

**Operando XAFS による貴金属微粒子
および酸素貯蔵材料の酸化還元挙動解析**
**Operando XAFS Study on Redox Behaviors of Noble Metal
and OSC Materials**

芳田 嘉志^a, 藤原 歩^a, 鶴成 優太郎^a, 植村 拓哉^a, 三浦 和也^b
Hiroshi Yoshida^a, Ayumi Fujiwara^a, Yutarro Tsurunari^a, Takuya Uemura^a, Kazuya Miura^b

^a 熊本大学, ^b スズキ(株)

^a Kumamoto University, ^b Suzuki Motor Corp.

Operando XAFS により自動車排ガス浄化反応における ZrO_2 - CeO_2 固溶体に担持した Rh の酸化状態をその場観察した。400 °C において模擬排ガスの O_2 濃度を連続的に変化させると、 ZrO_2 上の Rh はスライトリッチ条件で約 70% が金属状態に還元されたのに対して ZrO_2 - CeO_2 上では 55% と低く、 Rh^{3+} - O - $Ce^{\delta+}$ 結合に起因する強いアンカー効果の存在が確認された。

キーワード： NO-CO- C_3H_6 - O_2 反応、Rh、 ZrO_2 - CeO_2 固溶体、アンカー効果

背景と利用目的

ガソリン自動車の排ガス浄化に用いられる三元触媒には高い耐久性が求められており、熱劣化の抑制は重要課題である。特に NO_x 還元に必要な Rh は近年の価格高騰によりその使用節減が喫緊の課題であることから、熱環境における Rh 微粒子の凝集抑制技術およびその作用機構の解明が望まれる。申請者らの最新所見において、 ZrO_2 (以下 Z) 上の Rh 微粒子は O_2 不足なリッチ条件において粒成長するのに対し、 ZrO_2 - CeO_2 固溶体 (以下 ZC) 上の Rh 微粒子は同様の反応条件において比較的高い金属分散度を維持することがわかっている[1-3]。これは ZC 担体の Rh 微粒子に対するアンカー効果に起因すると考えられるが、ZC 担体上の $Ce^{\delta+}$ と Rh 原子との相互作用については明らかにされていない。そこで本課題では三元触媒反応における Rh 酸化状態の空燃比 (A/F) 依存性を *operando* XAFS 測定することにより、Rh 酸化還元挙動に及ぼす金属酸化物担体の相互作用、具体的には O を介する Rh^{3+} - O -M 結合の安定性を比較して Rh 微粒子へのアンカー効果の観察を試みた。

実験

蒸発乾固法により 0.8 wt% Rh/Z および 0.8 wt% Rh/ZC を調製し、さらに 10% H_2O を含む空气中で 900 °C, 25 h の熱耐久試験を行った。これらの試料の $\phi 7$ mm ペレットを作製し、*in situ* 透過セル内に設置したのち 400 °C においてリーン条件 (A/F=15.0) の三元触媒反応模擬ガス (0.05% NO , 0.5% CO , 0.04% C_3H_6 , 1.24% O_2 , N_2 balance) を導入した。Si(311)モノクロ結晶面方位を用いて Rh K 吸収端 XAFS スペクトルを測定し、QXAFS モードにてスペクトル形状が安定するまで繰り返し測定を行ったのち、5 回積算して XAFS スペクトルを得た。次に A/F が 14.1 (0.40 % O_2) になるまで 0.1 間隔で O_2 濃度を変化させ、各 A/F ごとの XAFS スペクトルを同様の手法で取得した。Rh foil および Rh_2O_3 標準試料のスペクトルを用いて線形フィッティングにより各 A/F 条件における金属 Rh の割合 (Rh^0/Rh) を算出した。

結果および考察

異なる A/F 条件における Rh/ZC および Rh/Z の Rh K 吸収端 XAFS スペクトルを図 1 に示す。いずれの触媒も A/F = 15.0 のリーン条件では Rh^{3+} が支配的であり、A/F の減少に伴いスペクトルが変化してリッチ条件では Rh^0 が支配的となった。Rh 箔および Rh_2O_3 を標準試料に用いて線形フィッティングから Rh^0/Rh を算出し、三元触媒反応における Rh 酸化状態の A/F 依存性を比較した (図 2)。リーン領域 (A/F > 14.6) における Rh^0/Rh は両触媒とも同程度であり、また A/F 依存性も小さい。一方、スライトリッチ条件の A/F = 14.5 において Rh/Z 上の約 70% の Rh が金属状態に

還元されたのに対して Rh/ZC 上では 55% と低く、一部の Rh^{3+} が酸化物の状態 で安定化していることがわかる。これは Rh 微粒子と ZC との界面に形成される $\text{Rh}^{3+}\text{-O-Ce}^{\delta+}$ 結合が強いアンカー効果 を発現することを示唆しており、 Rh^0 微粒子が担体表面に固定化されることで Rh^0 微粒子の表面拡散を抑制し、結果として金属分散度の向上に寄与すると考えられる。しかしながらさらにリッチ 領域 ($A/F < 14.4$) においては Rh^0/Rh の差異が認められず、 A/F 変動幅が大きくなると Rh/ZC に見られる $\text{Rh}^{3+}\text{-O-Ce}^{\delta+}$ 結合が消失し、Rh/ZC においても Rh^0 微粒子の粒成長が進行すると考えられる。

以上の結果から、*Operando* XAFS 測定によって A/F 変化に伴う担持貴金属の還元度を可視化する ことにより、酸素貯蔵材料から貴金属微粒子に対するアンカー効果の定量化が期待できる。

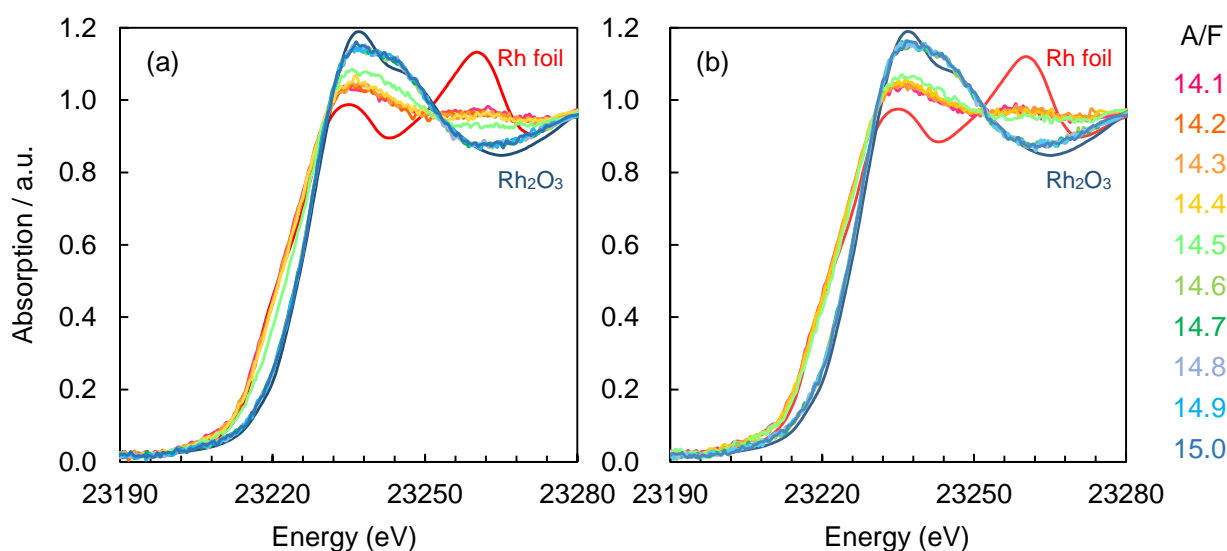


図 1 異なる A/F 条件における (a) Rh/ZC および (b) Rh/Z の Rh-K 吸収端 XAFS スペクトル

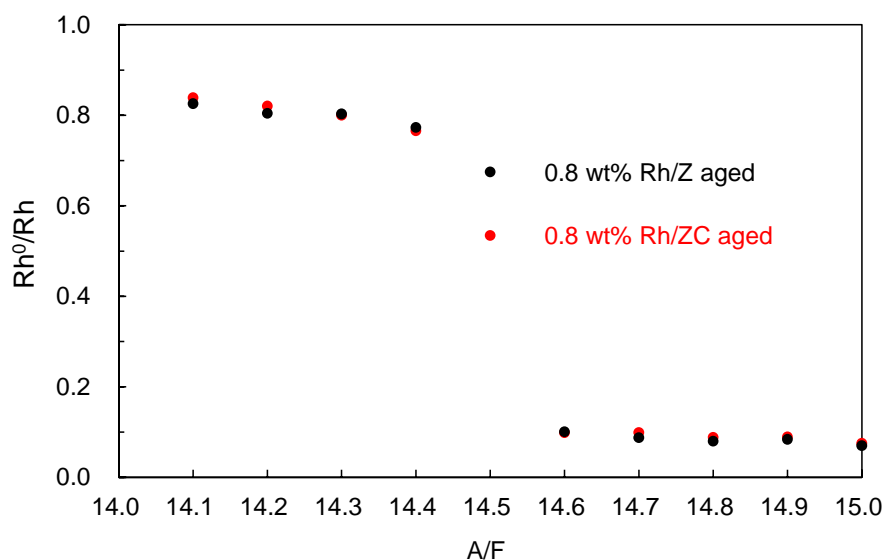


図 2 Rh/ZC および Rh/Z の Rh 酸化状態の A/F 依存性

参考文献

- [1] A. Fujiwara, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida, *Catal. Today*, **376**, 269 (2021).
- [2] A. Fujiwara, Y. Tsurunari, H. Yoshida, J. Ohyama, T. Yamada, M. Haneda, T. Miki, M. Machida, *ACS Omega*, **5**, 28897 (2020).
- [3] A. Fujiwara, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 12531 (2020).