



合金中の金属元素の XAFS 測定

齋藤永宏, 田淵雅夫, Wang Xiaoyang, Lee Seulgee
名古屋大学

キーワード：触媒、金属ナノ粒子

1. 背景と研究目的

触媒は各種の化学合成や分解に重要な役割を果たす。現在利用される触媒の多くは、Ag, Pt 等の貴金属を主成分とする。しかし資源保護の観点や、製造コストの観点からより豊富に存在し、安価な金属元素（卑金属）への置き換えが望まれる。バルクでは触媒能の無い金属がナノ粒子では触媒能を発揮する事例や、バルクの時とは異なった触媒能を発揮する事例があることが知られており、貴金属を使わない触媒の候補となっている。また、貴金属と卑金属の合金が触媒能を発揮することもあり、これも資源保護やコスト低減の方法として検討されることがある。一方で、卑金属元素は貴金属元素に比べて化学的に不安定で、使用時に金属元素が溶出する可能性がある。これは、化学製品の金属汚染を引き起こしたり、触媒の劣化につながるため望ましくない。これに対して、金属ナノ粒子をカーボン等で被覆したものが触媒として機能する例が見出されている。しかし触媒の機能は金属表面の電子状態や対象原子・分子との一時的な結合形成などによって発現しているはずで、被覆されても機能するのは奇妙に思える。そこで、被覆あり、なしの金属ナノ粒子を準備し、酸化還元実験処理の前後で XANES 測定を行うことを計画した。もし被覆あり、なし両方のナノ粒子で同じ状態変化が観察されるなら、それは金属元素が被覆を通して化学的な反応をし得ることを示唆していると考えられる。

2. 実験内容

Pt, Cu, Pd ナノ粒子をカーボン被覆したものと、被覆なしでカーボン上に固定したものを準備した。さらに各元素について試料準備直後（初期）、酸化還元実験前、酸化還元実験後のモノを XAFS 測定試料とした。蛍光法により各元素の吸収端近傍で XANES スペクトルが確認できるエネルギー範囲を測定した。全ての試料は大気非暴露で準備されたが、試料中の対象元素の量が数 mg/ml 程度以下と低かった為、ビームラインにて溶剤を揮発させ濃度を上げた。

3. 結果および考察

結果の例として、図 1 に Pt 試料の測定結果を示す。Sample4, 10 は被覆なし試料の、Sample7, 13 は被覆あり試料の酸化還元実験前後のスペクトルである。図からわかる様に溶媒を揮発させて濃度を上げてもおおスペクトルの質は良くない。それでも、Sample4, 7, 10 がおおよそ同一の状態にあり、Sample13 だけが違う状態になっていると判断できる。今回の試料は溶剤を揮発させる操作の為に大気にさらされており、本来の状態のままにあるかどうかはわからないが、酸化還元操作や、被覆の有無で試料の状態に変化があればこの方法で調べられることは明らかになった。このことは、他の金属試料でも同様であった。今後、大気非暴露の状態を対象元素の濃度を上げた試料を準備し、改めて測定を行う予定である。

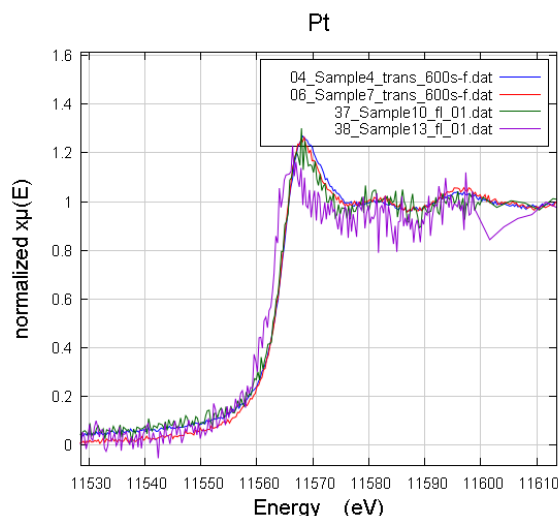


図 1 Pt ナノ粒子試料の XANES スペクトル