



ナノ粒子触媒の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：パラジウム, 複合ナノ粒子, XANES, 水素吸蔵, 透過法

1. 背景と研究目的

金属ナノ粒子は表面積の増大や電子状態の変化によりバルク金属では示さない特異な物性を持つことが報告され、その各種の物性が注目されている。本研究では、水素吸蔵性を有するパラジウムナノ粒子では吸蔵量は低減するが、プラトー領域の傾斜現象が現れる等の特有の性能を示し、また、金やRhなどの合金化あるいは複合粒子化によってさらに特性の変化がみられることを見出した。これらのPdは自動車排ガス触媒の貴金属成分としても重要でありうる。本研究では、パラジウム基複合ナノ粒子を作製してそのXAFS測定を行ったものである。

2. 実験内容

Pd, Pd-Au, Pd-Rh系等の複合ナノ粒子の作製を液中還元法により行った。今回は、Pd $K\alpha$ 吸収端についてXAFS測定を行った。ナノ粒子はメンブランフィルター上に捕集しその量を調整したのち、BL11S2で透過法によって測定した。比較用に、PdとAu金属薄膜、Rh粉末成形体、PdO粉末成形体を同様に透過法で測定した。また、作製された一連のナノ粒子については、動的光散乱法(DLS)による粒径測定を行い、また、ナノ粒子を捕集して、X線回折(XRD)によって結晶相の分析および走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)による組成分析を行った。水素ガスの吸着等温線(PCT)の測定を行って水素吸蔵性を調べた。

3. 結果および考察

粒径約1nmのPdナノ粒子では水素をほとんど吸蔵しなかった。XAFS測定で、このPd粒子はPCT測定前後でともに酸化パラジウム(PdO)と一致しPdOナノ粒子であることが分かった。大気中で1nm以下のPdナノ粒子はPdOとして存在しており、水素処理をしてもPdOがPdメタルに還元されなかったためと考えられる。そこで、粒径約6nmのPdを作製し、XAFSで金属相に生成を確認した。また、同条件でAuおよびRhとの複合化を行った。

Pd-Au系合金ナノ粒子では、Au添加量の増大に伴い水素吸蔵量が増加した。またAu添加に伴い水素化物形成エンタルピー ΔH が減少し安定な水素化物を形成する傾向が得られた。これはPd-Au系合金ナノ粒子内のAu原子がPd相の歪を緩和し、水素がPd相に侵入しやすくなったためだと考えられる。Pd及びAuのXANESスペクトルにはPdへのAu添加に伴いスペクトルのシフトが確認された。Pd-Au合金化により電子状態が変化した可能性がある。また、作製直後の例えばPd_{0.96}Au_{0.04}やPd_{0.93}Au_{0.07}ではPdバルクと同等の原子間距離(最近接)を示し、一方、PCT測定後は各組成のPdのこの間隔が広がった。還元により水素の固溶あるいは構造変化がおきた可能性がある。

Pd-Rh系合金ではRhが酸化された状態を取ることが示唆されたが、解析中である。また、これらの合金ナノ粒子を用いて、排ガス浄化触媒を作製して、その三元浄化活性も評価してきている。しかし、現在までに、合金あるいは複合化した試料とXAFSからの電子状態、原子間距離などさらには活性との相関関係を説明するまでには至っていないため、今後の課題となっている。