



## 金属担持触媒の XAFS 測定

小澤正邦

名古屋大学 未来材料・システム研究所 / 工学研究科

キーワード : Pt, セリアジルコニア, 触媒, 蛍光法, 透過法

### 1. 背景と研究目的

自動車からの排出ガス中の一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素といった有害成分を浄化するために三元触媒が使われている。三元触媒の貴金属触媒には触媒活性に優れる白金族が大量に用いられ、自動車触媒がその消費量の大半を占める状態が続いている。実用性能面でこれらの元素以外に高活性を示すものは見いだされておらず、将来にわたり価格や資源枯渇が懸念されることから、使用量の削減が求められている。本研究では、酸素貯蔵能 (OSC) 材料であるセリアジルコニア (CZ) 等を担体とし、また貴金属をナノ粒子の状態で作製し、このナノ材料による白金担持量の低減効果について検討するなかで、XAFS 測定を実施した。前回に引き続き、少量添加白金触媒の測定が可能かについて検討すること目的として、XANES-EXAFS 測定をおこなった。併せて、セリア系担体にナノ粒子状態で担持された貴金属ナノ粒子に対しても、XANES、EXAFS の結果を比較し、構造・状態変化を調べた。

### 2. 実験内容

水熱合成セリアおよびセリアジルコニアナノ粒子上に担持した白金他の金属触媒を作製した。試料を 100°C で乾燥、あるいは 400 ~ 800°C、3 時間で焼成した。白金触媒については、白金量が 1.0 ~ 0.001 wt% となるように担持した。得られた試料に対して、X 線回析、ラマン分光測定により生成相を調べたのち、焼成および前処理等をした試料について、BL11S2 ラインで、Pt L<sub>3</sub> 吸収端他の XANES-EXAFS 測定を行った。H<sub>2</sub>-TPR (昇温還元) 法で白金セリア系触媒の水素消費量を観測しさらに酸素貯蔵能 (OSC) を調べた。

### 3. 結果および考察

白金量が 1.0wt% の試料では、透過法によって XANES スペクトルを十分測定できた (1 分程度短時間測定)。試料量 (約 0.1 ~ 0.3 g) と厚みの調整により、Pt の明瞭なホワイトラインの変化他が観測でき、触媒条件によってその酸化状態が異なることも観測された。EXAFS 域での解析データとしては十分ではなかったため、さらに蛍光法で添加量の違いを調べた。白金量が 0.1 ~ 0.01 wt% 試料について蛍光法のこれら条件を選定すると、XANES から Pt 金属と酸化状態の区別 (定量) ができることがわかった。しかし、0.001 wt% 試料では、測定は困難であると判断された。解析の結果、白金の酸化状態 (Pt<sup>0</sup> から Pt<sup>n+</sup>) は使用した担体 (CeO<sub>2</sub> と CZ およびその構造) によって異なり、また前処理によって異なることがわかった。ラマン分光法によれば白金担持量 1.0 wt% においては Pt-O-Ce に由来するスペクトルが得られており、白金は微粒子で担体試料上に強い相互作用をもって担持されていると考えられる。これらの触媒では、白金担持量を増加させると酸素放出ピーク温度が低温側にシフトし高活性化を示した。また、OSC 量についても違いがあり、これらは白金の酸化状態が影響して、白金の酸化状態を変えながら担体と相互作用している等のためと考えられる。

本測定では、少ない白金量でも金属の担体との相互作用を調べることができる可能性 (測定手順等の工夫) を検討し、その解析が貴金属低減化に向けて有効な分析手法であると考えられる示唆を得た。今後、金属ナノ粒子を含む触媒試料の測定調整とさらなる測定諸条件最適化により微量金属添加系の子制度測定、さらにはナノ粒子合金や複合系の解析ができると考えられる。

### 4. 参考文献

- 1) M.Ozawa et al, "Core-shell type ceria zirconia support for platinum and rhodium three way catalysts", *Catal.Today*, 281 (2017)482-489.