

La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物の Pd K-, L₃-edge XAFS による化学状態分析

○内山 智貴、西堀 麻衣子、永長 久寛、寺岡 靖剛

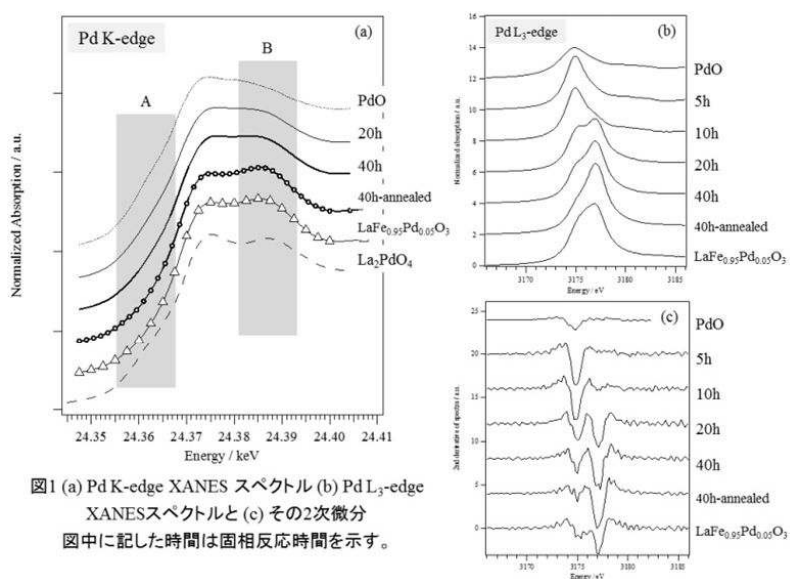
九州大学大学院 総合理工学府

La-Fe-Pd 系ペロブスカイト型酸化物 ($\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3^{[1]}$) は、三元触媒に必要な高い活性・耐熱性と貴金属量低減を両立するために、Pd を LaFe 系ペロブスカイトの格子内にイオンとして均一に固溶させており、固溶した Pd イオンは異常原子価 (3+) をとるとされる。触媒反応は固体表面の反応であるため、Pd 固溶相をペロブスカイトの表面近傍に選択的に形成できれば、反応に関与しない無駄な貴金属の除去につながる。本研究では、PdO を貴金属供給源としたメカノケミカル (MC) 固相反応による LaFe 系ペロブスカイト表面への Pd 固溶過程を Pd の異なる 2 つの吸収端 (K-, L₃-edge) の XAFS 測定により追跡した。

図 1(a) に SPring-8 BL01B1 にて測定した Pd K-edge XANES スペクトル (透過法) を示す。固相反応の進行に従い、PdO (Pd²⁺, 平面 4 配位) 由来のショルダーピーク A が 20, 40 h で消失し、同時にピーク B が出現した。このピーク B は $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ 、 La_2PdO_4 に見られていることから、La-Pd 複合金属酸化物に特有であり、PdO と LaFe 系ペロブスカイトの MC 固相反応の結果として、Pd はペロブスカイトに固溶すると考えられる。一方、H₂ による昇温還元測定 (H₂-TPR) の結果、固溶した Pd は Pd³⁺ で Fe サイトを占有すると考えると Pd の還元 (Pd³⁺ → Pd⁰) に必要な水素量よりも多くの水素が消費されており、Pd の価数を詳細に検討する必要があることが明らかとなった。

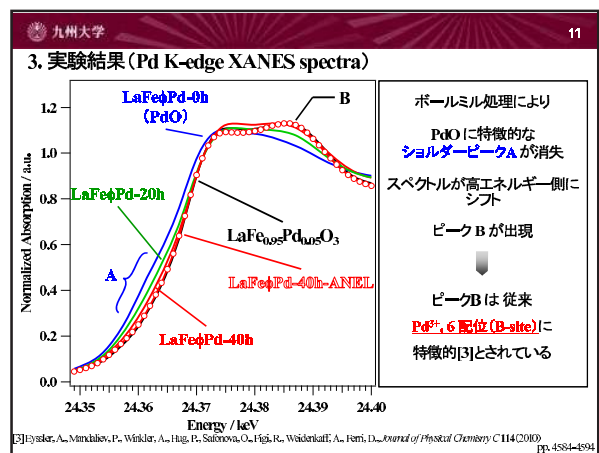
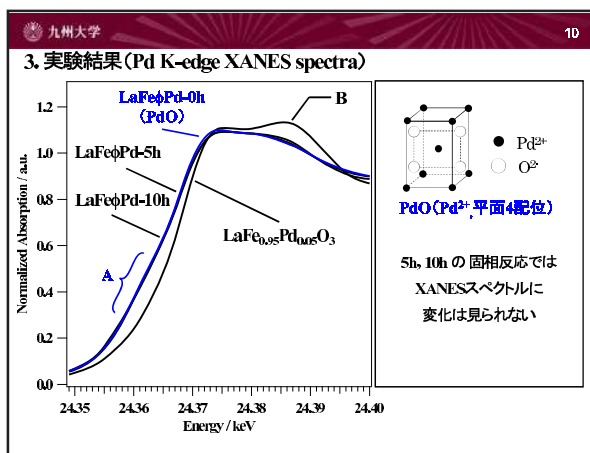
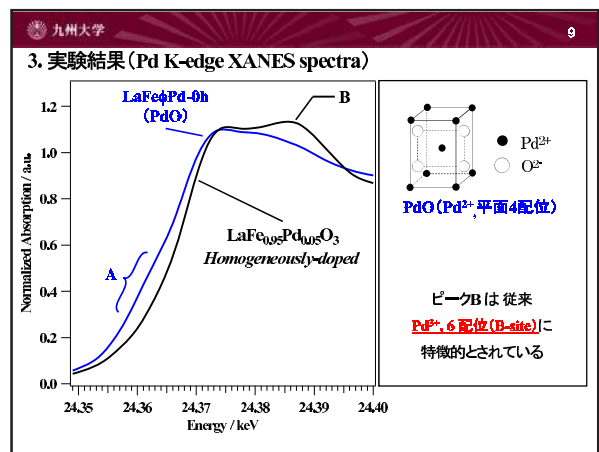
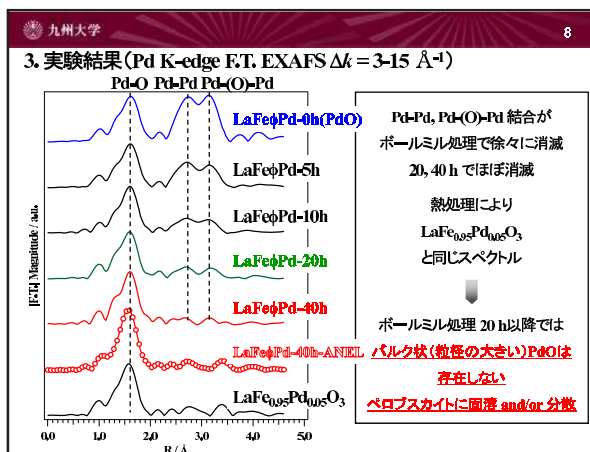
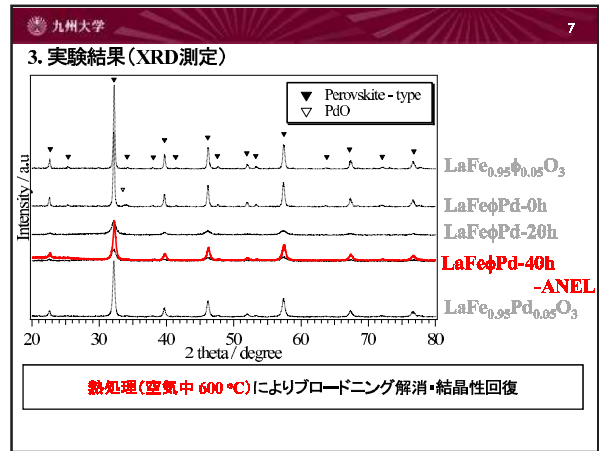
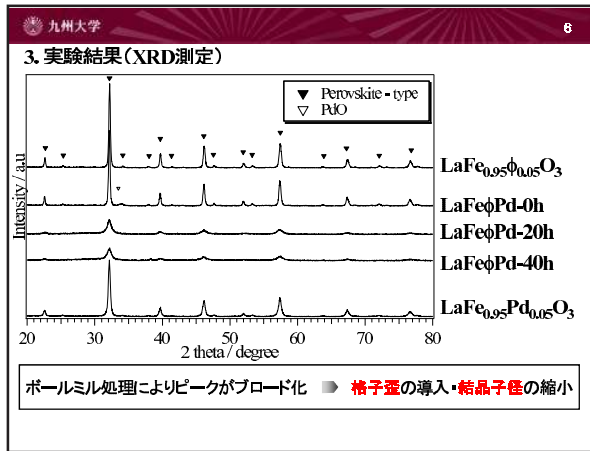
そこで Pd の d 電子状態 (価数) を直接的に分析するため、SAGA-LS 九州大学 BL(BL06) にて Pd L₃-edge (蛍光法) の測定を試みた。その結果、MC 固相反応時間に応じてスペクトルが変化し (図 2(b), (c))、ペロブスカイト格子内に固溶した Pd²⁺ と Pd⁴⁺ が存在するという結果を得た。また、Pd²⁺、Pd⁴⁺ 由来のピーク強度の経時変化から、反応時間 5 h までは Pd は PdO 微粒子としてペロブスカイト上に分散しており、10 h 以上の反応で固溶が開始するという固溶メカニズムが考えられる。以上の結果を鑑みて、MC 反応により得られる試料は、Pd²⁺、Pd⁴⁺ の混合原子価であり、両イオンは B-site に固溶することが示唆された。

本研究の結果から明らかである通り、K-edge XAFS により、局所構造と化学結合、L₃-edge XAFS により、d 電子状態 (価数) に関する情報を主に抽出でき、両者を相補的に用いて多角的に議論することが Pd の化学状態分析には重要であると言える。



[1] Nishihata et al., *Nature*,

418 (2002) p.164.



[3]Eysacker, A., Mikhlin, P., Winkler, A., Hug, P., Salanova, O., Figg, R., Widenkaff, A., Ferri, D., Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) pp.4584-4594

