



金属触媒のXAFS測定

小澤正邦

名古屋大学 未来材料・システム研究所/工学研究科

キーワード：Pd, Au, ナノ粒子, 触媒

1. 背景と研究目的

自動車から排出される NO_x、CO、HC などの排気ガスは、三元触媒により酸化還元され無害なガスへと変換される。三元触媒には貴金属の Pt,Rh,Pd が使用されており、特に Pd のさらなる触媒能向上が期待されている。Au はバルクでは化学的に非常に安定で触媒能はないが、粒径がナノサイズになると、金属酸化物担体に密に接合した形態やクラスターを形成した際に高い酸化触媒活性を示すことが報告されている。申請者らは、担体の開発の観点から、ナノ粒子の合金化、その分散した複合担体、固溶体等、組成は同様でも状態の異なる触媒ナノ粒子を作製して、浄化性能の向上を検討してきた。本測定では Pd 系ナノ粒子の触媒能向上を目的に、作製した Pd ナノ粒子、Pd-Au 複合粒子の評価を行った。金属ナノ粒子の状態を、XANES、EXAFS の結果を比較し、構造・状態変化の観点から調べることを目的とした。

2. 実験内容

パラジウム(II)溶液あるいはパラジウム(II)溶液に塩化金酸結晶を加えた溶液に還元剤を加え、24 時間加熱還流することで作製した。水溶液中における分散状態での粒径をゼータサイザー(動的光散乱法)により測定し、XRD により結晶相の分析も行った。また PCT 測定により水素吸蔵能を評価した。これらの試料をフィルター上に固定し、BL11S2 ラインで Pd および Au の XANES-EXAFS 測定に供した。

3. 結果および考察

作製した Pd-Au 系複合ナノ粒子は純粋な Pd と Au それぞれの組成の粒子を除き、5~20nm 程度のナノ粒子であった。金の添加に伴い粒径は減少した。Pd と Au 金属単体の XRD ピークが現れたが、Pd-Au の組成比の変化に伴いその面間隔のシフトが確認された。したがって、Pd-Au 合金が形成されたと推察された。水素吸蔵性を調べるため PCT 測定を行った結果、Pd ナノ粒子特有の性質を示すとともに、新たに Au の添加効果が現れる特性を示した。これらを透過法の短時間 XAFS 測定に供した。

Pd ナノ粒子の XANES は、PCT 測定の前後いずれも Pd 金属箔 (Pd⁰) と一致しており、Pd は純粋なメタル状態であった。Pd-Au 系ナノ粒子の Pd-XANES も Pd 金属箔とほぼ一致しており、Pd はメタル状態であった。また、Au も純粋なメタル状態であった。

Pd の EXAFS による動径構造関数の解析からは、第 1 近接原子間距離への Au 添加の影響が示唆され、また Au についても変化することが示唆された。Au ではナノ粒子化により格子が縮むことが報告されているが¹⁾、本試料では Pd、Au 粒子や合金化したナノ粒子が混在していると考えられる。

現在の段階ではデータの解析が完全ではないが、ナノ粒子試料の測定調整と測定諸条件の最適化により微量金属添加系の XAFS 測定結果を精査すれば、ナノ粒子合金や複合系の解析ができると考えられる。以上のように、本施設による金ナノ粒子に関する応用を目指した解析で有効性を確認できた。

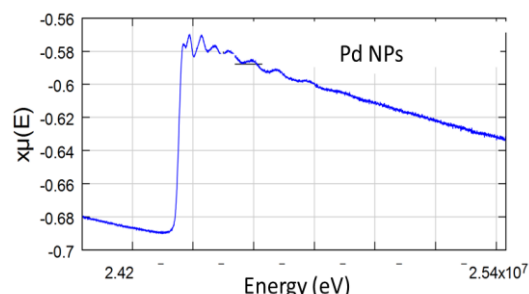


Fig.1 Pd ナノ粒子の XAFS スペクトル

4. 参考文献

1) D.Zamchet et al, *Chem.Phys.Lett.* 323(2000)167-172