



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1912119T

B L 番号：15

(様式第 5 号)

XAFS 分光法を用いた非 PGM 合金三元触媒の局所構造解析 Structural analysis of PGM-free alloy catalysts for three-way catalysis using XAFS spectroscopy

芳田 嘉志
Hiroshi Yoshida

熊本大学
Kumamoto Univerisy

- ※ 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）

XAFS 分光法を用いて汎用元素から成る合金ナノ粒子触媒構造を原子レベルで明らかにすることを目的とし、吸収原子まわりの局所構造についての情報、具体的には Fe-Ni 合金ナノ粒子に含まれる金属種の配位数および原子間距離を調べた。また異なる反応条件で処理した種々の合金ナノ粒子触媒を測定し、触媒反応に伴う合金成分の酸化還元状態の観察を行った。XANES 領域について吸収端エネルギーや標準試料との照合により電子状態変化を観察した。

(English)

To clarify the fine structure of alloy nanoparticles consisting of base metals at the atomic level, XAFS study was carried out to obtain an information of local structure of Fe and Ni atoms. Coordination number and atomic distance of metal species were investigated. In addition, various alloy nanoparticle catalysts treated under different reaction conditions were measured to observe the redox state of the alloy components involved in the catalytic reaction. The change of electron state was observed in the XANES region by comparison with the absorption edge energy and the standard sample.

2. 背景と目的

あらゆる化学反応に対して優れた触媒活性を示す貴金属は広く工業触媒として利用されているが、中でも自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）に用いる白金族元素（PGM）の使用量は最も大きな工業シェアを占めている。特に窒素酸化物(NO_x)の浄化には優れた NO 解離吸着能を有する Rh の存在が不可欠であり、希少かつ高価であるにも関わらず工業利用される Rh の 80%以上が三元触媒に消費されている。環境水準が上昇傾向にある近年ではさらなる排出ガス規制の厳格化に伴う PGM 使用量の増加が懸念されており、Rh 特有の NO_x 還元能を汎用元素で代替する技術の確立が喫緊の課題である。

3d 遷移金属は安価かつ豊富な上に一定の触媒活性を示すことから多くの触媒に利用されているが、三元触媒に求められる耐熱性、高空間速度、低温駆動などの厳しい実用条件を満たすことが困難なためにこれまで実用化された例はない。申請者はこれまでに 3d 遷移金属を基軸とする種々の複合金属触媒の排ガス浄化活性を検討しており、Ni 系合金ナノ粒子が実用条件において優れた触媒活性、特に NO 還元活性を発現することを見出した。そこで本研究では NO 還元反応に活性を示す合金ナノ粒

子触媒の構造について XAFS 分光法を用いて明らかにすることを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

γ - Al_2O_3 にFeおよびNiの硝酸塩を前駆体として湿式含浸を行い、600 °Cで焼成したのち20% H_2/He 中で3 h還元して γ - Al_2O_3 表面にFe-Ni合金ナノ粒子を形成した。本試料のHAADF-STEMおよびEDSマッピング像を図1に示す。HAADF-STEM像において平均粒径20 nm程度のナノ粒子が観察された。これらのナノ粒子にはFeおよびNiが均一に含まれていることがEDSマッピング像から明らかになった。

本触媒を用いて異なる模擬ガス条件における三元触媒反応を行い、得られた触媒はVictreenの式を用いてあらかじめ計算したペレット厚さになるように窒化ホウ素を用いてペレット状に成型した。構成する二種の金属両方のK edge XAFSスペクトルを測定した。分光結晶にはSi(111)を用いた。測定はステップスキャンにより行い、ステップ間隔の最小値を0.3 eVとした。

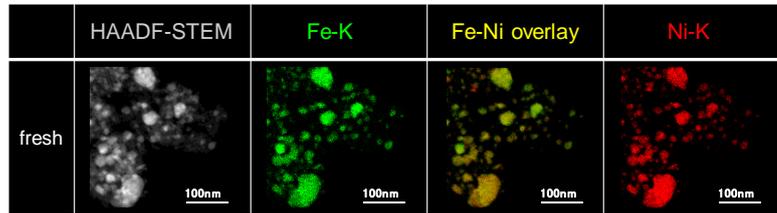


図1 Fe-Ni/ γ - Al_2O_3 のHAADF-STEMおよびEDSマッピング像

4. 実験結果と考察

図1よりFe-Ni合金の形成が示唆された H_2 還元後のFe-Ni/ Al_2O_3 について、Fe, Ni K吸収端EXAFSスペクトルを測定した(図2)。Fe K吸収端のEXAFS振動は金属Feと比較して明確な位相のずれが確認された。また動径構造関数によりFe原子から第一配位圏までの距離は2.20 Åと金属Feの2.11 Åよりもわずかに大きかった。一方、Ni K吸収端のEXAFS振動の位相は金属Niと類似したが、Ni原子から第一配位圏までの距離は2.20 Åと金属Niに比べて大きかった。Fe, Ni両原子から第一配位圏までの距離が一致したことから、本試料表面に形成されたFe-Ni合金ナノ粒子は高い均一性を有することが示唆される。こうした合金構造は O_2 過剰雰囲気での三元触媒反応を行った試料では見られなかったが、 O_2 不足雰囲気において再び確認されたことから、本触媒は O_2 変動条件において可逆的に合金構造を再生することにより三元触媒として機能すると結論した。

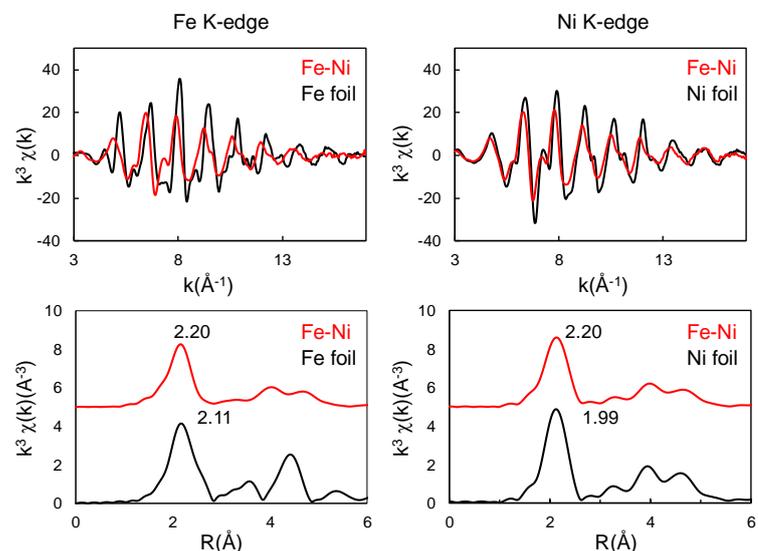


図2 Fe-Ni/ γ - Al_2O_3 のFe, Ni K吸収端EXAFSスペクトルおよび動径構造関数

5. 今後の課題

O_2 変動条件での三元触媒反応を繰り返し、 H_2 還元直後の初期構造と比較してFe-Ni均一性の変化をEXAFS測定により明らかにする。

6. 参考文献

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)

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)

合金ナノ粒子、Fe-Ni、原子間距離

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(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

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。