂、CeO₂などの材料の上に分散して担持される。また、CeO₂を含む材料は、酸素吸蔵能(Oxygen Storage Capacity ; OSC)を有する材料であり、触媒中で重要な役割をはたしている。

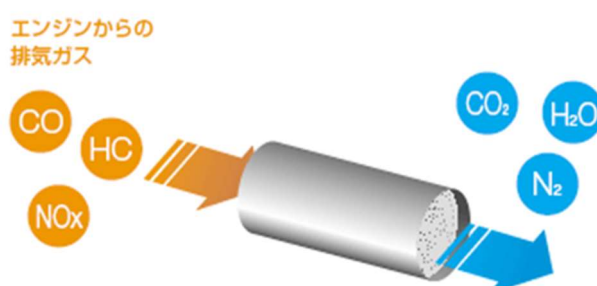
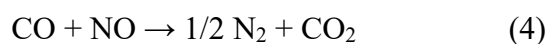
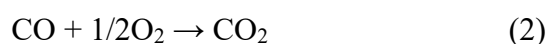
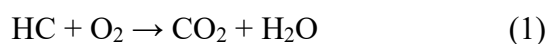


図 1-3. 排気ガス浄化のモデル図

1-2-1. 貴金属による触媒反応

自動車用排ガス浄化触媒には、触媒活性種として主に Pd や Pt、Rh などの貴金属が使用されており、有害成分はこの貴金属上で反応が進み、無害化されている[4,10]。



三元触媒に使用される貴金属は、非常に希少価値が高く、またその多くが自動車用触媒に使用されていたりもする(図 1-4)[11]。一方で、年々厳しくなっていく排出ガスの規制を満たすために、また増加する自動車そのものの台数に対して、貴金属の需要は増加しており、枯渇や価格の高騰などの観点から省使用化が望まれている。

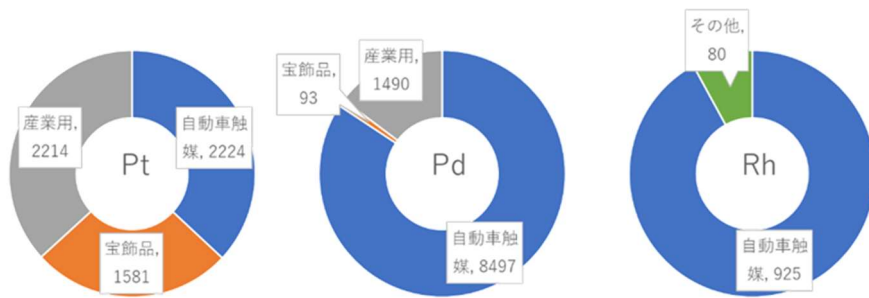
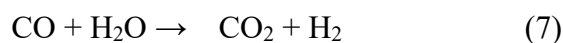
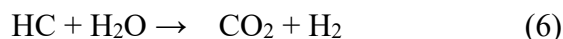


図 1-4. 2020 年貴金属需要(投資以外) (単位:1000 オンス)

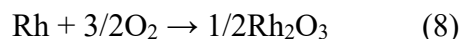
また利用されている貴金属はその量や組み合わせによって性能が変化するが [12]、Rh は NO_x の還元能力が Pd などに比べて大きく、ガソリン用三元触媒では必須の成分となっている [13,14]。

Rh 上で NO_x を還元するためには、CO や H₂ などの還元ガスが必要であり、これらの還元ガスはエンジンから排出される以外にも、水性ガスシフト (WGS) や水蒸気改質 (SR) などの反応によって触媒中で生成されることもある [15]。

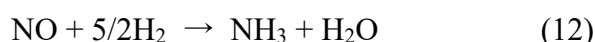


実際に使用されている触媒では、このような反応を含みながら、NO_x、HC や CO の浄化が進んでいく。

(1)~(7)は反応の一部の例であり、またこれらの反応が行われる際には、同時に活性点となる貴金属の酸化還元も行われ、例えば Rh では以下の反応が考えられる [16]。



また、(1)~(7)のような反応はガスの条件によっては反応が不完全となったり、副生成物が生じることもある。

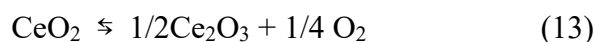


このような反応は一部であり、貴金属上での触媒反応は多岐にわたる。これらの触媒反応は、温度やガスの条件によりどのような反応を経るかが変わってくる。

1-2-2. 貴金属の担持基材とその付加価値

触媒の反応が進む際、その活性点はいろいろな外因を受けながら進んでいく。例えば、活性点の数は、主に貴金属の表面積によって左右される。そこで、貴金属を担持基材上で高分散させることで、貴金属の比表面積を増大させ、触媒反応の向上を行い、貴金属の省使用可へのアプローチとしてきた。この貴金属の分散性を高めるためには、担持材の比表面積を大きくするなどの手法があり、その点でアルミナ、特に γ -アルミナは高い比表面積を有するために貴金属の担持材料として多く利用されてきた。

ところで、ガソリンエンジンでは、主にストイキ近傍で燃料が燃焼されるようにコントロールされている。しかし、車両の加減速時などには燃焼領域がストイキから外れ、燃料過多となるリッチ領域や酸素過多となるリーン領域で燃焼が進んでいくことがある。ストイキ近傍で燃焼された燃料からの排出ガスは、比較的容易に触媒を通して無害化することができる。その一方で、リッチでは燃料過多のため燃料由来の未燃成分(HCs)や不完全燃焼を起こした一酸化炭素(CO)が、リーンでは酸素過多のため窒素酸化物(NO_x)が触媒通過後も残りやすい(図 1-5)。そこでこれらの酸素の過不足の状況を緩和すべく、一般的に触媒では酸素吸蔵能(OSC)を持つ材料が使われている。この OSC は、多くは CeO_2 を含有する材料であり、Ce 原子が酸化数を変化させることで酸素を吸放出することが可能となる[15,17]。



多くの場合でその酸素放出量の多さから、セリア-ジルコニアの固溶体として触媒中に用いられ、反応雰囲気中の酸素の過不足を調整している。これにより、ガソリンと空気の混合比率(air to fuel ratio : A/F)を理論空燃比付近に近づけることで反応を進行させてきた。

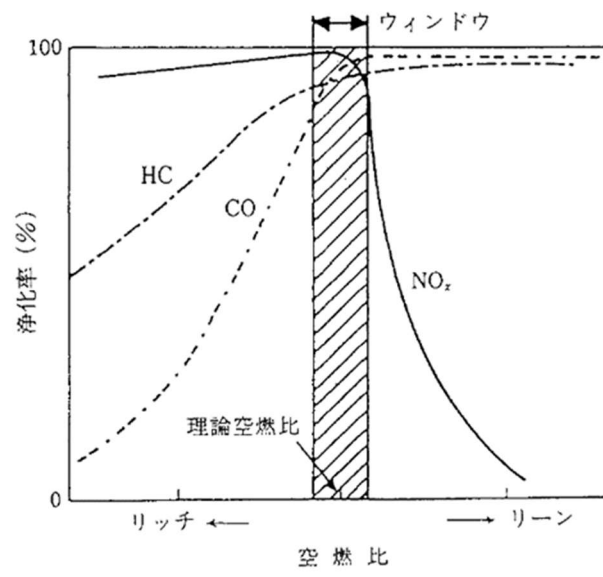


図 1-5. 自動車触媒の A/F とガスの浄化率の関係

1-3. 貴金属の劣化とその対策

自動車触媒は、1000 °Cに達するような高温雰囲気下で、またそのガス雰囲気は常に変化していくなど、非常に劣悪な環境下で使用される。このような条件下では、貴金属は劣化しやすく、触媒性能失活の原因となっている。これにはいくつかの原因があるが、貴金属やその担持基材の熱による凝集[18-20]、担持基材への貴金属の埋没[16,21,22]、燃料やエンジン由来の被毒物質による活性点の減少[23]などが上げられるが、特に Rh 触媒では、 Rh_2O_3 であることも反応低下に大きな影響を与えている[24]。

このような貴金属の劣化による触媒活性の低下を抑えるため、いくつかの手法が用いられるが、大きく分けると、熱による凝集を抑制する方法と添加物などにより活性点の機能を高める方法があると考えられる。

例えば述べた γ -アルミナによる分散性の向上は、貴金属粒子の距離が離れるために、熱による凝集が起きにくいなどの影響もあると考えられる。

また、反応(6)の SR 反応は、 CeO_2 の酸素欠陥を介することで反応が促進するといった報告がされている[15]。

このように排ガス触媒の実際の使用条件を考慮すると、貴金属の劣化は避けられないものであり、活性の維持や向上のためにこれまでも多くの研究が行われてきた。

1-4. 本研究の目的及び概要

本研究は、自動車の排気ガスに由来する大気汚染への対策を行うべく、より高性能な排ガス浄化用触媒を開発することを目的とした、基礎研究の一環である。NO_x の浄化に必須な成分である Rh をより効率的に使用するべく、材料との相互作用や、耐久の影響やその状態の分析、この時の触媒活性の評価を行った。

本論文は、7つの章より構成されている。本章では、研究の背景である、三元触媒とその取り巻く環境について述べた。第2章では本研究を実施するにあたり、用いた実験手法についてまとめる。第3章以降で、本研究の結果及び考察について記す。

第3章では、Rh/ZrO₂触媒に第3成分として希土類元素を添加し、その影響を分析とともに検討した。希土類元素の種類が与える化学的特性とともに、Rhの状態を分析することで、触媒への影響を明らかにした。

第4章では、第3章で最も活性の高かった Y₂O₃ 添加した触媒に関してさらなる検討を行った。Y₂O₃ を担持基材の構造中に添加することによる担持基材の安定性への影響と、Y₂O₃ を担持基材の表面に分散させることによる Rh への影響を比較し、Rh 触媒の三元活性に対する影響の度合いを明らかにした。

この第3章と第4章は、より基礎的に触媒の状態の検討を行い、第5章と第6章で実使用条件を想定した検討を行った。

第5章では、Rh の担持基材として Al₂O₃ と CeO₂-ZrO₂(CZ)を用い、またこれらの混合系に対し、担持基材が Rh にもたらす影響と、その際の触媒活性を評価した。特に、酸化雰囲気での触媒の耐久は Rh の移動を引き起こし、この際の触媒性能への影響を Rh の分析とともに検討を行った。

第6章では、三元触媒はガス雰囲気がストイキ近傍から振れる環境で使用されることを想定し、このストイキ近傍での触媒の耐久試験を行うことで、耐久雰囲気が Rh に与える影響の検討を行った。

第7章では、総括を行い、本論文の結論とする。

参考文献

- [1] Energy Technology Perspectives (2012), International Energy Agency
- [2] Y. Toya, H. Nakayama, H. Hara, M. Nagata, SAE Technical Paper, 2019-01-1290
- [3] 日本の CO₂ 総排出量推移と部門別割合、日本自動車工業会
- [4] U. Tumuluri, G. Rother, Z. Wu, Ind. Eng. Chem. Res., 55 (2016) 3909-3919
- [5] 排出ガス・燃費関連法規制動向 Denso
- [6] 自動車排出ガス規制値、日本自動車工業会
- [7] DieselNet, Emission Standard
- [8] REGULATION (EC) No 715/2007
- [9] P. Granger, V.I. Parvulescu, Chem. Rev. 111 (2011) 3155–3207
- [10] S. Keav, S. K. Matam, D. Ferri, A. Weidenkaff, Catalysts 4 (2014) 226-255
- [11] PGM 市場レポート 2021 年 2 月, Johnson Matthey
- [12] Jonathan Cooper, Platinum Metals Rev., 57 (2013) 281
- [13] M. Shelef, G.W. Graham, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 433–457
- [14] K.C. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng. 35 (1993) 457–481
- [15] 須田明彦, 豊田中央研究所 R&D レビュー 33 (1998) 3-14
- [16] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, I. Valsamakis, Catalysts 5 (2015) 1770-1796
- [17] 小澤正邦, セラミックス基盤工学研究センター年報 2 (2002) 1-8
- [18] S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, C. Bannister, J. Auto. Eng., 234 (2020) 936-949
- [19] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, Catal. Today 184 (2012) 219–226
- [20] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, J. Catal. 242 (2006) 103-109
- [21] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, X. Wu, J. Wan, Duan Weng, Catal. Today 281 (2017) 490-499
- [22] B. Zhao, R. Ran, Y. Cao, X. Wu, D. Weng, J. Fan, X. Wu, Appl. Surf. Sci., 308 (2014) 230-236
- [23] D. E. Angove, N. W. Cant, Catal. Today 63 (2000) 371-378
- [24] Y. Nagao, Y. Nakahara, T. Sato, H. Iwakura, S. Takeshita, S. Minami, H. Yoshida, M. Machida, ACS catal. 5 (2015) 1986-1994

第2章 実験方法

2-1. 緒言

本研究では、Rhの担持基材や耐久の影響に関して、またこれらの影響を受けた際の触媒活性に関する調査を行った。この際に、試料の解析や活性評価に関して共通するものがあったため、本章にてまとめて記載する。

2-2. 触媒調製

触媒調製の方法は、各章で異なるため、それぞれで記載する。

2-3. 試料の状態解析(物理分析)

2-3-1. X線回折

今回は、調製した試料や、耐久による結晶構造の変化などを調べるために、X線解析装置 MiniFlexII((株)Rigaku)を用いて解析を行った。測定は30 kV、15 mAでCu K α 線を用いて行った。

2-3-2. XPS

試料表面の金属種の価数をX線光電子分光装置を用いて評価を行った。X'Pert PRO (Spectris)を用い、45 kV、40 mAでCu K α 線を使用して測定を行った。前処理として、5% H₂/N₂流通下で500 °Cで1時間還元処理を行った後に測定した。

2-3-3. Raman 分光法

XRDでは測定できない、より表面の材料の構造特性を調査するために、ラマン分光法による測定をおこなった。Micor-RAM300/NK (Lambda Vision)を用いて、試料表面の局所的な構造評価を行った。励起光源には $\lambda = 532$ nmのグリーンレーザーを、検出器には電荷結合素子(CCD)を用いて評価を行った。

2-3-4. EPMA 分析

貴金属の担持位置を調べるため、電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用い、

画像による解析を行った。EPMA-8050 G (Shimadzu)を使用し 15 kV 、 50 mA で測定した。

2-4. 試料の触媒性能評価(化学分析)

2-4-1. 昇温還元測定

還元ガスを用いた昇温還元法による触媒の還元特性の評価を行った。ここでは、ガス吸着量測定装置 BP-1((株)大倉理研)を用い、前処理なしもしくは1時間、500 °Cで 5% O₂/He 流通させ処理を行ったサンプル 50 もしくは 100 mg に、5% H₂/Ar もしくは 5% CO/He ガスを使用し、10 °C/min で昇温させながら測定を行った。還元ガスの消費の挙動は、TCD もしくは質量分析計にて収録を行った。

2-4-2. 金属分散度測定

触媒の貴金属分散度を CO パルス吸着法により評価した。前処理は、15 分間 400 °Cで 5% H₂/He を流通させることで行った。その後、室温まで降温し、CO パルスを導入し、TCD 検出器で CO 吸着量を測定した。このとき、1 原子の Rh に対し、1 分子の CO が吸着することをもとに、吸着した CO の量から Rh の分散度を算出した。

2-4-3. CO₂-TPD 測定

CO₂ 分子を試料表面に吸着させ、その後昇温させ、その際の脱離 CO₂ を測定することで、結果から表面の塩基点の数やその強度を評価した。ガス吸着量測定装置 BP-1((株)大倉理研)を用い、質量分析計にて収録を行った。

2-4-4. 赤外分光法

調製した触媒の表面状態や吸着状態を調べるために、触媒に CO を吸着させ、FT-IR-4200(日本分光製)により FT-IR 測定を行った。試料 25 mg をプレスすることで、ディスクを作成し、CaF₂ を窓板とした IR セル中で、400 °Cにて 1 時間、水素ガスによる還元処理を行った。その後、50 °Cで 0.6 kPa の CO を導入することで IR スペクトルの収録をおこなった。Rh への CO 吸着は、Rh : CO = 1 : 1 で

吸着する linear 種や、Rh : CO = 1 : 2 で吸着する twin 種などがあり、2000~2100 cm⁻¹ 付近で観察される。これらのピークを解析することにより、Rh の表面状態に関する考察を行った。

2-4-5. 三元活性測定

触媒の三元活性測定は、CO、HC と NO_x を含んだ模擬排ガスを使用して、固定床流通式反応装置を用いて評価を行った。流通させたガス成分や流量、反応させた触媒量などは各章で記載する。

第3章 Rh/ZrO₂ 三元触媒への希土類添加効果

3-1. 緒言

排ガス浄化のための三元触媒の性能向上は、使用される貴金属の削減の面からも重要なことである。特に貴金属の中でも Rh は NO_x の排出に対して大きな影響を持ち、三元触媒必須の成分となっている[1,2]。しかし、自動車を使用される環境においては、貴金属のシンタリングが起これ、粗大な粒子として存在することになる。そのため、活性点の減少から触媒機能の劣化が起これるため、シンタリングは、重大な問題である。そのため、これまでに貴金属のシンタリングに関しては多くの研究がなされてきた。Cao[3,4]らは、耐久と担持基材が Rh のサイズに影響を与えることを示し、活性低下の一因であることを示唆した。一方で、例えば Tanabe[5]らは Nd₂O₃ と Rh とが強い相互作用を持つことに注目し、Rh-O-Nd の生成により Rh のシンタリング抑制に効果があることを示した。また、Machida[6-8]らは、AlPO₄ や ZrP₂O₇ を担持基材として使用することで、Rh との相互作用を変化させ、高い熱安定性と、高い分散性を持たせてきた。Kawabata[9,10]らは、Rh/La/ZrO₂ を使用することで三元反応中に Rh が低い酸化状態で安定化であるために触媒機能の改善につながったと報告している。Haneda[11-13]らは、セリア-ジルコニア(CZ)上での Rh の状態を観察しており、CZ 中のセリアとジルコニアの比率によって Rh の状態が異なり、また活性に影響を与えていることを報告している。

このように、Rh 触媒の活性向上のために希土類元素を使用した検討はすでに行われている。本章では、Nd や La、Ce 以外の希土類元素を交え、Rh の活性向上に対しより効果的な元素や、その際の希土類元素が Rh に与える影響に着目し、検討を行った。

3-2. 触媒調製

Rh/ZrO₂ 系触媒は希土類元素の担持、および Rh の担持をすべて含浸法にて行った。希土類元素(Rare-Earth : RE)は、ジルコニア(東ソー製 : TZ-0)上に 5 mol% となるように担持し、RE/ZrO₂ を作成した。また、比較のため希土類を担持しない ZrO₂ も用意した。今回は、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Tb₄O₇、Dy₂O₃ で、9 種類を用い、ZrO₂ 粉末を希土類硝酸溶液と混合後、110 °C で 24 時間乾燥、焼成を行った。その後、これらの RE/ZrO₂ および ZrO₂ 上に 0.5 wt%

の Rh を担持した。RE/ZrO₂ および ZrO₂ 粉末と Rh 硝酸溶液を混合し、110 °C で 24 時間乾燥を行い、600 °C で 5 時間焼成の後、900 °C で 5 時間焼成を行うことで、サンプルを調製した。

調製したサンプルを 3-2-2. で示した手法にて試料の状態解析を行った。

3-3. 結果と考察

3-3-1. ZrO₂ 構造への希土類添加の影響

触媒の物理的な基礎特性を評価するために、XRD による結晶構造の分析を行った(図 3-1)。Rh/ZrO₂ および Rh/RE/ZrO₂ すべての触媒で ZrO₂ の単斜晶による構造のパターンが確認された。また、添加した希土類元素に関しては、Tb₄O₇ でのみ確認され、その他の試料では確認できなかった。また、Rh に由来する結晶のパターンも確認することができず、基本的に希土類元素もロジウムも高分散であると考えられる。

また、すべての触媒について BET 比表面積を測定したところ、12.4~14.1 m²/g の間にあり、XRD の結果と併せて、希土類を添加したことによる ZrO₂ への構造変化等の影響はほとんどないものと考えられる。すなわち、ZrO₂ に添加した希土類は、ZrO₂ 上で存在していると推察される。

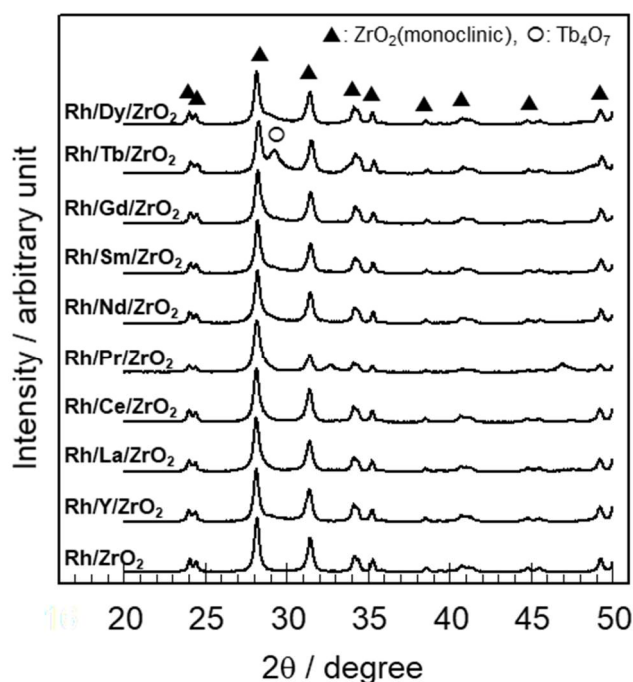


図 3-1. Rh/RE/ZrO₂ 触媒の XRD パターン

3-3-2. Rh/ZrO₂ の三元触媒活性におよぼす希土類添加効果

ガス変動を行わない定常ガス条件で三元活性試験を行い、結果を図 3-2 に示す。添加した希土類元素の種類によって、触媒活性の変化が確認された。Rh 上で起こる NO 還元反応は、Y を添加した Rh/Y/ZrO₂ で最も高活性であったが、Nd や La、Pr を添加した触媒では Rh/ZrO₂ と比較して活性の低下が確認された。また、Rh/Ce/ZrO₂ では CO 酸化反応と NO 還元反応の活性は Rh/ZrO₂ よりも低かったが、HC 酸化反応は同等であった。このような反応挙動の変化は他の元素でも確認でき、例えば Pr と La を比較すると、どちらも活性としては低くなるが、低温域では比較的 La を添加した Rh/La/ZrO₂ が高活性である一方、高温域では Rh/Pr/ZrO₂ が、特に HC 酸化反応と NO 還元反応で有利であった。

変動のない条件で行った活性試験で、最も高い活性を示した Rh/Y/ZrO₂ と、CO や HC の酸化反応に対して活性向上が確認された Rh/Ce/ZrO₂ について表 3-1 に示すガス変動条件で試験を行い、Rh/ZrO₂ の活性と比較し、その結果を図 3-3 に示した。その結果、Rh/Ce/ZrO₂ が大きな活性の変化が見られなかった一方で、Rh/ZrO₂ と Rh/Y/ZrO₂ で活性の低下が確認された。特に Rh/Y/ZrO₂ は変動のない定常試験では最も高活性であったが、変動試験では Rh/ZrO₂ と同程度にまで低下した。セリア-ジルコニアなどの OSC が特に高温域で三元触媒の性能に大きな影響を与えることはよく知られており[11,14,15]、変動試験で Rh/Ce/ZrO₂ が高活性となった要因として、OSC の効果によるものと考えられる。また、この Ce は構造中の酸素欠陥を介して、SR 反応を促進することが Barbier ら[16]によって報告されており、変動のない定常条件でも Ce が HC に対してわずかに高い反応性を示したのは、SR 活性の向上が考えられる。また、Pr に関しても Ce と同様の効果があると考えられ、反応中に Pr³⁺と Pr⁴⁺との間で変化することで反応を促進し、結果として La と Pr を比較した際に低温域と高温域での序列の変化が生じたものと考えられる。

表 3-1. 三元活性試験の条件

成分	濃度(vol%)	
	変動なし	変動あり (Rich/Lean)
C ₃ H ₆	0.04	0.04
NO	0.10	0.10
CO	0.30	0.60/0.30
O ₂	0.28	0.28/0.43
H ₂	0.00	0.00
H ₂ O	2.00	2.00
N ₂	balance	balance
流量	500 mL/min	
試料	100 mg	

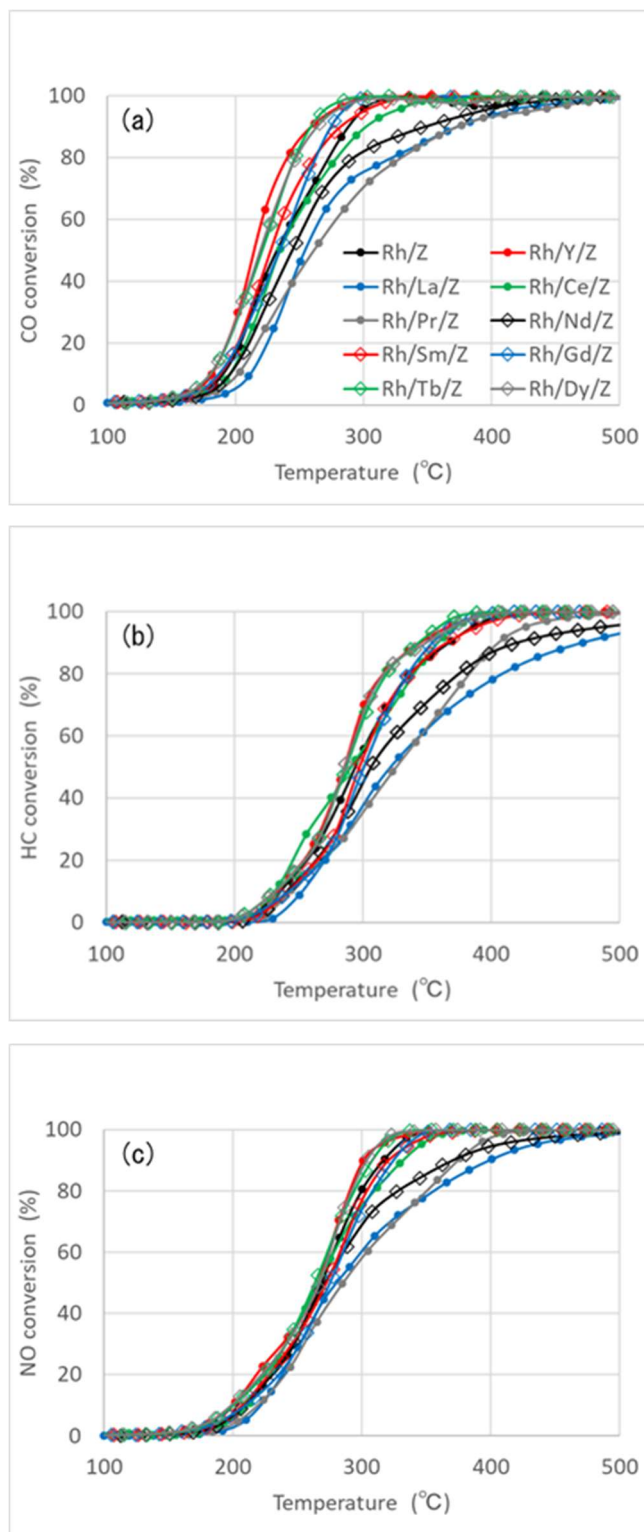


図 3-2. 変動なしの条件下での Rh 触媒の三元性能 (a) CO、(b) HC、(c) NO

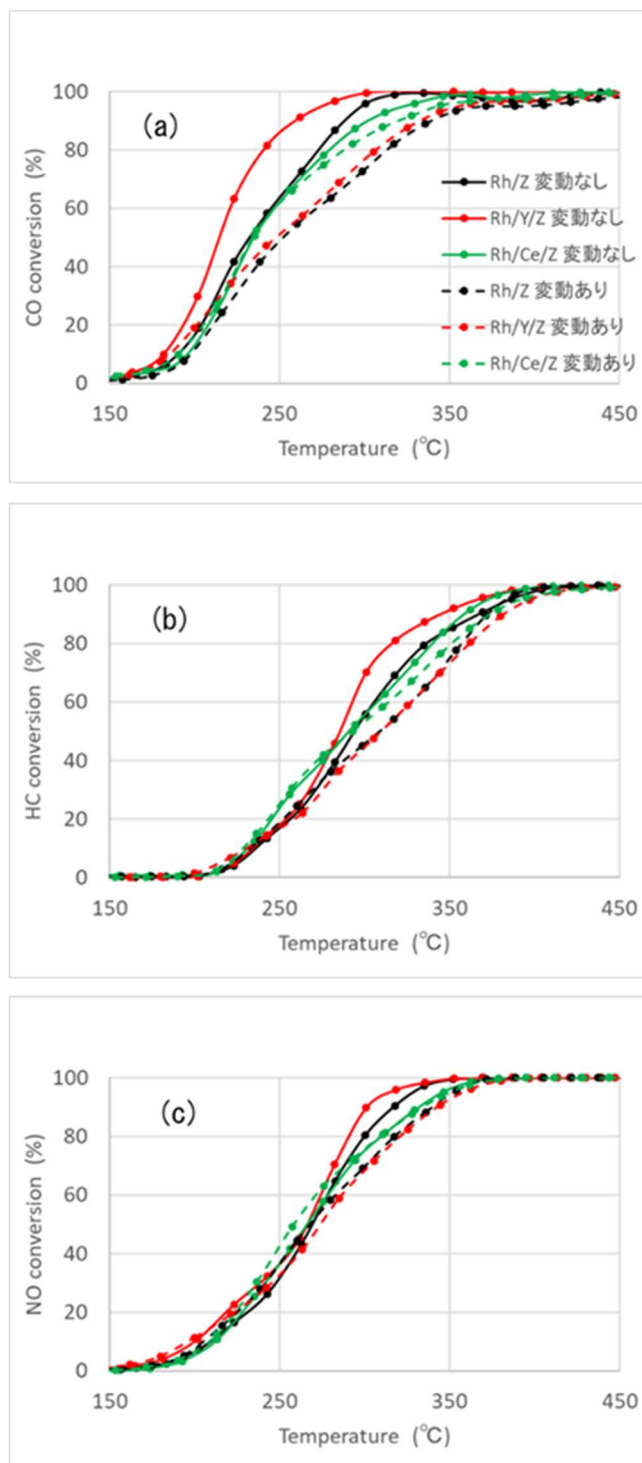


図 3-3. 変動ありの条件下での Rh 触媒の三元性能 (a) CO、(b) HC、(c) NO

3-3-3. 希土類添加による三元触媒活性に影響を及ぼす要因の検討

(a) 定常条件における Rh 分散性の影響

本研究で調製した Rh/RE/ZrO₂ の触媒活性が添加した希土類元素により異なる要因を調査するため、キャラクタリゼーションとして CO₂-TPD による塩基性の評価、CO パルス法による Rh の分散性評価を行った。

表 3-2 に CO₂-TPD と Rh の分散性の結果を、また図 3-4 に CO₂ 脱離量と Rh 分散性の関係性を示す。表 3-2 では Rh/ZrO₂ 上への CO₂ 吸着脱離量を 1 として規格化した Rh/RE/ZrO₂ の CO₂ 脱離量を示しており、希土類元素の種類によって塩基性に変化が確認された。図 3-4 から希土類の種類の違いによる触媒表面の塩基性を変化は、Rh の分散性に影響を与えていることが分かった。Rh の分散性に関して、Nagai[17]らは、O1s の結合エネルギーの減少によって分散性が向上すると報告しており、担持基材の塩基性が Rh の安定性に影響を与えると述べている。希土類元素はその種類ごとに塩基性の度合いが異なることが知られており[16]、CO₂ の吸着/脱離量は希土類元素の種類と結晶構造、焼成温度等によって異なること報告されている。今回の実験では、ZrO₂ 上に分散させた Y₂O₃ で最も塩基性が高くなり、その結果として Rh の高分散化につながったと推察した。

図 3-5 に Rh 分散度と NO_x の転化率が 50%に達する温度(T₅₀-NO)の関係を示す。用いる希土類元素の種類を変更することで、Rh の分散性の向上と共に T₅₀ に達する温度が低温化することが確認できた。高分散化された Rh は触媒として反応点が多くなったことにより、触媒性能の向上につながったと考えられる。

定常条件で Rh/RE/ZrO₂ 触媒で起こる活性の変化は、添加した希土類により、触媒表面の塩基性が Rh に分散性に影響を与えたことに由来するものと推察した。

表 3-2. Rh/RE/ZrO₂ 触媒の CO₂ 脱離量と Rh 分散度

触媒	CO ₂ 脱離量	Rh 分散度 (CO/Rh)
Rh/ZrO ₂	1.000	0.123
Rh/Y/ZrO ₂	1.824	0.235
Rh/La/ZrO ₂	1.981	0.017
Rh/Ce/ZrO ₂	1.056	0.127
Rh/Pr/ZrO ₂	1.583	0.022
Rh/Nd/ZrO ₂	1.713	0.023
Rh/Sm/ZrO ₂	1.657	0.105
Rh/Gd/ZrO ₂	1.944	0.144
Rh/Tb/ZrO ₂	1.926	0.150
Rh/Dy/ZrO ₂	1.843	0.222

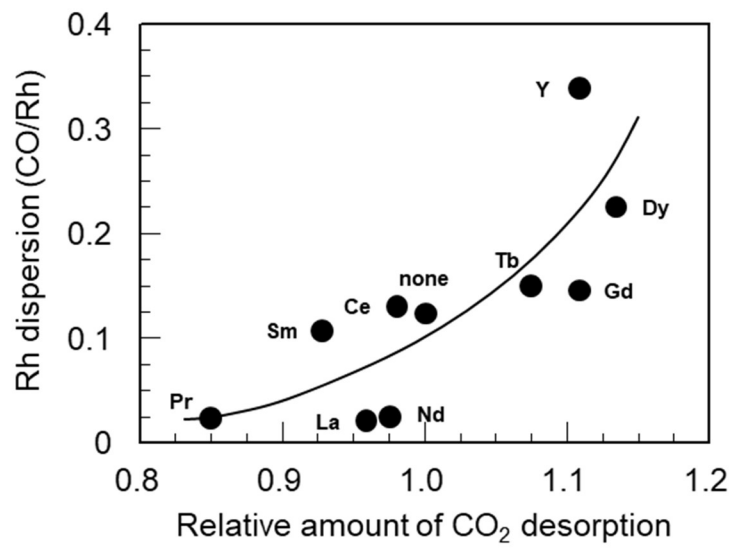


図 3-4. Rh/RE/ZrO₂ からの CO₂ 脱離量と Rh 分散性の関係

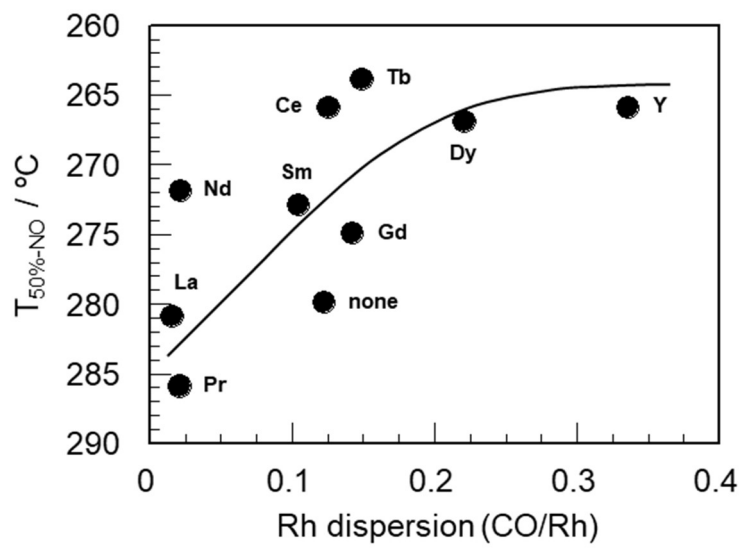


図 3-5. Rh 分散度と NO ガスが転化率 50%に達する温度(T₅₀)の関係

(b) OSC の効果と変動活性

さらに、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 を添加した触媒でみられた定常条件での HC 活性の挙動の変化や、 CeO_2 を添加した触媒でみられた定常条件と変動条件との序列の変化の要因を明らかにするために、 H_2 -TPR により還元挙動を評価し、その結果を図 3-6 に示す。多くの触媒で $80\sim 100^\circ\text{C}$ 付近の低温側のピークと $130\sim 160^\circ\text{C}$ 付近の高温側のピークを有する結果となったが、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 を添加した触媒では特徴的なピークを示す結果が得られた。これは、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 が他の元素と違い、不定比で酸素と結合するためであり、 H_2 により Rh を還元する際に希土類元素も $4+$ から $3+$ へと価数変化が起こったためだと考えられる。しかし、Ce と Pr および Tb が示す触媒の還元特性は異なっており、 Rh/Ce/ZrO_2 は 3 つのピークを示した一方で、 Rh/Pr/ZrO_2 と Rh/Tb/ZrO_2 では 2 つの大きなピークを示した。これは Rh と希土類元素の相互作用による変化だと思われる。Tanabe[5]らは Nd_2O_3 と Rh の相互作用は Nd_2O_3 の量によって変化し、Rh の還元性に影響を及ぼすことを示しているが、今回の検討では CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 の添加する希土類元素を 5mol% としたために、希土類元素と Rh の原子数の比率が異なっている。原子数の比率の大きくなる Pr/Rh では、貴金属が強く Pr の影響を受けるために、還元ピークがより高温へシフトしていると考えられる。 Rh_2O_3 が低活性であるのはよく知られているが[19,20]、OSC 機能を有しており、高活性が期待される Pr_6O_{11} で活性が低いのは、Rh の分散性の低さとともに、Rh の還元が高温で起こることも一因と考えられる。

すなわち、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 の OSC の効果を有する希土類元素では、定常条件では HC の反応を促進させ、変動条件では雰囲気緩和により触媒活性の低下を防ぐことができると推察した。

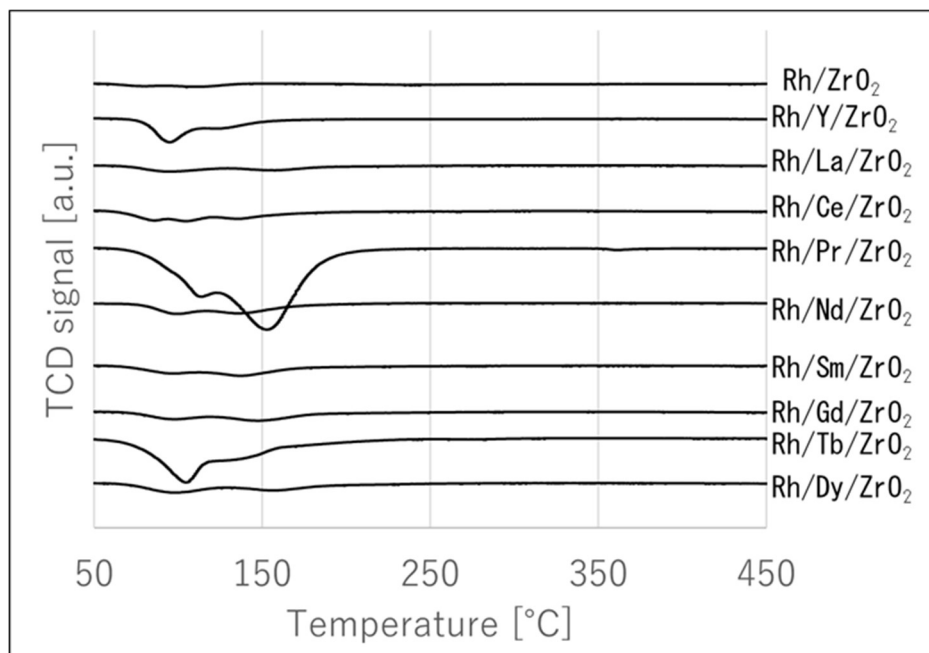


図 3-6. Rh/RE/ZrO₂ 触媒の H₂-TPR プロファイル

3-4. 結言

本章では、Rh/ZrO₂ 触媒への希土類元素(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy)の添加効果を検討した。添加した希土類元素は ZrO₂ 表面に担持されており、その後に担持した Rh と相互作用を持つことが明らかとなった。ガス変動がない定常条件での活性試験では、Y を添加することで Rh/ZrO₂ の活性向上が確認できた一方で、ガス変動条件では大きく活性が低下したのに対し、Ce を添加した OSC の機能を持つ Rh/Ce/ZrO₂ では活性低下が見られなかった。ガスの変動がない定常条件での活性は Rh の分散性に依存していることがわかり、Rh の分散性は担持基材の塩基性に大きな影響を受けることが明らかとなった。すなわち、Rh を担持する担持基材の材料の表面塩基性を改善することで Rh 触媒のさらなる活性向上が期待できる。

参考文献

- [1] M. Shelef, G.W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433–457
- [2] K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457–481
- [3] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, X. Wu, J. Wan, Duan Weng, *Catal. Today* 28 (2017) 490–499
- [4] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, B. Zhao, D. Weng, *J. Env. Scie.* 52 (2017) 197–203
- [5] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, *Catal. Today* 184 (2012) 219–226.
- [6] M. Machida, K. Murakami, S. Hinokuma, K. Uemura, K. Ikeue, M. Matsuda, M. Chai, Y. Nakahara, T. Sato, *Chem. Mater* 21 (2009) 1796
- [7] M. Machida, T. Eidome, S. Minami, H.P. Buwono, S. Hinokuma, Y. Nagao, Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 11653–11661
- [8] Y. Nagao, Y. Nakahara, T. Sato, H. Iwakura, S. Takeshita, S. Minami, H. Yoshida, M. Machida, *ACS catal.* 5 (2015) 1986–1994
- [9] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 697–707
- [10] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, *Chem. Commun.* 49 (2013) 4015–4017
- [11] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223–231
- [12] M. Haneda, O. Houshito, H. Takagi, K. Shinoda, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *Top. Catal.* 52 (2009) 1868–1872
- [13] M. Haneda, O. Houshito, T. Sato, H. Takagi, K. Shinoda, Y. Nakahara, K. Hiroe, H. Hamada, *Catal. Commun.* 11 (2010) 317
- [14] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996)439
- [15] R.D. Monte, J. Kaspar, *Top. Catal.* 28 (2004) 47–57
- [16] J. Barbier Jr., D. Duprez, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 105–140
- [17] Y. Nagai, K. Dohmae, N. Takagi, T. Hirabayashi, M. Minami, N. Takahashi, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *Catal Catal* 52 (2010) 149
- [18] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Appl. Catal. A* 356 (2009) 57–63
- [19] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, X. Wu, J. Wan, Duan Weng, *Catal. Today* 281 (2017) 490–499

- [20] Y. Nagao, Y. Nakahara, T. Sato, H. Iwakura, S. Takeshita, S. Minami, H. Yoshida, M. Machida, *ACS Catal.* 5 (2015) 1986–1994

第 4 章 Y 添加 ZrO₂ の結晶構造が Rh 触媒に与える影響

4-1. 緒言

触媒の高機能化を目指して、担持基材と貴金属との相互作用に関する研究は、これまでも多くされている。例えば、Nagai[1,2]らは、CeO₂ や CeO₂-ZrO₂ を担持基材として、Pt や Rh の分散性の向上を報告している。これは、貴金属が PGM-O-Ce のアンカー構造を生成することによるものであり、担持基材と強い相互作用をもつ。しかし、この時の Rh は RhO_x として存在することになるため、触媒活性としては低くなる。Tanabe[3]らは、Nd を使用した、Rh-O-Nd のアンカー効果を報告しており、このアンカー構造の生成によって Rh の分散性向上が確認できている。その一方で、Nd の量によっては Rh の埋没などから分散性の低下や Rh の還元挙動の高温化が見られるなど、最適値が存在することを示している。Kawabata[4,5]らは、Rh/La/ZrO₂ が高い NO_x 還元性能を示すことを報告しており、Rh が低い酸化状態で安定化するためであると結論付けている。Murata[6]らは、異なる結晶構造を持つアルミナ上での Pd の反応性を調査しており、アルミナの構造が Pd の粒子に影響を与え、その結果 Pd が異なる反応サイトを有することを報告している。このように、貴金属は、基材への添加物による影響を受けるだけでなく、構造そのものにも影響を受けることがある。

第 3 章では、希土類元素の添加効果をもたらす影響に関して記述した。これは、希土類元素が持つ性質によって Rh が影響を受けた結果、Rh 分散度そして三元触媒性能に影響を与えるものであった。ところで、希土類元素は ZrO₂ に対して結晶相の安定化効果を持つことが広く知られている。例えば、Y₂O₃ による ZrO₂ の安定化効果は最も知られたところであり[7,8]、様々な分野で使われている。このことから、基材の安定性向上によって Rh と担持基材との相互作用が異なることが予想される。

第 4 章では、第 3 章で最も三元触媒性能が優れていた Y₂O₃ を添加した Rh/ZrO₂ 触媒に着目し、その添加方法を変えることで基材の安定性及び Rh への影響に関して検討を行った。

4-2. 触媒調製

Y_2O_3 を添加した担持基材は、 ZrO_2 (東ソー製 : TZ-0) 上に 3 mol% となるように、硝酸イットリウム水溶液と ZrO_2 粉末を混合後、110 °C で 24 時間乾燥、600 °C で 5 時間焼成を行い、3Y/ ZrO_2 を調製した。また、 Y_2O_3 添加方法の異なる市販の 3Y- ZrO_2 (東ソー製 TZ-3Y) を用意し、比較のため希土類を担持しない ZrO_2 も用意した。3 種類の担持基材は Rh 硝酸溶液を混合し、110 °C で 24 時間乾燥を行い、600 °C で 5 時間焼成の後、900 °C で 5 時間焼成を行うことで、サンプルを調製した。

調製したサンプルを 3-2-2. で示した手法にて試料の状態解析を行った。

4-3. 結果と考察

4-3-1. Y_2O_3 添加 ZrO_2 の構造解析と Y_2O_3 の状態

Y_2O_3 を添加したことによる結晶構造への影響を調べるため XRD と Raman 分光法による測定を行った。

図 4-1 に Rh を担持する前の ZrO_2 および Y_2O_3 添加 ZrO_2 の XRD パターンを示す。 ZrO_2 および 3Y/ ZrO_2 は共に ZrO_2 の単斜晶系の XRD パターンを示し、 Y_2O_3 の添加によって ZrO_2 構造に影響は見られなかった。一方で、3Y- ZrO_2 では正方晶由来のピークが強く出現しており、 Y_2O_3 が ZrO_2 構造中に存在していることで、構造安定性を高めていると思われる。Rh 担持後、XRD パターンに違いが見られ、900 °C での焼成により、3Y- ZrO_2 でわずかに見られていた単斜晶の ZrO_2 構造が消失したと考えられる。

図 4-2 に Rh を担持する前の ZrO_2 および Y_2O_3 添加 ZrO_2 の Raman 分光測定により得られたパターンを示す。176, 188, 219, 305, 330, 345, 379, 472, 499, 534, 554, 611, 632 cm^{-1} に見られるピークはすべて単斜晶 ZrO_2 に由来するピークであり、144 と 260 cm^{-1} に見られるピークは正方晶に由来するピークである[9,10]。このことから、 ZrO_2 および 3Y/ ZrO_2 は共に単斜晶の、3Y- ZrO_2 は正方晶の ZrO_2 構造を有していることがわかり、XRD の結果とも一致した。また、Raman 測定からも Rh 担持後に 3Y- ZrO_2 で単斜晶 ZrO_2 由来のピークの消失が確認できた。

以上のことから、添加した Y_2O_3 に関して、 ZrO_2 構造内に添加された 3Y- ZrO_2 は Y_2O_3 が安定化剤として働き、正方晶の構造を有していると考えられる。その一方で、表面に担持した 3Y/ ZrO_2 では XRD、Raman 測定の両方で ZrO_2 と比較し

て構造が変化しておらず、 Y_2O_3 が表面で分散しており、 ZrO_2 そのものの構造には影響を及ぼしていないと考えられる。

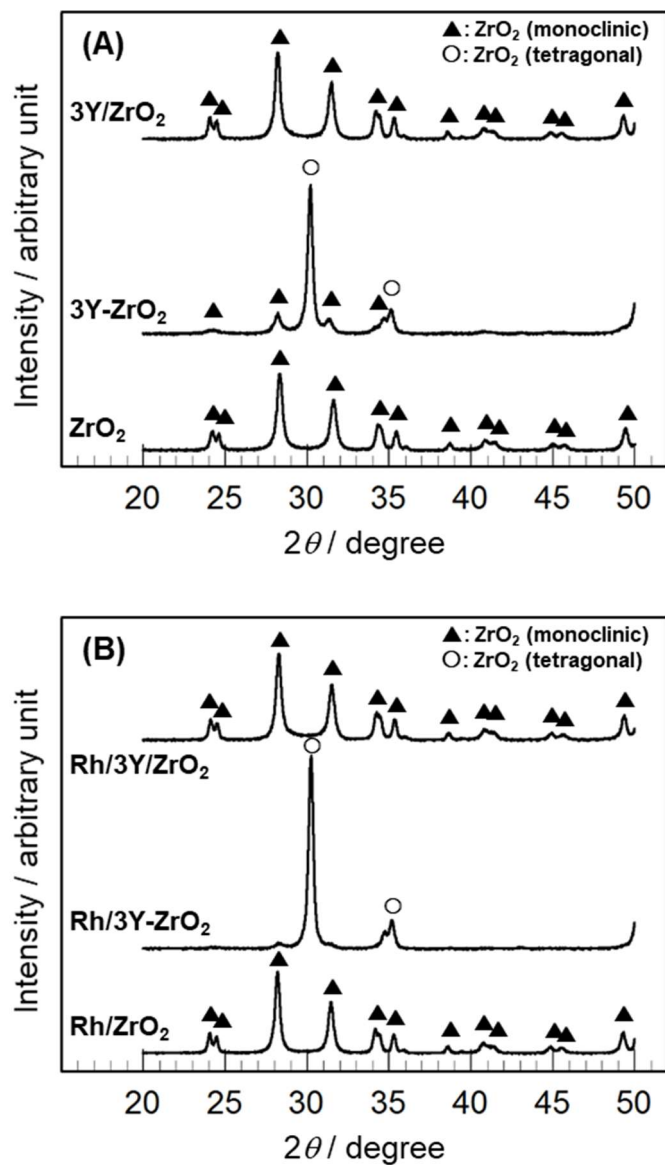


図 4-1. (a) ZrO_2 、 $3Y/ZrO_2$ および $3Y-ZrO_2$ 、(b) Rh/ZrO_2 、 $Rh/3Y/ZrO_2$ および $Rh/3Y-ZrO_2$ の XRD パターン

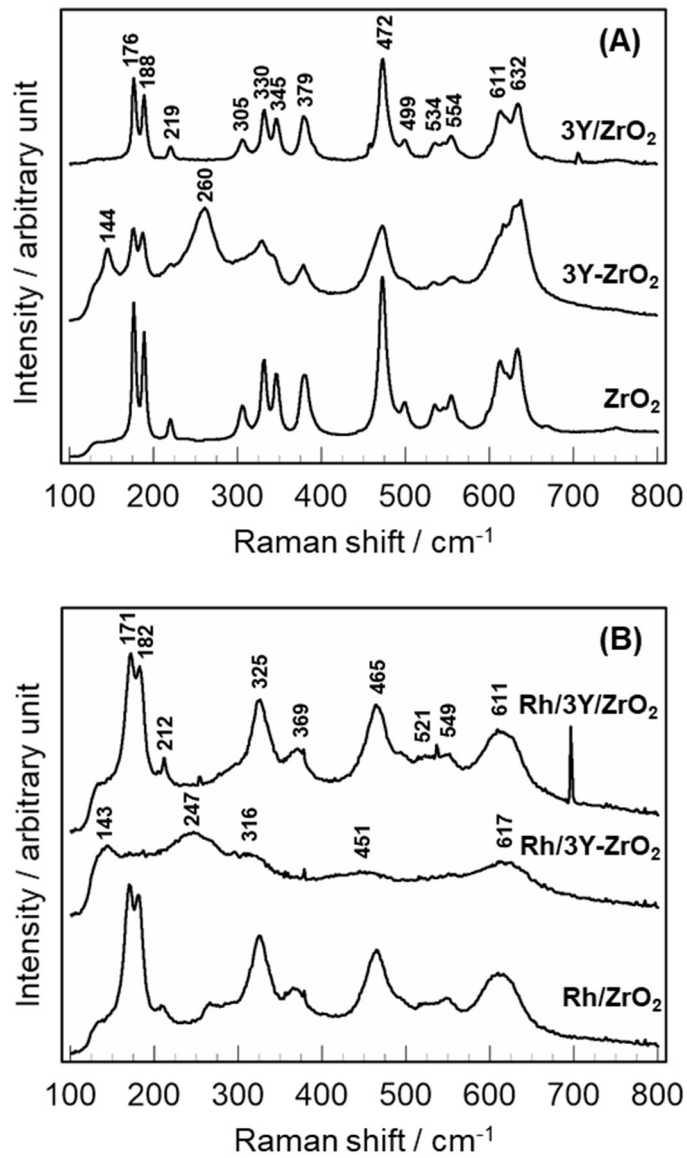


図 4-2. (a) ZrO_2 、 3Y/ZrO_2 および 3Y-ZrO_2 、(b) Rh/ZrO_2 、 Rh/3Y/ZrO_2 および Rh/3Y-ZrO_2 の Raman 分光測定結果

Y_2O_3 の ZrO_2 上での状態を検討するために、EPMA による測定を行い、図 4-3 に示した。 Y_2O_3 の分散性は、 $3Y-ZrO_2$ で非常に高い一方で、 $3Y/ZrO_2$ では凝集した Y_2O_3 が見られる。すなわち、 $3Y-ZrO_2$ では Y_2O_3 は構造中で分散して存在しているために、XRD と Raman 分光測定で正方晶 ZrO_2 に由来するピークを観察でき、 $3Y/ZrO_2$ では表面で Y_2O_3 として凝集して存在しているために単斜晶 ZrO_2 の結晶構造に影響を及ぼさなかったものと推察した。

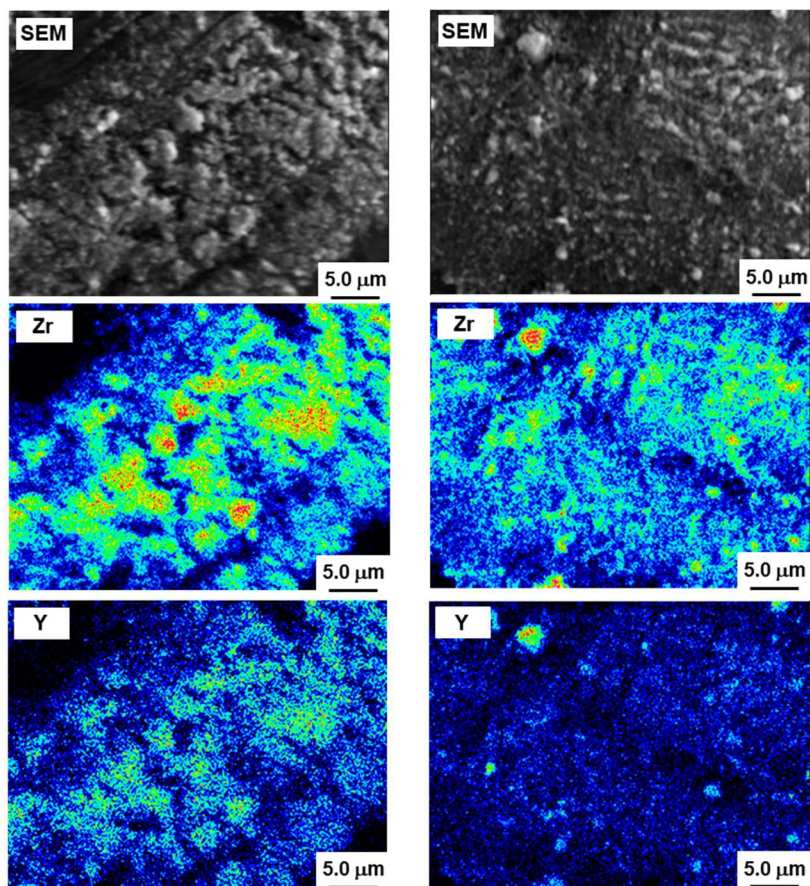


図 4-3. (左) $3Y-ZrO_2$ と (右) $3Y/ZrO_2$ の EPMA 測定結果

4-3-2. Rh の分散性と三元触媒活性

第3章では担持 Rh 触媒の三元触媒活性と Rh 分散性に比較的良好な相関性が得られたことから、本章においても Rh の分散性と三元触媒活性を比較するための評価を行った。

CO パルス法にて CO 吸着量を算出した。その結果を表 4-1 に示す。本研究で使用した担持基材はいずれも 10~12.8 m²/g の比表面積を有しており、顕著な違いは確認できなかったが、Rh の分散性は大きく異なり、3Y/ZrO₂ に Rh を担持することで最も高い分散性が得られた。また、Rh/3Y-ZrO₂ でも Rh/ZrO₂ と比較してわずかに分散性の向上が見られたことから、Y₂O₃ の添加は Rh の分散性を向上させることができる。特にその効果は Y₂O₃ が表面に存在している Rh/3Y/ZrO₂ で大きく発揮されたと考えられる。

表 4-1. Rh 分散度測定結果

触媒	CO/Rh
Rh/ZrO ₂	0.12
Rh/3Y-ZrO ₂	0.15
Rh/3Y/ZrO ₂	0.53

表 4-2 に示すガス条件で、三元活性試験を行った(図 4-4)。Y₂O₃ を添加することで Rh/ZrO₂ から活性の向上が確認でき、Rh/3Y/ZrO₂ と Rh/3Y-ZrO₂ でライトオフカーブの低温へのシフトが確認された。最も低温から触媒活性を発現した触媒は Rh/3Y-ZrO₂ であったが、三元触媒活性と Rh の分散性に明らかな相関性は見られなかった。これは、Y₂O₃ の添加により Rh の化学状態に影響を与えているためであると推察し、以降、種々のキャラクタリゼーションを行った。

表 4-2. 変動なしでの三元活性試験の条件

成分	濃度(vol%)
C ₃ H ₆	0.04
NO	0.10
CO	0.30
O ₂	0.28
H ₂	0.00
H ₂ O	2.00
N ₂	balance
流量	500mL/min
試料	100mg

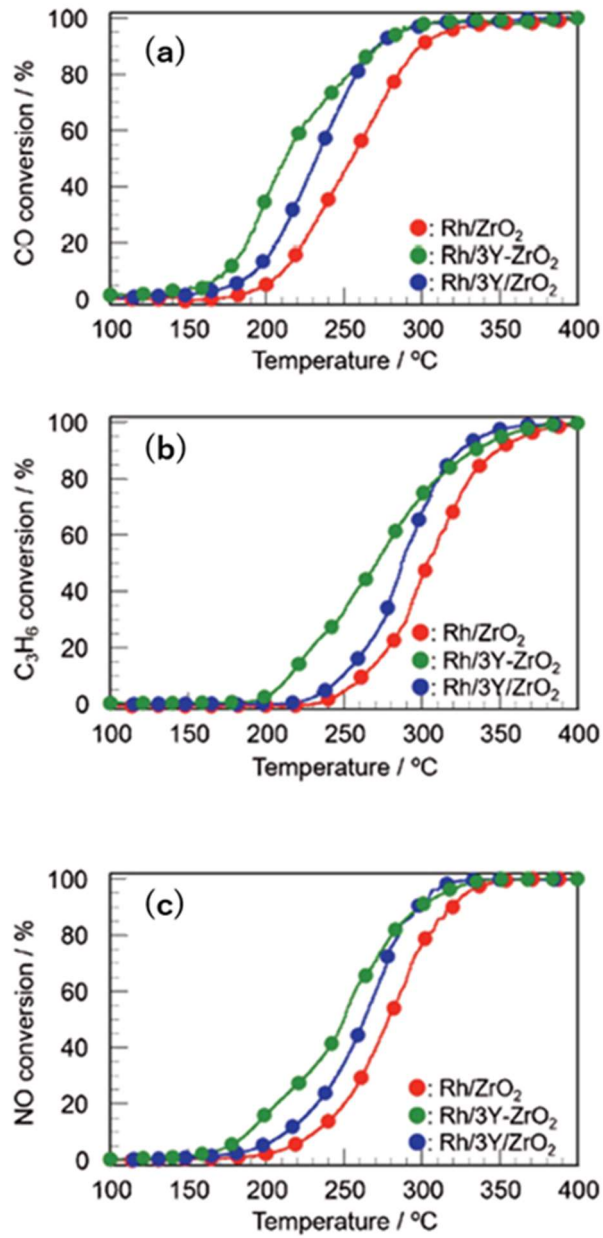


图 4-4. 三元触媒性能試驗結果(a) CO、(b) C₃H₆、(c) NO

4-3-3. ZrO₂ の結晶構造と Rh の還元挙動

担持基材の Rh の還元挙動への影響を調べるために CO-TPR 測定を行い、図 4-5 に結果を示した。貴金属の還元性能の違いによる CO₂ の生成は、分散性や貴金属と担持基材との相互作用などで変化することが知られている [11,12]。Tanabe[3]らは、Rh/Nd₂O₃-ZrO₂ を H₂-TPR で測定した際にそれぞれで見られるピークを、2次元状や3次元状の Rh₂O₃ と、Nd₂O₃ との強い相互作用を持つ Rh 由来の還元ピークと位置付けている。また、Loader[13]らは、Rh と担持基材との相互作用が強くなるほど Rh の還元温度が高温化することを報告している。これらのことから、今回の CO-TPR 測定で、Rh/ZrO₂ で見られた複数のピークも同様に Rh の状態や担持基材との相互作用の違いを表していると考えられる。文献との比較より、Rh/ZrO₂ で観察されたピークは、それぞれ Rh₂O₃ の表面 (188 °C)、Rh と ZrO₂ の界面 (240 °C)、また Rh と ZrO₂ との強い相互作用を持つ Rh (300 °C以降)の還元によるものと帰属した。

一方で、Y₂O₃ を添加した触媒では、ピークの温度シフトや新たなピークの出現が確認された。Rh/ZrO₂ で 240 °C に観察されたピークは、Rh/3Y/ZrO₂ で 224 °C、Rh/3Y-ZrO₂ で 218 °C にそれぞれ低温へシフトしており、Y₂O₃ を添加したことで Rh と ZrO₂ との相互作用が変化したために起きたものだと考えられる。Rh/3Y/ZrO₂ のピークが Rh/3Y-ZrO₂ と比較してわずかに高温側で確認されたのは、このピークが Rh と Y₂O₃ の相互作用に由来するものであり、Rh/3Y/ZrO₂ の Y₂O₃ が ZrO₂ 上で多く存在しているために、より強い相互作用を形成したためであると考えられる。その一方で、300 °C 付近以降で確認できる還元ピークは、Rh/3Y/ZrO₂ の方が低温で現れ、ZrO₂ 表面に Y₂O₃ が多く存在しているために、ZrO₂ と Rh の相互作用が弱くなり、その結果低温にシフトしたと推察した。

さらに、Rh/3Y-ZrO₂ では、他の触媒では見られなかった 260 °C 付近にピークが存在している。この触媒のみが、担持基材が立方晶の ZrO₂ 構造を有するため、Rh と立方晶 ZrO₂ との相互作用に由来する還元ピークであると考えられる。Heo[14]らによると、立方晶 ZrO₂ は単斜晶 ZrO₂ よりも Rh と強い相互作用を持つことが報告されており、今回の検討で、ZrO₂ の構造を Y₂O₃ で安定化させたことで、同様の結果が得られたと考えられる。Yoshida[15]らは、CO-NO 反応は活性点構造に対して敏感に作用することを、薄膜状 Rh 触媒や Rh ナノ粒子触媒の検討から明らかにしており、2次元状の Rh 薄膜が高い触媒性能を示すことを報告している。立方晶 ZrO₂ では、担持基材と Rh が強い相互作用を持つことにより、

2次元上の Rh が多く存在している可能性が示唆される。

さらに、金属状態の Rh は、三元触媒反応に対して高い活性を示すことが知られている [16]。本章で得られた CO-TPR の結果から、 Y_2O_3 を添加した触媒では、Rh がより低い温度で還元され、金属状態の Rh が多くなったことが低温での三元触媒活性の発現につながったものと考えられる。

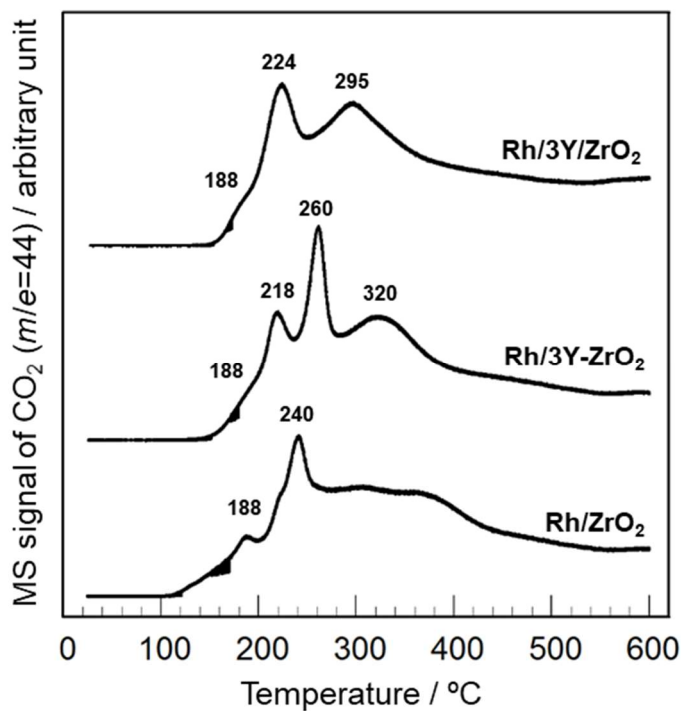


図 4-5. CO-TPR プロファイル

4-3-4. ZrO₂ の結晶構造と Rh の酸化状態

ここまで、Y₂O₃ の添加による触媒活性の向上は、Rh の分散性が向上したことで Rh がより低温で還元されることによるものであると推察した。触媒反応は触媒表面で起こることから、Rh の表面状態（酸化/還元）が三元触媒活性に影響を及ぼすと考えられる。そこで吸着 CO 種の IR 測定を実施することにより、担持 Rh 触媒の表面状態を観察した。図 4-6 に得られた吸着 CO 種の IR スペクトルを示す。Rh/ZrO₂ では、2083 と 2010 cm⁻¹ に Rh⁺(CO)₂ に由来する IR 吸収ピークが観察され[17-19]、Rh は酸化状態で存在していると考えられる。なお、2083cm⁻¹ が対称性振動に由来し、一方で 2010cm⁻¹ が非対称性振動に由来するピークである。

一方で、Y₂O₃ を添加した Rh/3Y-ZrO₂ と Rh/3Y/ZrO₂ では、Rh/ZrO₂ と同様に Rh⁺(CO)₂ 由来の IR 吸収ピークが確認された一方で、2056 cm⁻¹ に Rh⁰CO に由来する IR 吸収ピークが見られ[19-22]、金属状態の Rh 種が存在していることが示唆された。Raskó[22]らや Cavanagh[23]らの報告では、Rh/Al₂O₃ において Rh 担持量が高くなると見られる現象であることが示されている。すなわち、Rh 原子が 2 次元的あるいは 3 次元的に多く集まった粒子で金属状態の Rh 種が安定化されると考えられる。FT-IR の測定により得られたピークサイズから、この Rh⁰ は Rh⁺と比較したさいに、Rh/3Y-ZrO₂ で多く存在していると推察される。Rh/3Y-ZrO₂ が Rh/3Y/ZrO₂ よりも高い三元触媒活性を示した要因として、金属状態の Rh 種が高い割合で存在しているためと推察した。

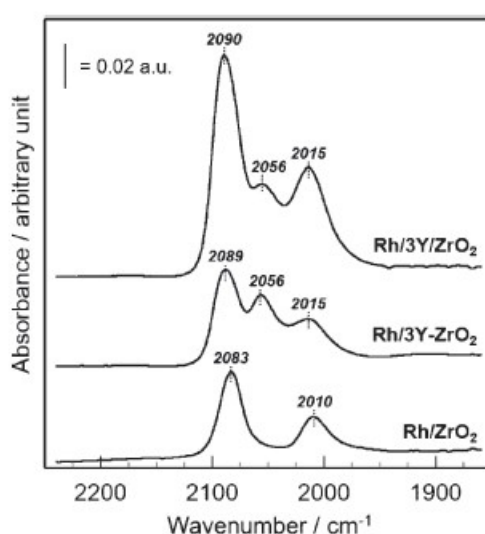


図 4-6. CO 吸着種による FT-IR スペクトル

4-4. 結言

本章では、Rh の三元触媒性能は、 Y_2O_3 を添加した ZrO_2 との強い相互作用に影響されることを見出した。 Y_2O_3 添加により Rh の低温での還元が発現された。この還元されやすさ、 Rh^0 の存在は CO-TPR と CO 吸着種により IR 測定から明らかとなった。 Y_2O_3 を ZrO_2 構造上に取り込むことで、 ZrO_2 が単斜晶系から正方晶系となり、Rh との相互作用がより一層強くなることが確認できた。この強い Rh と正方晶 ZrO_2 の相互作用は、 Rh_2O_3 の 2 次元的な構造を形成していると考えられ、この Rh 粒子が還元されることで非常に高い触媒活性を発現すると結論した。

参考文献

- [1] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, *J. Catal.*, 242 (2016) 103-109
- [2] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, *Catal. Today*, 184 (2006) 219-226
- [3] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, *Catal. Today* 184 (2012) 219–226
- [4] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 697-707
- [5] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, *Chem. Commun.* 49 (2013) 4015-4017
- [6] K. Murata, Y. Mahara, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai and A. Satsuma, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 56 (2017) 15993-15997
- [7] D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reça, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 5563-5567
- [8] I. O. Fábregas, A. F. Craievich, M. C. A. Fantini, *R. P. Compd.*, 509 (2011) 5177-5182
- [9] D. Michel, M. Prez, Y. Jorba, R. Collongues, *J. Raman Spectrosc.*, 5 (1976) 163-180
- [10] C. Li, M. Li, *J. Raman Spectrosc.*, 33 (2002) 301-308
- [11] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, S. Han, H. Lund, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *J. Catal.*, 371 (2019) 313-324
- [12] L. S. Kibis, T. Yu. Kardash, E. A. Derevyannikova, O. A. Stonkus, E. M. Slavinskaya, V. A. Svetlichnyi, A. I. Boronin, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 26925-26938
- [13] R. Burch, O. K. Loader, *Appl. Catal. A-Gen.*, 143 (1996) 317-335
- [14] I. Heo, D. Y. Yoon, B. K. Cho, I.-S. Nam, J. W. Choung, S. Yoo, *Appl. Catal. B-Environ.*, 121–122 (2012) 75-87
- [15] H. Yoshida, K. Koizumi, M. Boero, M. Ehara, S. Misumi, A. Matsumoto, Y. Kuzuhara, T. Sato, J. Ohyama, M. Machida, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 6080-6089
- [16] M. Machida, Y. Uchida, Y. Ishikawa, S. Hinokuma, H. Yoshida, J. Ohyama, Y. Nagao, Y. Endo, K. Iwashina, Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 24584-

24591

- [17] G. Lafaye, C. Mihut, C. Especel, P. Marécot and M. D. Amiridis, *Langmuir*, 20 (2004) 10612-10616
- [18] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, L. Dimitrov and H. Knözinger, *J. Mol. Struct.*, 661–662 (2003) 459-463
- [19] C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin, A. R. Tarrer, *J. Phys. Chem.*, 74 (1981) 6487-6497
- [20] S. Trautmann, M. Baerns, *J. Catal.*, 150 (1994) 335-344
- [21] G. N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 3783-3786
- [22] J. Raskó, J. Bontovics, *Catal. Lett.*, 58 (1997) 27-32
- [23] R. R. Cavanagh, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4150-4155

第5章 Air 雰囲気下での Rh の移動現象の解析

5-1. 緒言

三元触媒は、高温で雰囲気変動があるなど、非常に厳しい条件下で使用される。このような条件下では、Rh の状態が変化してしまうために触媒としての性能が低下する。例えば、リーンとリッチの雰囲気変動中に Rh_2O_3 となることによって活性が低下する[1-3]。Machida[3,4]らは P を添加物として使用することで、Rh との新たな相互作用を見出し、弱リーン領域での触媒性能の向上を行った。また、酸化雰囲気中では、Rh は Al_2O_3 中に固溶することで RhAlO_x を形成し、非常に強い相互作用を発現し、失活してしまうことも知られている[3,5-7]。

また、高温での触媒耐久中、触媒調製時に分散していた Rh は徐々に触媒表面上を移動し、次第に凝集することで粗大な粒子を形成することがある。この Rh の凝集は活性低下の大きな要因となっている[4,8-10]。Rh の凝集を抑制するために、Tanabe[8]らは Rh-O-Nd の強い相互作用を利用した。また、Rh が担持した場所から他の場所へと移動する報告もされており[7,11]、Rh と担持基材や添加物との相互作用が失われ、活性の低下につながる恐れがある。これら Rh 触媒の活性低下の多くは酸素雰囲気下で起こることが確認されている。

本章では、自動車触媒に不可欠な Al_2O_3 と CZ を担持基材として用い、それぞれが Rh に対して与える影響と、その際の活性を調査した。さらに、これらの材料は実際の触媒では同時に使われることがほとんどである。その一方で、多くの研究は Rh と特定の担持基材による影響のみを調べたものが多数であり[1-4,8,12-17]、今回は Al_2O_3 と CZ を同時に使用した Rh 触媒に対しても評価を行った。さらに、劣化した触媒を想定し、特に劣化雰囲気の大きい Air 雰囲気下での耐久を行うことで、Rh 触媒の活性への影響の検討を行った。

5-2. 触媒調製

Rh 触媒の調製はすべて含浸法で行った。担持基材は、高い比表面積と耐熱性を持つ La 安定化 Al_2O_3 (BET-SA: $140 \text{ m}^2/\text{g}$) と $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 比率が質量比で 1/2 である希土類安定化 CZ (BET-SA: $45 \text{ m}^2/\text{g}$) を使用した。Rh 硝酸溶液と担持基材の粉末を混合した後、 120°C で 12 時間乾燥し、 550°C にて 30 分焼成を行うことで、担持 Rh 触媒を調製した。本研究では以下の 4 種類の触媒を調製した：

Rh/ Al_2O_3 (以降、Rh/Al と表記する)

Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (以降、Rh/CZ と表記する)

Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ と Al_2O_3 の物理混合 (以降、Rh/CZ+Al と表記する)

Rh/ Al_2O_3 と $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ の物理混合 (以降、Rh/Al+CZ と表記する)

ここで、Rh 含有量は試料に対し 1 wt% になるように調整し、Rh/CZ と Al、Rh/Al と CZ はそれぞれ 1:1 で混合した。調製した 4 種類の触媒は、 1000°C の Air 雰囲気下で 10% の水蒸気と共に 10 時間、 $4 \text{ L}/\text{min}$ の流量下で耐久を行った。

5-3. 結果と考察

5-3-1. 耐久前後の担持基材の結晶構造

図 5-1. に XRD 測定によるパターンを示す。Rh/Al は、耐久前は γ - Al_2O_3 が確認されていたが、耐久後は δ や θ - Al_2O_3 への層転移が確認された。これは 1000 °C での熱劣化によるものである。一方で Rh/CZ は耐久前後で結晶構造に大きな変化は確認されなかった。また、いずれの触媒においても耐久前後とも Rh 由来のパターンは確認できなかった。

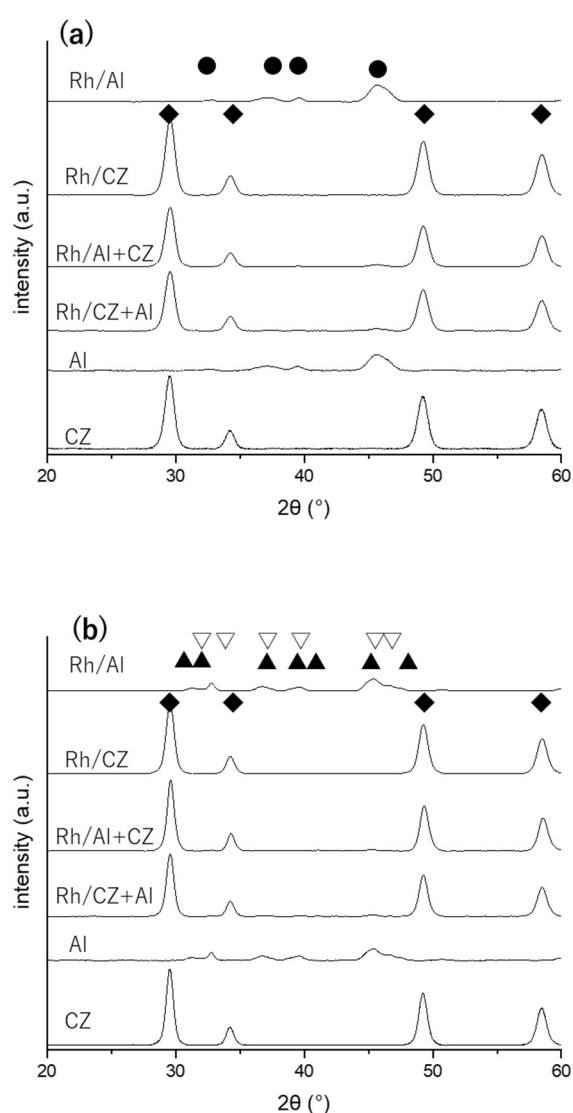


図 5-1. (a) 耐久前(Fresh)と(b) 耐久後(Aged)の XRD パターン、●: γ - Al_2O_3 、▽: δ - Al_2O_3 、▲: θ - Al_2O_3 、◆:cubic-CZ

5-3-2. Air 耐久による Rh の移動現象の確認

Air 雰囲気 Rh の移動現象に与える影響を検討するために、Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ の耐久前後の触媒について Rh の担持位置を EPMA 測定により確認した(図 5-2)。耐久前の Fresh の触媒では、Rh/CZ+Al の Rh は CZ 上に、Rh/Al+CZ の Rh は Al₂O₃ 上にと、Rh はあらかじめ担持していた位置に確認できた。その一方で、耐久後の触媒では、Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ ともに Al₂O₃ 上にも CZ 上にも Rh の存在が確認できた。また、Rh は CZ 上よりも Al 上に多く存在している様子が EPMA 画像から確認できた。

EPMA 測定の結果から、Air 雰囲気下での耐久中は、Rh の担持基材間の移動を引き起こすことが示唆され、さらに Rh は Al₂O₃ から CZ と CZ から Al₂O₃ の両方向へ移動するが、Al₂O₃ 側で Rh の存在が多くなることが分かった。

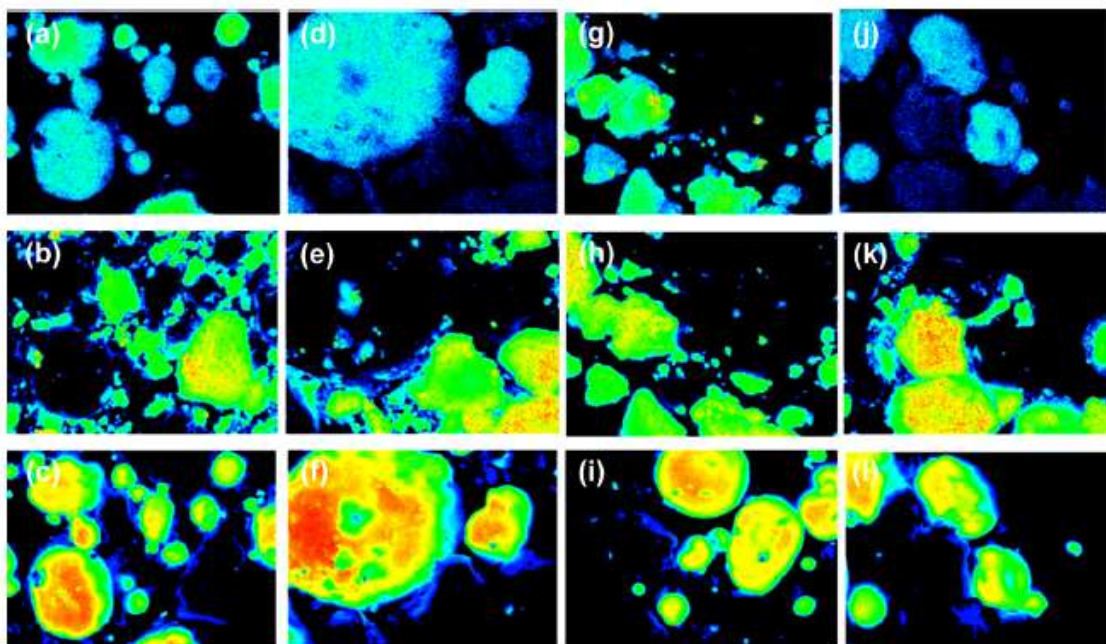


図 5-2. EPMA 測定結果、(a)~(c): Fresh の(d)~(f): aged の Rh/Al+CZ、(g)~(i): Fresh の(j)~(l): aged の Rh/CZ+Al、(a)(d)(g)(j)は Rh、(b)(e)(h)(k)は Ce、(c)(f)(i)(l)は Al の画像

5-3-3. 耐久前後の Rh の酸化状態

Rh の担持基材との相互作用の影響と、移動による相互作用の変化を XPS で Rh 3d 軌道の電子を測定することにより検討した。図 5-3(a)に耐久前の Fresh 触媒の、(b)に耐久後の aged 触媒の結果を示した。いずれの触媒も(a)で確認されるピークは、306.8~307.5 eV で確認できる Rh^0 に由来するものと、307.8~308.5 eV で確認できる $Rh^{\delta+}$ に由来するものであった[1,12,18]。また、Rh/Al+CZ と Rh/CZ+Al で確認できる Rh^0 と $Rh^{\delta+}$ のピークはともに Rh/Al と Rh/CZ から低エネルギー側へシフトしていた。ピーク位置のシフトは、貴金属のサイズによって変化することが知られており[19]、Rh/Al より Rh/Al+CZ で Al 上の Rh の担持量が多いことが影響していると考えられ、Rh/CZ と Rh/CZ+Al でも同様であると思われる。

図 5-3(b)からは Rh の新たな状態を示すピークが 310.0 eV 付近に確認された。これは、Rh がより高い酸化数を取ったためであると考えられる[12,18]。この高い酸化数に由来するピークは、耐久後の Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ でも同様に確認された。Rh は高温の酸素雰囲気下で Al_2O_3 中に固溶することが知られており[3,5-7]、 $RhAlO_x$ の構造をとることで Rh^{3+} として存在するために、XPS でより高い酸化数を示す結果となったと考えられる。このことは、Rh/CZ で耐久後でも Rh^0 と $Rh^{\delta+}$ に由来するピークのみが確認されていることから、Rh は CZ 中には固溶せず、 Al_2O_3 中に固溶したことによる結果だと考えられる。この結果は、特に Rh を CZ 上に担持していたはずの Rh/CZ+Al で Rh が Al_2O_3 中に固溶していることも示しており、Rh が CZ から Al へ移動し、さらに固溶したことを示唆している。

EPMA と XPS の結果から、Rh の移動が示唆されたが、EPMA で見られた Rh が Al_2O_3 上で多く存在していることは、移動とともに Al_2O_3 中に Rh が固溶していくことが影響していると考えられる。

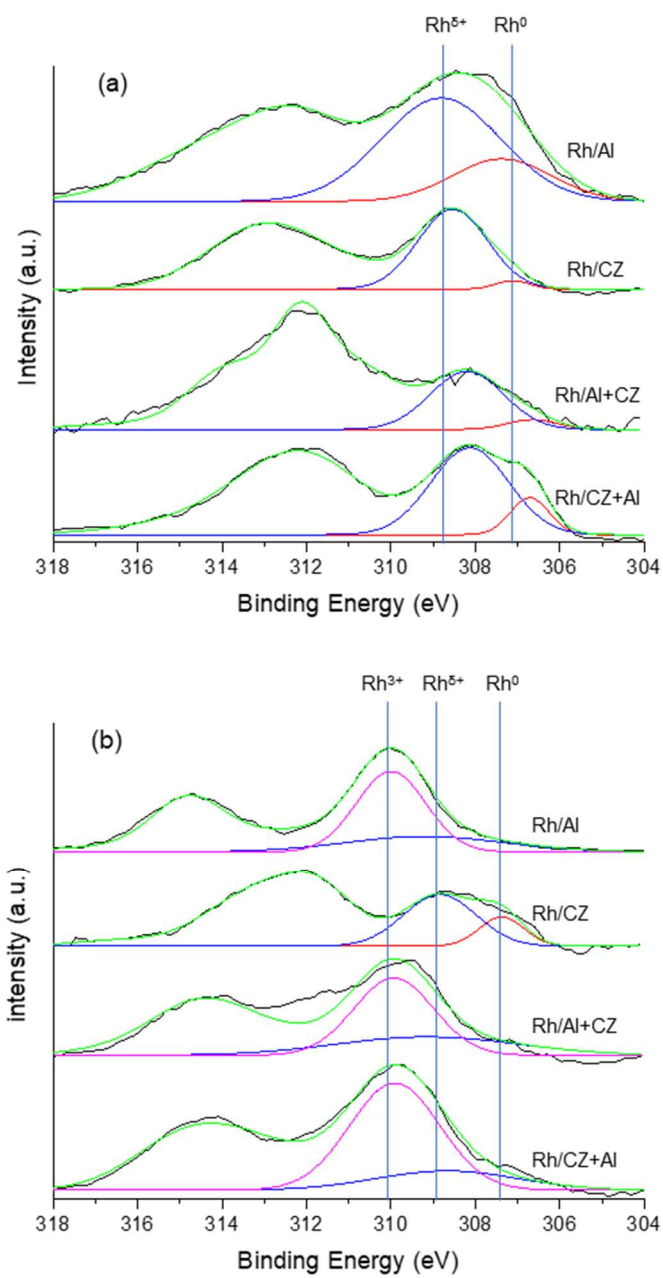


図 5-3. XPS による Rh 3d 位置での測定結果 (a) Fresh (b) Aged、赤: Rh^0 、青: $\text{Rh}^{\delta+}$ 、ピンク: Rh^{3+}

5-3-4. 耐久による Rh と担持基材の相互作用の変化

これらの移動の現象が、耐久前後の Rh にどのような変化をもたらすのかを検討するために、CO 吸着 IR 測定により、Rh 粒子の表面状態解析を行った。図 5-4 は耐久前後の Rh/Al+CZ と Rh/CZ+Al の結果である。また、表 5-1 に確認された IR ピークと Rh の状態をまとめた[2-4,20-25]。

Fresh の状態では、どちらの触媒も 2020~2025 cm^{-1} と 2095~2100 cm^{-1} に twin-CO に由来するピークが確認された。さらに、Rh/CZ+Al では、2080 cm^{-1} 付近に linear-CO に由来するピークも確認できた。このことから、Fresh 状態では、担持基材の影響を受けて、Rh の状態が異なっていることが示唆される。

その一方で耐久後の Aged 触媒は、Rh/Al+CZ と Rh/CZ+Al のピークは非常によく似ていた。このことは、Rh と担持基材の相互作用が Rh の移動により変化したこと、特に Rh が CZ から Al と Al から CZ の両方向に動くことで、触媒間での Rh の状態差がなくなったことを示していると考えられる。

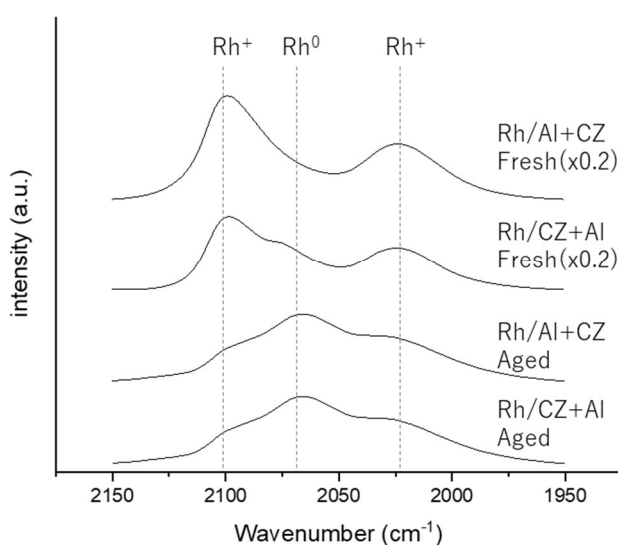


図 5-4. CO 吸着種による FT-IR 測定

表 5-1. Rh への CO の吸着状態を Rh の酸化状態

吸着状態		Rh の状態	Wavenumber [cm^{-1}]
Twin (asymmetry)	Rh-(CO) ₂	Rh ⁺	2030
Linear	Rh-CO	Rh ⁰	2070
Twin (symmetry)	Rh-(CO) ₂	Rh ⁺	2100

5-3-5. 耐久による Rh の還元性能への影響

Rh の移動による担持基材との相互作用への影響を検討するために、H₂-TPR 測定を行った。図 5-5(a)は Fresh 状態の、(b)は aged 状態のそれぞれの触媒と担持基材そのもののプロファイル結果である。Al₂O₃ からは H₂ の消費が確認できず、担持基材由来の酸素との反応による消費は確認できなかった。CZ では耐久前後とも、570 °C 付近に H₂ の消費ピークが確認され、貴金属との相互作用がない状態で CZ 構造中の酸素との反応により H₂ の消費が行われたことを示している [1,19]。

Fresh の Rh/CZ では、120 °C と 220 °C 付近に大きな消費ピークを確認でき、Rh と CZ との相互作用により、CZ 中の酸素との反応が低温化されたことを示している。Al₂O₃ に担持された RhOx は 250 °C 付近にピークを有することが報告されており [26,27]、今回 Rh/CZ で 230 °C 付近に見られるピークは RhOx との反応に由来する H₂ の消費であり、120 °C 付近に見られるピークは Rh と CZ の界面に由来するピークであると推察される。Kibis [28] らは、CO-TPR と XPS により、各温度での Rh と Ce の還元の状態の検討を行っており、Rh よりも Ce の方が低温で還元する結果が報告されている。今回も H₂ によって Rh と CZ の界面から CZ 中の酸素がより低温で H₂ と反応したたものと考えられる。Rh が CZ に担持されている Rh/CZ+Al でも Rh/CZ と比較的好く似た H₂ 消費ピークを確認することができるが、130 °C 付近のピークのみ確認ができなかった。これは、Rh/CZ+Al で CZ 上の Rh の担持量が Rh/CZ と比較して多くなったために、Rh 粒子が大きくなり、Rh が CZ からの影響を受けにくくなったこと、Rh と CZ の界面が減少したことなどが影響していると考えられる。

Rh/Al では 450 °C 付近に小さい H₂ 消費ピークが確認できるが、これは Air 下で焼成を行ったために少量の Rh が RhAlOx の形をとっていると思われる [12]。Al₂O₃ 中に固溶した Rh は H₂ や CO などの還元ガスにより再分散することはよく知られているが [12,29]、温度やガス雰囲気によって固溶の程度や Rh が再分散する温度などは大きく異なってくると考えられている。

Rh/Al+CZ では、Rh/Al と同様に確認できる 250 °C までのピークの他に非常にブロードなピークを 300~600 °C 付近に有している。Rh/Al+CZ では、Rh は Al₂O₃ 上に担持されており、CZ には担持されていない。CZ そのものでは 570 °C 付近にピークが見られるため、Al₂O₃ 上に担持されている Rh が CZ と非常に弱い相互作用を形成し、CZ 格子中の酸素と H₂ との反応が促進されたものと推察した。

図 5-4(b)では、耐久によって Rh 触媒のピークはすべてのサンプルで Fresh から高温側へのシフトが確認された。これは耐久による Rh の凝集などが考えられるが、Rh/Al のピークは 420 °C 付近の最も高温で確認された。これは、高温の酸素雰囲気下で、Rh が Al₂O₃ 中に固溶したために、還元温度が非常に高温化したためと思われる[4]。Rh/CZ では H₂ 消費ピークの高温化とともにピークの数も減少していた。これは、Fresh 時の Rh/CZ と Rh/CZ+Al でも見られたように、Rh の凝集に伴う CZ との相互作用の低下や界面の減少によるものと推察した。

Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ は、ともによく似た H₂ 消費ピークを示している。これまでの XPS、EPMA と FT-IR からは Rh の状態が似ていることが示唆されており、この 2 つの触媒は耐久後によく似た Rh と担持基材の相互作用を有していると思われる。しかし、Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ で確認される H₂ 消費ピークは、Rh/Al と Rh/CZ で確認されるピークの温度を違った位置で確認される。このことは、Rh と担持基材の相互作用は、Rh の移動により、Rh が単一の担持基材上で耐久されるときとは異なる相互作用を有することになることを示唆していると考えられる。さらに Rh/CZ+Al では、Rh/Al+CZ で見られなかった 180 °C 付近に H₂ 消費ピークを確認することができた。このピークは Rh/CZ でも確認できることから、Rh/CZ の相互作用によるものであると考えられる。Nagai らは[28,30]、貴金属が CeO₂ や CeO₂-ZrO₂ を担持基材として、貴金属が PGM-O-Ce のアンカー構造を生成することを報告している。Rh/CZ+Al で、200 °C 付近にピークを有するのは、Rh-O-Ce のアンカー構造により、Air 雰囲気下での耐久により強く Ce と結びついており、一部の Rh が移動しなかったためと推察した。すなわち、Rh-O-Ce の構造は Rh の移動を妨げる効果があること、移動した Rh と移動しなかった Rh では CZ との相互作用が異なることが考えられる。

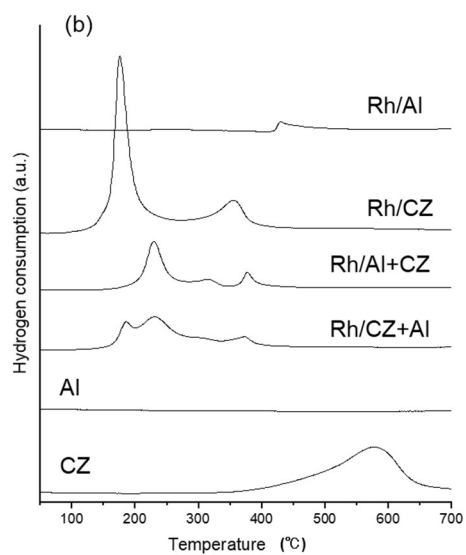
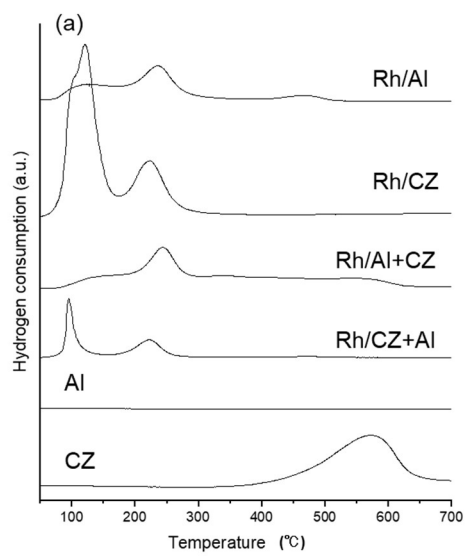


図 5-5. (a) Fresh、(b) Aged の触媒の H₂-TPR のプロファイル

5-3-6. 耐久の三元触媒活性への影響

表 5-2 に示すガス条件で、三元活性試験を行った(図 5-6,7)。変動は、10 秒ごとにリッチとリーンを切り替え、その平均濃度はストイキに設定した。

表 5-2. 変動なしでの三元活性試験の条件

成分	濃度(vol%)	
	Rich	Lean
C ₃ H ₆	0.0333	0.0333
NO	0.15	0.15
CO	0.65	0.35
O ₂	0.325	0.475
H ₂	0.00	0.00
H ₂ O	10.00	10.00
N ₂	balance	balance
流量	500 mL/min	
試料	25 mg	

図 5-6 は Fresh の結果である。Rh/CZ の HC 酸化活性と NO 還元活性は他の触媒と比較して高温化していた。一方で、CO 酸化活性は Rh/Al でわずかに低い結果となった。また、Rh/Al では、NO 還元活性は、100%まで到達せず、85%付近で止まってしまった。OSC が三元触媒活性に大きな影響をもたらすことはよく知られており[21,31-33]、例えば、Ce 上では WGS や SR による H₂ の生成が起こりやすいこと報告されているが[34-38]、Rh/Al では WGS の反応が起こりにくかったために CO の反応が進まず、H₂ の生成も進みにくかったために CO の酸化活性の低下や高温域での NO 還元性能の低下が起こった可能性が考えられる。また、HC のライトオフカーブでは、T₇₀ 付近を境に酸化性能が Rh/Al と Rh/CZ で逆転することが確認できる。これも Ce 上での SR 反応など、Rh/CZ で HC の反応が進みやすいことを示唆していると考えられる。これらの Rh/Al と Rh/CZ の活性差は Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ でも確認でき、Rh を Al に担持している Rh/Al+CZ では低温活性は高いが、CO と HC の酸化活性、NO 還元活性のどれでも T₈₀ を境に Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ の活性が逆転することが確認できる。Rh/Al+CZ では Rh は Al₂O₃ の上に担持されているが、NO 還元性能は転化率 100% に到達している。これは、H₂-TPR でも確認されたように Al₂O₃ 上に担持されている Rh が CZ とわずかに相互作用を有するために、NO 還元性能が向上したためであると推察した。

図 5-6(b)は Air 雰囲気下で耐久した触媒の結果である。T₈₀ 付近まではどの触媒もおおよそ同じ活性を示していたが、T₈₀ を超えると Fresh と同様に Rh/Al で NO の転化率が 100%に到達しなかった。また、Rh/CZ のみはわずかに HC の活性が高かった。これは Rh の CZ の相互作用による SR の反応向上などによる影響だと考えられる。Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ では EPMA および XPS からは、耐久後の触媒の Rh は Al₂O₃ 上にも CZ 上にもどちらにも存在していたが、その多くは Al₂O₃ 上に存在している結果が得られており、CZ との相互作用が少なかったために Rh/CZ よりも活性が低い結果となったと考えらる。この Rh の担持位置の影響は同様に高温域の NO_x でも確認することができ、Rh/CZ と比較して Rh/CZ+Al で NO 還元活性の低下は Rh の多くが Al₂O₃ 上に移動したためと考えられる。

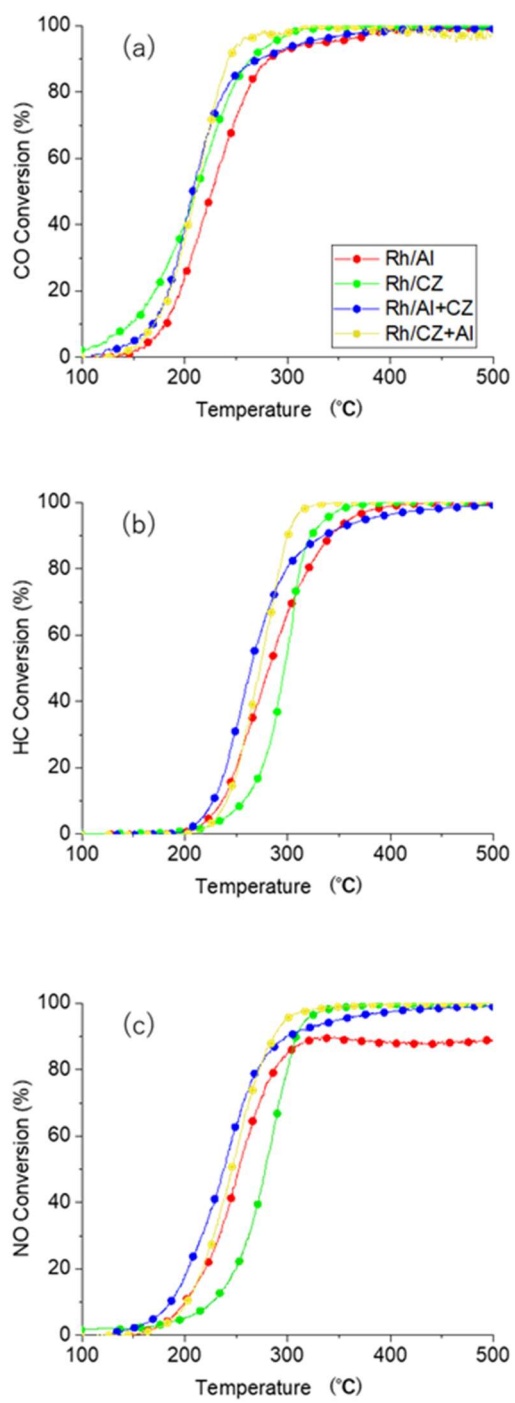


図 5-6. Fresh 触媒の三元触媒性能 (a) CO、(b) HC、(c) NO

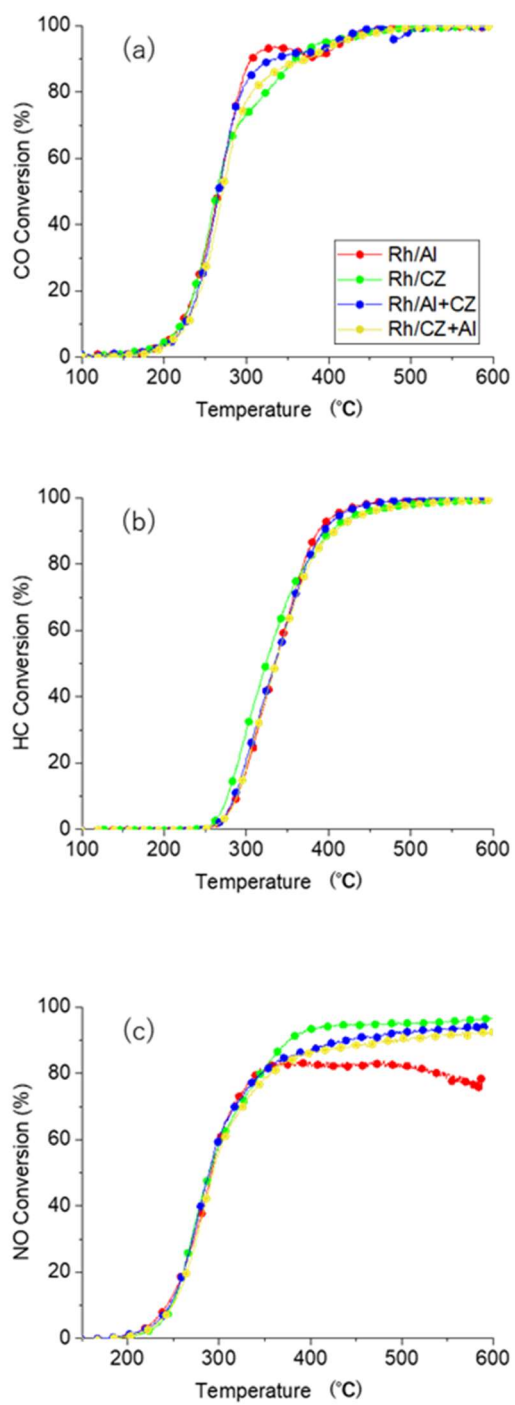


図 5-7. Aged 触媒の三元触媒性能 (a) CO、(b) HC、(c) NO

5-4. 結言

本章では、Rh の担持基材として Al_2O_3 と CZ を使用し、耐久の前後での Rh と担持基材間の相互作用に着目し、評価と分析を行った。

EPMA の測定結果から、耐久により Rh が Al_2O_3 から CZ と CZ から Al_2O_3 の両方向に移動することが示され、XPS と H_2 -TPR の結果から、Al 上に存在する Rh は、高温の酸素雰囲気中で固溶することで RhAlO_x として Rh と Al が強く結びつくことが確認できた。また、Rh は CZ と強い相互作用を形成していることが H_2 -TPR の結果から予想され、高温の酸素雰囲気下でも移動していない Rh-O-Ce の強い相互作用を持つ Rh が存在することが示唆された。CO 吸着種による IR では、Rh の移動による影響から Rh/CZ+Al と Rh/Al+CZ で非常によく似た触媒の状態となることを見出された。

Air 耐久下では、Rh が CZ 上から Al 上へ移動することにより、高温域での NO 活性の低下が確認された。

高温の酸素雰囲気下では Rh の移動現象と、その抑制の両方が確認できた。Rh-O-Ce のアンカー構造はすでに Rh の凝集抑制に利用されているところであり、同様に Rh の粒子間の移動を抑制する解決策の 1 つであることも伺える。

参考文献

- [1] P. Granger, V.I. Parvulescu, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155–3207
- [2] M. Shen, M. Yang, J. Wang, J. Wen, M. Zhao, W. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3212–3221
- [3] Y. Nagao, Y. Nakahara, T. Sato, H. Iwakura, S. Takeshita, S. Minami, H. Yoshida, M. Machida, *ACS Catal.* 5 (2015) 1986–1994
- [4] M. Machida, T. Eidome, S. Minami, H.P. Buwono, S. Hinokuma, Y. Nagao, Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 11653–11661
- [5] H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5998–6002
- [6] S. Keav, S.K. Matam, D. Ferri, A. Weidenkaff, *Catalysts* 4 (2014) 226–255
- [7] N E CHEMCAT CORP WO2014002667 (A1) - 2014-01-03
- [8] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, *Catal. Today* 184 (2012) 219–226
- [9] Y. Dai, P. Lu, Z. Cao, C.T. Campbell, Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 4314–4331
- [10] E.D. Goodman, J.A. Schwalbe, M. Cargnello, *ACS Catal.* 7 (2017) 7156–7173
- [11] Toyota Motor Corp J.P. 2009-285606 A 2009.12.10
- [12] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, I. Valsamakis, *Catalysts* 5 (2015) 1770–1796
- [13] G. Goula, G. Botzolaki, A. Osatiashtiani, C.M.A. Parlett, G. Kyriakou, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis, *Catalysts* 9 (2019) 541
- [14] P. Li, X. Chen, Y. Li, J.W. Schwank, *Catal. Today* 327 (2019) 90–115
- [15] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, *Catal. Rev.* 57 (2015) 79–144
- [16] K.C. Tayler, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457–481
- [17] M. Shelef, G.W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433–457
- [18] A. Talo, J. Lahtinen, P. Hautojarvi, *Appl. Catal. B* 5 (1995) 221–231
- [19] S. Kohiki, S. Ikeda, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3786–3797
- [20] M. Haneda, Y. Tomida, T. Takahashi, Y. Azuma, T. Fujimoto, *Catal. Commun.* 90 (2017) 1–4
- [21] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223–231
- [22] H. Zhu, Y. Li, X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.* 571 (2019) 89–95

- [23] J. Rasko, J. Bontovics, *Catal. Lett.* 58 (1999) 27–32
- [24] A.B. Kroner, M.A. Newton, M. Tromp, O.M. Roscioni, A.E. Russell, A.J. Dent, C. Prestipino, J. Evans, *Chem. Phys. Chem.* 15 (2014) 3049–3059
- [25] A.J. Dent, J. Evans, S.G. Fiddy, B. Jyoti, M.A. Newton, M. Tromp, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 5356–5358
- [26] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, *J. Catal.* 190 (2000) 32–38
- [27] L. S. Kibis, T. Yu. Kardash, E. A. Derevyannikova, O. A. Stonkus, E. M. Slavinskaya, V. A. Svetlichnyi, A. I. Boronin, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 26925-26938
- [28] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki and H. Shinjoh, *Catal. Today*, 184 (2006) 219-226
- [29] B. Zhao, R. Ran, Y. Cao, X. Wu, D. Weng, J. Fan, X. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, 308 (2014) 230-236
- [30] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto, *J. Catal.*, 242 (2016) 103-109
- [31] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439–520
- [32] C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral, D. Duprez, *Appl. Catal. A Gen.* 223 (2002) 287–299
- [33] R.D. Monte, J. Kaspar, *Top. Catal.* 28 (2004) 47–57
- [34] J. Barbier Jr., D. Duprez, *Appl. Catal. B* 4 (1994) 105–140
- [35] R.J. Gorte, *AIChE J.* 56 (2010) 1126–1135
- [36] B. I. Whittington, C. J. Jiang, D. L. Trimm, *Catal. Today* 26 (1995) 41
- [37] M. Weibel, F. Garin, P. Bernhardt, P. Maire, M. Prigent, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 71 (1991) 195
- [38] B. Engler, E. Koberstein, D. Lindner, E. Lox, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 71 (1991) 641

第 6 章 ロジウム触媒の三元触媒活性に及ぼす耐久雰囲気の影響

6-1. 緒言

三元触媒の反応は、貴金属-担持基材間の相互作用を含む、様々な要因によって、その貴金属の状態変化が、触媒活性を左右しうる要因となっている[1-4]。特に、Rh は酸化されて Rh_2O_3 となることで触媒の性能が大きく低下することが知られている[5,6]。三元触媒は、絶えず AFR が変化するような、かつ 1000°C に近い高温下の非常に厳しい条件で使用される。ガスの雰囲気に合わせて Rh の酸化状態は変化することが予想され、その影響を把握しておくことは、より高機能な触媒を開発するうえで重要である。

第 5 章では、実際の三元触媒でも多く用いられている Al_2O_3 と CZ を担持基材として用い、Rh の活性とその担持基材間の相互作用を調査した。Fresh 触媒では、Rh/Al がより低温から活性を発揮したのに対し、高温域の NO 還元活性は Rh/CZ が明確な優位性を示していた。CZ を用いることで得られる OSC は、三元活性を向上させるために非常に重要である[7,8]。Rh/Al+CZ では Rh/Al よりも低温域、高温域共に高い活性を示していたが、これは Al_2O_3 上の Rh の分散性と CZ との相互作用による反応の促進の両方の効果によるものと推察した。また、第 5 章では Rh の劣化を促進させるために Air 雰囲気下での耐久を行ったが、本章では実査に三元触媒が使われる環境を想定し、模擬排ガスによる耐久試験を行った。この際、排ガスの雰囲気が Rh の活性に与える影響をいくつかのキャラクタリゼーションと共に検討した。

6-2. 触媒の耐久

第 5 章で Fresh 状態で最も活性の高かった”Rh/Al+CZ”に対して 4 種類の条件にて耐久を行った。リッチ、ストイキ、リーンの 3 条件と、リッチとリーンを 10 秒ごとに切り替えることでガス変動を行った条件の計 4 種類である。表 6-1 にリッチ、ストイキ、リーンのガス条件を示す。耐久は 1000°C で 10 時間行った。

表 6-1. 耐久中のガス条件

成分	濃度(vol%)		
	リッチ	ストイキ	リーン
C ₃ H ₆	0.0333	0.0333	0.0333
NO	0.15	0.15	0.15
CO	0.65	0.35	0.35
O ₂	0.25	0.25	0.4
H ₂ O	10	10	10
N ₂	balance	balance	balance
流量	100 mL/min		

6-3. 結果と考察

6-3-1. 耐久前後の担持基材の結晶構造と Rh の分散状態

図 6-1 に Rh/Al+CZ の耐久前後の XRD パターンを示す。Fresh 触媒では、立方晶もしくは準安定な正方晶に由来する CeZrO_x のピークが確認された[9]。しかし、耐久後の触媒では、このピークは変化しており、リーン、リッチ/リーン変動、ストイキとリッチの順に変化度合いが大きくなっていった。また、ピークの形はよりシャープになっており、 CeZrO_x が凝集したためだと思われる。耐久後の触媒で見られる 2 つのピークは、 CeO_2 リッチの立方晶と ZrO_2 リッチの正方晶によるものと思われる[10,11]。これらの変化は、リッチ条件では還元雰囲気下であること、またストイキやリーンの条件でも CO や HC などの還元ガスが存在していることによる Ce^{4+} と Ce^{3+} の変化が起こることが要因だと考えられる。

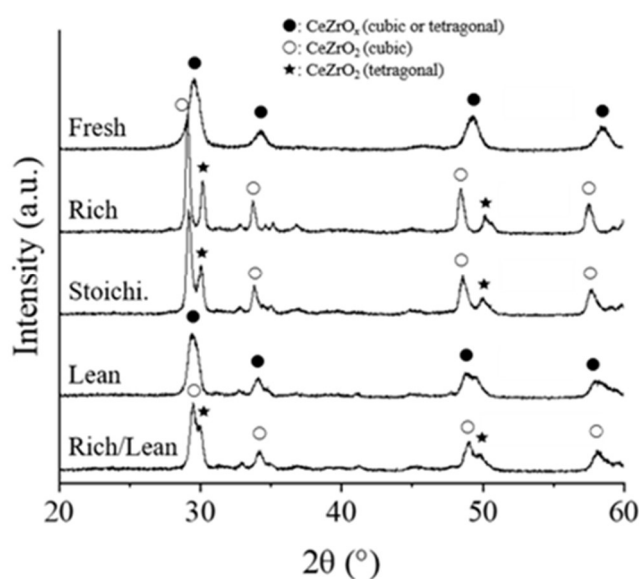


図 6-1. Rh/Al+CZ の XRD パターン

耐久雰囲気による Rh の分散状態を EPMA および CO パルス測定により確認した。

図6-2にリーン耐久およびリッチ/リーン変動耐久後の EPMA 測定結果を示す。どちらの耐久条件でも Rh の移動は確認できなかった。一方で、第 5 章では、Air 雰囲気下での耐久により Rh の移動が確認できた。これは Rh の移動は Air 雰囲気のような酸素分圧の高い条件で起こりやすいためと推察した。

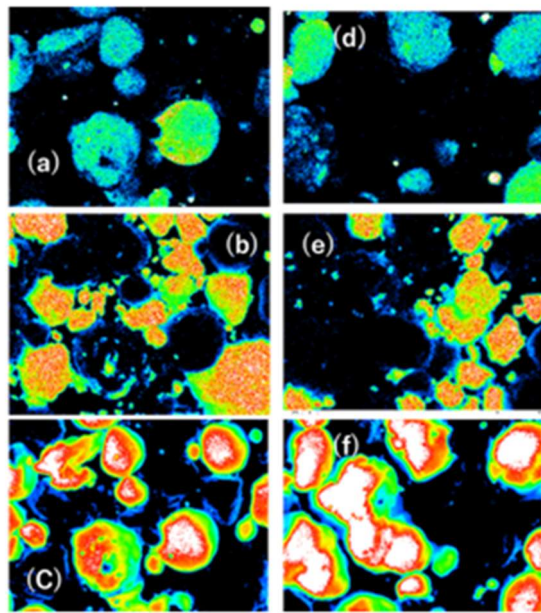


図 6-2. EPMA 測定結果、(a)~(c):リーンの(d)~(f):リッチ/リーン変動の Rh/Al+CZ、(a)(d)は Rh、(b)(e)は Ce、(c)(f)は Al の画像

表 6-2 に耐久前後の触媒を、CO パルス法で測定した結果を示す。Fresh 触媒で、CO/Rh が 1 を超えていたが、これは Rh が非常に高分散であったために、 $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ の形で CO が吸着したことによるためだと考えられる[12]。一方で、耐久後の触媒では Rh の分散性は低下しており、特にリーン雰囲気曝されるリーン耐久およびリッチ/リーン変動耐久で低い分散度を示した。リッチ/リーン変動耐久よりもリーン耐久で Rh の分散性の低下が確認されたのは、リーン雰囲気に曝される時間が長いためであると考えられる。

分散度の低下は、Rh が凝集することにより起こるが、この際、Rh は Al_2O_3 上を移動していると考えられる。第 5 章で Rh が担持基材間を移動していたことを踏まえ、Rh の移動現象は、酸素分圧に影響を受けると推察した。すなわち、リーン雰囲気下で起こる Rh の移動は、酸素分圧が低い条件では、担持基材上で移動し凝集するが、酸素分圧が高くなると担持基材間を超える移動が可能となると考えた。

表 6-2. Rh 分散度

耐久雰囲気	Rh 分散度 CO/Rh
Fresh	1.23
Rich	0.07
Stoich.	0.07
Lean	0.01
Rich/Lean	0.03

6-3-2. 耐久雰囲気による Rh 還元性能への影響

耐久雰囲気により、Rh の劣化の程度が異なることが確認できたが、担持基材と Rh の相互作用を H₂-TPR 測定で検討した。

図 6-3(a)は Al₂O₃ と CZ の Rh の担持前後の Fresh 状態の測定結果を示したものである。Al₂O₃ からは H₂ の消費ピークは確認できず、担持基材由来の酸素との反応は起こらなかった。Rh/Al では 120 °C と 240 °C、450 °C にも小さなピークを確認でき、120 °C と 240 °C は RhO_x 由来の、450 °C はわずかに形成した RhAlO_x 由来の酸素による H₂ の消費と考えられる[13-15]。一方、CZ では 570°C 付近に H₂ の消費ピークが確認され、CZ の構造中の酸素との反応によるものと考えられる[16,17]。Rh/CZ では H₂ の消費ピークは 300°C までの低温域で確認でき、Rh と CZ の相互作用により CZ 構造中の酸素との反応が促進されたと考えられる。

図 6-3(b)には Rh/Al+CZ の耐久前後の触媒の測定結果を示す。Fresh の触媒では、130 °C と 240 °C 付近にピークを確認することができる。この 2 つのピークは Rh/Al のピークをよく一致しており、Al 上に存在する Rh の還元特性を示していると考えられる。また、300 °C 以降には非常にブロードなピークが確認できる。これは、Rh と CZ の相互作用により CZ の構造中の酸素による H₂ の消費が促進されたと考えられる。

耐久後の触媒では Fresh の触媒からピークのシフトが確認でき、主に低温側の 120 °C 付近のピークと 300 °C 以降のブロードなピークで変化が確認できる。120 °C 付近のピークのシフトは、75 °C 付近に小さな H₂ 消費が確認できるリッチとストイキ耐久とリッチ/リーン変動耐久、100 °C 付近に H₂ 消費ピークを確認できるリーン耐久に分かれているが、このピークは RhO_x の還元によるものと考えられ[14,15]、耐久雰囲気による Rh の状態を示していると考えられる。また、300 °C 以降のブロードなピークでは、ストイキ耐久とリッチ/リーン変動耐久の H₂ の消費ピークは Fresh と比較して温度帯に大きな変化は見られなかったが、リッチとリーン耐久では低温へのシフトが確認でき、リッチで最も低温化していた。この 300 °C 以降のブロードなピークは Rh と CZ の相互作用により CZ の構造中の酸素との反応が促進されたためと推察しており、低温へのシフトは、Rh と CZ の相互作用が強くなったと考えられる。すなわち Al₂O₃ 上の Rh と CZ との相互作用は耐久条件によって変化すると言える。

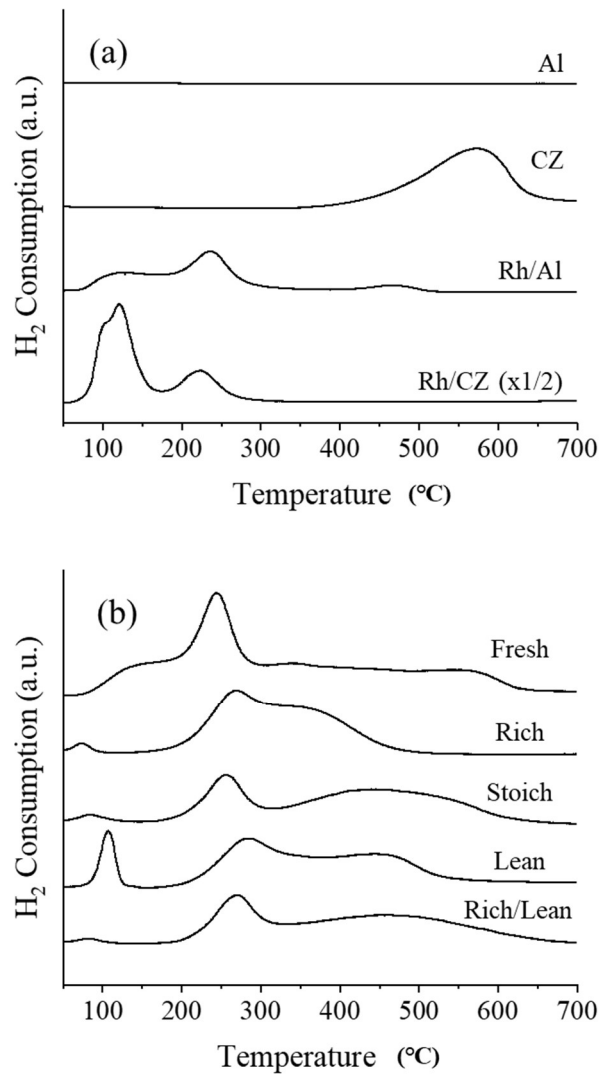


図 6-3. (a) Fresh 状態の Al と CZ 、 Rh/Al と Rh/CZ、 (b) “Rh/Al+CZ” の耐久前後と
 による H₂-TPR プロファイル

6-3-3. 耐久雰囲気による Rh の酸化状態への影響

H₂-TPR で確認された 120 °C 付近のピークの低温へのシフトは、耐久雰囲気による Rh の状態が影響していると考えた。そこで CO 吸着による FT-IR 測定で耐久雰囲気による Rh の酸化状態を測定し、結果を図 6-4 に示す。

リッチとストイキ耐久およびリッチ/リーン変動耐久による触媒は、2065~2075 cm⁻¹ の位置に linear-CO に由来するピーク[2,5,27-32]を確認でき、Rh⁰ の状態で存在していると考えられる。一方で、リーン耐久による触媒の IR ピーク強度は非常に弱い。すなわち、linear-CO と twin-CO(2020~2025 cm⁻¹ と 2095~2100 cm⁻¹)の両方のピークが存在している。すなわち、Rh⁰ と Rh⁺の両方が存在していると考えられる。IR のピーク強度の低下は、CO 吸着量に影響するものと考えられ、分散度測定の際の CO 吸着量もリーン耐久後の触媒で低かった。

また、FT-IR から得られた Rh の酸化状態は H₂-TPR と一致していると考えられる。リッチとストイキ耐久およびリッチ/リーン変動耐久による触媒は、75 °C 付近に O₂ との反応による小さい H₂ 消費ピークが確認できていたが、これは RhO_x の存在が少ないことと活性の高い Rh の存在を示していると考えられる。一方でリーン耐久による触媒は 100 °C 付近に H₂ 消費ピークが確認できていたが、これはリッチとストイキ耐久およびリッチ/リーン変動耐久に比べ、RhO_x の存在が多いこと、また活性の低い RhO_x が増えたことを意味していると推察した。

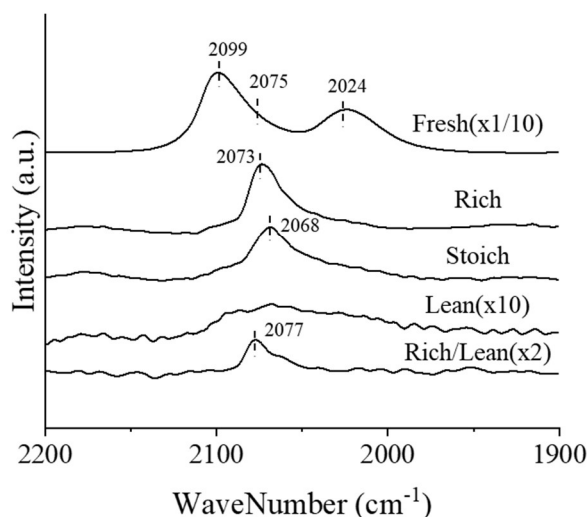


図 6-4. 耐久前後の Rh/Al+Zr の CO 吸着 FT-IR 測定結果

6-3-4. 耐久雰囲気によるライトオフ活性への影響

Rh/Al+ CZ の耐久前後の触媒で、表 6-3 に示す「変動ガス条件 1」にて試験を行い、その結果を図 6-5 に示す。すべての耐久条件で、Fresh 触媒からの劣化が確認され、

耐久後の触媒は耐久雰囲気により劣化の程度は異なっていた。ストイキとリッチ耐久の触媒のライトオフ活性は同程度であったが、リーン耐久の触媒では大きく劣化していた。また、リッチ/リーン変動耐久触媒のライトオフ活性は、リッチ耐久の触媒よりも劣化していた。一方で、リーン耐久の触媒よりもライトオフ活性は高かった。また、リッチ/リーン変動耐久の触媒は、ストイキ耐久よりもライトオフ活性は低かった。リッチ/リーン変動耐久のガス雰囲気は平均するとストイキ雰囲気であることから、触媒の劣化はリーン雰囲気を含むことによって促進されると考えられる。このリーン雰囲気は、6-3-1 で Rh の分散度への影響も確認できており、すなわちリーン雰囲気は Rh の分散性の低下を引き起こし、その結果ライトオフ活性が低下することになったと考えられる。またリーン耐久の触媒は、RhOx の存在が H₂-TPR と FT-IR の結果から示唆されており、この不活性な状態の Rh がライトオフ活性の低下の一因でるとも考えられる。

表 6-3. 三元性能試験のガス条件

成分	濃度(vol%)				
	変動なし (ストイキ)	変動ガス条件 1		変動ガス条件 2	
		リッチ	リーン	リッチ	リーン
C ₃ H ₆	0.0333	0.0333	0.0333	0.0333	0.0333
NO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
CO	0.35	0.65	0.35	0.95	0.35
O ₂	0.325	0.325	0.475	0.325	0.625
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
N ₂	balance	balance	balance	balance	balance
流量	500 mL/min				
試料	25 mg				

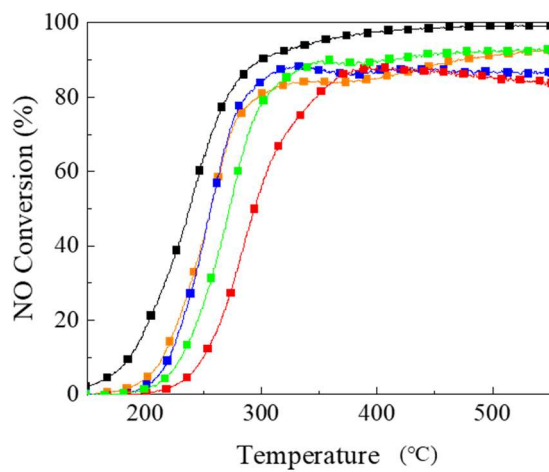
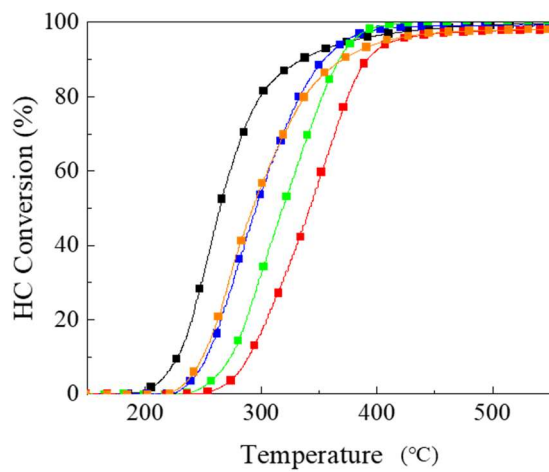
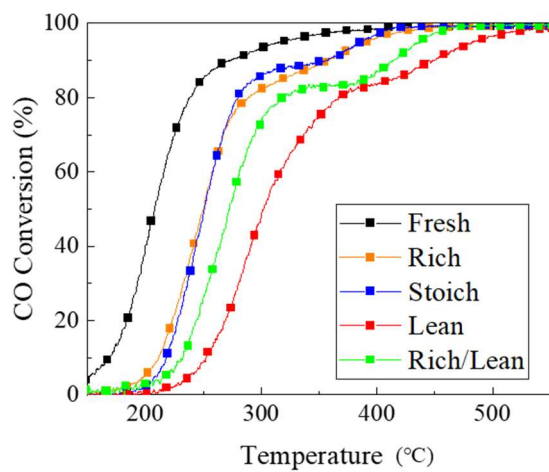


図 6-5. 耐久前後の Rh/Al+CZ の三元性能試験

6-3-5. Rh と CZ の相互作用による NO 還元活性への影響

図 6-5(c)では、Fresh と耐久後の触媒で 350 °C以降の温度でみられる NO 転化率に差が確認できており、Fresh 触媒では転化率が 100%に達する一方で、耐久後の触媒では 100%に達しなかった。また、耐久後の触媒ではライトオフ活性と高温の NO 還元活性の間で触媒活性の序列の変化が確認された。すなわち、より高温では Rh の分散性によらず活性が変化すると考え、表 6-3 に示す条件にて評価を行うことで、ガス変動による活性差が由来する要因を検討した。

図 6-6 は耐久後の触媒の 500 °Cにおける NO 転化率を示した結果である。変動のないストイキ雰囲気下での評価では、すべての耐久後の触媒で NO 転化率 100%であったが、リッチ/リーン雰囲気変動下での評価では NO 還元活性の低下が起こり、雰囲気変動を大きくするとさらに低下が確認できた。活性の低下は、リッチとストイキ耐久の触媒を比較すると、ストイキ耐久で大きく低下していた。また、ストイキとリーン耐久の触媒を比較すると、変動の小さい条件 1 ではストイキ耐久の触媒で活性が高かったが、変動の大きい条件 2 ではリーン耐久の触媒の方がわずかに活性が高かった。高温域での NO 還元活性は OSC の影響を受けるため[7,8]、ここで見られた変動による活性の変化は、OSC に依存していると考えられる。H₂-TPR からはリッチとリーン耐久の触媒で、CZ の構造中の酸素と H₂の反応が促進されていることが確認できており、Rh と CZ の相互作用が強くなっていると示唆されていた。すなわち、ストイキ耐久の触媒は、Rh と CZ の相互作用が弱く、ガス雰囲気の変動による活性の低下が大きくなったと推察した。同様にリッチ/リーン変動耐久で、H₂-TPR から CZ 構造中の酸素由来の H₂消費ピークの低温化は見られておらず、Rh と CZ の相互作用が弱いと考えられ、このため今回の変動雰囲気下での評価において、ガス条件 2 で NO 還元活性が大きく低下した要因であると推察した。

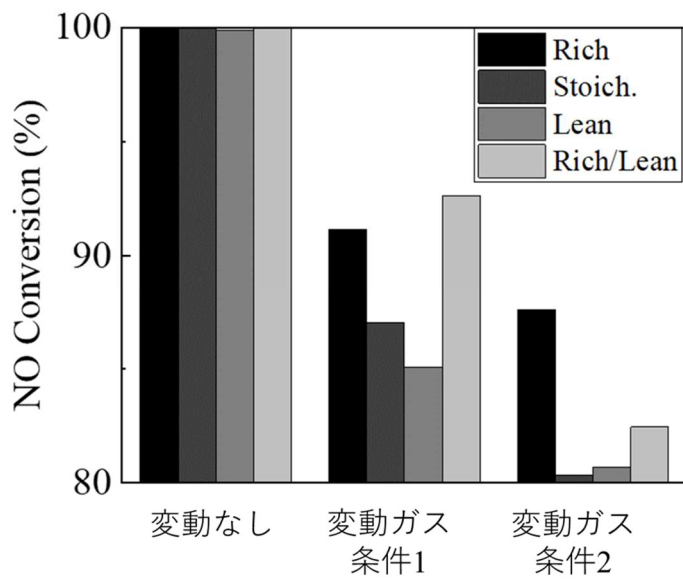


図 6-6. 耐久後の Rh/Al+CZ の 500°Cでの NO 転化率

6-4. 結言

本章では、Rh/Al+CZ 触媒で、耐久雰囲気による触媒活性の違いを、Rh に対するキャラクタリゼーションを行うことで検討した。ライトオフ活性は、リーン雰囲気を含む条件での耐久で劣化しやすかった。

EPMA と CO 吸着による Rh 分散度の結果から、酸素雰囲気下で Rh の移動現象は起こりやすくなり、リーン雰囲気では移動により凝集しやすくなること、より酸素分圧の高い雰囲気では担持基材間で移動が起こることを推察した。本章では、ライトオフ活性の低下の要因は Rh 分散性の低下であると結論付けた。また、CO 吸着 IR と H₂-TPR から酸素雰囲気下に置かれることで、耐久は Rh₂O₃ が多く存在していることも確認でき、活性低下の一因であると考えた。

また、500 °Cにおける NO 還元性能と H₂-PTR の結果から、高温域では Rh と CZ の相互作用の強さが、NO 還元活性に影響を与えていることを推察した。

参考文献

- [1] L.S. Kibis, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.I. Boronin, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 19142–19150
- [2] M. Machida, T. Eidome, S. Minami, H.P. Buwono, S. Hinokuma, Y. Nagao, Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 11653–11661
- [3] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 697–707
- [4] M. Haneda, Y. Tomida, T. Takahashi, Y. Azuma, T. Fujimoto, *Catal. Commun.* 90 (2017) 1–4
- [5] Y. Nagao, Y. Nakahara, T. Sato, H. Iwakura, S. Takeshita, S. Minami, H. Yoshida, M. Machida, *ACS Catal.* 5 (2015) 1986–1994
- [6] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 584-594
- [7] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, 50 (1999) 285-298
- [8] M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Catal.* 259 (2008) 223–231
- [9] R. D. Monte, J. Kašpar, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 633
- [10] J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 897-907
- [11] C. Zhou, H. Zhang, Z. Zhang, L. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 539 (2021) 148188
- [12] A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 4795-4799
- [13] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, I. Valsamakis, *Catalysts* 5 (2015) 1770–1796
- [14] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, X. Wu, J. Wan, Duan Weng, *Catal. Today* 281 (2017) 490-499
- [15] C. Wang, T. Zheng, J. Lu, X. Wu, H. Hochstadt, Y. Zhao, *Appl. Catal. A: Gen.*, 544 (2017) 30-39
- [16] P. Granger, V.I. Parvulescu, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155–3207
- [17] S. Kohiki, S. Ikeda, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3786-3797
- [18] M. Haneda, O. Houshito, H. Takagi, K. Shinoda, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, *Top. Catal.* 52 (2009) 1868–1872

- [19] G. Lafaye, C. Mihut, C. Especel, P. Marécot and M. D. Amiridis, *Langmuir*, 20 (2004) 10612-10616
- [20] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, L. Dimitrov and H. Knözinger, *J. Mol. Struct.*, 661–662 (2003) 459-463
- [21] S. Trautmann and M. Baerns, *J. Catal.*, 150 (1994) 335-344
- [22] C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin, A. R. Tarrer, *J. Phys. Chem.*, 74 (1981) 6487-6497
- [23] J. Rasko, J. Bontovics, *Catal. Lett.* 58 (1999) 27–32

第7章 総括

本研究は、自動車用排ガス浄化触媒中の Rh 対して、耐久雰囲気での挙動解析と担持基材およびその添加元素の影響を調査した。ここで得られた知見により、触媒の高機能化と省使用化への提案が可能だと考える。

第3章では、Rh/ZrO₂触媒を用い、希土類元素による触媒の高機能化を検討した。Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy の希土類元素をそれぞれ ZrO₂ に担持し、その後 Rh を担持した触媒で三元触媒活性試験を行った。NO 還元活性は Y₂O₃ を使用した際に高活性となり、これは Rh の分散性と相関が見られた。このとき、分散度は Rh が担持されている RE/ZrO₂ の表面塩基性に塩基性に影響を受けていることを見出した。一方で、HC と CO の酸化反応では、NO 還元活性と序列が異なる元素が見られ、酸化数が 3+ と 4+ を取りうる Ce、Pr と Tb を添加した触媒で活性が高くなる傾向が確認された。これは価数変化によって材料中から O₂ が放出されるためであると考えた。また、ガス変動下で触媒活性試験を行うと、Y₂O₃ に対して CeO₂ を添加した触媒で優位性が確認でき、このようなガスが変動する条件ではより一層 OCS 材の必要性がうかがえた。

第4章では、前章の結果を受け、Y₂O₃ を添加した Rh/ZrO₂ に対してさらなる調査を行った。Y₂O₃ を表面に添加した Rh/3Y/ZrO₂ と ZrO₂ の構造中に添加した Rh/3Y-ZrO₂ を比較したところ、Rh/3Y-ZrO₂ が最も高活性となった。しかし、Rh の分散性は Rh/3Y/ZrO₂ のほうが高く、第3章でみられた傾向とは異なっていた。CO-TPR と FT-IR から、Rh/3Y-ZrO₂ は Rh が担持基材と強い相互作用を有していること、Rh⁰ の割合が高いことが判明し、その結果として触媒性能が高かったと推察した。この Rh と担持基材である 3Y-ZrO₂ の相互作用の強さは、3Y-ZrO₂ が正方晶系の構造をとることによるものであった。

第5章では、触媒の使用環境である、高温と雰囲気変動を考慮し、Rh の担持基材として Al₂O₃ と CeO₂-ZrO₂(CZ)を用い、またこれらの混合系に対し、担持基材が Rh にもたらす影響と、その際の触媒活性を評価した。低温活性は Rh/Al で優れる一方で、高温時の NO_x の還元性は Rh/CZ で優位性を示した。また、Rh/Al と Rh/CZ では活性化した後のライトオフ曲線の傾きに差が生じており、第3章でも Rh/Ce/ZrO₂ などでもみられていたように、OSC の効果によるものと推察した。また、第5章では触媒の劣化を想定し、Air 雰囲気下での高温耐久した触媒に関しても評価を行った。この時、Fresh では差のみみられていた、Rh/Al+CZ と Rh/CZ+Al はどちらも同じ性能を示し、分析結果の非常に結果を示

した。これは、Rh が移動によって Al_2O_3 と CZ の粒子間を行き来することで、耐久後には”Rh/Al+Rh/CZ”となったためだと推察した。またこの移動の減少は、CZ から Al_2O_3 へ移動する Rh が CZ から Al_2O_3 へ移動する Rh より多いことが確認されたが、これは移動とともに Rh が Al_2O_3 中に固溶するという現象が起こったためであると推察した。

第 6 章では、実際には、ガス雰囲気がストイキ近傍から振れる環境で使用されることを想定し、このストイキ近傍での触媒の耐久試験を行い、その後の触媒評価を行った。第 5 章では、酸素雰囲気によって Rh が粒子間で移動する現象がみられていたが、第 6 章で使用した、ストイキ近傍のリーン条件では、酸素過剰化ではあるが、Rh の移動は確認されなかった。しかし、ストイキでの耐久などに比べて、Rh の凝集は大きくなっており、Air のような極端な酸素過剰化では Rh は粒子間を超えるような大きな移動が起こり、ストイキ近傍でのリーン雰囲気による酸素過剰化では、Rh は移動して凝集が顕著に起こることを見出した。Rh の粒子間を超える移動は見られなかったが、Rh/Al が CZ に与える影響は変化しており、耐久条件次第では、CZ の還元促進につながるような Rh と CZ の相互作用が確認された。この相互作用は、高温で NO を還元するために必要な機能であり、特に大きくガス雰囲気の変動するような条件下では、OSC がより低温で働くことが重要であると考えられる。

以上、本研究は自動車排ガス浄化のためのロジウム触媒の高機能化を目指し、担持基材やその添加元素に対する影響を調べるとともに、実際の使用環境を想定した劣化挙動解析を行ったものである。これらの得られた知見から、さらなる触媒の活性向上に向けた提案が可能だと考えられ、自動車に由来する環境問題を解決するのに重要な役割を果たしていると考えられる。

本研究に関する学術論文

第 3 章

Masaaki Haneda, Yasutaka Tomida, Hirotaka Sawada, Masatomo Hattori, “Effect of Rare Earth Additives on the Catalytic Performance of Rh/ZrO₂ Three-Way Catalyst”, Topics in Catalysis, 59 (2016) 1059–1064

Masaaki Haneda, Yasutaka Tomida, Teruo Takahashi, Yousuke Azuma, Tomonari Fujimoto, “Three-way catalytic performance and change in the valence state of Rh in Y- and Pr-doped Rh/ZrO₂ under lean/rich perturbation conditions”, Catalysis Communications, 90 (2017) 1-4

第 4 章

Yasutaka Tomida, Masaaki Haneda, “Influence of crystal structure of Y-doped ZrO₂ as support oxide on the three-way catalytic performance of supported Rh catalyst”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 129 (2021) 168-174

第 5 章

Yasutaka Tomida, Masaaki Haneda, “A study of ageing effect: Migration of rhodium under air atmosphere”, Catalysis Today, 376 (2021) 81-86

第 6 章

Yasutaka Tomida, Masaaki Haneda, “Influence of ageing atmosphere on three-way catalytic performance of supported Rh catalysts”, Journal of the Japan Petroleum Institute, in press

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始変わらぬご指導ご鞭撻を受け賜りました名古屋工業大学・羽田政明教授に心より感謝申し上げます。

本学位論文の内容に関して貴重なご意見とご指導をいただきました名古屋工業大学・前田浩孝教授、名古屋工業大学・白井孝准教授、名古屋大学・永岡勝俊教授に深く感謝の意を表します。

また、同じ研究室で共に学び、多くの議論をさせていただいた大学院生、並びに学部生の皆様に心から感謝いたします。

2021年6月 富田泰隆