

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

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である白金等の貴金属について、担持量の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る。

XAFS は微量元素の分析に適しているが、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い。そこで、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検証した。

蛍光法XAFSの検出器として一般的に用いられるライトル検出器は試料からの散乱X線などによってバックグラウンドが高くなり、また、19素子半導体検出器 (SSD) は設置および準備に時間がかかる。一方、シリコンドリフト検出器 (SDD) は19素子SSDと同様にエネルギー分解能を有するためバックグラウンドを抑える効果が期待され、かつ取り扱いが簡便である。

そこで、SDDを用いた蛍光法XAFSの測定を九州シンクロトロン光研究センターBL11にて行った。

Pt/TiO₂系触媒について0.1wt%オーダーでのXAFS測定を試みた結果、Ptの電子状態について解析可能なレベルのデータを得る事ができた。この結果から、担体との相互作用によりPt微粒子が安定化される仕組みについて有用な知見が得られた。

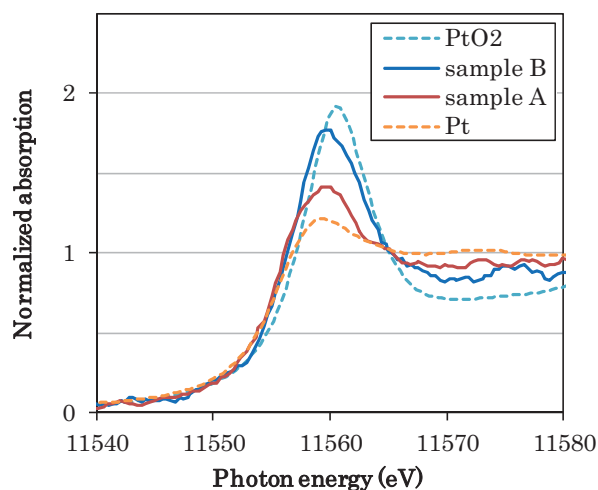


図 Pt LIII吸収端の XANES スペクトル

XANESによる微量貴金属担持触媒の状態解析

(株)日本触媒 熊 涼慈、北野 友之

緒言

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である白金等の貴金属について、担持量の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る。

XAFSは微量元素の分析に適しているが、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い。そこで、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検証した。

価数評価手法

- XPS・・・感度が不足、真空下で測定
⇒ 正確な価数を評価する事は難しい
- XAFS・・・高感度、常圧下で測定
⇒ **低濃度試料でも分析可能**

結果と考察

◆ Pt XANES測定

電子状態(価数)の解析が可能なレベルのデータが得られた。

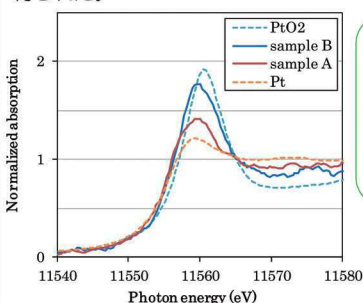


図2 Pt LIII吸収端のXANESスペクトル

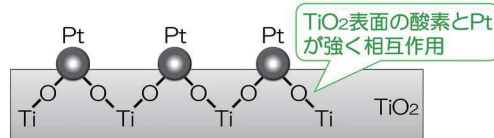
水素還元後にもかかわらず、触媒上に酸化物状のPtが存在？

	Pt metal %※1	PtO ₂ %※1	Pt粒子径※2
sample A (Pt=0.2 wt%)	75	25	1~5 nm
sample B (Pt=0.1 wt%)	33	67	1~3 nm

※1 REX2000でPtおよびPtO₂のスペクトルを元にカーブフィットにより算出
※2 TEM画像実測値より算出

- ◆ 特にsample Bでは、全体の2/3がPtO₂に近い状態となっている
- ◆ 粒子径の小さいPt粒子 ⇒ 外表面に露出したPt原子の割合が多い

Pt金属粒子表面に露出したPt原子はTiO₂担体と強く相互作用し、一部Pt酸化物に近い構造を形成していると考えられる。Pt粒子径が小さい触媒では露出Pt原子の割合が高く、担体と相互作用しているPtの数が相対的に多くなるため、XANESでPtO₂に近い特徴が観測されたものと推察される。



実験

◆ 触媒試料調製



◆ 蛍光法XAFS測定

- ◆ 九州シンクロトロン光研究センターBL11で測定
- ◆ 空気雰囲気下にてポリエチレン袋に粉末サンプルをシール密封

検出器の比較

- ◆ ライトル検出器とシリコンドリフト検出器を用いて0.1wt%オーダーのサンプルをXAFSで分析

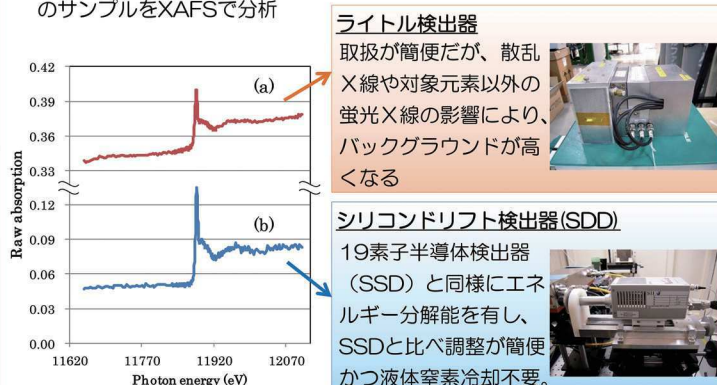


図1 ライトル検出器(a)とSDD(b)の比較

⇒バックグラウンドが平坦かつ感度向上

画像はSAGA-LSのHPより引用

簡易的に微量元素のXAFS測定を行いたい今回のケースでは、SDDが有効であると考えられる

平均的なPt金属粒子のイメージ



結論

- ◆ SDDを検出器として用い、0.1wt%オーダーのPt/TiO₂系触媒についてXAFS測定を試みた結果、Ptの価数について解析可能なレベルのデータを得る事ができた。
- ◆ Pt粒子径の小さい触媒ではPt価数がPtO₂に近い状態であるというXANES分析結果から、Pt金属粒子表面とTiO₂担体との強い相互作用により、一部Pt酸化物に近い構造を形成している可能性が示唆された。