



Pt 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, 触媒, 蛍光法, 透過法, セリア

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。三元触媒は、貴金属と酸素貯蔵能 (Oxygen Storage Capacity: OSC) 材料、担体で構成されている。OSC 材料は、排気の空燃費 (A/F) 変動を抑制する効果を持ち、セリアジルコニアが広く使われている。貴金属には触媒活性に優れる白金族が用いられるが、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、優れた OSC 材料であるセリアジルコニアをナノ粒子の状態で作製し、このナノ材料を用いた白金担持量の低減効果について検討している。このような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を目的とした。そこで BL5S1 で白金 L_{III} 吸収端での XANES-EXAFS 測定を試みた。試料に対する主に測定条件の設定の良否を主目的とした。

2. 実験内容

水熱合成を行うことでセリアおよびセリアジルコニアナノ粒子を作製した。試料を 100°C で乾燥、400°C、3 時間で焼成した。この粉末に希釈したジニトロジアミン白金硝酸溶液を用いて白金量が 1.0~0.01 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、5% H₂/Ar ガスによる昇温還元 (H₂-HPR) 測定により還元特性を評価した。

このように評価検討をした試料について、白金 L_{III} 吸収端での XANES-EXAFS 測定を試みた。とくに少量添加白金の測定が可能かを検討した。

3. 結果および考察

XRD、ラマン分光測定より、作製したナノ粒子は、CeO₂ と同様の立方晶蛍石型の結晶相を持っており、ZrO₂ の固溶により局所に酸素欠陥および格子歪を持った状態である。また、白金添加の有無、添加量によるラマンスペクトルの比較から、白金による Pt-O-Ce 結合の生成とその量の変化を確認できる。また、透過型電子顕微鏡により約 2~5 nm の微量白金ナノ粒子が検出されている。

今回行った測定の透過法によっては、白金量が 1.0 wt% の試料で、XANES 領域のスペクトルが認められたが、EXAFS 域での解析データとしては十分ではなかった。現状では目標とする短時間 (1 分程度) で変化する触媒の現象を観察することはできないと判断された。今回測定の条件、試料量 (約 0.1 g) では短時間の測定 (その場観察を想定) に対してはこれからの検討が必要である。

そこで、これらの触媒で、前処理の静的な条件を想定して、蛍光法 (約 30 分) で測定を行い、XANES 領域を中心し EXAFS を参考データとする測定条件で行った。この結果、白金量が 1.0 wt% の試料では、試料条件によって Pt の明瞭なホワイトラインが測定でき、触媒条件によってその酸化状態が異なることが判断できた。一方、0.1 wt% ではやや判断が困難となると考えられ、0.01 wt% ではデータは得られなかった。

これらの結果から、研究の目的である白金低減における触媒 (Pt) の活性状態の違いを検出することは十分でないと判断された。しかし、まだ検討できる点も多いため試料調製と測定諸条件を調整することにより微量添加系の XAFS 測定の可能性の検討を行う予定である。

4. 参考文献

1. N. Kamiuchi, M. Haneda, M. Ozawa, *Catal. Today* 201 (2013) 79–84