



金属担持触媒の XAFS 測定

川井 若葉¹, 長江 清彦¹, 村井 崇章², 野本 豊和², 杉山 信之²
 1 株式会社三五, 2 あいち産業科学技術総合センター

キーワード：白金, カーボン担体, 触媒, ナノ粒子

1. 背景と研究目的

ガソリンエンジンに搭載されている三元触媒は Pt や Pd, Rh などの貴金属の触媒活性種によって排気ガス中の炭化水素, 一酸化炭素, 窒素酸化物などの有害物質を浄化している. 近年, 世界各国において自動車排ガス規制が厳しさを増し, 特にコールド時に多量に排出される炭化水素の浄化が課題となっている. その結果, 触媒活性に優れる白金族が大量に使用され, 資源の枯渇が懸念されている. 本研究では, 白金族の使用量を低減し, なおかつ低温域での炭化水素の浄化を検討するなかで, 三元触媒の担体として使用されるアルミナよりも数倍~十数倍の比表面積をもつカーボン材料に着目した. カーボンを担体として Pt を担持した Pt/C 触媒を調製し, この触媒で炭化水素の酸化反応を行ったところ, アルミナ担体に Pt を担持した Pt/Al₂O₃ 触媒より低温で CO₂ 転化を示したため, それらの触媒について Pt の酸化状態及び局所構造を調べるために L₃ 吸収端近傍の XAFS 測定を行った.

2. 実験内容

Pt をアルミナ及び活性炭上に担持した触媒を含浸法により調製した. それぞれの粉末試料に Pt 担持量が 0.2wt% となるようにジニトロジアンミン白金硝酸溶液を添加し, 焼成した. 得られた試料に対して固定床流通式反応評価装置で炭化水素の酸化反応を評価したところ, Pt/Al₂O₃ よりも Pt/C が低温から活性を示した. この試料について, BL5S1 ラインにて透過法で Pt L₃ 吸収端の XAFS 測定を行った.

3. 結果および考察

図 1 (a) に, Pt/Al₂O₃ と Pt/C 及び参照として Pt foil と PtO₂ の Pt L₃ 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す. 相対的に比較すると, Pt/Al₂O₃ は Pt/C に比べて 2 価, Pt/C は Pt/Al₂O₃ に比べて 0 価の Pt の割合が高いことが分かった. 図 1 (b) は, Pt L₃ 吸収端の EXAFS をフーリエ変換した動径分布関数である. Pt/Al₂O₃ では, Pt-O 結合に相当するもっとも大きなピークが認められ, 参照の PtO₂ とよく一致したスペクトルが得られた. 一方で, Pt/C においては, 0 価の Pt の割合が Pt/Al₂O₃ より高いにも関わらず, 第一近接である Pt-O のピーク強度が最も大きくなり, Pt-Pt 結合に相当すると考えられる第二近接原子以降のピークがはっきりと認められなかった. これは, 遠い配位圏の原子配置が乱れているナノ粒子の特徴と考えられる. これらの結果から, カーボン上に担持した Pt は, アルミナ上の Pt に比べて微細なクラスターとして存在し, その原子価は 0 程度であることが分かった. 今後, 酸化反応活性への影響を検討するために, 反応条件下での測定を実施していく.

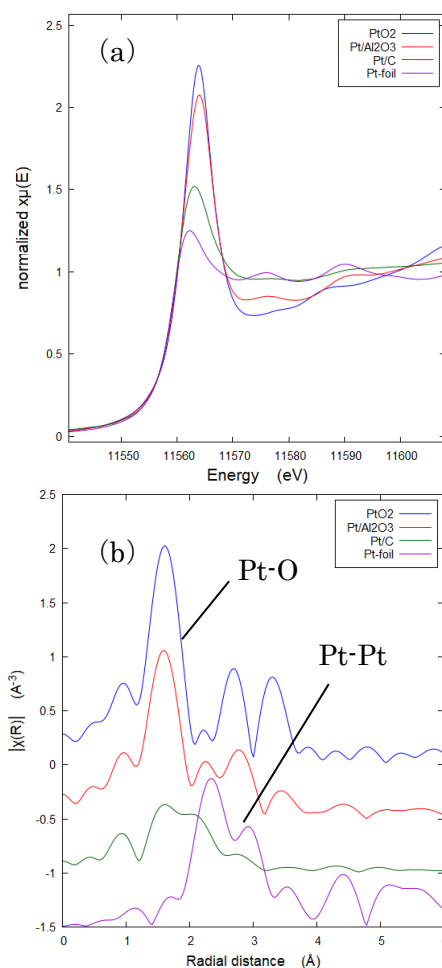


図 1 (a) Pt L₃ 吸収端近傍の XANES
 (b) Pt L₃ 吸収端近傍の EXAFS より求めた動径分布関数