

R1336

PM 酸化除去触媒における Ag 粒子表面の Ag M 端および Ag L 端 XAFS 分析

Surface analyses of catalysts for PM combustion by using Ag M-edge and L-edge XAFS

国須 正洋^a, 八尋 惇平^a, 辻 淳一^a, 山元 隆志^a, 高井 良浩^a,
小川 雅裕^b, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b

Masahiro Kunisu^a, Jumpei Yahiro^a, Junichi Tsuji^a, Takashi Yamamoto^a, Yoshihiro Takai^a,
Masahiro Ogawa^b, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a(株)東レリサーチセンター, ^b立命館大学 SR センター

^aToray Research Center Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

PM 燃焼用触媒に担持された Ag について、化学状態を評価するため、Ag M_{4,5} 端および L₃ 端 XAFS 分析を実施した。M_{4,5} 端では特に酸化成分について、Ag 由来の明瞭なピークが得られなかった。また、L₃ 端において、全電子収量法では、帯電のため Ag の化学状態の情報が得られなかったが、蛍光収量法にて、Ag の化学状態に依存したスペクトルの違いを捉えられた。

Ag M_{4,5}-edge and L₃-edge XAFS measurements of Ag particles in catalysts for PM combustion were carried out in order to analyze the surface states of catalysts. No peaks in Ag M_{4,5}-edge XAFS spectra were obtained from Ag oxide standards. Ag L₃-edge XAFS spectra were sensitively dependent on the chemical states of silver in the catalysts by FY mode, while the information of the surface states of silver was not obtained by TEY mode due to their insulation properties of the catalysts.

Keywords: particulate matter, Ag M_{4,5}-edge, Al L₃-edge, catalyst

背景と研究目的: 近年の排ガス規制強化より、環境にやさしいクリーンディーゼル車の普及には、優れた排ガス処理技術が必須となる。特に、ディーゼル排気ガスに含まれる粒子状物質(PM)除去のため、高活性なPM酸化除去触媒の開発が望まれる。PM除去触媒には、一般的に、PMの燃焼温度を下げる役割がある銀粒子を含む触媒が広く研究されている。銀は金属状態で高活性と考えられるが、PM燃焼の反応場である銀粒子表面の化学状態（表面酸化状態）は必ずしも明瞭に把握されていない。PM触媒の燃焼特性を理解し、さらに高活性な触媒を開発する上で、銀粒子表面の化学状態を把握することは重要となる。

一般的な金属元素の化学状態を評価するための方法として、XPS, XAFS などが挙げられる。ただし、XPS は銀の化学状態に鈍感であり、特に、銀濃度が数 wt%程度の触媒試料では、化学状態の議論が困難となる。また、XAFS 分析のうち、最も一般的な Ag K 端分析の場合、透過法、蛍光収量法などのバルク分

析でしか評価できないため、銀表面の化学状態分析には不適となる。

本研究では、数 nm～数百 nm 程度の表面分析が可能な、Ag M_{4,5} 端および Ag L₃ 端 XAFS 分析により、Ag 標準試料、および、処理条件の異なる銀担持触媒試料について、銀の表面状態を評価することを目的とした。

実験: Ag標準試料として、Ag金属(板状)、Ag₂O(粉末)、AgO(粉末)を用いた。また、触媒試料として、CeO₂にAgが担持された触媒粉末試料(触媒学会参照触媒部会プロジェクト提供)を用いた。未処理に加え、500°Cで水素還元処理を行った試料を準備した(還元処理後)。

XAFS測定は、立命館大学SRセンターで実施した。Ag M_{4,5}端の測定はBL-2にて実施、回折格子分光器を用い、測定モードは全電子収量(TEY)、部分電子収量(PEY)および蛍光収率(FY)の3モードについて行った。Ag L₃端の測定はBL-10にて実施、分光結晶にはGe(111)を用い、測定モードは全電子収量(TEY)、蛍光収率(FY)の2モードについて行った。

なお、触媒試料の還元処理後のみ、大気による試料表面の化学状態変化を抑制するために、サンプリングおよび立命館大学SRセンターまでの試料搬送については窒素雰囲気下で行った。

結果、および、考察： Fig. 1 にAg $M_{4,5}$ 端 XANESを示す。TEYで測定したAg金属は、348eVおよび 351eV付近に明瞭なピークが認められたが、PEY, FYではTEYと比較し、S/N比が低かった。また、AgO, Ag₂Oについては、Ag金属のような明瞭なピークが認められず、345eV~353eVの領域について、345eVより低エネルギー側と比較して若干強度が大きいのみであった。AgOとAg₂Oについて比較すると、顕著な差は認められなかった。以上より、Ag金属成分では、明瞭なピークが現れ、Ag酸化成分では、ピークが顕著には現れない、という傾向が示唆された。

Fig. 2 に Ag L_{3} 端 XANES を示す⁽¹⁾。TEY で測定した Ag 金属, Ag₂O, AgO について、領域 A(3353eV)付近の強度は、Ag 金属 < Ag₂O < AgO の傾向が認められた。特に、Ag₂O と AgO については、明瞭なピークが認められた。また、領域 B(3358eV)付近の強度は、Ag 金属 > Ag₂O > AgO の傾向が認められた。以上の結果より、Ag L_{3} 端により Ag の化学状態の判別が可能である。

触媒試料（還元処理）において、FY, TEY モードともに、領域 A に明瞭なピークは認められず、領域 B の強度は、Ag 金属と同程度であった。これより、触媒試料（還元処理）の Ag は金属成分が主成分と考えられる。

また、触媒試料（未処理）について、FY モードでは、還元処理同様、領域 A について明瞭なピークは現れなかったが、領域 B の強度は、還元処理 > 未処理の傾向が認められた。以上より、未処理では、還元処理同様、金属成分が主成分と考えられるが、一部酸化成分が含まれる可能性が示唆された。

一方、触媒試料（未処理）の TEY モードでは、帯電のため明瞭な信号が得られず、Ag 粒子表面の化学状態の情報が得られなかった。

以上より、Ag $M_{4,5}$ 端では、Ag の化学状態評価については、まだ検討すべき余地があるが、Ag L_{3} 端では、Ag 標準試料や Ag 触媒試料において、Ag の化学状態の違いが確認でき、FY モードにおいて、触媒試料表面の Ag の状態の違いが認められた。そのため、Ag を含む触媒評価に、Ag L_{3} 端 XAFS は有用と考えられる。ただし、TEY モードについては、帯電

のため、一部の試料で Ag 由来の信号が得られなかった。表面の情報を得るために、本試料系について、導電処理などの帯電を抑える測定法について検討を進める必要がある。

文 献

[1] X.H. Sun, R. Sammynaiken, S.J. Naftel, Y.H. Tang, P. Zhang, P.-S. Kim, T.K. Sham, X.H. Fan, Y.-F. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, N.B. Wong, Y.-F. Hu and K.H. Tan, Chem. Mater. **14** (2002) 2519.

論文・学会等発表（予定）

未定

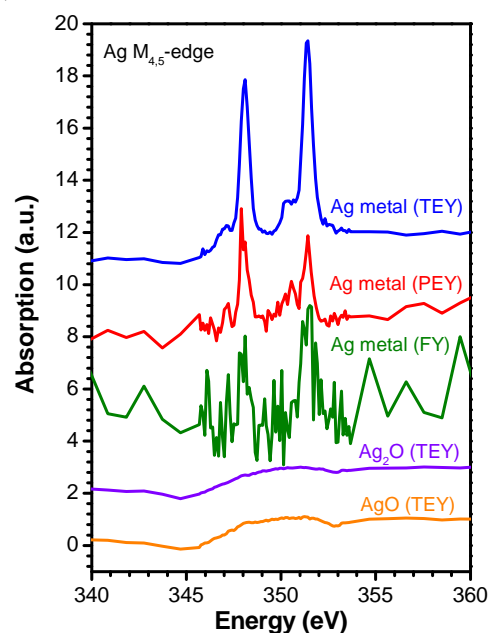


Fig. 1. Ag $M_{4,5}$ -edge XANES spectra.

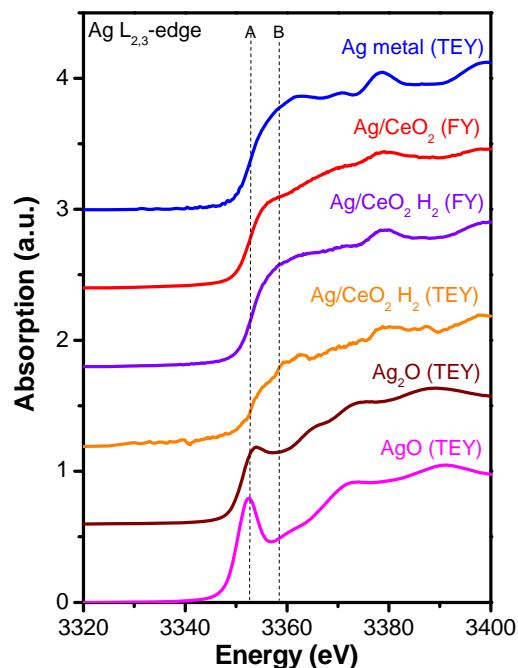


Fig. 2. Ag L_{3} -edge XANES spectra.