

(様式第 5 号)

## アルミナに担持された Pd 系バイメタリック粒子の XAFS 解析 XAFS analysis for Pd-containing bimetallic particles supported on alumina

足達由文・重信咲季・永長久寛  
Yoshifumi Ashidachi, Saki Shigenobu, Hisahiro Einaga

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

Pd 担持触媒は環境・エネルギープロセスにおける重要な材料として汎用されているが、Pd 使用量の低減が求められている。Pd の触媒活性を向上する方法として、金属の粒子径と構造の制御、異種金属との複合化が有効である。当研究室では「保護コロイド法」が触媒調製に有効であると見出している。この手法では、高分子保護剤 PVP を用いて、液相で化学的還元により予め金属ナノ粒子を調製した後、担体に担持する。粒子サイズや合金ナノ粒子の構造制御が比較的容易となる。安価な金属種である Ru を用いて Pd と複合化させることで触媒活性が向上することを見出しており、本研究では Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒活性点構造について明らかにするため、Ru K 吸収端、Pd K 吸収端の X 線吸収微細構造（EXAFS）測定を行った。その結果、Ru を共存させることで Pd の粒子径が低下することがわかった。

#### (English)

Pd-supported catalysts are widely used as important materials in environmental and energy processes, but Pd usage reduction is required. Controlling the particle size and structure of the metal and compounding with dissimilar metals are effective methods for improving the catalytic activity of Pd. We have found that the "protective colloid method" is effective for catalyst preparation. In this method, metal nanoparticles are prepared in advance by chemical reduction in the liquid phase using a polymer protective agent polyvinylpyrrolidone and then supported on a carrier. It has been found that the catalytic activity is improved by combining with Pd using Ru, which is an inexpensive metal species. In this study, Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is used to clarify the catalytic activity sites of the supported catalysts. X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurement was performed at the K absorption edge and the Pd K absorption edge. We found that the coexistence of Ru reduces the particle size of Pd, which enhanced the catalytic performance of the supported catalysts.

### 2. 背景と目的

Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は工業排ガスの浄化触媒として汎用されているが、近年需給の逼迫により Pd が高騰しており、使用量の低減が求められている。Pd の触媒活性を向上する方法として、金属の粒子径と構

造の制御、異種金属との複合化が有効である。当研究室では「保護コロイド法」が触媒調製に有効であると見出している。この手法では、高分子保護剤 PVP を用いて、液相で化学的還元により予め金属ナノ粒子を調製した後、担体に担持する。粒子サイズや合金ナノ粒子の構造制御が比較的容易となるため、異種金属との複合化を行うことで、アンサンブル効果やリガンド効果により高い触媒活性や反応選択性が得られる。申請者らは、より安価な金属種である Ru に着目し、Pd とのバイメタリック化による触媒酸化活性の向上を目的とした。保護コロイド法により Ru イオンと Pd イオンを逐次還元して構造を制御した一連の Ru-Pd 二次元系粒子を調製した後、これらを  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上に担持することで触媒表面上の異種金属の分布の制御を試み、その触媒特性について検討した。Ru-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  はすべての組成において Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりも高い酸化活性を示すことがわかった。本研究では、これらの金属担持触媒の構造について X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定を行い、Pd-Ru 共担持による活性向上効果について検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料はモノメタリック担持触媒 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  およびバイメタリック担持触媒 Ru-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  であり、いずれの試料についても保護コロイド法で調製し、含浸担持した後に 400°C での酸化処理、200°C での還元処理を施した。

Pd K、Ru K、Pt L3 各吸収端の XANES、EXAFS スペクトルはイオンチェンバーを用いた透過法により行う。各触媒試料を 10 mm  $\phi$  のディスクに成型し、試料はポリエチレンフィルムに封入して、室温、大気中で上流側、下流側のイオンチェンバーの間に配置する。測定はいずれもラピッドスキャンモードにて行った。

### 4. 実験結果と考察

Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Ru-Pd(1-1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、Ru-Pd(2-1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の Pd K 吸収端 EXAFS スペクトルを図 1(a)に示す。

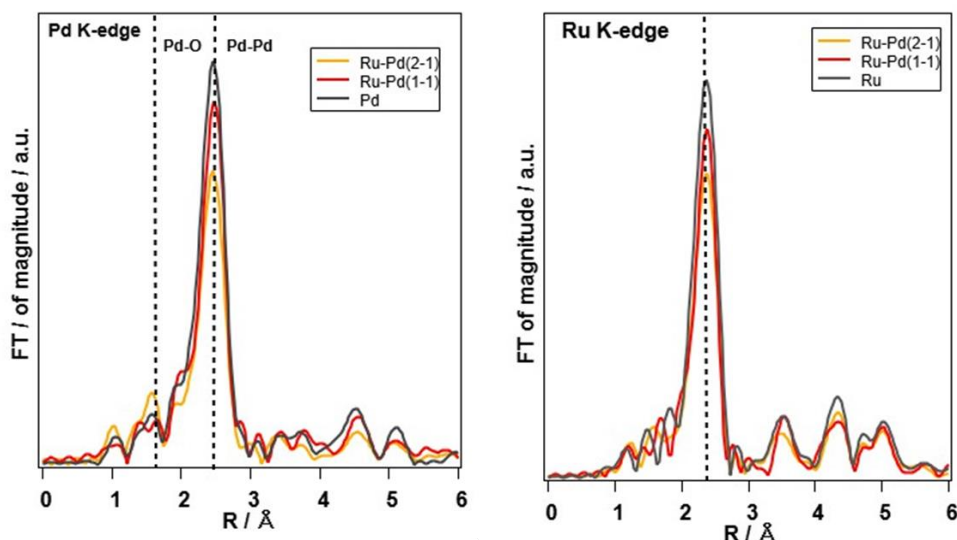


図 1 Pd-Ru 担持  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の EXAFS スペクトル  
(a) Pd K 吸収端スペクトル, (b) Ru K 吸収端スペクトル

Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の Pd KEXAFS スペクトルから、Pd-O 結合に由来するピークはほとんど検出されず、Pd-Pd 結合のみのピークが 2.4 Å 付近に観測されており、Pd は還元された粒子として存在していることがわかった。Pd-Pd 結合に由来するピークの強度は Pd foil 試料の Pd-Pd 結合ピーク強度よりも小さく、Pd がナノ粒子上で存在することが確認された。

一方、Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではPd-Pd結合に由来するピークが同様に観測されており、これらの触媒においてもPd粒子が存在することが明らかとなった。また、Pd-Pd結合のピーク強度はRuの増加とともに減少していることから、Ruの共存によってPd粒子の配位数が低下する、すなわちPd粒子径が減少することがわかった。

Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru-Pd(2-1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru-Pd(1-1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のRu K吸収端EXAFSスペクトルを図1(b)に示す。いずれの触媒においてもRu-Ru結合のピークが観測され、Ru粒子が担持されていることが確認された。Ru-Pd(2-1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru-Pd(1-1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒ではRu-Ru結合ピークがRu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べて小さく、Ru粒子径もPd共担持により減少するものと考えられる。

なお、Pd K吸収端, Ru K吸収端いずれのスペクトルにおいてもRu-Pd結合に由来するピークが観測されなかったことから、Ru-Pdバイメタリック構造は形成されていないことが示唆された。

以上の結果から、Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における活性の向上は、Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合化による影響よりも、PdにRuを添加することによる分散度の向上が大きいものと考えられる。

## 5. 今後の課題

本研究の結果より、Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化活性の向上は、異種金属共存によるPd, Ru粒子径の低下、すなわち分散度の向上に起因すると考えられる。今後は電子顕微鏡観察により金属粒子径変化を追跡する。また、Ru-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高活性化の機構についてさらに追求するとともに、Ru-Pdバイメタリック担持触媒の調製法について検討する。

## 6. 参考文献

1)

## 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)

- 1) X. Liu, S. Ding, S. Shigenobu, H. Hojo, H. Einaga, "Catalyst design of Pt/TiO<sub>2</sub> microsphere for benzene oxidation under microwave irradiation", Catal. Today, in press.
- 2) K. Taira, H. Einaga, "Distribution ratio of Pt on anatase and rutile TiO<sub>2</sub> particles, determined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy analysis of Pt/TiO<sub>2</sub> (P25)", *Evergreen*, 5, pp.13-17 (2019).
- 3) K. Taira, K. Nakao, K. Suzuki, H. Einaga, "SO<sub>x</sub> tolerant Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation and the effect of TiO<sub>2</sub> supports on catalytic activity", *Environ. Sci. Technol.* 50, pp.9773-9780 (2016).

## 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)

貴金属担持触媒、EXAFS、金属分散性

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。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2021年 8月)