

超音波還元 Au-Pd 超微粒子の EXAFS による研究

EXAFS study on Au-Pd nanoparticles prepared by sonochemical technique

高谷弘枝^a、中西美緒子^a、谷口良一^a、堀史説^a、西畑保雄^b、水木純一郎^b、岩瀬彰宏^a

Hiroe Takatani^a, Mioko Nakanishi^a, Ryoichi Taniguchi^a, Fuminobu Hori^a,

Yasuo Nishihata^b, Jun'ichiro Mizuki^b and Akihiro Iwase^a

^a大阪府立大学、^b日本原子力研究所

^aOsaka Prefecture University, ^bJapan Atomic Energy Research Institute

超音波還元法により調製した Au-Pd 微粒子は Au をコア、Pd をシェルとする特異なコアシェル構造を有し、また純 Pd 微粒子に比べ高い触媒活性を示す。その構造的要因について知見を得ることを目的とし、大型放射光施設 SPring-8 の BL14B1 において、Pd の K 吸収端での EXAFS 測定を行った。ナノ微粒子の Pd 原子間距離は全般的にバルクの値よりも大きく、また透過法と蛍光法ではわずかに異なる解析結果が得られた。

It is concerned that Au-Pd nanoparticles prepared by ultrasonic irradiation exhibit a core-shell structure composed of Au-core and Pd-shell, and superior catalytic activity to pure Pd nanoparticles. The structural factor of Pd-shell is pursued by Pd-K EXAFS measurements at BL14B1 of SPring-8. All the Pd-Pd interatomic distances of nanoparticles tend to increase in length more than that of Pd bulk, and there are slight difference between the analyzed results of the transmission and fluorescence methods.

背景と研究目的

ナノサイズの超微粒子では、対応するバルクの状態では見られないような特性が出現したり、向上することが知られており^[1]、また異なる元素を組み合わせることによって、さらに構成元素単独では見られないような新規機能の付与が期待される。超音波還元法は、他の手法に比べ簡便かつ微粒子の粒径や構造を制御可能な超微粒子生成法として知られており、本研究では Au、Pd イオンを同時還元することにより Au-Pd 微粒

子の調製を行った。Au-Pd 微粒子の構造は、Au をコア、Pd をシェルとする特異なコアシェル構造を基本とし、添加剤の選択により合金微粒子へと制御することができる^[2]。コアシェル構造 Au-Pd 微粒子は、純 Pd 微粒子や粒径が 3 μm と大きい Pd ブラックなどに比べ、高い触媒活性を示すことはすでに確認しており、構造的にもたらされる触媒活性向上の要因について知見を得ることは非常に重要であると考えられる。Au コアに関しては¹⁹⁷Au メスバウア分光によってかなり

詳細な情報が得られてきた^[3]。しかしながら、Pd シェルに関してはその規則性の欠如や数原子層という薄さのために X 線回折や透過型電顕などでは評価することができなかった。さらに触媒反応は溶液中で評価したので、コロイド状態での評価は非常に重要であると考え、透過及び蛍光 EXAFS 測定を用いることによって、Pd シェルの局所構造に関する情報を得ることを目的とした。

実験

Au-Pd 微粒子の調製にはドデシル硫酸ナトリウム (SDS) もしくはポリエチレングリコールモノステアレート (PEG-MS) という異なる界面活性剤を使用し、超音波還元法 (周波数 200kHz、出力 4.2Wcm^{-2}) により作製した。微粒子の粒径は初期貴金属イオン濃度及び界面活性剤濃度を変化させ、制御した。透過 XAFS 測定用試料はコロイド溶液濃縮後フィルター濾過したものを貼り合わせ、蛍光 EXAFS 測定用には濃縮コロイド溶液を用いた。EXAFS 測定は BL14B1 において Pd の K 吸収端 (24.35keV) で行い、試料は SDS 及び PEG-MS を使用した粒径の異なる Au-Pd 微粒子、Pd 微粒子を用いた。また Pd のリファレンスとして、厚さ、粒径の異なる Pd 箔及び粉末を測定した。得られたデータの解析は、主として XAFS 解析コード REX2000 を用いて行った。

結果及び考察

図 1 は、横軸にパラジウム箔の厚さ、あるいはパラジウム微粒子の粒径をとり、縦軸に測定した Pd-Pd 原子間距離をプロットしたものである。100nm 程度までは箔状、粒子状という形状に関わらず、原子間距離の変化はほとんど見られず、理論的に予想される 2.751\AA に非常に近い

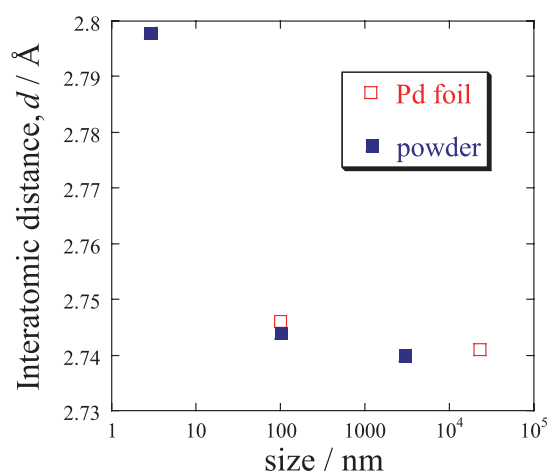


Fig. 1. The relationship between the sizes of Pd foils or particles and the interatomic distances (Pd-Pd).

値が得られている。ところが、 2.9nm にまで小さな粒径になった Pd 微粒子では原子間距離の大幅な伸びが確認され、バルクに比べて 2.5%増加していることを確認した。

図 2 に SDS 及び PEG-MS をそれぞれ添加剤として使用した場合の Au-Pd 微粒子での透過 EXAFS 及び蛍光 EXAFS 測定から得られた原子間距離の関係を示す。Au/Pd/SDS 微粒子は Au をコア、Pd をシェルとするコアシェル構造を有することを確認しており、Au/Pd/PEG-MS 微粒子はコアシェル構造と Au-Pd 合金微粒子が混在した状態になっている。このことから解析には Pd シ

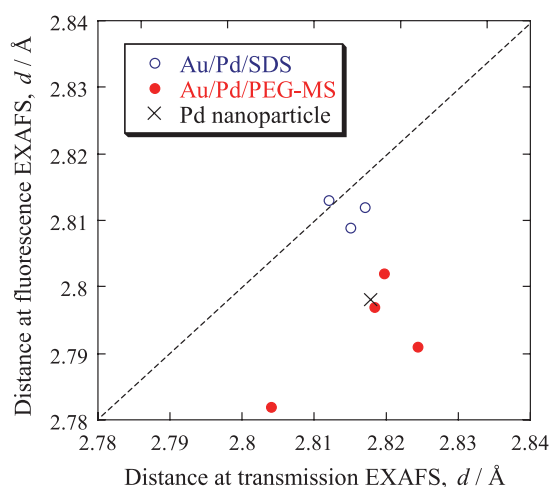


Fig. 2. The comparison of the interatomic distances (Pd-Pd) measured by transmission EXAFS and fluorescence EXAFS.

シェルでの Pd-Pd と Au コア/Pd 界面での Au-Pd 結合を考慮した二成分解析を行った。SDS、PEG-MS を使用した Au-Pd 微粒子ともにすべてにおいてバルクの Pd よりも原子間距離が増加し、中には Pd 微粒子よりも増加しているものも確認された。¹⁹⁷Au メスバウア分光による分析では、Au コアが周りから圧縮された状態になっている可能性が示されている。本研究結果では、Pd は異常に膨張していることが示されており、Pd は強力な引張り応力を受けながら原子間距離が広がっていると考察できる。言い換えれば、コアシェル構造という特異な構造で、格子定数の大きな Au コアを格子定数の小さな Pd が被覆することから、Pd は原子間距離を広げざるを得ない状態にあり、逆に Au は圧縮を受け、格子間隔を縮めていると考えることができる。このような Au と Pd が膨張及び圧縮状況下に置かれ、コアシェルとなる特異な構造は、構造面のみならず、それによって引き起こされる特性面においても注目される。

透過法と蛍光法の結果の比較において注目される点は、試料の種類との関連が見られることである。SDS を用いた微粒子での透過、蛍光法の測定値はほぼ一致しており、図 2 では 1 対 1 の関係を持つことが示される。これに対して PEG-MS を使用した微粒子では、蛍光法の値が透過法の値よりもわずかに、しかしながら系統的に小さくなっていることがわかる。図において右下に分布する黒点がそれを示す。これらのことは、原子間距離の相違が、透過法と蛍光法という手法の違いというよりも、試料が液相か固相かという違いに由来することを意味する。しかしながら、微粒子中の原子間距離が液体中と粉末中で変化するということは簡単には理解し難い。コロイド溶液から粉末に生成する過程に

おいて、原子間距離の小さな成分 (おそらく、極めて小さな粒子) を失ったことに起因するというのが常識的な理解であろう。

今後の課題

本研究においてコアシェル構造という特異な構造に起因する Pd の原子間距離の大幅な伸びを確認することができ、この結果は触媒活性に関与するものと考えられる。今後の課題として、触媒反応進行下において経時的な Pd の原子間距離及び電子状態の変化を XAFS 測定によって評価したい。このことにより触媒反応素過程で働く反応サイトに関する情報が得られると期待され、触媒設計への知見が与えられるものと考えられる。

参考文献

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan., **17** (1962) 975.
- [2] Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda, J. Phys. Chem. B. **104** (2000) 6028
- [3] H. Takatani, H. Kago, M. Nakanishi, Y. Kobayashi, F. Hori and R. Oshima, Rev. Adv. Mater. Sci. **5** (2003) 232

論文発表状況・特許状況

なし。

キーワード

・ナノ微粒子

ナノ (10^9 m) オーダーの粒径を持つ微粒子のこと。表面効果、量子サイズ効果などにより、バルクでは見られないような特性を示す。

・超音波還元法

超音波のキャビテーション現象を酸化還元反

応に応用し、金属微粒子を調製する方法。粒径、構造などの制御、操作の簡便性などの利点を持つ。

- ・ 蛍光 XAFS

X 線吸収の際、放出される蛍光 X 線量を測定することで、吸収微細構造を評価する XAFS 測定方法。