

(様式第 5 号)

## XAFS による担持パラジウム金属の状態解析 XAFS analysis for supported Pd catalysts

永長 久寛・重信 咲季  
Hisahiro Einaga and Saki Shigenobu

九州大学大学院総合理工学研究院  
Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では Pd を担持した各種触媒（Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub>、Pd/CeO<sub>2</sub>）について Pd K 吸収端 XAFS スペクトルを測定して Pd の局所構造解析を行うとともに、各種担体との相互作用が Pd の構造に及ぼす影響について検討した。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上では Pd は酸化されやすく、TiO<sub>2</sub> 上では還元されやすいことがわかった。さらに、Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒について良好な EXAFS スペクトルを得るための条件を最適化し、CeO<sub>2</sub> 担体上では Pd が酸化されやすいこと、Pd/CeO<sub>2</sub> への Cu 添加により Pd-O 結合の配位数が低下することを見出した。

#### (English)

Pd K-edge XAFS studies were carried out for supported Pd catalysts (Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub>) to clarify the local structures of Pd species and investigate the effect of metal-support interaction on the Pd structures. Pd species on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was easily oxidized by O<sub>2</sub> at room temperature whereas Pd species on TiO<sub>2</sub> was durable against the oxidation. By the optimization of EXAFS measurement conditions, the EXAFS spectra of Pd/CeO<sub>2</sub> were obtained. The Pd species were deposited on CeO<sub>2</sub> in the oxidized form.

### 2. 背景と目的

パラジウム担持アルミナ触媒（Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は自動車排ガス浄化触媒において炭化水素の酸化反応や NO の還元反応に活性を示すキーマテリアルであるが、その局所構造や酸化数は排ガス中の成分により変化し、触媒特性を向上もしくは低下させる要因となる。特に、SO<sub>2</sub> を共存させた場合には Pd の被毒による触媒特性の著しい失活が見られることが明らかとなっている。自動車排ガス浄化触媒技術を中央アジアなどの新興国に普及させる場合、硫黄分の高いガソリンを燃料とするために SO<sub>2</sub> に対して高い耐被毒性を有する触媒材料の開発が不可欠である。一方、我々は耐硫黄被毒性を示す Pd 系触媒として CeO<sub>2</sub> および CuOx-CeO<sub>2</sub> 系担体に着目している。

本研究では、CeO<sub>2</sub>、CuOx-CeO<sub>2</sub> 系酸化物を担体とした Pd 担持触媒を調製し、Pd の局所構造を Pd K 吸収端 EXAFS により明らかにした。Pd の構造について他種の担持触媒 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub> と比較するとともに、Cu 添加による Pd の構造変化について追跡した。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定試料は Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub>、Pd/CeO<sub>2</sub> および Pd/CeO<sub>2</sub> に Cu を共担持した触媒であり、いずれも含浸法にて担持した後、400°C で焼成後、200°C で水素還元処理を施した。Pd の担持量は 1.0 wt% とした。各試料は直径 10 mm  $\phi$  のディスク状に成型し、ポリエチレンバッグに封入した。

Pd K 吸収端の XAFS スペクトルは SAGA-LS BL07 にて、イオンチェンバーを検出器とした透過法により測定した。測定モードとして Quick スキャン (Q-スキャン) もしくは Step スキャン (S-スキャン) を使用した。Pd K 吸収端のスペクトルとして、24.3~24.4 keV の範囲の XANES 領域、24.3~25.4 keV の範囲の EXAFS 領域のデータを取得した。

#### 4. 実験結果と考察

Pd 担持触媒の EXAFS スペクトル (振動スペクトル) を図 1 に示す。いずれも Q-スキャンモードで測定し、測定時間は 10 min とした。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  を担体とした際には  $k \sim 16$  まで良好な S/N 比が得られており、フーリエ変換後の EXAFS スペクトルでは PdO 粒子の Pd-O、Pd-(O)-Pd 結合に由来するピークおよび Pd 粒子の Pd-Pd 結合に由来するピークがそれぞれ観測された。担体上の Pd は  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上では酸化されやすく、 $\text{TiO}_2$  では還元されやすいことから、各担体との相互作用が全く異なることがわかった。Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に 80°C 程度の温度で CO を接触させた場合、還元された Pd 種に吸着した CO 種が観測されており、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上の Pd は低温条件での CO 流通、 $\text{O}_2$  流通により容易に酸化還元特性を示すものと考えられる。

Pd K 吸収端 XAFS の測定範囲 (24~26 keV) において  $\text{CeO}_2$  は  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  よりも X 線透過能が低いため、Pd/ $\text{CeO}_2$  試料の量を低減する必要がある。本研究では試料量を 0.5 g とし、ディスクを成型し、測定を行った。この際、吸収端のエッジジャンプは 0.2 程度と低いため、スペクトルの S/N 比を向上させる方法として Quick スキャンの時間を 10 min とし、積算回数を 6 回とした。その際の EXAFS スペクトルを図 2 に示す。 $k \sim 14$  までの範囲でフーリエ変換を行ったスペクトルでは Pd-O 結合が主に見られた。一方、同じ試料を Step スキャンで測定したところ (測定時間 43 min)、S/N 比は Quick スキャンモードに比べて低くなった。従って、Pd/ $\text{CeO}_2$  触媒について EXAFS 解析を行うためには Quick スキャンモードにて積算回数を増やすことが有効である。

Pd/ $\text{CeO}_2$  に Cu を添加した試料についても Quick スキャンモードで測定を行い、PdO 微粒子が生成し、Pd-O 結合の配位数が低下することを見出した。

#### 5. 今後の課題

Pd/ $\text{CeO}_2$  は自動車排ガス浄化触媒として重要な要素触媒であり、反応条件を様々に変えた際の Pd 粒子の構造変化を追跡することが触媒機能解明には必要である。特に、 $\text{SO}_2$  の濃度が高い条件での Pd の被毒過程を Pd K 吸収端および Pd L3 吸収端 operando-XAFS 分光法により明らかにすることで、耐硫黄被毒性の高い触媒材料の設計にもつながると考えられる。

#### 6. 参考文献

なし

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本研究に関連する成果は未発表である。

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

パラジウム、酸化セリウム、担体効果

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

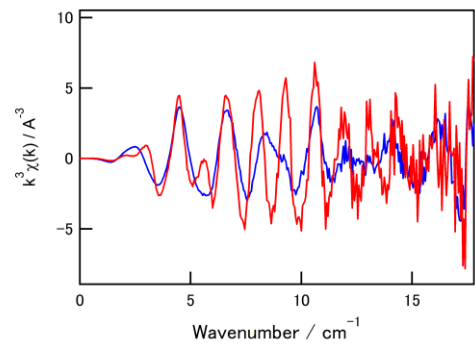


図 1 Pd 担持触媒の  $k^3$ -EXAFS スペクトル

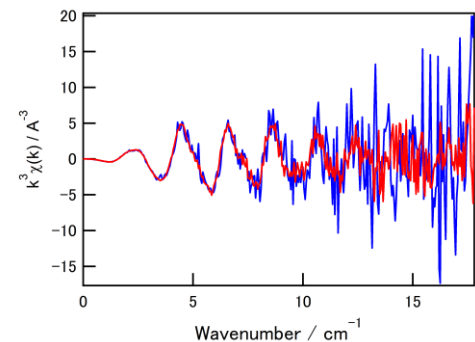


図 2 Pd/ $\text{CeO}_2$  の  $k^3$ -EXAFS スペクトル

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2020 年 3 月)