

実施課題番号：2005B0111

トライアルユース課題実施報告書

実施課題名：環境浄化触媒の被毒状況の光電子分光分析

実験責任者：(財) 新産業創造研究機構 宮下 卓也

共同実験者：川崎重工業 (株) 中川 茂友、尾角 英毅
川重テクノサービス (株) 黒松 博之

使用ビームライン：BL47XU

1. 目的

環境対応のため、内燃機関排気ガスの浄化にはゼオライト担持の白金(Pt)触媒、等が用いられている。省資源のためには、実使用環境下での実用触媒寿命を予測し、白金使用量の適正化を図る必要がある。しかし、実用触媒については、触媒の表面汚染層の影響や、担持されている貴金属の原子濃度が低い、等の理由により、従来のラボの光電子分光分析(XPS)では、実用触媒の被毒状況を十分に把握出来ていない。例えば、貴金属表面の硫黄(S)の吸着状態と酸素(O)との反応による脱離をXPSにより調べているが、試料は貴金属の多結晶板(厚さ：0.3~0.5 mm)であり、実用触媒ではない¹⁾。

触媒劣化の原因としては、金属の凝集、等の数種の可能性はあるが、被毒が最も律速していると考えられるものの、その実態には未解明な部分が多い。また、表面汚染層をスパッタリング、等にて除去すると、表面の化学状態が変化するという課題がある。

一方、放射光(SR)を用いたXPSについては、表面汚染層を除去すること無く非破壊的に、これらの課題が解決出来る可能性が期待される。本全体研究では、排気ガス浄化に用いた白金触媒を試料として、最終段階では設計資料とするための多数の触媒の結合状態と化合物を特定したデータベース化を目指す。本実験では代表的な触媒にてSR-XPSの技術的な可能性、主に表面汚染層を透過しての分析の可否判断を実施した。

2. 方法

(1) 試料

- ① 未使用の実用触媒[I(0km)]
- ② 被毒された実用触媒[I(30000km)]
- ③ Pt[リファレンス]
- ④ PtO₂·H₂O[リファレンス]

(2) 装置

写真1に示すSPring-8 BL47XUのXPS装置を使用し、入射SRは7937 eVとした。

(3) 解析

結合エネルギー(BE)に関してはPt以外はチャージアップ対応での補正をし、Pt3d5/2のプロフィール強度はケミカルシフトの比較のためにnormalized化した。

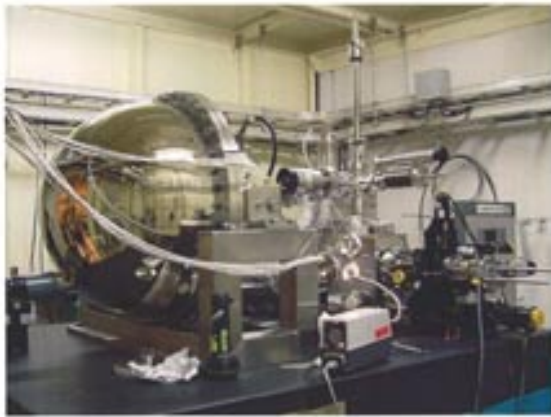


写真1 Spring-8 BL47XU XPS装置

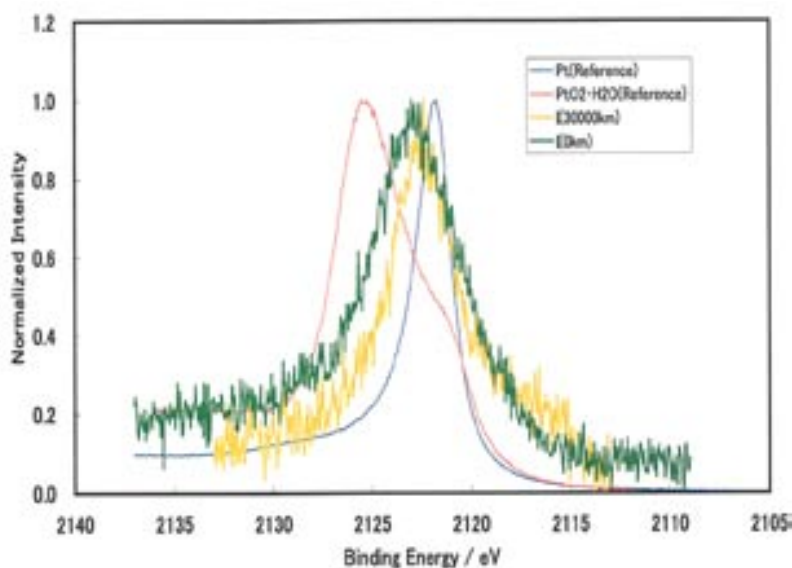


図1 触媒とリファレンスのPt3d5/2のプロファイルに関する比較

3. 結果および考察

図1に実用触媒とリファレンスのPt3d5/2のプロファイル比較を示すが、得られた結果と知見は以下のようなものである。

- (1) Ptは、O₂・H₂O吸着により、高BE側にシフトしている。
- (2) PtO₂・H₂Oは、PtのBE位置に、肩が認識される。
- (3) I(0km)とI(30000km)は、Ptに比較して、広い半価幅(FWHM)を発現している。

(4) I(30000km)は、PtO₂・H₂Oよりかなり低BE側に位置し、Ptには近接していることから、O₂・H₂O吸着による被毒の可能性は低い、と考えられる。

(5) I(30000km)が硫黄(S)による被毒とすれば、Ptに近接しているため、化合物ではなく、原子状もしくはイオン状吸着の可能性が高い、と考えられる。

(6) BEのチャージアップ補正はしたものの、試料自体に起因する計測精度から見て、I(0km)とI(30000km)とのBE(ケミカルシフト)に関する有意差は低い、と思われる。

以上、表面汚染層を除去することなく分析可能であることや、ラボ XPS では得られない内殻BEについても情報が得られるなど、SR-XPSの触媒分析適用上の利点が判明した。

しかし、今回の試験では、チャージアップや実用触媒特有の表面担持金属の不均一分布などのため、所要の分析精度は得られなかった。これらの課題への対応後、SR-XPSの実用触媒への適用可能性について見極めたい。

[参考文献]

- 1) 堂前 和彦：‘貴金属表面の硫黄のXPS解析’、豊田中央研究所R&Dレビュー、Vol. 35 No. 4(2000.12)、P43