

2013A1808

BL14B2

X線吸収分光による白金合金系触媒の前処理中酸化還元変化解析 Redox of Metallic Elements in Platinum Alloy Catalyst Particles during a Pre-treatment Process by Using X-ray Absorption Spectroscopy

篠田 弘造^a, Balachandran Jeyadevan^b, 佐藤 王高^c
Kozo Shinoda^a, Balachandran Jeyadevan^b, Kimitaka Sato^c

^a 東北大学, ^b 滋賀県立大学, ^c DOWA ホールディングス(株)

^a Tohoku University, ^b University of Shiga Prefecture, ^c DOWA Holdings Co., Ltd.

触媒として製品化されている Pt-Pd 系合金も、さらなる白金族元素の使用量抑制が求められる。本実験では、X線吸収分光を適用して触媒機能に関係する Pt, Pd の化学状態を調べ、従来の大気中加熱という前処理を還元雰囲気である CO ガス中で実施した場合、および活性向上を目指した第三元素添加の効果を調査した。結果、Co 添加の効果については検討の余地があるものの、還元雰囲気中処理により大気中処理とは異なる化学状態となること、合成にポリオールプロセスを適用することにより加熱前処理不要となることを見出した。

キーワード： Pt 系合金触媒、化学状態評価、X線吸収分光

背景と研究目的：

自動車排ガス浄化用 Pt-Pd 触媒は、現在すでに製品として実用化されているが、白金族元素 (Platinum Group Metals, PGM) 使用量抑制という元素戦略的観点から、より少量で高い触媒機能を実現するための材料設計およびプロセス最適化が求められている。作製条件によっては、遷移金属 (Transition Metals, TM) 等を加えた三元系とすることにより白金族元素使用量を抑制しつつ比較的高活性を示す触媒材料が得られると考えられる。一方我々は、多価アルコール(ポリオール)を溶媒、還元剤として用いる液相還元法であるポリオールプロセスを適用して、PGM と TM との合金ナノ粒子の合成が可能であることを報告している[1-6]。我々は Pt-Pd 触媒への添加元素として Co を選択し、三元系触媒材料の開発を開始したが、添加された Co のはたらきについては不明な点が多く、これを含まない二元系の場合との比較は有用と考えられる。

最終プロダクトを得る前処理として大気中での加熱処理を施すが、還元雰囲気中で熱処理した場合に触媒機能開始温度 (Light-off 温度) 低減化や触媒反応効率向上がみられるケースが報告されている[7]。これは合金元素の化学状態に違いが現れた結果である可能性がある。そこで本実験では、任意の環境中非破壊で特定元素の化学状態情報を取得可能な X線吸収分光法を適用した。ここでは CO ガス雰囲気中における高温環境下でのその場測定を実施し、通常の大気中前処理に代えて還元雰囲気中で実施する前処理前、処理中および処理後の Pt, Pd そして第三元素として加えた Co に関する化学状態評価を実施することとした。その結果が、触媒特性と作製条件との関係解明、材料設計の指針を与える有意な情報の提供をもたらすことが期待される。

実験：

実験に用いた試料は以下のようなプロセスにより作製した。Pt-Pd 触媒粒子は Pt, Pd イオンを含む溶液に粒径 200 μm の CeO₂ ベース担体粒子を含浸し、濾別回収後大気中 125°C で 6h 乾燥した粒子試料 (これを Pt-Pd as-prepared 試料と称する) を、さらに前処理として大気中 900°C で 2h 熱処理した (これを Pt-Pd air pre-treated 試料と称する)。Pt および Pd 担持量は各々 0.35 wt% である。また、第三の元素として Co を加えた試料の作製法には、金属イオンの多価アルコール(ポリオール)溶液中で金属粒子を還元・析出させるポリオールプロセス[8, 9]を適用した。具体的な手順は以下の通りである。Pt, Pd および Co のアセチルアセトナート塩 Pt(acac)₂, Pd(acac)₂ および Co(acac)₂ を各々 5 mmol、エチレングリコール 100 mL に入れ調製したポリオール反応溶液中に担体粒子を投入し、流量 400 mL/min の N₂ ガス流通下で攪拌しながら、室温から 120°C まで 10 min かけ昇温、10 min 保持後反応温度である 180°C まで 30 min かけて昇

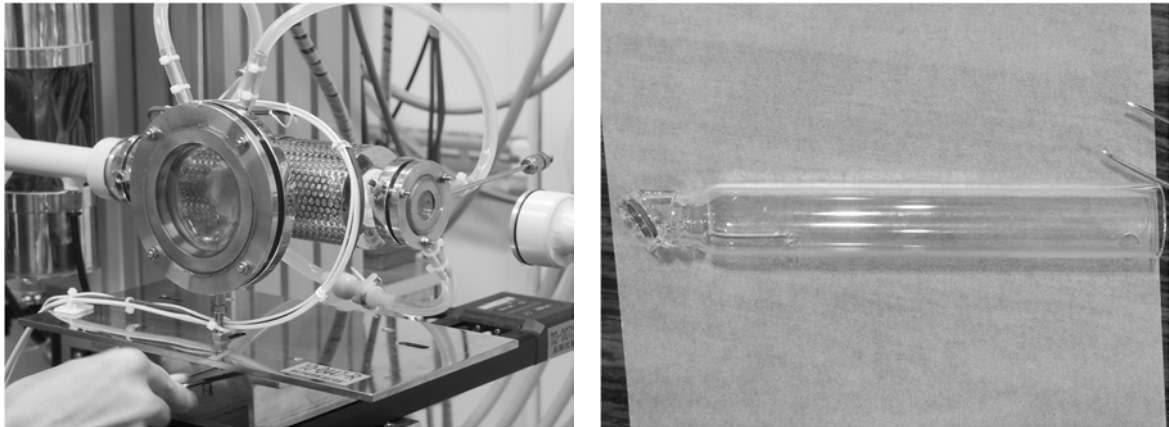


Fig. 1. *in situ* 蛍光収量 XAFS 測定に使用した試料セル (左) と試料ホルダー (右)

温し、1 h 保持して還元、析出反応を行った後放冷、メタノールで 3 回洗浄してから遠心分離により担体表面に Pt-Pd-Co 粒子を担持した試料 (Pt-Pd-Co as-prepared 試料) を回収する。Pt、Pd および Co の担持量はいずれも 0.35 wt% である。

X 線吸収分光測定実験は、Pt L_3 、Pd K および Co K 吸収端において、Si(311)二結晶モノクロメータにより分光、19 素子 SSD を用いた蛍光収量法で実施した。Pt-Pd as-prepared 試料、およびこれを大気中 900°C で 2 h 熱処理した Pt-Pd air pre-treated 試料に対し大気中室温で測定した。そして、Pt-Pd as-prepared 試料への前処理として、大気中加熱処理の代わりに還元ガス雰囲気中加熱前処理を施す際の加熱・冷却過程での各金属の化学状態変化を調べるために Fig. 1 に示す 600°C まで加熱可能な試料セルを用いた *in situ* XAFS 測定を実施した。また比較として Co-Pt-Pd 触媒試料に対する同様の測定もあわせて実施した。粉末試料を直径 10 mm のディスク状に整形したペレットを Fig. 1 右に示すように入射 X 線に対して 45 度傾けて設置可能な石英製ホルダーにセットした上で *in situ* 試料セル内に置き、10 % CO 混合 He ガスを 50 mL/min の流量で流通させながら昇温中、300°C、600°C において *in situ* 測定を実施後、ガス雰囲気を保ったまま放冷して、最後に室温で測定する。

触媒活性評価実験として、含浸合成 Pt-Pd およびポリオールプロセス合成 Pt-Pd-Co 各 as-prepared 試料に大気中 900°C、2h の前処理を施した Pt-Pd air pre-treated および Pt-Pd-Co air pre-treated 試料に対し一酸化窒素 NO 酸化活性評価を実施した。反応ガスは NO 濃度 500 ppm、O₂ を 10 %、CO₂ を 6 % 含む N₂ ベースのガス、流量は 5 L/min である。担体粒子に担持した触媒試料の使用重量は 0.15 g とした。

結果および考察：

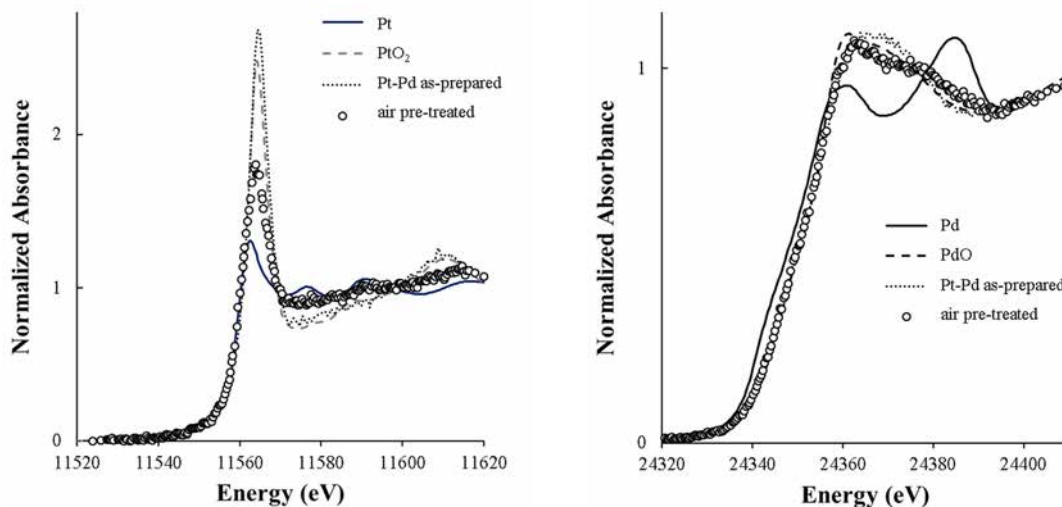


Fig. 2. Pt-Pd as-prepared および air pre-treated 試料の Pt L_3 (左) および Pd K (右) 各吸収端における XANES スペクトル

まず、Pt-Pd 触媒試料中における Pt、Pd の化学状態について考える。Fig. 2 に、Pt-Pd as-prepared および Pt-Pd air pre-treated 試料に対する Pt L_3 、Pd K 吸収端 XANES スペクトルを示す。Pt-Pd as-prepared 試料においては Pt、Pd とも酸化状態にあることがわかる。これらと比較して大気中熱処理後には、Pt は一部酸化状態のものが残留するものの相対的に還元状態へと変化しているが、Pd はほとんど還元されていない。

次に、CO ガスを用いた還元雰囲気中での前処理を想定し、その昇温過程における *in situ* 測定結果について考える。Fig. 3 に、Pt-Pd as-prepared 試料の昇温開始前、CO ガス雰囲気中 300°C、600°C および加熱終了後室温における各吸収端 XANES スペクトルを示す。Pt、Pd いずれも 300°C ですでにほぼ金属状態まで還元が進んでおり、600°C および冷却後室温においてもほとんど変化はない。また、特に Pd K 端 XANES スペクトル形状は純金属 Pd とは異なっており、多くの Pd が Pt と合金を形成している可能性が示唆される。

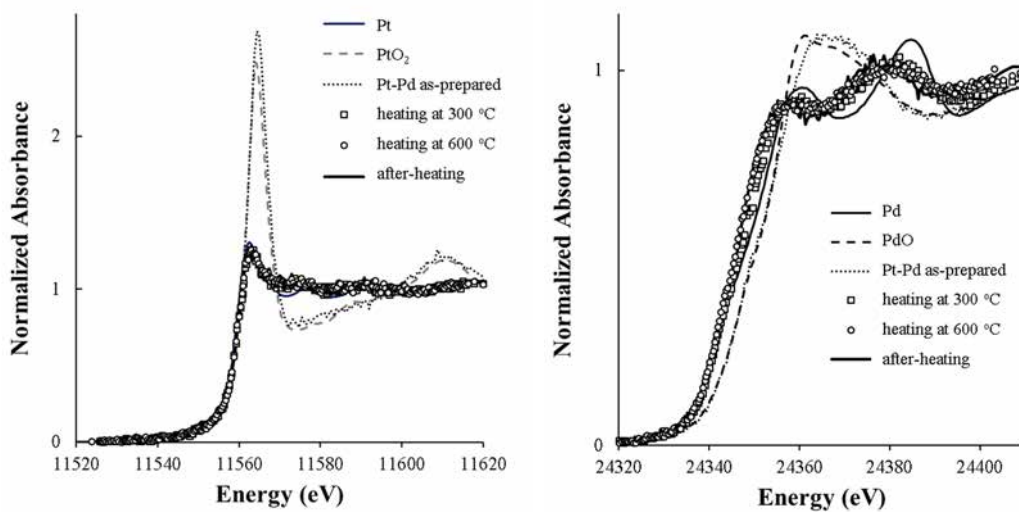


Fig. 3. Pt-Pd as-prepared 試料の CO ガス中高温 *in situ* 測定中に得られた各温度における Pt L_3 (左)および Pd K (右)吸収端 XANES スペクトル

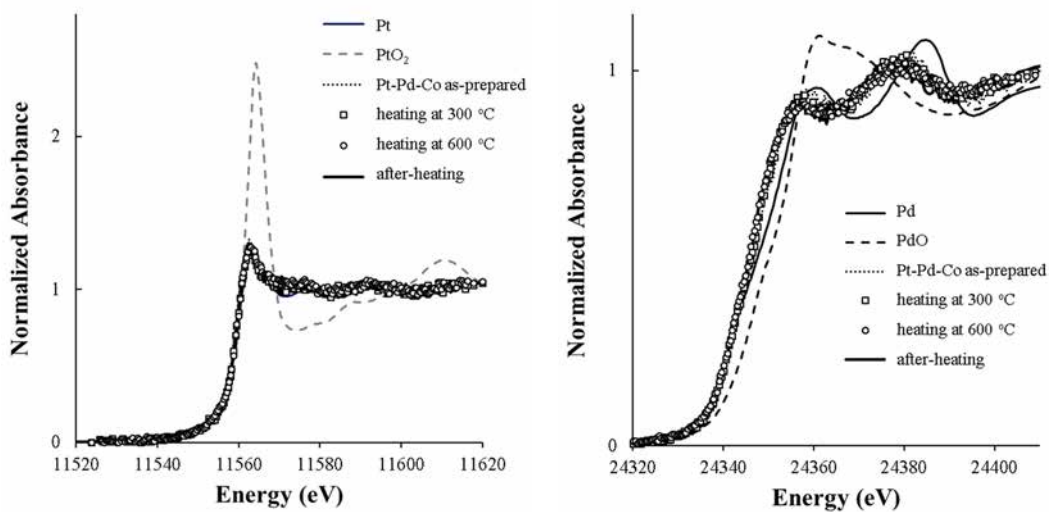


Fig. 4. ポリオール還元法により作製した Pt-Pd-Co as-prepared 試料の CO ガス中高温 *in situ* 測定中に得られた Pt L_3 (左)および Pd K (右)各吸収端 XANES スペクトル

続いてこの Pt-Pd 試料における測定結果をもとに、第三元素として Co を加え、ポリオールプロセスにより合成した Pt-Pd-Co 試料について考える。Fig. 4 に、Pt-Pd as-prepared 試料の場合と同様 Pt-Pd-Co as-prepared 試料に対して測定した加熱・冷却過程の各温度における Pt L_3 、Pd K XANES スペクトルを示す。Pt、Pd の化学状態をみると、Pt-Pd-Co as-prepared 試料においてすでにいずれもほぼ完全に還元された状態となっており、それは CO ガス中加熱時においても変化せず、しかも Fig. 3 に示した還元雰囲気中加熱後における含浸 Pt-Pd 試料中の Pt、Pd の化学状態とほぼ同様であることがわかる。すなわち、ポリオールプロセスにより合成された試料では、含浸乾燥した Pt-Pd の前処理として還元雰囲気下で熱処理して得られるものと同様の化学状態を前処理なしに得られることを示している。一方、Fig. 5 に示す Co K XANES からわかるように、Co の化学状態は Pt-Pd-Co as-prepared 試料中ではほぼ完全に酸化状態である。これは還元溶媒であるポリオール中で析出した時点では金属状態であったものが回収、乾燥後大気への曝露により酸化した状態と考えられる。Pt、Pd が常に金属状態にあり変化しないことを合わせて考えると、Co は Pt、Pd と合金を形成しているというよりは独立に雰囲気に応じて酸化還元していると考えられる。CO ガス中での加熱時においては、温度上昇とともに徐々に還元され、600°C では完全に金属状態となっており、その後室温まで冷却すると再び酸化状態となるが、Pt-Pd-Co as-prepared 試料とは異なり、 Co_3O_4 と同様の化学状態となっている。以上の結果をまとめると、以下のようなになる。

1. Pt-Pd as-prepared 試料では各金属元素は酸化状態にあり、前処理条件である大気中加熱後は金属状態に向かって還元されるが部分的である。
2. Pt-Pd as-prepared 試料の前処理として CO ガス中で熱処理すると比較的低温で還元され、単独金属とは異なる化学状態をとるようになる。
3. CO ガス中で還元熱処理した含浸 Pt-Pd 触媒と同様の化学状態はポリオール溶液中での還元析出プロセスを用いて作製した Pt-Pd-Co as-prepared 試料ですでに得られ、この場合には前処理としての加熱プロセスが不要という利点がある。
4. 第三元素として加えられた Co は、初期状態 (Pt-Pd-Co as-prepared 試料中) では酸化しているが、CO ガス雰囲気下熱処理では金属に還元された後冷却過程で初期とは異なる酸化状態へと移行するという独立した挙動を示す。

Pt-Pd、Pt-Pd-Co 両 air pre-treated 試料を触媒として、NO 酸化活性試験を行った結果を Fig. 6 に示す。触媒活性の指標である NO ガス酸化率が最大となる温度はそれぞれ約 480°C および 400°C と、Co-Pt-Pd が比較的低温でピークを示し、その触媒活性も相対的に高いことがわかる。500°C より高温においては、いずれの触媒も活性はほぼ同等であるようにみえるが、高温条件では触媒によって酸化された NO が熱的酸化還元平衡により再還元していると考えられ、さらなる検討が必要である。またおそらく雰囲気や温度の条件に応じて化学状態は変化していると考えられる Co が触媒反応にどのように関与しているかについても不明である。それでも、ポリオールプロセスにより作製された Pt-Pd-Co air pre-treated 触媒が、含浸法による Pt-Pd air pre-treated 触媒と比較して、より低温で高活性であることは、ポリオール還元法および含浸法という製法の違い、あるいは Co の存在に起因していることは明らかである。

還元雰囲気下での熱処理後の Pt、Pd の化学状態は、製法の違い、Co 存在の有無によらず同様であり、

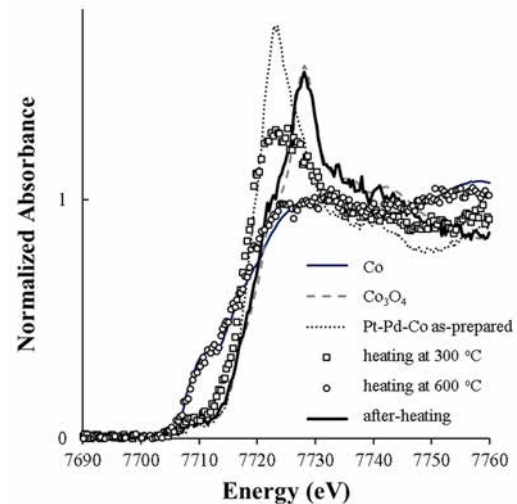


Fig. 5. Pt-Pd-Co as-prepared 試料の CO ガス中高温 *in situ* 測定中に得られた各温度における Co K 吸収端 XANES スペクトル

Pt-Pd-Co においては as-prepared ですでに熱処理後と差異がないことを考慮すると、還元雰囲気での前処理を施し Pt-Pd-Co と同様の Pt, Pd 化学状態とした含浸作製 Pt-Pd 触媒では、Pt-Pd-Co 触媒と同様の低温活性を示すことも期待される。一方、Pd 触媒に Co_3O_4 を加えることにより低温での活性向上がみられるという報告もあり [7]、Pt-Pd-Co as-prepared 触媒の Co 酸化物が前処理での加熱により Co_3O_4 を形成し、低温での高い活性の要因となった可能性もある。Pt-Pd 触媒において還元雰囲気での熱処理時には 300°C で Pt-Pd-Co 中の Pt, Pd と同様の化学状態となっているが、大気中での前処理後の NO 酸化活性実験において、 300°C より高温においても Pt-Pd-Co より活性が低いのは、そのガス雰囲気条件では十分に金属が還元されない、もしくは Co 添加が活性向上に寄与していると考えられる。いずれにしても、深い考察を行うには実験データが十分ではないが、触媒構成金属元素の化学状態という観点から、Pt-Pd 触媒への Co の添加、そして還元雰囲気での前処理は触媒活性向上に寄与する、逆に言えば同等の活性を得るための触媒量を抑制することができる可能性が示されたといえる。

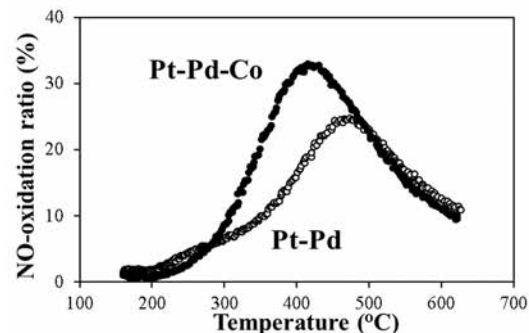


Fig. 6. 大気中 900°C で前処理した Pt-Pd および Pt-Pd-Co air prepared 触媒試料における NO ガス酸化転換率の反応温度依存性

今後の課題：

添加した Co が Pt-Pd 合金形成時に、実際どのように振舞っているか、そして触媒機能にどのように貢献しているか、また還元雰囲気での前処理と触媒活性との関係については、今回用意した測定試料、実験データの比較だけでは明らかにできない。Co を添加しない Pt-Pd 触媒のポリオールプロセスによる作製とその触媒特性および化学状態評価や、Co を添加した含浸法による触媒作製も必要である。また金属の化学状態に加えて、触媒機能や活性を考える上で重要な要素である担体上での触媒粒子の粒径や分散性、それらの加熱に対する安定性などの観点からの評価、考察についても不可欠であるが、これらは今後の課題である。

参考文献：

- [1] B. Jeyadevan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7574 (2003).
- [2] C. N. Chinnasamy *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7583 (2003).
- [3] T. Hinotsu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7477 (2004).
- [4] B. Jeyadevan *et al.*, *IEEE Trans. Mag.*, **42**, 3030 (2006).
- [5] R. J. Joseyphus *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **43**, 2402 (2008).
- [6] M. Mizuno *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **97**, 10J301 (2005).
- [7] A. Törnroona *et al.*, *Appl. Catal.*, **B14**, 131 (1997).
- [8] J. L. Cuya Huaman *et al.*, *CryatEngComm*, **13**, 3364 (2011).
- [9] K. Fukuda *et al.*, *J. Phys.: Conference Series*, **352**, 012020 (2012).