

(様式第5号)

貴金属担持触媒の XAFS 解析 XAFS analysis of the platinum group metal supported catalysts

三浦和也・津田豊史・木俣文和
Kazuya Miura, Toyofumi Tsuda, Fumikazu Kimata

スズキ株式会社
Suzuki Motor Corporation

1. 概要

Pd/Al₂O₃ および Rh/Al₂O₃ を、600°C の 10% CO ガス (N₂ 希釈) で 1 時間処理した。これら試料の Pd K-edge と Rh K-edge を XAFS 測定し、マイクロ構造を解析した。その結果、Pd は金属 Pd とよく似ているが、Pd-Pd 結合の伸長した構造となることが分かった。その正体は Pd 炭化物と考えられる^[1-2]。これに対して Rh は金属 Rh 状態であり、Rh 炭化物の生成は認められなかった。

(English)

Pd/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ were exposed 10% CO (N₂ base) gas condition at 600°C in 1 hour. Microstructures of prepared samples were analyzed by Pd K-edge and Rh K-edge XAFS method, respectively. It is found that Pd becomes "metallic Pd like states with longer Pd-Pd bond" by the CO treatment. It might be Pd-carbide^[1-2]. On the other hand, Rh holds metallic Rh state by the CO treatment. Rh-carbide is not detected.

2. 背景と目的

自動車排ガス浄化触媒は、エンジンの排ガスに含まれる一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x) および炭化水素化合物 (HC) を、二酸化炭素 (CO₂)、水 (H₂O) および窒素 (N₂) に浄化する役割を持つ機能性材料である。アルミナ (Al₂O₃) や Ce-Zr 系複合酸化物 (CZ) に、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) またはロジウム (Rh) を担持したものが触媒として広く用いられている。Pt, Pd, Rh は希少で高価であるため、使用量を低減し、または代替することが求められている。

我々は触媒のマイクロ構造を解明することで、Pt, Pd, Rh の使用量を低減するためのアイデアが得られると期待して研究開発を行っている。我々が過去に実施した実験^[1]において、炭素を含んだ還元ガスで触媒を熱処理すると、Pd 炭化物が生成することが示唆されている。Pd 炭化物は金属 Pd や酸化 Pd と異なる化学的性質を示すと考えられる。そのため Pd 炭化物について詳しく検討することで、触媒開発のヒントが得られると期待できる。しかし、過去の実験で用いた試料は実用の自動車排ガス浄化触媒であったため、試料に Pt, Pd, Rh のすべてが含まれ、かつ母材が Al₂O₃ と CZ の複合材料という複雑な構成であった。そのため、詳しい考察が困難であるという課題があった。

そこで本研究では、シンプルな Pd/Al₂O₃ 触媒および Rh/Al₂O₃ 触媒を用いて検証実験を行うことにした。これら触媒を高温の CO ガスで処理し、Pd 炭化物および Rh 炭化物の生成の有無を検証した。

3. 実験内容

田中貴金属製の硝酸 Pd 溶液を住友化学製の γ 相 Al₂O₃ (BK-112) に含浸した。そしてホットスターラーを用い、攪拌しながら溶媒を蒸発して Pd/Al₂O₃ を得た (Pd 担持量 5wt%)。Pd/Al₂O₃ を電気炉を用いて 650°C で 2 時間焼成した後、N₂ 希釈した 10% CO もしくは 3% H₂ 雰囲気での 600°C で 1 時間処理して評価用試料とした (それぞれ Pd/Al₂O₃(CO), Pd/Al₂O₃(H₂) と呼ぶ)。これらサンプルの Pd K-edge を、SAGA Light Source BL07 にて XAFS 測定した。測定は室温の大気中で、透過法のステップスキャンで実施した。

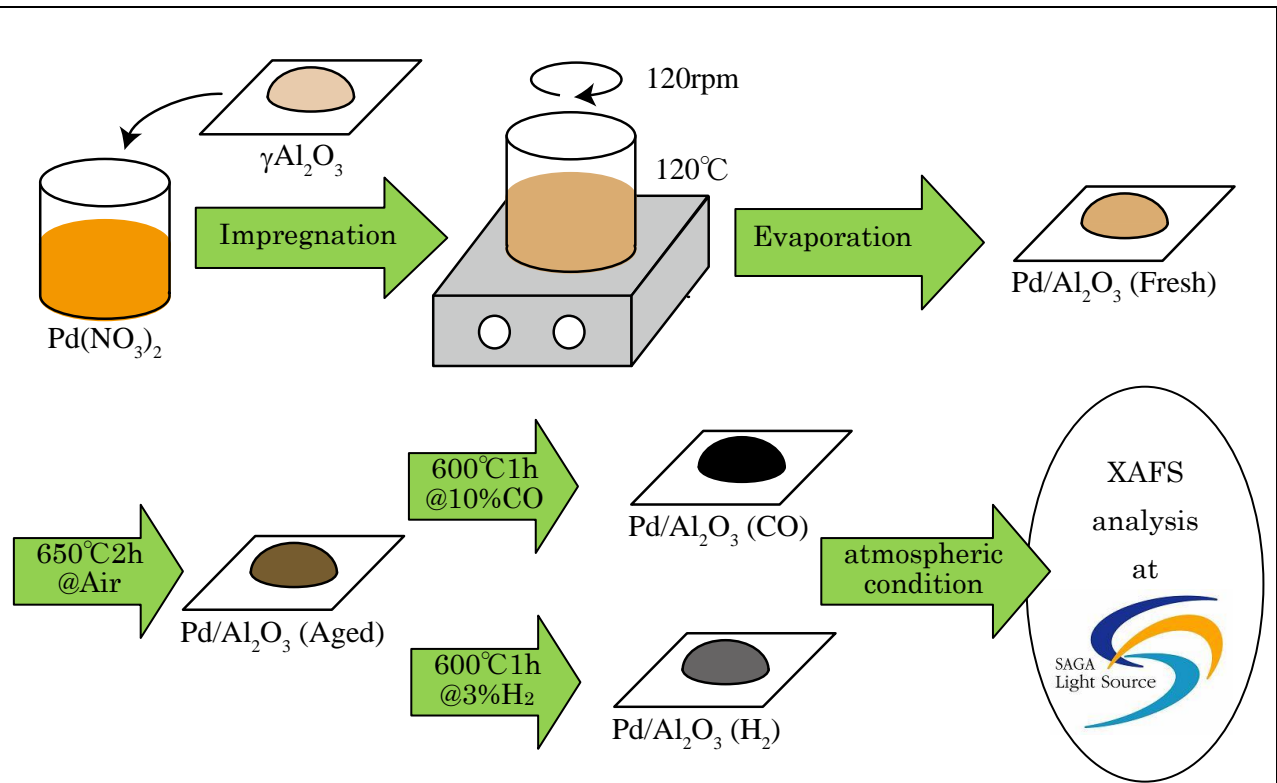


図 1. サンプル作製・XAFS 測定

さらに比較のため、Rhについても同様に試料作製し、Rh K-edgeをXAFS測定した。

4. 実験結果と考察

図 2 は Pd の XAFS 測定結果のうち、吸収端近傍 (Pd K-edge XANES) を示す。Pd/Al₂O₃(H₂)と Pd foil は極めてよく似ていた。Pd/Al₂O₃(CO)も Pd foil と似ているが、振動の周期が短くなっていた (矢印で示す)。

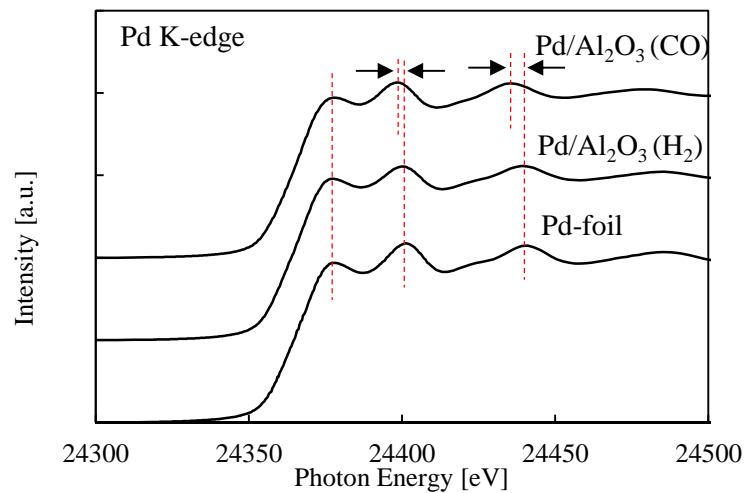


図 2. Pd K-edge XANES

図 3 は動径構造関数 (RDF : XAFS 測定結果をフーリエ変換したもの、いわゆる EXAFS) を示す。Pd/Al₂O₃(H₂)と Pd foil は同様の結合距離を示した。Pd/Al₂O₃(CO)では Pd-Pd 結合距離が伸長していた (矢印で示す)。

以上のことから、Pd/Al₂O₃ が 600°C で H₂ に曝されると Pd が還元して金属 Pd が生じる。これに対して CO に曝されると Pd-Pd 結合の伸長した構造が生じると分かる。「Pd-Pd 結合の伸長した構造」の正体は Pd 炭化物であると考えられる^[1-2]。動径構造関数で Pd-C 結合が認められないのは C の固溶量が少ないためと考えられる^[2]。

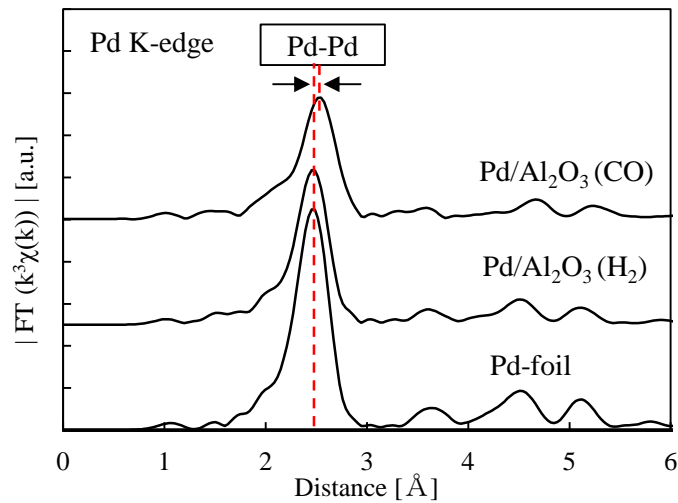


図 3. Pd K-edge RDF

比較のため Rh/Al₂O₃ を CO 処理した結果を図 4 に示す（動径構造関数のみ）。Rh の場合、Rh-Rh 結合が伸長する現象（すなわち Rh 炭化物の生成）は認められなかった。

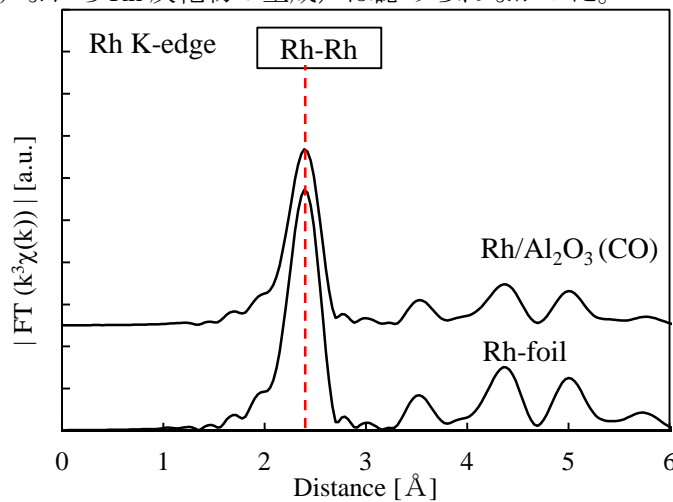


図 4. Rh K-edge RDF

相図^[3]によると、約 1000K で白金族元素（Rh, Ir, Ru, Os）へ炭素は全く固溶しない。ただし Pt と Pd は例外で、約 1000K で 1~2at% 程度の炭素が固溶する。このような相図のデータは今回の XAFS 解析結果とよく対応する。すなわち Pd は炭化物を生成し易く、Rh は炭化物を生成し難いと考えられる。Pt については、別途検証する必要がある。

5. 今後の課題

実際の排ガス触媒の使用環境に近い条件（温度、ガス雰囲気）で貴金属炭化物の生成を検証することに興味を持たれる。そこで CO, C₃H₆, NO, O₂, N₂ からなるガス雰囲気中にて、貴金属触媒を昇温して In-situ XAFS 解析を行うことを検討している。

6. 参考文献

- [1] 三浦 和也、西野 潤一、津田 豊史、木俣 文和、村上 春彦、新田 清文、丹羽 尉博、仁谷 浩明、阿部 仁、上村 洋平、野村 昌治、「自動車排気ガス浄化触媒の in-situ XAFS 測定」, http://pfwww.kek.jp/innovationPF/10_PUBLICATION_ARCHIVES/2009FY_USER_REPORT/2009I009.pdf 2015 11/27 access.
- [2] James A. McCaulley, Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) 10372.
- [3] P. Franke, D. Neuschütz, "Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1", Springer Berlin eidelberg, (2007), ISBN 978-3-540-45280-5.

7. 論文発表・特許

近日中に執筆予定

8. キーワード

XAFS, 自動車排ガス浄化触媒, Pd 炭化物