

**Pt 担持したコアシェル型セリアジルコニアの  
高温雰囲気における in situ XAFS 解析  
In situ XAFS Analysis of Pt-loaded Core-shell Type Ceria-Zirconia  
for Automotive Catalyst under High Temperature**

赤塚 一将, 犬飼 浩之, 村上 歩  
Kazumasa Akatsuka, Koji Inukai, Ayumi Murakami

(株)ノリタケカンパニーリミテド  
Noritake Co., Limited

自動車触媒に使用される貴金属の担体としてセリアジルコニア( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ )が使用されている。市場流通しているタイプの既存のセリアジルコニアと開発中のセリアジルコニアを作製し、各々に含浸法で Pt を 5 wt%担持した。担持した Pt について、Pt L<sub>III</sub>-edge について in situ XAFS 測定を行い、500°C と 800°C で XANES と EXAFS の変化を測定した。500°C では両者に顕著な違いは観測されなかったものの、開発中のセリアジルコニアでは、800°C で Pt-O 結合の保持力が高いことが分かった。

**キーワード：** 自動車触媒、セリアジルコニア、in situ XAFS

**背景と研究目的：**

近年、自動車排ガスの排出規制は年々強化されてきており、よりクリーンな排ガス浄化技術の向上が求められている。排ガスを浄化する為に用いられる自動車触媒には、白金族元素を主とした貴金属が用いられている。排ガス排出規制の強化を考慮すると、必要となる貴金属量と埋蔵量との関係から供給不足となる懸念があり、使用量の低減化が求められている[1]。貴金属はセリアジルコニア助触媒(以下、CZ と記載)に担持されて使用されるが、1000°C 近傍の高温下では貴金属が凝集劣化しやすく、多量に用いることで浄化性能を担保している。当社では、貴金属との結合性を高めた凝集しにくい CZ を開発しており、熱処理した後でも金属分散度が低下しないという利点が確認されている。本試験では、市場流通している CZ(以下、既存 CZ と記載)と開発中の CZ(以下、開発 CZ と記載)の各々に Pt を 5 wt%担持し、in situ XAFS 測定を行い、開発 CZ と Pt との間の結合性を評価し、既存 CZ との違いを明らかにすることを目的とする。

**実験：**

測定には、開発 CZ と既存 CZ の 2 種類のセリアジルコニアの粉末を用い、組成比は統一した。開発 CZ は、 $\text{ZrO}_2$  の周囲を  $\text{CeO}_2$  で被覆したもの、既存 CZ は、 $\text{ZrO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  が原子レベルで均一混合されたものである。これら 2 種の CZ に Pt を含浸法で 5 wt%担持したものを作製した。測定サンプルは、各 Pt 担持された CZ と適量の窒化ホウ素(BN)と乳鉢混合して、プレス成形( $\phi 10\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ )して測定試料とした。ビームラインは BL19B2 を使用し、分光結晶には Si(311)を用いて、透過法により Pt L<sub>III</sub>-edge in situ XAFS 測定を実施した。標準試料には、Pt-foil 及び  $\text{PtO}_2$  powder を用いた。In-situ 測定で用いるガスは、人工空気ガスを用い、流量は 100 mL/min とした。測定温度は、室温~500°C あるいは室温~800°C の 2 パターンとし、トップ温度到達後、1 h ごとに XAFS 測定をし、変化を測定した。解析ソフトは Athena を用いた。

**結果および考察：**

既存 CZ 及び開発 CZ に Pt を 5 wt%担持したサンプルの 500°C における XANES スペクトルを図 1 に、EXAFS スペクトルを図 2 に示す。XANES から、500°C において、各 CZ に担持された Pt は、リファレンスの  $\text{PtO}_2(\text{IV})$  に類似したスペクトルであることから、おおよそ 4 価であることが

分かる。また、温度保持による価数の変化も観測されなかった。EXAFS からも同様に、1.5 Å 近傍に Pt-O 結合に由来するスペクトルが観測されており、温度保持による結合の変化も観測されなかった。XANES、EXAFS とともに、500°C においては、開発 CZ と既存 CZ とともに Pt の状態は同じであった。

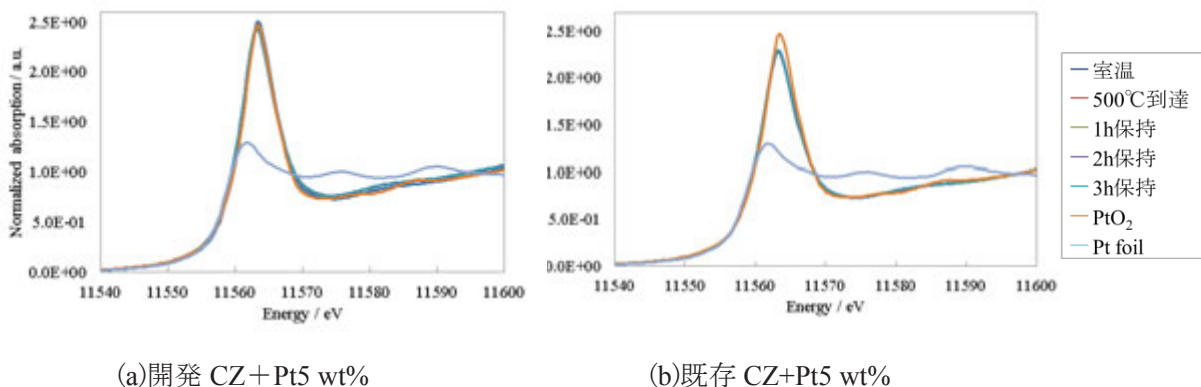


図 1. 500°C における XANES スペクトル

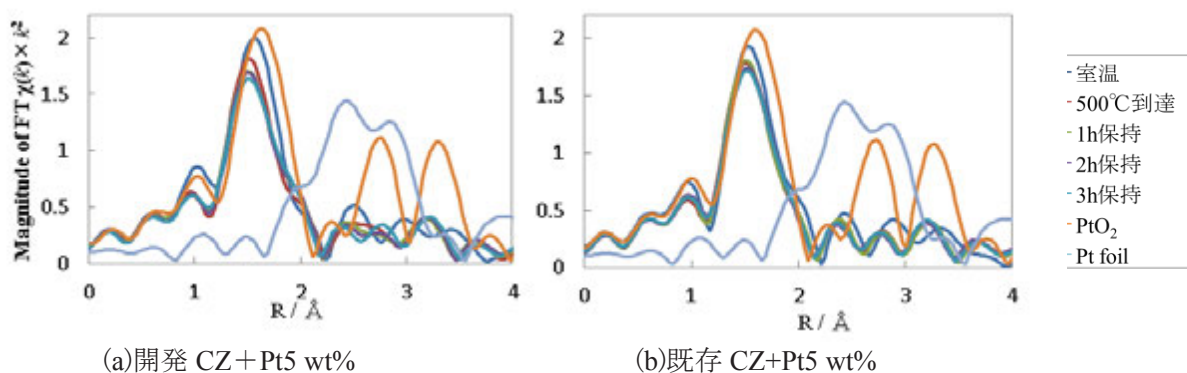


図 2. 500°C における EXAFS スペクトル

次に、800°C で両者を比較した。800°C における XANES スペクトルを図 3 に、EXAFS スペクトルを図 4 に示す。各 CZ とともに、XANES から、500°C に比べ Pt-foil(0 価)にかなり近づいていることが分かる。これは、500°C より高温の 800°C では、CZ 上での Pt のシタリングが進行したと考えられる。既存 CZ と開発 CZ を比較すると、XANES から、800°C 到達時点では、開発 CZ は Pt がより高価数であることが分かる。EXAFS からも、Pt-O 結合がより明瞭に観測されている。これらの結果から、800°C では、開発 CZ に担持した Pt は、既存 CZ に担持した Pt に比べ、より高価数で、Pt-O 結合が保持しやすいことが分かった。

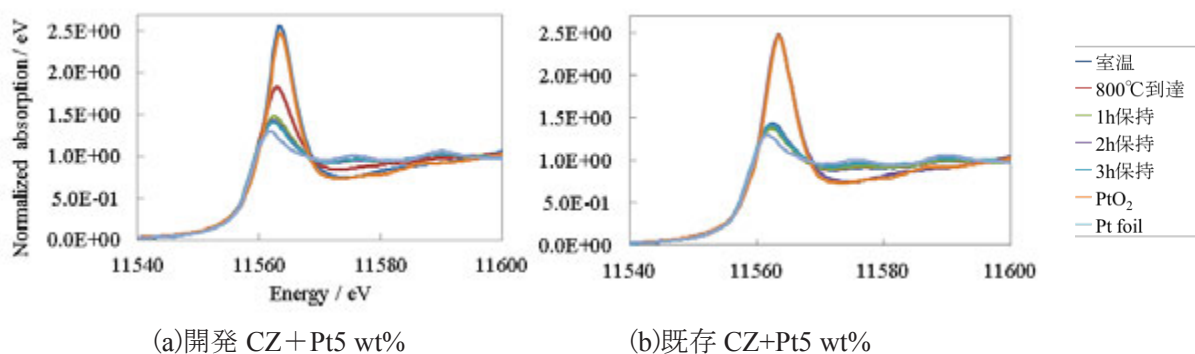


図 3. 800°C における XANES スペクトル

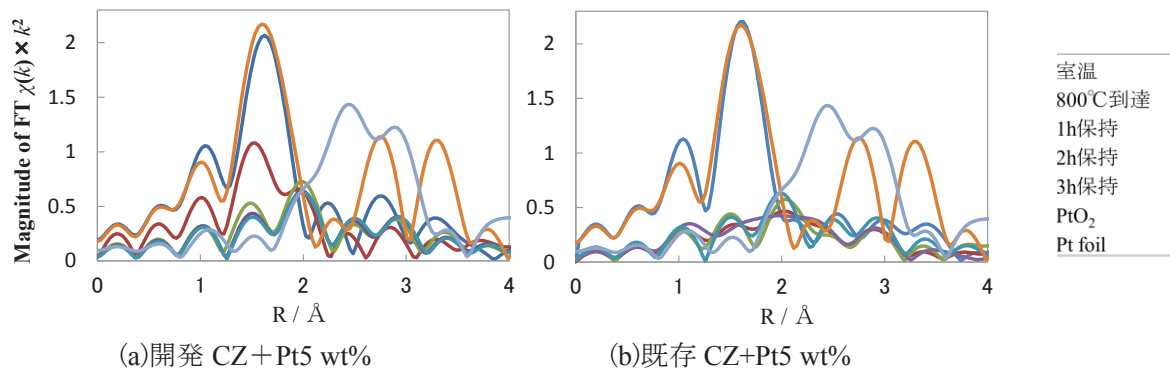


図 4. 800°C における EXAFS スペクトル

上記の結果をまとめると、Pt 担体の CZ として、500°C においては開発 CZ と既存 CZ は同程度であった。一方、800°C においては、開発 CZ は Pt がより高価数で、Pt-O 結合を維持しやすい。当社の事前評価で、Pt 分散度を測定したところ、開発 CZ に担持した Pt は 800°C でも分散度が低下しないデータが得られている。本測定の結果と合わせて考察すると、高温でも開発 CZ は、Pt-O 間の結合力を保持しやすく、これが金属分散度の維持に起因していると推測される。

**今後の課題：**

本測定で得られた知見をもとに、模擬ガス環境を模擬した in situ XAFS 測定を行うことで開発 CZ の挙動を確認することが今後の検討課題のひとつである。

**参考文献：**

[1] (株)富士経済、環境・エネルギー触媒 関連市場の現状と将来展望 2015, pp. 37-46 (2015).