

## 排ガス浄化用三元触媒 (Pd / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) のXPS分析と測定時の注意点

渡邊 俊祐

### ユーザーベネフィット

- ◆ 触媒に担持された金属元素の化学結合状態を解析することが可能です。
- ◆ Pd含有触媒を測定する際に生じる、Pd酸化物の還元の実例をご紹介します。

### ■はじめに

三元触媒のPd / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>は、ガソリン自動車の排気ガスに含まれる有害成分（一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物）を酸化・還元反応によって無害な成分（二酸化炭素、水、窒素）に浄化するために使用されています。

Pd / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>に含まれるPdやCeは、排気ガスに含まれる有害成分を浄化する過程で、酸化数変化することが知られています<sup>1)</sup>。また、Pd酸化物は2価よりも高くなると一酸化炭素との反応性が高くなるという研究結果<sup>2)</sup>も報告されています。このように触媒に含まれる金属の酸化数を分析することは、触媒反応のメカニズム解明や性能向上に欠かせない要素となっています。Pdなどの貴金属は触媒表面に微粒子の状態（数nm～数10nm）で担持されるため、その酸化数の分析には、表面～約10nmの深さまでの分析ができ、化学結合状態の解析ができるX線光電子分光法（XPS）が適しています。

本稿では三元触媒のPd / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>と、Pdを担持していない酸素貯蔵材料（OSC材）CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の2種類をKRATOS ULTRA2で分析し、三元触媒中のPdの酸化数とOSC材にPdを担持させたことによる、Ceの酸化数の変化を調べた事例をご紹介します。

### ■分析試料と分析条件

分析試料は、粉末状のPd / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>とCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を準備し、紙テープで試料台に固定しました。図1に分析室のカメラで撮影したサンプル外観を示します。XPS測定は、単色化Al K $\alpha$ 線と帯電中和機構を用いて行いました。

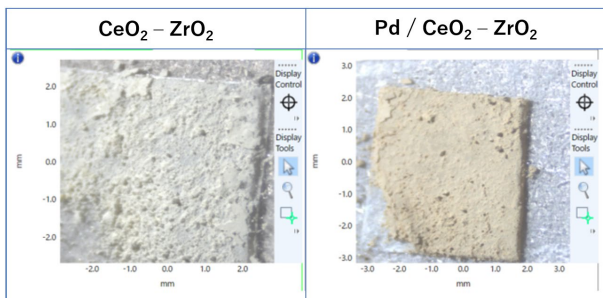


図1 分析室のカメラで撮影したサンプルの外観

### ■Wideスペクトル

図2に、Pd / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>（Pd担持あり）とCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>（Pd担持なし）のWideスペクトルを示します。スペクトルからはCe, O, C, Zrが検出されていることがわかります。Pd 3dはZr 3pのピークに重なっているため、Wideスペクトルからは確認できませんでした。

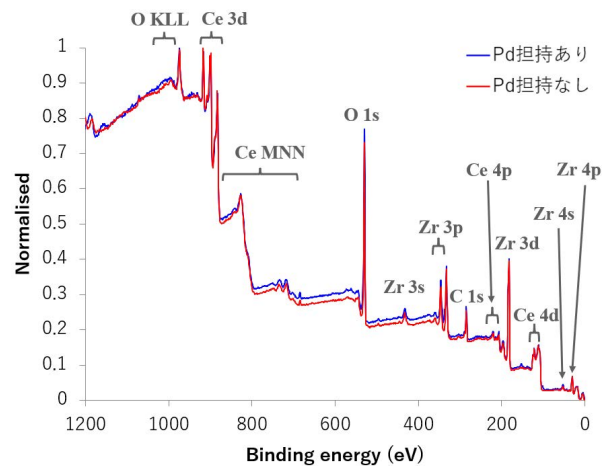


図2 Wideスペクトルの重ね書き

### ■Narrowスペクトル

図3に、Pd担持あり・なしのZr 3pスペクトルを示します。Pd担持ありではPd 3dのピークが検出されていることがわかります。また、ピーク形状から化学結合状態が2種類存在すると推測されます。

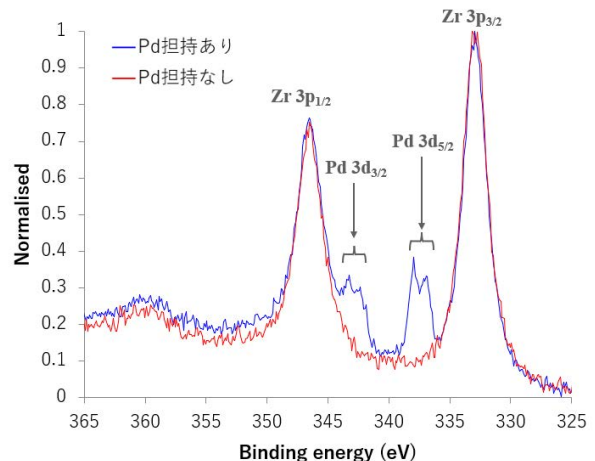


図3 Zr 3pスペクトルの重ね書き

図4にPd担持あり・なしのCe 3dスペクトルを示します。試料間でスペクトル形状がわずかに異なることがわかりました。

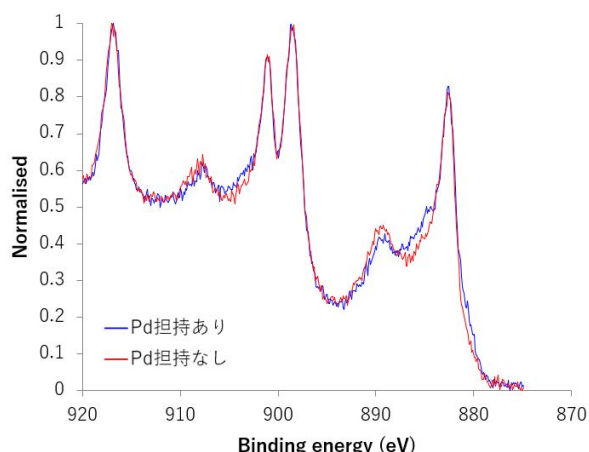


図4 Ce 3dスペクトルの重ね描き

### ■ Pd 3dとCe 3dの波形分離

図5にPd担持ありのPd 3dの波形分離結果を示します。PdOと2価よりも酸化数が高いと思われるPdO<sub>1+x</sub>が存在しており、PdOよりもPdO<sub>1+x</sub>の割合が大きかったことがわかりました。

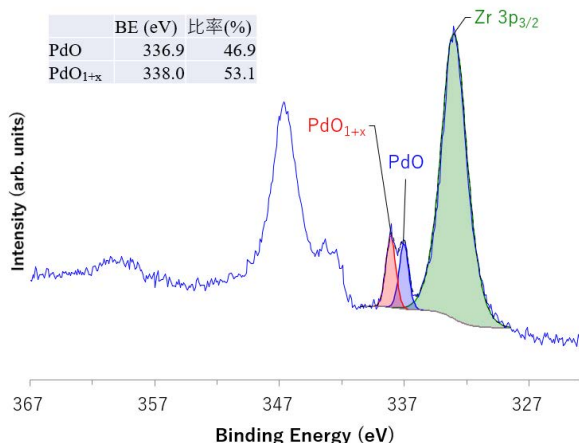


図5 Pd 3dの波形分離 (Pd担持あり)

図6にPd担持あり・なしのCe 3dの波形分離結果を示します。どちらもCe<sup>4+</sup>とCe<sup>3+</sup>が混在していることがわかりました。この結果より、Pdを担持させたことによるCeの価数の変化はほとんどないことがわかりました。

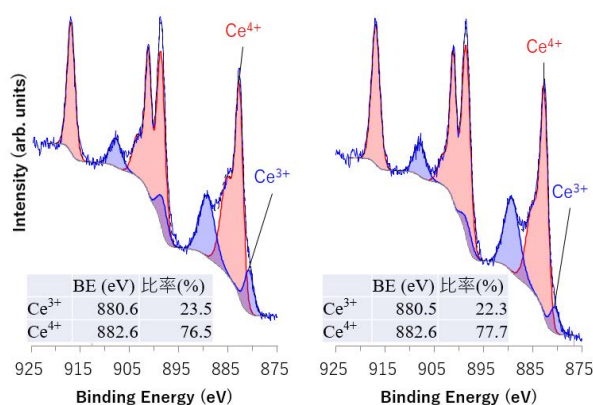


図6 Ce 3dの波形分離 (左: Pd担持あり、右: Pd担持なし)

### ■ 測定時の注意点 (Pd酸化物の還元)

Pd酸化物はXPS測定中にX線照射によって還元されることが知られています。図7にPd担持ありの試料を用いて、X線照射によるスペクトル形状の変化を調べた事例を示します。Pd 3dスペクトル形状の変化を確認するために、試料上の同一箇所でも30分間繰り返し測定を行いました。右側の拡大スペクトルから、測定を開始して6分後にはPdO<sub>1+x</sub>のピーク強度が減少したことがわかります。さらに15分後には、PdO<sub>1+x</sub>よりもPdOのピーク強度が高くなっていることがわかります。この結果は、XPS測定中にPdO<sub>1+x</sub>が還元されたことを示しています。このため、Pd酸化物を測定する際は、短時間で測定を終わらせるなどの注意が必要です。

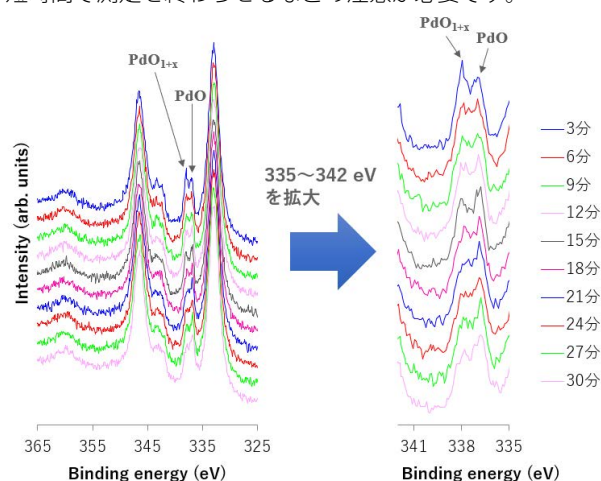


図7 X線照射によるPd酸化物の還元 (同じ分析位置での繰り返し測定)

### ■ まとめ

Pd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>のPdは、2価よりも酸化数が高いと思われるPdO<sub>1+x</sub>とPdOであることがわかりました。また、Pd担持なしCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>とPd担持ありのPd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>のCeの酸化数には大きな違いがなく、Ce<sup>4+</sup>とCe<sup>3+</sup>が混在していることがわかりました。PdO<sub>1+x</sub>は測定開始後数分間でX線照射による還元を受けており、このことから、Pd酸化物をXPS測定する際には、測定時間の短縮などの対策が必要であることがわかりました。

本アプリケーションの作成にあたり、京都工芸繊維大学の細川先生に試料をご提供いただきました。心より感謝申し上げます。

#### <参考文献>

- 1) Xènia Garcia et al, "Chemistry", 5, 1-18 (2023)
- 2) Lidiya S. Kibis et al, "The Journal of Physical Chemistry C", 116, 19342-19348 (2012)

#### <関連アプリケーション>

1. エアセンシティブサンプルトランスポーターを用いたPd含有触媒の分析 [Application News No.K79](#)

ULTRA2は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部 <https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00589-JP 初版発行：2023年 6月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。