

(様式第5号)

## 省貴金属 CoPtPd および NiPtPd 合金高活性触媒開発のための X 線 吸収分光測定

X-ray absorption spectroscopy for developing noble metal saved CoPtPd and NiPtPd  
chemical catalyst alloys

篠田弘造、バラチャンドラン ジャヤデワン  
Kozo SHINODA, Balachandran JEYDEVAN

東北大学、滋賀県立大学  
Tohoku University, The University of Shiga Prefecture

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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。(トライアルユースを除く)

### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

自動車用触媒材料である Pt-Pd 系合金粒子に対し、作製プロセス改善および Co あるいは Ni を加え三元系とすることによる触媒活性向上を目指し、各元素原子の化学状態を調べた。BL11 での Pt L<sub>3</sub>、BL07 での Pd K 吸収端における XANES 測定の結果、Pt-Pd 二元合金系では担体粒子への担持後の熱処理温度に依存した変化、および Co 添加による差異が観測され、調製条件パラメータの選択が重要であることを確認した。

The chemical state analysis for Pt and Pd in the Pt-Pd and Pt-Pd-Co alloy catalysts was carried out. The experiments of XAS at Pt L<sub>3</sub> and Pd K absorption edge were performed by using the BL11 and BL07, respectively. The experimental samples were synthesized by impregnation on the CeO<sub>2</sub>-based support particles and heating, or by precipitation on the supports under reducing condition and heating. The results indicated that the chemical state of Pt and Pd were different depending on the heating temperature and with or without adding Co.

### 2. 背景と目的

触媒材料にはしばしば Pt 等の貴金属元素が用いられるが、活性を維持または向上させつつこれら貴金属の使用量を抑制するような材料設計、開発がますます重要となっている。本研究では、自動車用の触媒として CeO<sub>2</sub> ベース担体に担持した Pt-Pd 系合金を対象とし、その調製条件が各合金元素の化学状態に及ぼす影響を調べ、触媒設計の基本指針に関する情報を得ることを目的とする。

この触媒は、Pt および Pd の水溶液中における担体粒子への含浸乾燥、その後の熱処理により作製されるが、熱処理温度の違いが粒子中の化学状態に及ぼす影響を調査するとともに、触媒特性向上を図るために試みた溶液プロセスにおける含浸処理代替としての還元析出の導入と、第三合金元素添加の効果を調べることにした。そのために、Pt L<sub>3</sub> および Pd K 吸収端における X 線吸収分光測定を通じて化学状態を比較、考察した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は以下のように調製した。CeO<sub>2</sub> ベース担体粒子に対して 0.7mass% となるように Pt-Pd 水溶液に含浸し、900°C 2時間または 1000°C 20時間熱処理する。この基本調製プロセスに対し、含浸ではなく溶液中での還元析出により担持したもの、そして作製時の溶液に Co を添加したものを用意する。

X線吸収分光測定は、Pt L<sub>3</sub> 吸収端に対しては BL11、そして Pd K 吸収端に対しては BL07 を利用し、蛍光収量モードにより実施した。

#### 4. 実験結果と考察

基本調製プロセスに基づき、担体粒子への含浸および熱処理により得た Pt-Pd 合金触媒の、熱処理温度条件、および Co 添加の有無と Pt の化学状態との関係を示す Pt L<sub>3</sub> および Pd K 吸収端 XANES プロファイルを図 1 に示す。熱処理温度 900°C の場合、Pt および Pd は酸化物となっており、より高温の 1000°C で熱処理すると金属状態となることがわかった。また、Co を添加した三元系とすることによっても金属状態の実現が可能であることを確認した。

含浸プロセスと溶液中還元析出プロセスによる Pt-Pd 合金試料中の Pd K XANES プロファイルを比較すると、熱処理温度の条件によらず、還元析出させた合金は含浸法による合金と比べてより Pd の還元が促進されていることがわかる。

このように、比較的高温での熱処理、第三合金元素として Co を添加した作製が、触媒中の Pt および Pd の金属状態実現に効果的であることが示された。

#### 5. 今後の課題

今回の実験では、BL11 において 11.5 keV の Pt L<sub>3</sub> 吸収端、BL07 において 24.3 keV の Pd K 吸収端周辺のエネルギー領域で X 線吸収分光測定を実施した。BL11 での実験においては、11~12 keV の測定エネルギーでの X 線強度が比較的に弱いので、1 試料あたりの測定時間が十分確保できず、XANES 領域のデータでは比較考察ができたものの、詳細な解析に必要な品質の EXAFS スペクトルを得ることができなかった。また、当初の計画では、BL07 を利用して Pt L<sub>3</sub> 吸収端の測定も実施する予定であったが、高次光除去のためのミラー設定が困難であることから BL11 で測定することとし、さらに BL07 では分光結晶の連続走査による、いわゆる Quick-XAFS 測定ができないことから、当初の予定より大幅に測定時間を要することとなったため、Ni 含有三元系試料の測定は実施せず、また BL11 での測定を予定していた Co, Ni K 吸収端についても実施を見送った。

今回得られた結果からは、Pt および Pd 各々の化学状態を評価することはできたが、均一な合金を形成しているかどうかなど、より詳細に考察するための高品質な EXAFS スペクトルを得るため、対象とする比較試料を絞り込んで十分な時間をかけた測定を実施したい。

#### 6. 参考文献

なし

#### 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)

Jhon L. Cuya Huaman et al., Cryst. Eng. Comm. 13, 3364 (2011).

#### 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)

合金触媒, X 線吸収分光, XANES

#### 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下さい。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下さい(2012 年度実施課題は 2014 年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告(報告時期: 2014 年 3 月)

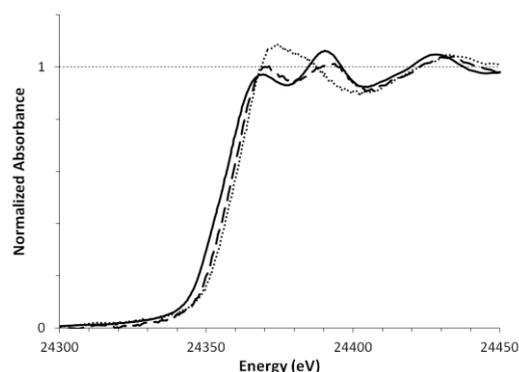
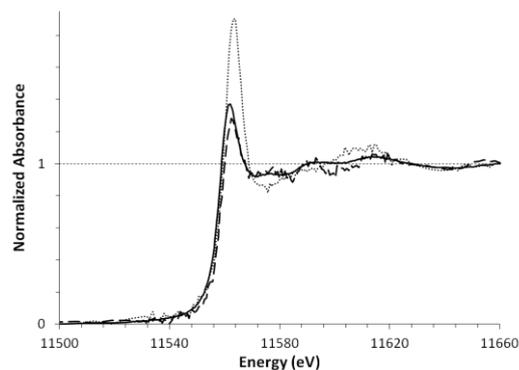


Fig. 1 基本調製プロセス、熱処理温度 900°C (点線) および 1000°C (破線) で作製した Pt-Pd と、Co を添加した Pt-Pd-Co 合金 (実線) の Pt L<sub>3</sub> (上図) および Pd K (下図) XANES プロファイル

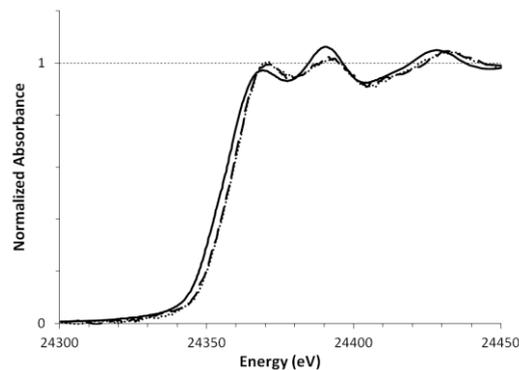
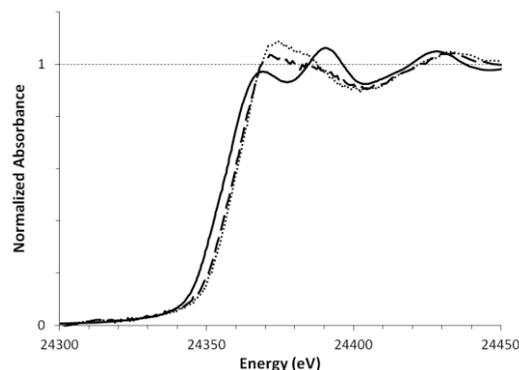


Fig. 2 含浸による基本プロセス (点線)、還元熱処理による改善プロセス (破線) を適用し、熱処理温度条件 900°C (上図) および 1000°C (下図) で作製した Pt-Pd の Pd K XANES プロファイル。実線は Co を添加して作製した Pt-Pd-Co 合金。