

(2) XANESによる微量貴金属担持触媒の状態解析

熊涼慈、北野友之

(株) 日本触媒

1. はじめに

自動車排ガス浄化用触媒をはじめとする環境浄化触媒の活性成分として、白金等の貴金属が使用されているが、コスト削減および資源枯渇化の観点から、貴金属担持量の低減が望まれている。

担持量低減のためには貴金属の状態や価数についての分析が重要であり、その分析手段としてXPSが挙げられるが、一般的なXPS装置では低担持量領域においては感度が不足し、また、真空下での測定となるため正確な価数を評価する事は難しい。

これに対しXAFSは微量元素の分析に適しており、常温常圧下での測定が可能であるが、0.1wt%オーダーのような非常に低担持量の領域では、十分な精度のデータを得る事は容易ではなく、測定条件、検出器の選定等、慎重に検討する必要がある。

今回は、0.1wt%オーダーでのXAFS測定にあたり、検出器の選定を中心とした検討を行い、解析手段としての有効性について考察を加えた。

2. 実験

TiO₂系酸化物担体に、Pt担持量が0.2wt% (sample A) または0.1wt% (sample B) となるよう水溶液で含浸担持を行い、空气中100℃にて一晚乾燥後、5%H₂/N₂バランス雰囲気下、300℃にて2時間の還元処理を施す事によりサンプルを得た。

触媒サンプルをメノウ乳鉢で100 mesh以下に粉碎して粉末状とした後、空気雰囲気下にてポリエチレン袋にシール密封して蛍光法XAFS測定を行った。標準サンプルであるPt metal並びにPtO₂ (いずれも和光純薬) については、窒化ホウ素 (高純度化学研究所) と混合して作成したペレットを用い、透過法にてXAFSを測定した。

Pt-LIII吸収端XAFS測定は九州シンクロトロン光研究センターのBL11にて行った。モノクロメータとし

てSi(111)を用い、常温で測定した。得られたXAFSスペクトルを、解析プログラムREX2000 (リガク製) を用いて解析した。

3. 結果および考察

3-1 検出器の比較

蛍光法XAFSの検出器としては一般的にライトル検出器または19素子半導体検出器(SSD) が用いられる。前者は試料からの散乱X線や対象元素以外の蛍光X線が入ってしまうためバックグラウンドが高くなる。後者はエネルギー分解能に優れ、対象元素のみの蛍光X線を検出する事が可能となるため、バックグラウンドによる影響が軽減される特徴を有するが、冷却に液体窒素を要する等、設置および準備に時間がかかるため、限られたビームタイム内で使用する事は難しい。

これに対し、図1に示すシリコンドリフト検出器(SDD、SII Nano Technology USA Inc. 製) は19素子SSDと同様にエネルギー分解能を有し、かつ取り扱いが非常に簡便である事から、近年触媒のXAFS分析等に利用されている^{1), 2)}。



図1 シリコンドリフト検出器 (SDD)

図2は砒素を0.1wt%程度含む触媒のAs K吸収端XANESスペクトルであり、バックグラウンド補正等の処理を行う前のデータである。

SDDを用いて測定したスペクトル(b)の方が、ライトル検出器(a)と比べるとバックグラウンドの値が低く、平坦となっていた。また、吸収端付近のジャンプの高さについてもSDDの方が上回っており、感度も優れる結果となった。

特に微量元素のXAFS測定の際にはベースライン補正により解析結果が影響を受け易いため、微量Ptの測定についてもSDDの方が好適であると考え、これを用いて触媒サンプルの分析を行った。

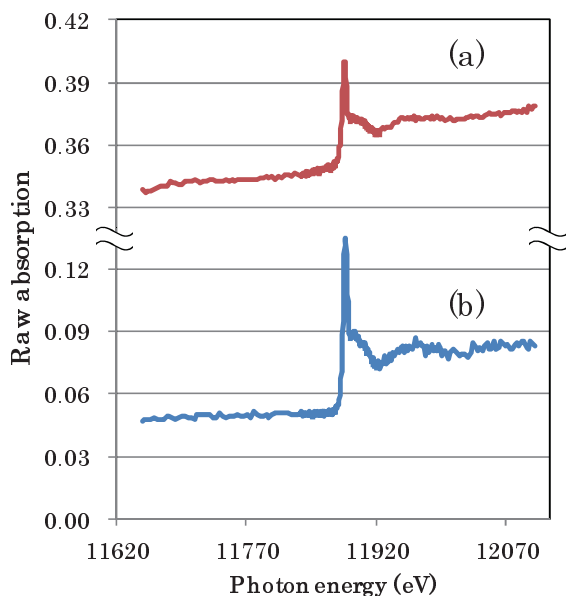


図2 ライトル検出器 (a) と SDD (b) の比較

3-2 Pt XANES 測定結果

SDDを検出器として用いた、Pt LIII吸収端XANES測定結果を図3に示す。

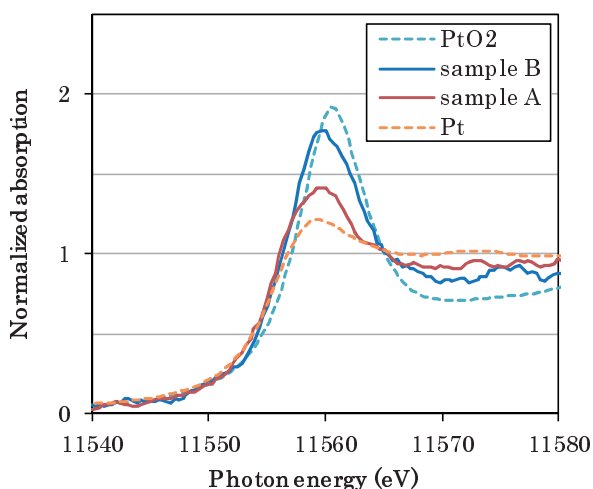


図3 Pt LIII吸収端の XANES スペクトル

300°Cで水素還元処理を行っているにも関わらず、sample A、BともにPtが一部酸化物の状態で存在しており、特にPt担持量の少ないsample Bの方が、Pt酸化物として存在する割合が多い事を示す結果が得られた。

そこで、Ptの酸化状態を定量的に比較するため、標準サンプルであるPtおよびPtO₂のデータを用いて、REX2000にてカーブフィッティングを行い、Pt metalとPtO₂の割合を算出した結果(表1)、sample AについてはPt全体の25%が、sample Bについては全体の半数以上を占める67%が、酸化物として存在している事が明らかとなった。

表1 Pt metal と PtO₂ の割合

	Pt metal %	PtO ₂ %
sample A	75	25
sample B	33	67

本報の触媒ではPt担持量が少なくなるほどPt粒子径が小さくなる傾向にあり、sample BではPtの大半が1~3 nmの微粒子状態で高分散している事がTEMにより確認されている。

Pt粒子径が小さいほどPt粒子1個あたりの外表面が少なくなるため、酸化物担体表面に露出した格子酸素に接するPt原子の割合が増える。このPt原子と格子酸素の相互作用により、見かけ上Pt-O結合に近い電子状態となるために、XANESではPtO₂として認識されたものと推測される。

Pt/CeO₂-ZrO₂系触媒でも同様の現象が報告されており⁸⁾、Pt-O-M結合(M=Ti等)によりPt微粒子が安定化され、Ptの凝集が抑制される事による触媒寿命向上が期待される。

4. まとめ

0.1wt%オーダーという微量領域のXAFS測定を試みた結果、SDDを検出器として用いる事により測定に成功し、Ptの電子状態について解析する事ができた。

今回はビームタイムの制約上、XANES領域のみの測定となったが、今後は蛍光法によるEXAFS領域の測定および解析にもトライすると共に、このような活

性種状態の違いと触媒活性、貴金属粒子径等との関係についても精査し、触媒開発に活用する。

参考文献

- [1] J. D. Grunwaldt, P. Kappen et al., *Catalysis Letters*, **78**, 13-21, (2002)
- [2] M. W. Tew, J. T. Miller et al., *Journal of Physics: Conference Series*, **190**, 012172, (2009)
- [3] Y. Nagai, K. Dohmae et al., *Catalysis Today*, **145**, 279-287, (2009)