

## X線吸収分光を利用した希薄白金合金および白金パラジウム合金微粒子触媒の局所構造評価

### Local Structural Characterization of Newly Developed Platinum Alloy Catalyst Particles by Using X-ray Absorption Spectroscopy

篠田 弘造<sup>a</sup>, Balachandran Jeyadevan<sup>b</sup>, 佐藤 王高<sup>c</sup>  
Kozo Shinoda<sup>a</sup>, Balachandran Jeyadevan<sup>b</sup>, Kimitaka Sato<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東北大学, <sup>b</sup>滋賀県立大学, <sup>c</sup>DOWA エレクトロニクス(株)

<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>University of Shiga prefecture, <sup>c</sup>DOWA electronics materials Co., Ltd.

触媒として製品化されている PtPd 系合金も、さらなる白金族元素の使用量抑制が求められる。本実験では、X線吸収分光を適用して触媒機能に関係する Pt, Pd の化学状態を調べ、従来の大気中加熱という前処理を還元雰囲気である CO ガス中で実施した場合、および活性向上を目指した第三元素添加の効果进行调查した。結果、CO ガス中熱処理により大気中処理とは異なる化学状態となること、Co 添加により良好な化学状態を実現可能であることを見出した。

キーワード： Pt 系合金触媒、化学状態評価、X線吸収分光

#### 背景と研究目的：

自動車排ガス浄化用 PtPd 触媒は、現在すでに製品として実用化されているが、白金族元素 (Platinum Group Metals, PGM) 使用量抑制という元素戦略的観点から、より少量で高い触媒機能を実現するための材料設計およびプロセス最適化が求められている。触媒の特性は、合金を構成する Pt および Pd の化学状態と深く関係しており、たとえば NO 酸化活性に対して Pt は金属状態、Pd は酸化物状態であることが高活性の条件と考えられる。そこで本実験では、任意の環境中において非破壊で特定元素の化学状態に関する情報を得ることのできる、X線吸収分光法を適用して当該合金触媒中における各元素の化学状態評価を実施することとした。また、作製条件によっては、第三の添加元素として Co を加えた三元系とすることにより、比較的高活性の触媒材料を得ることができる。添加された Co のはたらきについては不明な点が多いので、これを含まない二元系の場合との比較は有用と考えられる。

最終プロダクトを得る前処理として大気中高温下での加熱処理を施すが、還元雰囲気中で熱処理した場合には合金元素の化学状態に違いが現れる可能性がある。本実験では、CO ガス雰囲気中における高温環境下での X線吸収分光その場測定を実施し、前処理前、処理中および処理後の Pt、Pd そして第三元素として加えた Co に関する化学状態評価を実施することとした。その結果が、触媒特性と作製条件との関係解明、材料設計の指針を与える有意な情報の提供をもたらすことが期待された。

#### 実験：

実験に用いた試料は以下のようなプロセスにより作製した。PtPd 触媒粒子は Pt、Pd イオンを含む溶液に CeO<sub>2</sub> ベースの担体粒子を含ま・乾燥させることにより得た。CO ガス雰囲気中高温 in-situ 測定実験にはそのまま (as prepared) 用いた。一方、大気中 900°C あるいは 1000°C での熱処理を施したものをを用いた大気中室温条件での測定結果と、in-situ 実験終了後冷却した試料の結果を比較することとした。また、第三の元素として Co を加えた場合の試料も作製した。ここでは、金属イオンの多価アルコール (ポリオール) 溶液中で金属粒子を還元・析出させるポリオールプロセス [1][2] を適用した。調製したポリオール反応溶液中に担体粒子を投入し、その表面に合金微粒子を還元析出させて試料を得た。CO ガス中高温 in-situ 実験結果から、Pt、Pd の化学状態に及ぼす Co 添加の影響を考察する。

X線吸収分光測定実験は産業利用ビームライン BL14B2 で行った。対象元素および吸収端は、

Pt L<sub>III</sub>、Pd K および Co K であり、Si(311)二結晶モノクロメータを使用して分光、19 素子 SSD を用いた蛍光収量法で測定した。in-situ 測定においては、粉末を直径 10 mm のペレットに整形した試料を、ガスフロー型加熱チャンバー内に設置し、10 % CO ガスを流通させながら 600°C まで加熱後室温まで冷却する過程でその場測定した。

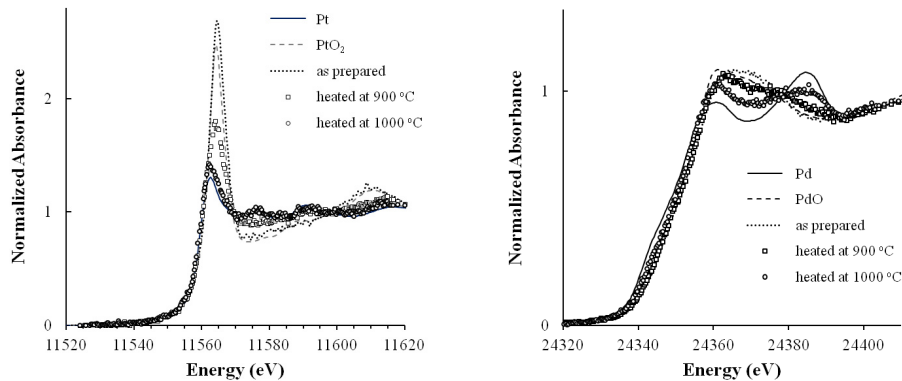


Fig.1. as prepared および大気中熱処理 PtPd 触媒試料の Pt L<sub>III</sub>(左)および Pd K(右)各吸収端における XANES スペクトル

#### 結果および考察：

まず、as prepared、大気中熱処理および CO ガス中熱処理 (in-situ 実験終了後) PtPd 触媒試料中における Pt、Pd の化学状態について考える。Fig.1 に、as prepared 試料およびその大気中熱処理試料の Pt L<sub>III</sub> および Pd K 吸収端における XANES スペクトルを示す。as prepared 試料においては、Pt、Pd とも酸化状態である。大気中熱処理により、いずれも相対的に還元状態へと変化する。Pt は、処理温度 900°C では還元が不十分であるのに対し、より高温の 1000°C ではほぼ完全に金属状態へ還元されていることがわかる。一方 Pd は、Pt の場合と同様に処理温度が高いほど、より還元が進むが、Pt が完全に還元される 1000°C の処理条件であっても、一部酸化状態のものが残留している。スペクトル形状をみると、還元された Pt は純 Pt 金属標準試料とほぼ一致し、熱処理試料中の Pd は金属と酸化物標準試料の二成分混合と考えて良い 24380 eV 付近に共吸収点をもつ変化を示している。すなわち、Pt および Pd は合金を形成しておらず独立に存在していると示唆される。大気中での熱処理で良好な化学状態をもつ触媒を得るには、より高温の条件が必要といえる。

次に、CO ガス中における高温 in situ 測定結果について考える。Fig.2 に、as prepared PtPd 触媒試料を CO ガス雰囲気中で 600°C まで加熱したときの、300°C、600°C および加熱終了後室温での各吸収端における XANES スペクトルを示す。Pt L<sub>III</sub>、Pd K 両吸収端において、300°C ですでに還元状態となり、600°C および冷却後室温においてもほとんど変化はない。即ち還元雰囲気である CO ガスにより比較的低温で直ちに還元されることを示している。また、スペクトル形状は純 Pt

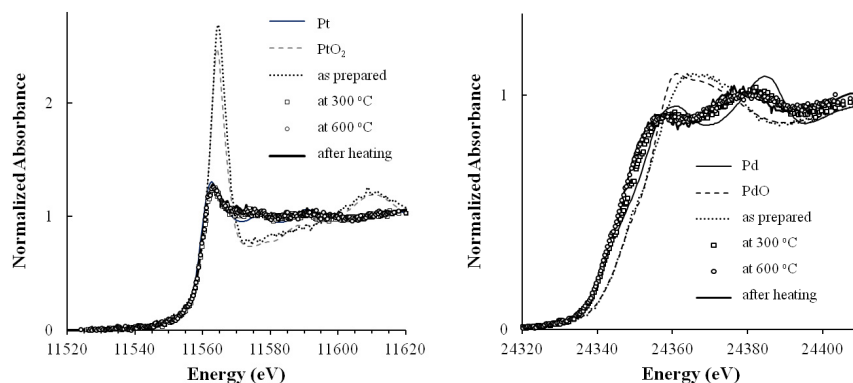


Fig.2. as prepared PtPd 触媒試料の高温 in-situ 測定中に得られた各温度における Pt L<sub>III</sub>(左)および Pd K(右)吸収端 XANES スペクトル

や純 Pd 金属標準試料とは異っており、PtPd 合金を形成している可能性を示唆するものである。第三元素として Co を加えた CoPtPd 触媒試料においては、as prepared 試料においてすでに Pt、Pd とともに還元状態となっており、それは CO ガス中での加熱時においてもほとんど変化はなく、しかも PtPd 試料中における Pt、Pd の化学状態とほぼ同様であった。すなわち、Pt、Pd の化学状態は、Co を添加せず含浸乾燥により作製した PtPd 試料においても、Co を加えてポリオール還元析出プロセスを用いて作製した CoPtPd 試料においても、CO ガス中で加熱すれば、比較的低温であっても同様の金属状態となることを意味する。しかしながら、Fig.3 に示すように Co K 吸収端 XANES スペクトルに反映される Co の化学状態は、as prepared 試料中ではほぼ完全に酸化状態であったものが、CO ガス中で加熱すると、温度上昇とともに徐々に還元され、600°C では完全に金属状態となる。そして加熱実験終了後冷却すると、再び酸化状態となるが、as prepared 試料中における化学状態とは異なっている。これは、添加された Co の化学状態変化挙動が Pt、Pd とは独立であるということを示すものである。別の見方をすれば、作製時に直接還元析出させて得られた CoPtPd 触媒も、Pt および Pd の化学状態は含浸乾燥により得られた PtPd 触媒試料のものと同様であり、Co は CO ガス中高温状態では Pt や Pd の化学状態に影響を与えないということである。以上の結果をまとめると、以下ようになる。

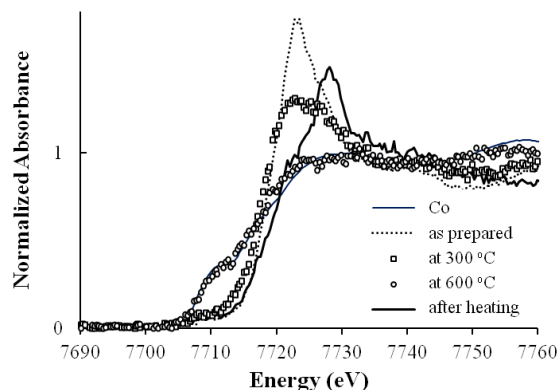


Fig.3. CoPtPd 触媒試料の高温 in-situ 測定中に得られた各温度における Co K 吸収端 XANES スペクトル

1. 含浸法による PtPd 触媒は大気中における熱処理では 1000°C という高温条件が必要であるが Pt は完全な金属状態、Pd は一部酸化状態という良好な化学状態を得ることができる。
2. 同試料を大気中ではなく還元雰囲気である CO ガス中で熱処理する場合には、比較的低温で Pt と Pd が還元され、合金を形成する。
3. 同様の化学状態は、Co を添加したポリオール溶液中での還元析出プロセスを用いた作製法でも実現でき、この場合には前処理としての加熱プロセスが不要という利点がある。

#### 今後の課題：

高温 CO ガス中という条件は、すなわち自動車排ガス浄化触媒として使用する環境ともいえる。大気中熱処理を施した含浸 PtPd 触媒は高温で、Co 添加液相還元法により得られた CoPtPd 触媒は低温で、それぞれ触媒活性が相対的に高いという結果も得られており、今回実施した実験の結果その特性の違いは前者が金属 Pt と一部酸化された Pd、後者が PtPd 合金という化学状態の違いにその一因があると示唆された。また、Co 添加液相還元法では、添加した Co が PtPd 合金形成時に反応補助的な役割を担っている可能性はあるものの、触媒としては含浸 PtPd の還元雰囲気中熱処理試料とほぼ同様の化学状態であるということが明らかとなった。

このように、X 線吸収分光を適用して各元素の化学状態を調べることにより、調製法や前処理条件などと化学状態との関係が明らかになるとともに、還元ガス雰囲気中での高温 in situ 測定により各元素の化学状態変化に関する情報を個別に得ることができ、白金族元素 PGM の使用量抑制とさらなる高効率化を目指す触媒設計に指針を与える有用な手段であることが確認された。今回の実験では、in situ 測定は還元雰囲気である CO ガス中条件下のみの実施であったが、今後は大気中熱処理を施した通常の触媒試料の排ガス浄化プロセスを想定した CO ガス中加熱測定等も実施し、より詳細な検討を進める必要があると考えている。

#### 参考文献：

- [1] Jhon L. Cuya Huaman, et al., *CrystEngComm* **13**, 336 (2011).
- [2] K. Fukuda, et al., *J. Phys.: Conference Series* **352**, 012020 (2012).