

XAFS と STEM-EELS の連成による Pd 粒子の詳細構造解析

Detailed Structural Analysis of Pd Particles through Use of XAFS and STEM-EELS in Tandem

池田 知 廣*

Tomohiro IKEDA

岡山 竜 也*

Tatsuya OKAYAMA

古川 敦 史*

Atsushi FURUKAWA

吉田 寿 雄**

Hisao YOSHIDA

要 旨

排ガス浄化触媒にも使用されている貴金属の一つであるパラジウムのさらなる有効活用のためには詳細な構造把握が必要である。しかし、分析手法の個別活用ではパラジウム粒子の構造を3次元的に可視化することは容易ではなかった。そこで、X線吸収微細構造、走査型透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失分光、第一原理計算を連成した詳細解析手法を構築し適用することで、ナノスケールの情報を反映したパラジウム粒子のモデル作成をおこなった。得られたモデルは3種類の価数状態にある酸化パラジウムが約3 nmの微小なクラスターを最小単位として集合体を形成している特異な構造を有していることがわかった。

ABSTRACT

In order to realize more effective use of palladium, one of the precious metals employed in catalysts for the conversion of automobile exhaust gases, it is important to possess an understanding of the detailed structure of the metal particles. However, it has not proved easy to visualize the structure of palladium particles in three dimensions using individual analytic techniques. A detailed analytic technique was therefore created through the use of X-ray absorption fine structure analysis, scanning transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy, and first principle calculations in tandem. The application of this analytic method made it possible to formulate a model of palladium particles incorporating nano-scale data. The formulated model showed that palladium oxide in three different valence states displays a unique structure, forming aggregates with microscopic clusters of approximately 3 nm as the minimum units.

1. まえがき

近年、世界的な環境意識の高まりの中、低排出ガス並びに低燃費の自動車が求められている。特に、低燃費化による内燃機関の熱効率向上は排ガス温度を低下させるため、Three-way catalytic converter (TWC)の低温活性向上が必要となる。また、資源リスク回避の観点からTWCに用いられる白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)といった貴金属使用量の低減および有効活用は重要な課題である。Hondaは比較的安定供給されるPdを有効に活用することで資源リスク回避対応を進めており、2012年のアコードよりPtを使用せずRh使用量を半減させた触媒を適用している⁽¹⁾。このように、Rh減少分の浄化性能を

補うPdの重要性は増している。ところが、添加元素を含まない単純触媒での比較において、Pd触媒はRh触媒と比べて同等の初期性能を示すが、耐久後は特にNO_x浄化性能が低下してしまう。これは、排ガス物質が酸化還元反応を起こす反応場としてのPd粒子の構造がナノスケールで変化したためであると推察され、初期の構造を耐久後も保持できる触媒の開発がPdの有効活用の一つの着眼点となると考えられる。そのためには、Pd粒子のナノスケール構造を詳細に理解することが求められている。もし、Pd粒子の初期構造をモデル化し3次元的に可視化することが可能となれば、正確な表面構造を用いた反応シミュレーション等に活用することができるだけでなく、耐久後にPdが保持すべき高活性な粒子形状の提言が可能となる

* 四輪 R&D センター

** 京都大学

と期待される。

これまで、いくつかの研究グループより、担持された Pd ナノ粒子の形状を電子顕微鏡を用いて観察した報告⁽²⁾⁻⁽⁴⁾や、放射光分析技術を活用して担体上での Pd の微視的な挙動を検討した報告がなされている⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾。放射光を用いた X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) は試料全体に含まれている着目元素周囲の配位環境の平均情報を得ることができるが、3次元の配位環境を 1 次元に落とし込んで測定するため空間的な情報が不足し、得られたスペクトルを解析するだけでは 3 次元モデルの構築は容易ではない。一方で、走査型透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失分光 (Scanning Transmission Electron Microscope - Electron Energy Loss Spectroscopy: STEM-EELS) での解析は、ナノスケールの局所構造を取得できるが、対象粒子が明確な結晶構造を持たない場合は格子を観測することができず、さらには対象粒子が電子線によりダメージを受ける場合も多く観測には十分な注意が必要となる。また、EELS スペクトルの解析も標準物質が入手できない準安定相の同定は容易ではない。このような実験特性のため、担持された Pd が形成する粒子構造を明確にモデル化した報告は見当たらない。

2. ねらい

XAFS や STEM-EELS といった個々の解析手法だけでは粒子構造のモデリングが容易ではないため、各手法を連成した解析手法の確立が必要となる。そこで、まず XAFS を用いて元素の欠損や周期の平均情報を 1 次元の平均情報として取得し、クラスターモデルと比較することで原子レベルの情報を粒子サイズ等の 3 次元情報に反映して、STEM による観察結果とあわせて構造モデルを仮定した。次に STEM-EELS の結果を第一原理計算によるスペクトルシミュレーションを用いて比較検証して、上述の構造モデルの妥当性を検証するという連成した解析手法を構築することで、矛盾のない Pd 粒子のモデル化をおこなった。

3. 実験方法

3.1. 試料作製

EELS は透過電子線を用いるため、観測粒子の背面に他の粒子が存在すると分析に支障をきたす。そのため、担体には単純形状である α -Al₂O₃ (株式会社高純度化学研究所製 99.9%) を選定した。Pd の前駆体には硝酸パラジウム (小島化学薬品株式会社) を用いた。

Pd として 1 wt% 相当量の硝酸パラジウムを α -Al₂O₃ に担持させた後、硝酸成分除去のため 450℃ で 3 時間、大気中で焼成をおこなった。以降、 α -Al₂O₃ 上に担持した Pd が形成する粒子のことを未知構造 Pd と記載する。

3.2. 実験装置

調製した試料に対し、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 PF-AR NW10A (課題番号 2012G586) において Pd K 吸収端の XAFS を透過法にて測定した。標準試料には Pd 金属の薄膜 (Pd foil) および、酸化パラジウム (PdO) を用いた。広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS) の解析には REX2000 ver. 2.5.9 (株式会社リガク)⁽⁷⁾ を用いた。モデル化した未知構造 Pd の配位数検討には MedeA (Material Design 社製) の構造解析機能を用いた⁽⁸⁾。

STEM-EELS は株式会社日立ハイテクノロジーズ HD-2700 Cs-corrected STEM-EELS 200 kV を、第一原理計算による EELS スペクトルシミュレーションには Material Studio (Dassault Systemes Biovia 社製) Ver. 5.5 CASTEP モジュールを用いた⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

4. 結果と考察

4.1. XAFS 解析結果

未知構造 Pd の元素欠損率と配位元素の距離を把握するため、EXAFS の解析を以下の手順でおこなった。

- (1) 標準試料 Pd foil の EXAFS のフーリエ変換後のスペクトルにおいて、球面波近似による McKale のパラメータ⁽¹²⁾を用いて最近接 Pd と次近接 Pd について同時にカーブフィッティングしたときに、解析値が Pd 金属の結晶構造⁽¹³⁾と比較して妥当な結果に収束するように吸収端前方のベースライン (Pre-edge)、EXAFS 抽出、フーリエ変換、Pd 金属用カーブフィッティングの解析範囲を設定した。
- (2) (1) の条件を基に標準試料 PdO の EXAFS のフーリエ変換後のスペクトルについて最近接 O と最近接 Pd [Pd(1)] および次近接 Pd [Pd(2)] に対して同時にカーブフィッティングし、(1) と同様に PdO の結晶構造⁽¹⁴⁾と比較してフーリエ変換後の強度が妥当な結果に収束するように Pre-edge、EXAFS 抽出、フーリエ変換、PdO 用カーブフィッティングの解析範囲を再調整した。
- (3) (2) の解析範囲を初期値として再度 Pd foil の EXAFS 解析に適用し解析範囲の妥当性を検証した。
- (4) Pd foil と PdO の解析結果がそれぞれの結晶構造と 1% 以下の誤差で一致するまで (1) から (3) を反復した。
- (5) Pd と PdO の結晶構造から導出されるバルクの配位数に各配位圏の配位数を固定し、原子の熱振動や結晶構造の乱れを示す指標であるデバイワラー因子を導出した。
- (6) 未知構造 Pd の各配位圏のデバイワラー因子は標準試料の値と同様であると仮定し、今後の解析においては標準試料のデバイワラー因子の値に固定した。

Table 1 Fitting results for Pd foil and PdO reference

	Coordination atom	Ideal values		Results		Change ratios	
		Coordination number	Coordination distance (nm)	Coordination number	Coordination distance (nm)	Coordination number (%)	Coordination distance (%)
Pd foil	Pd (1)	12	0.274	12.0	0.274	0	0
	Pd (2)	6	0.387	6.00	0.387	0	0
PdO reference	O	4	0.203	4.01	0.203	0.25	0
	Pd (1)	4	0.305	4.00	0.305	0	0
	Pd (2)	8	0.343	7.98	0.343	-0.25	0

(7) 未知構造 Pd の解析を (4) で決定した解析範囲を基に実施した。

標準試料 Pd foil と PdO のカーブフィッティング結果を Fig. 1, 結晶構造を Fig. 2, 得られたパラメータを Table 1 に示す。解析領域において実験値と計算値が一致しており、各パラメータも結晶構造から求められる値と 1% 未満の誤差で一致する良好な結果が得られた。この解析条件にて配位数をバルクの配位数に固定しデバイワラー因子を算出した。

Fig. 3 に標準試料 PdO と未知構造 Pd の EXAFS のフーリエ変換後の結果を示す。最近接の O に大きな差は無いが、最近接 Pd と次近接 Pd のピーク強度が低下していることからバルクと比較し、Pd 元素の欠損もしくは配位距離の乱れや粒子径が小さいことによる周期性の低下などが

生じていることが示唆される。今回、デバイワラー因子の値を標準試料 PdO の値に固定し、EXAFS の強度変化のパラメータを配位数に集約させることで未知構造 Pd のモデリングに繋げる解析結果を取得することを試みた。Fig. 4 に未知構造 Pd のフィッティング結果を、Table 2 に解析から得られた各パラメータを標準試料 PdO と比較した結果を示す。未知構造 Pd の解析は標準試料 PdO と同様の解析領域でおこなった。その結果、Fig. 4 では実験値と計算値がよく一致していることが確認できる。

解析結果から未知構造 Pd の結合距離は標準試料 PdO と同じであるが、O の配位数が 8%, Pd (1) の配位数が 18%, Pd (2) の配位数が 23% 低下していることが明らかになった。

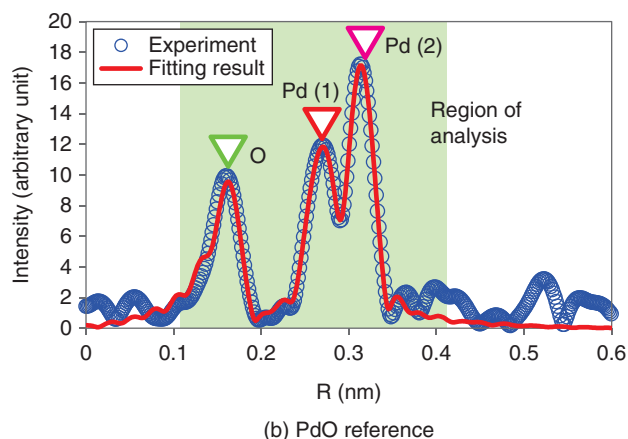
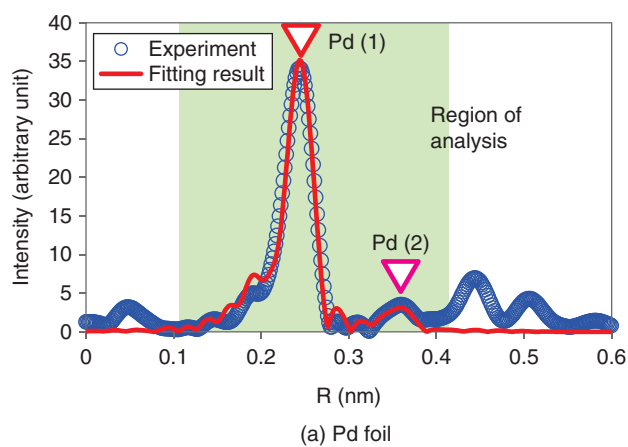


Fig. 1 Radial distribution functions and fitting results

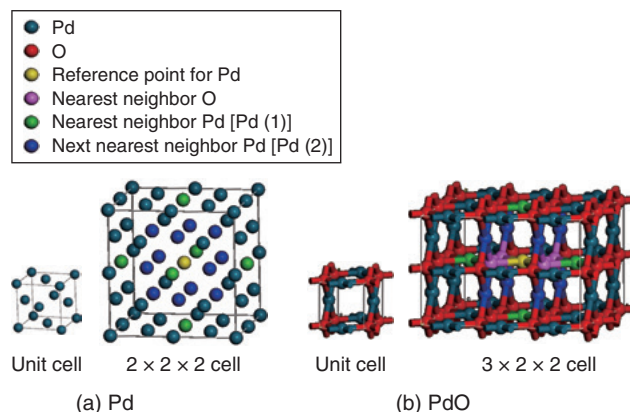


Fig. 2 Crystal structures and coordination environments of Pd and PdO

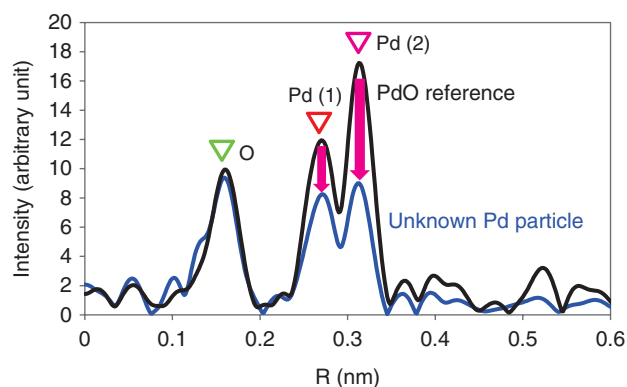


Fig. 3 Radial distribution functions for PdO reference and unknown Pd particle

Table 2 Fitting results for PdO reference and unknown Pd particle

Atom	PdO reference		Unknown Pd particle		Coordination number defect (%)	Change ratio of coordination distance (%)
	Coordination number	Coordination distance (nm)	Coordination number	Coordination distance (nm)		
O	4	0.203	3.68	0.204	7.9	-0.2
Pd (1)	4	0.305	3.27	0.304	18.3	0.1
Pd (2)	8	0.343	6.16	0.343	23.0	-0.1

4.2. 未知構造 Pd のモデリング

未知構造 Pd のモデリングは XAFS から得られた解析結果を基にクラスタモデルと比較する以下の手順でおこなった。

- (1) 標準試料 PdO の結晶構造モデルを基にクラスタサイズの異なるモデルを複数作成した (Fig. 5)。
- (2) 各クラスタの最近接 O, 最近接 Pd, 次近接 Pd の配位数を解析しクラスタサイズに対してプロットした (Fig. 6)。
- (3) クラスタサイズと配位数を関数にてフィッティングした。
- (4) (3) で得られた係数と XAFS 解析結果から得られた配位数より, 各配位元素のクラスタサイズを導出した (Table 3)。
- (5) 標準試料 PdO からの元素欠損量 (Table 2) を基に単位胞の大きさを決め [Fig. 7(a)], (4) で得られたクラスタサイズを基に Pd を欠損させた [Fig. 7(b)]。
- (6) (5) にて作成した構造を (4) で得られた O のクラスタサイズになるようにクラスタ化した [Fig. 7(c)]。
- (7) (1) から (6) の手順にてさまざまな欠損位置の組み合

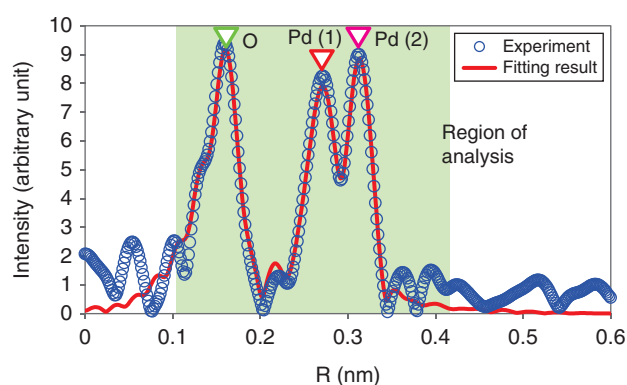


Fig. 4 Radial distribution function and fitting result for unknown Pd particle

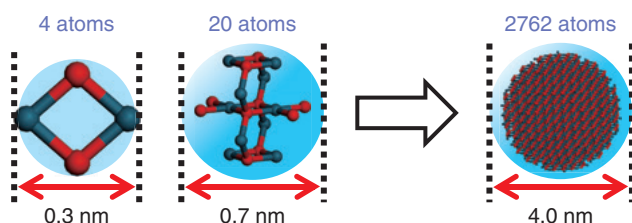


Fig. 5 Cluster models of PdO

Table 3 Cluster size analysis results for unknown Pd particle

Coordination atom	Coordination number (experimental result)	Cluster size (nm)
O	3.68	3.0
Pd (1)	3.27	2.1
Pd (2)	6.16	2.1

わせに対しクラスタモデルを作成し, 各々の配位数を確認し XAFS 解析結果と矛盾が無いものを選定した。配位数とクラスタサイズのフィッティングにはクラスタサイズ増加に伴いバルク配位数へ漸近する式 (1) を用いた。

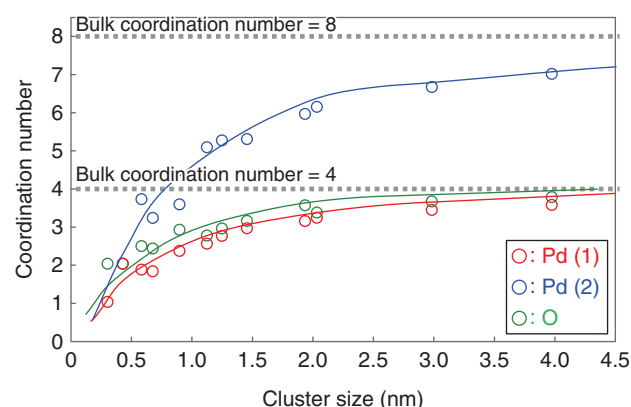


Fig. 6 Cluster size-dependence of coordination numbers for PdO

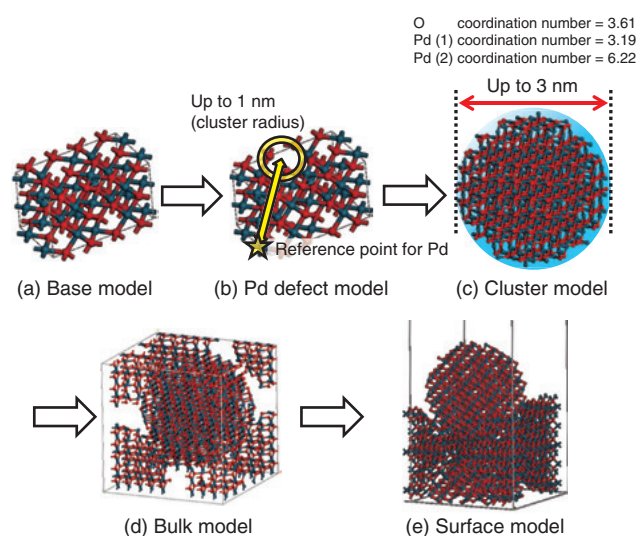


Fig. 7 Example of procedure for formulation of structural model of unknown Pd particle

$$Y = N - A \times \text{EXP}(-X/\tau) \quad (1)$$

ここで Y は各元素の配位数, N はバルクの配位数, X はクラスタサイズ, A と τ は配位数とクラスタサイズの関係を示す係数である。

Fig. 6 に各クラスタモデルの配位数とクラスタサイズのフィッティング結果を示す。式 (1) により配位数とクラスタサイズの傾向がおおむね再現できることが確認された。

次に任意の配位数からクラスタサイズを導出するために式 (2) を用いた。

$$X = -\tau \times \ln [(Y - N) / A] \quad (2)$$

式 (2) を利用する際には Y に EXAFS 解析から導出した配位数を, τ と N と A には式 (1) から導出したパラメータを代入した。その結果, O の配位数から見積もった O のクラスタサイズ X_O は約 3.0 nm, Pd(1) と Pd(2) の配位数から見積もった Pd のクラスタサイズ X_{Pd} は約 2.1 nm であるため (Table 3), クラスタサイズは最大約 3.0 nm となる。

モデリングにおいては, Pd の欠損量が多く, Pd のクラスタサイズが O のクラスタサイズより小さいことから, まず Pd を欠損させることとした。その際, 標準物質 PdO の単位胞を $2 \times 2 \times 2$ の 8 倍胞にし, 任意の Pd に対してクラスタサイズ X_{Pd} に等しくなる位置の Pd を欠損させた上で, O のクラスタサイズ X_O になるようにクラスタ化をおこなった。また, 後に述べる STEM-HAADF 観察による構造も参考にしつつ, 作成したクラスタをランダムに配置し, 未知構造 Pd のバルクモデル並びに表面モデルの構築をおこなった [Fig. 7(d), (e)]。

得られたクラスタモデルは XAFS の解析結果と 2.5% 以下の差で一致する良好なモデルであった (Table 4)。

4.3. STEM-EELS 解析結果

これまでの解析において未知構造 Pd には元素欠損やクラスタサイズにより種々の局所構造を有することが予想された。一方で, それらの標準試料を用意することが容易でないため第一原理計算を活用して実験の比較対象となる標準スペクトルを準備し局所構造解析における判断材料とした。EELS のスペクトルシミュレーション並びに, 実測は以下の手順でおこなった。

- (1) Inorganic Crystal Structure Database(ICSD)から Pd-O 系の構造を複数抽出した。
- (2) CASTEP を用い O 原子の K 殻の EELS スペクトルを計算した。
計算モデルは (1) で選定した各 Pd-O 系の単位胞を $2 \times 2 \times 2$ 倍した 8 倍胞内の一つの O 原子に電子空孔 (Core-hole) を導入した後再度対称性を設定した単位胞を用いた。計算条件は Table 5 に示した。
- (3) EELS スペクトルの測定は O K 吸収端の EELS スペ

Table 4 Modeling results for unknown Pd particle

Coordination atom	Coordination number (experimental result)	Coordination number (cluster model)	Change ratio of coordination number (%)
O	3.68	3.61	1.9
Pd (1)	3.27	3.19	2.4
Pd (2)	6.16	6.22	1.0

Table 5 Settings for calculation of EELS spectrum using CASTEP

Item	Setting
Functional	GGA PBE
Spin polarized	Checked (Use formal spin as initial)
Metal	Checked
Energy cutoff	610 eV
SCF tolerance	5.0×10^{-7}
k-point separation	0.04 1/Å
Pseudopotentials	On the fly
Energy range of core level spectroscopy	25 eV
Instrumental smearing	1 eV

クトルを取得した。EELS スペクトルの取得に関しては, 長時間電子線を照射すると粒子の形状が変化してしまうため, 測定には細心の注意を払い, 近接視野にて電子線の調整をおこなった後に測定領域でのスペクトル取得を試みた。また, 測定後に粒子形状の変化が確認された場合は非本質的な局所情報であると考え今回の考察からは除外することとした。

- (4) 得られた実験スペクトルとシミュレーション結果を比較し局所構造の候補となる構造を検討した。

Fig. 8 に未知構造 Pd の高角散乱暗視野 (High-angle Annular Dark Field:HAADF) 像を示す。HAADF 像は電子密度に比例して輝度が高くなるため, Pd のような重い元素が存在している箇所や原子の密度が高い部分の輝度が高くなるのが特徴である。未知構造 Pd は α -Al₂O₃ を覆うように広範囲に存在しており, その中に 3 nm 程度の大きさの粒子が多数存在していることが確認できる。

Fig. 9 に実験から得られた EELS スペクトルと第一原理計算による EELS スペクトルシミュレーション結果を比較し局所構造を同定した結果の一例を示す。実験結果とスペクトルシミュレーションの結果は良好な一致を示した。未知構造 Pd の局所構造は測定部位全 20 箇所のうち, 測定後に粒子形状が変化した 6 点を除き, Pd₂O (5 箇所),

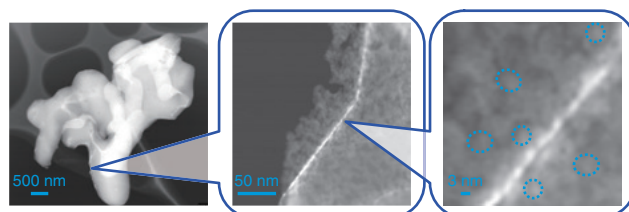


Fig. 8 STEM-HAADF image of unknown Pd particle

PdO (6箇所), Pd_{3.5}O₄ (3箇所)の3種に大別することができた。

本解析により、未知構造Pdは3 nm程度の粒子の集合体であることと、酸化状態の異なる3種の局所構造を有していることが明らかになった。

4.4. モデルの妥当性と考察

XAFS解析から未知構造Pdの単位クラスタサイズは約3.0 nmであることが示唆されたが、これはSTEM-HAADF像で観測されたクラスタの大きさと一致した (Fig. 8)。

また、XAFS解析結果と矛盾ないように構築したクラスタモデルは、Fig. 10に示すような各種Pd酸化物の局所構造が存在し、これはEELSで得られた局所構造の情報と一致した。本モデルは全体の平均構造情報を得るXAFSと局所構造情報を得るSTEM-EELSの結果の2側面から支持されている、担持直後Pdの3次元モデルである。本モデルから、担持直後のPdは微小なPdO単位クラスタの集合体を形成していることがわかった。そのため、バルクのPdOとは異なり、クラスタ間に隙間が存在し、酸素の出入りを活発におこなえる状態であること推定できる。また、複数の価数状態を局所構造として有していることと併せ、

酸化還元反応が必要な触媒反応において担持直後のPd触媒が高活性を示す原因として考えられる。

このことは、活性点の保持という観点以外に酸素吸放出が容易である微小PdOクラスタの保持および、局所構造として複数の価数状態を有することがさらなるPd有効活用のための一つの指針であることを示唆している。

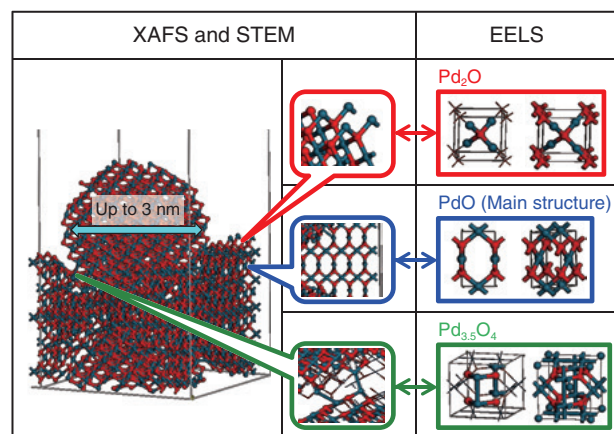


Fig. 10 Structural model based on XAFS, STEM and EELS

5. 結論

放射光を活用したXAFSの結果を基に未知構造をモデリングする筋道を立て、STEM-EELSおよび第一原理計算によるEELSスペクトルシミュレーションを連成活用することによりモデルの妥当性を検証した。その結果、単一技術では成し得なかった α -Al₂O₃上に担持された未知構造Pdの微細構造モデルを決定することができた。

未知構造Pdは3 nm程度の微小PdOクラスタから構成され、クラスタ内部や表面に元素欠損を有することから3種類のPdの酸化状態を局所構造として有していることがわかった。

参考文献

- (1) <http://www.honda.co.jp/news/2012/4120906a.html>
- (2) Rodriguez, N. M., Oh, S. G., Dalla-Betta, R. A., Baker, R. T. K.: In-Situ Electron Microscopy Studies of the Palladium/Alumina-Oxygen System, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 88, p. 417-424, (1994)
- (3) Datye, K. A., Bravo, J., Nelson, R. T., Atanasova, P., Lyubovsky, M., Pfefferle, L.: Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$ PdO transformation on alumina supports, Applied Catalysis A, 198, p. 179-196, (2000)

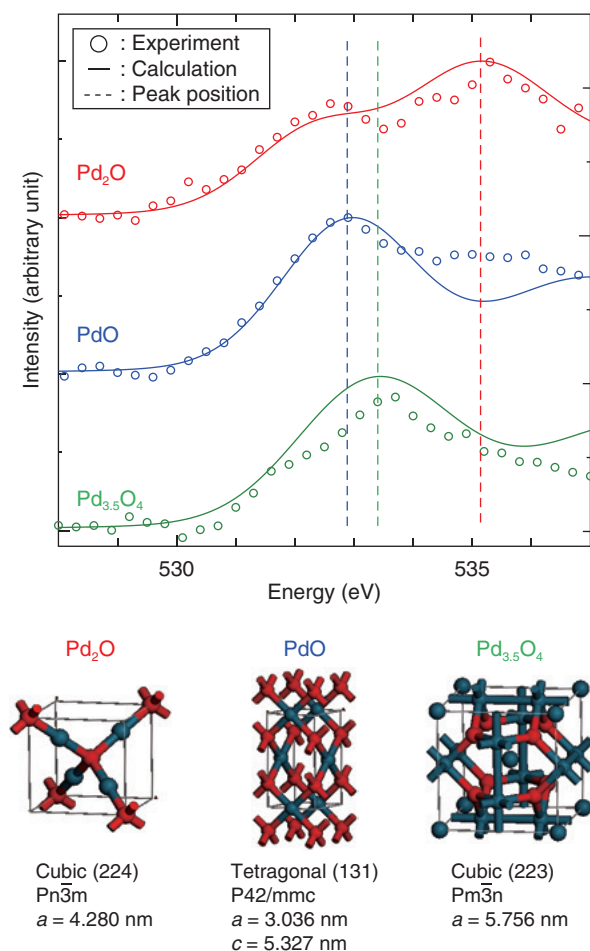


Fig. 9 EELS results for unknown Pd particle

- (4) Ruckenstein, E., Chen, J. J.: Spreading and surface tension gradient driven phenomena during heating of alumina-supported palladium crystallites in oxygen, *Journal of Catalysis*, 70, p. 233-236, (1981)
- (5) Yoshida, H., Tsuruta, T., Yazawa, Y., Hattori, T.: Support effect on oxidation resistance of precious metal catalysts as examined by N_2O decomposition, *Applied Catalysis A: General*, 325, p. 50-56, (2007)
- (6) Satsuma, A., Sahashi, Y., Shibata, J., Nishi, K., Satokawa, S., Itabashi, K., Komai, S., Yoshida, H., Hattori, T.: Stability of Pd (II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 81, p. 135-138, (2005)
- (7) MedeA version 2.17, Materials Design, Inc., Angel Fire, New Mexico, USA, (2014)
- (8) Taguchi, T., Ozawa, T., Yashiro, H.: REX2000: yet another XAFS analysis package, *Physica Scripta*. Vol. T115, p. 205-206, (2005)
- (9) Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. J., Refson, K., Payne, M. C.: First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220(5-6), p. 567-570, (2005)
- (10) Delley, B.: An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, 92, p. 508-517, (1990)
- (11) Delley, B.: From molecules to solids with the DMol³ approach, *J. Chem. Phys.*, 113, p. 7756-7764, (2000)
- (12) McKale, A. G., Veal, B. W., Pailikas, A. P., Chan, C. K., Knapp, G. S.: Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, p. 3763-3768, (1988)
- (13) ICSD Collection Code 648673
 $Fm\bar{3}m(225)$ $a = 0.38907$ nm
 Rao, C. N., Rao, K. K.: Effect of temperature on the lattice parameters of some silver-palladium alloys, *Canadian Journal of Physics*, 42, p. 1336-1342, (1964)
- (14) ICSD Collection Code 24692
 $P4_2/mmc(131)$ $a = 0.303$ nm, $c = 0.533$ nm
 Waser, J., Levy, H. A., Peterson, S. W.: The Structure of PdO, *Acta Crystallographica*, 6, p. 661-663, (1953)

■ 著 者 ■



池田 知 廣



古川 敦 史



岡山 竜 也



吉田 寿 雄