

Kazuhiko Dohmae, Yoshiharu Hirose, Mareo Kimura

要

旨

ロジウム / アルミナ系は,代表的な自動車用排 気ガス浄化触媒である三元触媒の構成成分である。 この系の酸化雰囲気下での熱処理による触媒特性 低下の原因解明のため,酸化・還元処理に対する アルミナ表面でのロジウムの固溶・析出挙動を調べた。

アルミナ表面でのロジウムの挙動の解析には,X 線光電子分光法を用いた。はじめに,アルミナ中 に固溶したロジウムとアルミナ上のロジウム酸化 物とを区別する技法を見出し,ロジウムの固溶・ 析出挙動の解析手法を確立した。次に,アルミナ 担体の結晶構造によるロジウム固溶の難易を比較 した。このための担体にはγ,θ,α-アルミナを用 い,600,900,1200 での酸化熱処理を行っ た。これにより,アルミナの表面層では結晶構造 によるロジウム固溶の難易に大きな違いは認めら

The behavior of rhodium(Rh) in Rh/alumina catalysts under high-temperature oxidization and reduction condition was investigated by X-ray Diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), and transmission electron microscope(TEM). γ , θ , α -phase alumina were used for the catalyst supports. The 1wt% Rh was impregnated with Rh(NO₃)₃, dried at 110 in air and calcined in 10%H₂ in N₂ at 500 for 2h. The samples were oxidized in air at 600 , 900 , and 1200 for 10h. The reductive treatment of the oxidized samples was after achieved in the infrared-furnace connected to XPS chamber in 0.1 atm of 10%H₂ in N₂ at 800 .

XRD measurements of Rh/ γ -alumina oxidized in air at 1200 for 10h, showed that the alumina was transformed to alpha phase, and that Rh was completely dissolved into alumina. In the XPS measurement the Rh3d_{5/2} peak was observed at about 310.2eV in the れないこと,900 の熱処理によってロジウムは*α*-アルミナ中にも容易に固溶することが判明した。

さらに,5%水素中における400 ~800 での還 元処理による固溶ロジウムの析出挙動を調べた。 アルミナの結晶構造の違いによる析出の難易さは, α-アルミナが最も容易であった。この結果は,ア ルミナ中での固溶ロジウムの分布を反映している と考えられる。また,析出ロジウムのXPSピーク はバルクのロジウムピークより高エネルギ側に出 現した。この結果と透過電子顕微鏡による観察と から,析出したロジウムは直径1~2nmの微細な金 属クラスタを形成していることが判明した。

以上より,ロジウム/アルミナ触媒の解析にお いてXPSによるロジウムの固溶状態解析が有効で あることが明らかとなった

Abstract

binding energy which is 1.8eV higher than the value of rhodium oxide. Therefore we are able to distinguish between the chemical states of the Rh dissolved into alumina and the Rh oxidized on alumina. XPS revealed that a part of Rh was dissolved into the alumina in any phase alumina by oxidization at 600 . After 900 aging, almost all Rh were dissolved into γ and θ -alumina, and about 80% of detected Rh was dissolved into α -alumina.

The XPS results from reduced samples followed by oxidization at 1200 $\,$, showed that a part of Rh was reduced and the Rh3d_{5/2} peak was appeared at about 3eV lower binding energy than the dissolved state. Small clusters less than 2nm in diameter were found on the support by TEM observation. It is considered that reduced Rh was reduced to the metal and clustered on the alumina.

キーワード 排出ガス浄化触媒,ロジウム,アルミナ,XPS,酸化・還元,固溶,析出

76

1.はじめに

自動車用排気ガス浄化触媒には活性種である貴 金属を比表面積の高い担体の上に担持したものが 用いられている。触媒の活性向上および貴金属の 有効利用のためには,貴金属を高分散で安定化さ せることが重要となる。貴金属種に関する活性低 下原因の要因として,熱履歴による貴金属の粒成 長および担体との相互作用による貴金属の特性の 喪失が挙げられている¹。

貴金属と担体間での相互作用に関しては'担体-金属間の強い相互作用(SMSI)'でよく知られているように,還元雰囲気での相互作用に関する研究が多かった²⁻⁵⁾。近年,燃費向上のため酸素過剰下(リーン雰囲気)での燃焼条件も用いられてきており⁶⁾,排気ガス浄化触媒の貴金属/担体間の相互作用においても酸素雰囲気下での貴金属の挙動が注目されている。

ロジウム / アルミナ系は,高温酸化処理によっ て活性の低下することがよく知られており,この 原因はアルミナ中へのロジウムの固溶であると推 察されている⁷⁻⁹。この活性低下は結晶構造が安定 なα-アルミナより格子欠陥の多いγ-アルミナの方 が顕著なので,α-アルミナにはロジウムが固溶し 難いとされている。Usmenらは,熱処理によって ロジウムのX線光電子分光(XPS)スペクトル中に 高結合エネルギ側に大きくシフトした成分が生じ ることを観察し,これがアルミナ中に固溶したロ ジウムであろうと報告している¹⁰。また,McCabe らはCO吸着データからロジウムのアルミナ中への 固溶を結論している¹¹。しかし,ロジウムのアル ミナ中への固溶状態を確認した報告は行われてい ない。

アルミナ中へのロジウムの固溶状態を解析する 代表的な手法には、アルミナの格子定数をX線回 折(XRD)によって精密に測定する方法がある。 しかし、XRDでは γ 、 θ -アルミナのような結晶性 の低いアルミナに対しては適用できない。また、 触媒反応で重要となるのは固体表面の数nmの領域 であるが、XRDによる測定では表面から数十 μ mの 平均的な値しか得られない。そのためアルミナ担 体の表面近傍にあるロジウムを直接解析するため

の表面分析手法が望まれていた。

本研究は,ロジウム/アルミナ系での酸化・還 元処理に対するアルミナ表面のロジウムの挙動を 明確にすることを目的に行った。特に,これまで 明確にされていなかったロジウムの固溶状態の解 析を中心に検討した。解析手法にはXRD,透過電 子顕微鏡(TEM),走査電子顕微鏡(SEM)に加え て固体表面の組成・化学状態の分析を得意とする XPS を主に用いた。

2.実験

結晶構造の異なるアルミナ上にロジウムを担持 したモデル触媒試料を用い,酸化・還元処理に対 するロジウムの固溶状況変化およびアルミナ表面 でのロジウムの存在形態を調べた。

2.1 試料

アルミナ担体の結晶構造によるロジウムの固溶 状態変化の違いを調べるため, γ , θ , α -アルミナ を用いた。 θ , α -アルミナは市販の γ -アルミナを大 気中でそれぞれ1100 ,1200 × 5h熱処理して作 製した。試料の結晶構造はXRDで確認した。BET 法によって求めた各担体の比表面積は γ ; 143m²/g, θ ; 62m²/g, α ; 9m²/gであった。

ロジウムの担持は硝酸ロジウム溶液を用いてア ルミナ100gに対してロジウムを1gの割合で行った。 その後110 で10時間乾燥し,前処理として,10% 水素 - 窒素中において500 で2時間の還元処理を 行った。これをペレット成形したものを試料とし, 以下のXPS測定ではすべてペレット表面を測定し た。熱処理は大気中で600,900,1200 ×10hの熱 処理を行った。

2.2 測定

XPS

XPSにはULVAC-PHI製5500MCを用い,励起X線 源はMgKα線,エネルギ分解能は約1.0eV(Ag3d5 のFWHM)で測定を行った。測定した試料は大気 中熱処理に加え,還元処理によるロジウムの化学 結合状態変化も測定した。還元処理は測定室に直 結した赤外線加熱炉を用い,その後大気にさらす ことなく測定室へ移動して測定を行うことで,還 元処理後のロジウムの酸化を防止した。還元処理 条件は,5%水素-窒素中(0.1気圧)で400~800 で各10分間とした。チャージアップによるスペク トルシフトは,担体であるアルミナのAl2pピーク を74.5eVとして補正した。

XRD

理学電機製のRU-200Z(CoKα,40kV×180mA) を用いた。XRDではアルミナの結晶構造および, α-アルミナの格子定数の変化からロジウムのアル ミナへの固溶量を求めた。固溶量はα-アルミナの {2110},{318}面回折線のシフトからVegard則によ リ求めた。

 $\mathsf{TEM} \boldsymbol{\cdot} \mathsf{SEM}$

日本電子製のJEM-2000EXおよびJSM-890を用 い,熱処理後のロジウムの形態観察を行った。

3.酸化処理後のロジウムの状態

3.1 XPSによる固溶ロジウムの解析

XPSでは各元素に固有の結合エネルギのシフト (ケミカルシフト)からその元素の化学結合状態を 推定する。文献値¹²⁾ではRh3d_{5/2}ピークの結合エネ ルギは,金属ロジウムでは307.2eV,酸化ロジウム では308.2~308.9eVとなっているが,アルミナ中 に固溶したロジウムの結合エネルギは不明である。 固溶したロジウムの解析をするためには,まず固 溶したロジウムの結合エネルギの位置を同定し, 通常の酸化ロジウムと区別できるか否かを確認す ることが必要となる。

固溶したロジウムの結合エネルギを調べるため にはロジウムがアルミナ中に完全に固溶した試料 を用いる必要がある。1200 で10時間の大気中熱 処理した試料をX線回折測定した結果, γ , θ -アル ミナ試料はほぼ完全にα構造に変態していた。 Table 1に各試料の格子定数を示す。いずれの担体 も未固溶のアルミナに比べて,格子間隔が広がっ ており,ロジウムがアルミナ中に固溶しているこ とを示している。Fig. 1に格子定数の変化から求め たロジウムの固溶量を示す。縦軸はアルミナ中の アルミニウム原子に対するロジウム原子の割合を 示す。この結果では, Yaoらの報告にあるように⁷⁾, ロジウムの固溶量は結晶構造の安定なα-アルミナ 担体で最も少なく, θ , γ の順に多くなっていた。 固溶量の最も多かったγ-アルミナ担体では約 0.5at%と見積もられ,ロジウムの担持量(1wt%)

から換算すると,この値はほぼすべてのロジウム が一様に固溶した値と一致する。また,TEM観察 の結果ではアルミナ担体上にロジウム粒子または ロジウム化合物とみなされるものは認められなか ったことより,γ-アルミナ上のロジウムは1200 の熱処理ですべてアルミナ中に固溶したものと考 えられた。 この試料をXPSで測定したところ, Rh3d_{5/2}ピークは約310.2eVに出現した(Fig. 2)。こ の値は酸化ロジウムのエネルギ値と比べて約1.7eV 高結合エネルギ側にシフトしており,このシフト 量はアルミナ中に固溶したロジウムとアルミナ上 の酸化ロジウムを区別する上で十分な大きさであ ることから,XPSによるロジウムの固溶解析が可 能であることが判明した。

以下にアルミナに固溶したロジウムのピークが

Table 1 Lattice constants of alumina after oxidization.

Sample	Temperature ()	a (nm)	c (nm)	Cell Volume (nm ³)
Standard		0.476255	1.30000	0.255353
γ	1200	0.476428	1.30071	0.255678
θ	1200	0.476319	1.30069	0.255557
α	600	0.476197	1.30044	0.255377
	900	0.476214	1.30054	0.255415
	1200	0.476254	1.30028	0.255407



Fig. 1 Quantity of dissolved rhodium after oxidization at 1200 for 5h in air.

一般的な酸化ロジウムのピーク位置に比べて高結 合エネルギ側にシフトした原因を考察する。一般 に金属酸化物の結合エネルギをみると,単純酸化 物の場合に比べて複合酸化物を形成した時の結合 エネルギ値が高くなる場合が多く,この傾向は複 合酸化物を形成している金属種の電気陰性度が大 きいほど顕著となっている¹²⁾。また,複合化から 固溶状態へとこの種の元素の割合が減少するのに 伴ってシフト量が大きくなることも報告されてい る¹³⁾。今回のロジウム/アルミナ系ではロジウム の電気陰性度が2.2で¹⁴⁾金属としてはかなり大き く,また,Rh:Al比は約1:200とロジウムが相対 的に少ない条件であるために,上記の複合化の効 果が顕著に現れた例であると考えられる。

以上の検討から, XPSによるロジウムの測定で は金属,酸化物,固溶の状態においてRh3d_{5/2}ピー クが各々307.2eV,308.5eV,310.2eVに出現すると して以下の解析を行った。

3.2 アルミナの結晶構造によるロジウム固溶 状態の違い

熱処理によるXPSスペクトル変化の例としてα-アルミナ担体試料のロジウムスペクトルをFig.3に 示す。600 の熱処理後においてRh3d_{5/2}ピークは約 309.5eVに出現していることから,すでに一部のロ



Fig. 2 Rh3d XPS spectra of a) rhodium oxide, and b) rhodium on γ -alumina after annealed at 1200 for 10h in air.

ジウムはアルミナ中に固溶していることがわかった。熱処理温度が高くなるとともにピークが高エネルギ側にシフトし,900 以上の熱処理ではほぼ前記の固溶ロジウムのピーク位置(310.2eV)と一致していた。

これらのスペクトルをピーク分離して,固溶状 態にあるロジウムの割合を求めた結果をFig.4に示 す。600 の熱処理ではγ,θ,α-アルミナ担体の順 にロジウムの固溶割合は高くなっているが,900 以上ではγ,θ-アルミナ担体ではほぼすべてのロ



Fig. 3 Rh3d XPS spectra after oxidization for 10h in air at a) 600 , b) 900 , and c) 1200 .



Fig. 4 The ratios of solved rhodium on the alumina after oxidization by XPS spectra.

ジウムが固溶状態になっており, α-アルミナ担体 でも8割以上が固溶している結果となった。この割 合は,XRDの結果(Fig.1)から見積もられる値に 比べて高く,アルミナの結晶構造による違いも少 なくなっていた。

これらの違いはXPSとXRDの分析深さの違いに 起因していると考えられる。XRDの分析深さは数 + μ mあり、平均的なアルミナ粒子の粒径に比較し て十分に大きいため、アルミナ粒子全体からの情 報を測定している。これに対し、XPSでは試料表 面の数nmの範囲のロジウムの状態を直接測定して いる。このことから、 γ -アルミナ担体では前記の ようにロジウムはアルミナ中にほぼ一様に固溶し ているのに対して、 α -アルミナ担体ではロジウム はアルミナ中に固溶しているものの、その分布は アルミナの表面近傍に留まっていると考えられる。

また, α-アルミナ担体では1200 処理後でも-部のロジウムは未固溶のまま存在していた (Fig. 4)。 SEM観察の結果 (Fig. 5), 直径数10nmの金属ロジ



lμm



Fig. 5 SEM images of rhodium/ α -alumina oxidized at 1200 for 10h in air.

ウム粒子 (Fig. 5a) と直径10~20nmの酸化ロジウ ムと考えられる物 (Fig. 5b) が認められた。一方, γ , θ -アルミナ担体ではこのような粒子は認められ なかった。

XPSにおけるロジウムとアルミニウムのピーク 強度比 (Fig. 6) からも, ロジウムの分布状態の情 報を得ることができる。アルミナ上でのロジウム の担持状態が同じならば比表面積の低いアルミナ ほど単位面積当たりのロジウム量が増えるため, 熱処理前のロジウム / アルミニウム強度比はアル ミナの比表面積にほぼ反比例するはずである。実 際に,この値は γ , θ , α -アルミナ担体の順に大き くなっていることから,比表面積の低いアルミナ 担体ほど単位面積当たりのロジウム量が多いこと を示している。熱処理によるロジウム / アルミニ ウム強度比の低下原因としては,アルミナ中への ロジウムの拡散とアルミナ上でのロジウムの粒成 長がある。 γ , θ -アルミナ担体は熱処理後のアルミ ナ表面にロジウムが残っていないことから、この 強度低下はアルミナ内部へのロジウムの拡散が原 因と考えられる。一方, α-アルミナ担体では, ロ ジウムの粒成長による強度低下があるにもかかわ らず γ , θ – アルミナ担体よりも強度低下の割合が 低いことから、アルミナ中へのロジウムの拡散は 少なく表面近傍に残留していることがわかる。

以上の結果より,熱処理後のロジウム/アルミ ナ系でのロジウムの分布を模式的に示すとFig.7の ようになっていると考えられる。このように結晶



Fig. 6 Ratio of rhodium to aluminum by XPS.

構造によってロジウムの固溶分布が異なった原因 として上記の他に,熱処理によるアルミナの粒成 長の有無,および結晶構造によるロジウムの拡散 速度の違い等が考えられるが,今回の実験からは それらの差異に関する知見は不明である。

4. 還元処理によるロジウムの析出挙動

アルミナ中に固溶したロジウムの還元処理に対 する挙動を調べるため,1200 で熱処理した試料 を用いて以下の実験を行った。還元処理はXPS装 置に直結した赤外線加熱炉を用いて5%水素-窒素 バランス気流中(0.1気圧)で400 から800 まで 100 ごとに10分間づつ加熱することで行った。還 元処理によるα-アルミナ担体上のロジウムのXPS スペクトルの変化をFig.8に示す。固溶状態のピー クの低結合エネルギ側に新たなピークが出現し, 処理温度の上昇に伴って強度が増大するとともに, ピーク位置が低結合エネルギ側にシフトした。こ の傾向はいずれの結晶構造の試料でも同様であった。



Fig. 7 Schematic representation of rhodium/alumina after annealed at 1200 for 10h in air, a) γ -alumina support, b) θ -alumina support, c) α -alumina support.

まず,結晶構造の違いによるロジウムの固溶状 態からの析出挙動について考察する。酸化処理に よって一度固溶したロジウムの内で,還元処理に よりアルミナから析出したロジウムの割合をFig.9 に示す。γとα-アルミナ担体試料を比較すると,



Fig. 8 Rh3d XPS spectra of rhodium/alumina after annealed 1200 for 5h in air, reducued for 10min in 5%H₂ gas ; a) unreduced, b) reduced at 500 , c) 600 , d) 700 and e) 800 .



Fig. 9 Quantity of precipitated rhodium from alumina by reduction in 5%H₂ for 10min followed oxidzation at 1200 by XPS spectra.

600 以上の還元処理では,α-アルミナ担体のロジ ウム析出の方が多くなっている。これは前記のよ うにα-アルミナ担体ではロジウムがアルミナの極 表面層にのみ固溶しているために析出しやすくな っていたと考えられる。アルミナの結晶構造に関 わらず,還元処理の前後でロジウム/アルミニウ ムピーク強度比はほとんど変化しなかったことか ら,800 ×10分程度の還元熱処理によるロジウム の移動量は1nm以下であると考えられる。

次に,析出したロジウムの状態について考察す る。Fig. 8の800 の還元処理試料のスペクトルで は新たに出現したピークの位置は約308.0eVであっ た。この値は酸化ロジウムの位置(約308.5eV)¹²⁾ に近いが, ロジウムのような貴金属がこのような 高温・還元雰囲気で単独の酸化物として安定に存 在するとは考えにくい。そこで,このXPS内で還 元処理する前後の試料をTEMで観察した結果,還 元処理後の試料にはアルミナ上に処理前の試料で は認められなかった直径1~2nmの微細な粒子が認 められた (Fig. 10)。しかし, TEM像からはこの微 細な粒子が金属ロジウムであるか否かは確認でき ない。XPSでは,一般に非常に微細な金属粒子の ピークはバルク金属のピークに比べて高結合エネ ルギ側に出現するという'粒径効果'が知られて いる¹⁵⁾。 Fig. 9で析出したロジウムのピークの位 置は,金属の結合エネルギから0.8~1.5eV高結合



20nm

Fig. 10 TEM image of rhodium/ α -alumina reduced at 800 for 10min in 5% H₂ followed oxidization at 1200 . エネルギ側にシフトしており, Takasuらによると このときの粒子径は1.6nm以下となる¹⁵)。この値 はFig. 10のTEM写真における微細粒子の直径とほ ぼ一致することから, 微細粒子は析出したロジウ ム金属のクラスタであると考えられた。さらに, 還元処理温度が高くなるほど析出したロジウムピ ークの位置が低エネルギ側にシフトすることは, 析出したロジウム金属のクラスタが処理温度の上

以上より, α-アルミナ上のロジウムは一度酸化 熱処理でアルミナ中に固溶した後,還元処理によ ってアルミナ上に微細な金属ロジウム粒子して析 出することが判明した。

昇に伴って粒成長することを示唆している。

5.まとめ

ロジウム / アルミナ系の酸化・還元処理におけ るロジウムの固溶,析出挙動およびアルミナの結 晶構造による違いをXPS測定を中心に検討し以下 の知見を得た。

(1) XPSにおいてアルミナ中に固溶したロジウム のピークは酸化ロジウムより高結合エネルギ側に 出現しアルミナ上のロジウムと区別できることを 見出した。これによって,従来は困難であったア ルミナ上のロジウムの固溶・析出挙動を直接的に 解析できるようになった。

(2) 酸化熱処理によるアルミナ表面層でのロジウ ム固溶の難易はアルミナの結晶構造に大きくは影 響されない。

(3) 一度固溶したロジウムは,800 以上の還元 処理により微細なクラスタ状でアルミナ表面に析 出する。

参考文献

- 1) Miyoshi, N., et al. : SAE Tech. Pap. Ser., No.891970
- 2) Tausten, S. J., et al. : J. Catal., 55(1978), 29
- 3) 内島俊雄, 国森公夫: 表面科学, 5(1984), 332
- Bernal, S., Calvino, J. J., Cauqui, M. A., Cifredo, G. A., Jobacho, A., and Rodriguez-Izquierdo, J. M. : Appl. Catal., A99(1993), 1
- 5) Sadeghi, H. R., Henrich, V. E. : J. Catal., 87(1984), 279
- 6) Takahashi, N., et al. : Catalysis Today, 27(1996), 63
- Yao, H. C., Stepien, H. K., Gandhi, H. S. : J. Catal., 61(1980), 547
- 8) Oh, Se H., Carpenter, J. E. : J. Catal., 80(1983), 472

- 82
- 9) Carol, L. A., et al : SAE Tech. Pap. Ser., No.892040
- Usmen, R. K., McCabe, R. W., Haack, L. P., Graham, G.
 W., Hepburn, J. and Watkins, L. H. : J. Catal., 134(1992), 702
- 11) McCabe, R. W., Usmen, R. K., Ober, K., and Gandhi, H. S.: J. Catal., 151(1995), 385
- 12) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Ver. 1.0
- 13) Capitan, M. J., Centeno, M. A., Malet, P., Carrizosa, I.,
- Odriozola, J. A., Marquez, A., Sanz, J. F. : J. Phys. Chem., 99(1995), 4655
- Pauling, L. : "The Nature of Chemical Bond", 3rd Ed., Cornel Univ. Press, (1960)
- 15) Takasu, Y., Unwin, R., Tesche, B., and Bradshaw, A. M. : Surf. Sci., 77(1978), 219

著者紹介



堂前和彦 Kazuhiko Dohmae
 生年:1961年。
 所属:技術開発研究室。
 分野:電子分光法による表面分析。
 学会等:日本表面科学会,表面分析研究
 会,応用物理学会会員。



広瀬美治 Yoshiharu Hirose 生年:1950年。 所属:技術開発研究室。 分野:表面分析。 学会等:日本物理学会,日本化学会,高 分子学会会員。



木村希夫 Mareo Kimura
 生年:1941年。
 所属:分析・計測部。
 分野:材料の分析・解析。
 学会等:触媒学会,日本金属学会会員。