

XAFS による Au-Pd 複合ナノ粒子の局所構造解析

仁谷 浩明^{A*}、中川 貴^A、祐谷 将人^A、興津 健二^B、田邊 秀二^C、
清野 智史^D、山本 孝夫^A

^A 阪大院工、^B 大阪府大院工、^C 長崎大工、^D 阪大産研

h-nitani@stu.nucl.eng.osaka-u.ac.jp

はじめに 現在、触媒は石油化学工業や自動車工業など多くの分野での利用が進んでおり、高活性かつ低コストの触媒が求められている。この要求を満たすには、質量あたりの表面積である比表面積を大きくするのが一般に有効である。比表面積を大きくして触媒活性を高めるには、必然的にナノ粒子触媒が求められる。多くの場合、同じ物質でもサイズ効果によりナノ粒子とバルクでは大きく物性が異なる。たとえばバルクのAuは化学的に不活性であるが、直径数nmのナノ粒子にすると触媒として高い活性を示すことが知られている。Pdはバルクの状態でも非常に優れた触媒であるが、バルクのAuの表面に薄いPdの層を作ると、AuとPdの格子定数の違いからPdの結合距離が変化し、より高い活性を示すこともわかっている^[1]。したがって、Au-Pd系でナノ粒子を調製すれば、バルク材より高い触媒活性が期待でき、また応用の幅も広がると予想される。これまでの研究で、超音波還元法を用いて、Au-Pd複合ナノ粒子を多孔質シリカガラスに分散させた試料を作成したが、このシリカガラス分散ナノ粒子を水素気流中で熱処理すると触媒活性が大きく変化することがわかった^[2]。これは熱処理による構造変化に起因すると推測されたが、粒径が数nmの粒子に対してはXRDではピークがブロードになり詳細な解析がされていなかった。そこで今回、同法で調製したAu-Pd複合ナノ粒子の構造をXAFSを用いて原子レベルで調査した。

実験 試料は出発物質として0.1mol/lのNa(AuCl₄)水溶液と0.1mol/lのNa₂(PdCl₄)水溶液を用意し、AuとPdがモル比で1:1になるように溶液を混合した。さらに界面活性剤であるPEGMS(ポリエチレングリコールモノステアレート)を加えた。その後、200kHz、6W/cm²の超音波を用いたキャピテーション現象を利用して貴金属イオンを還元しコロイド溶液とした。あらかじめTEOS(テトラエトキシシラン)とアンモニア水溶液を混合しておいた溶液を、超音波照射によって得られたコロイド溶液に加え、ロータリーエバポレータを用いて10wt% Au-Pd複合ナノ粒子担持SiO₂とした。さらに水素気流中で2時間熱処理した。熱処理による構造の変化を調べるために、100、200、300、400 の4種類の温度で熱処理したものと、熱処理してないものとをあわせ5種類の試料を用意し、XAFS測定、XRD測定、TEM観察、ICP測定を行った。

試料のAuL_{III}端およびPdK端のXAFS測定はSPring-8のBL01B1で行った。測定は室温・透過法で行い、X線単色化用のモノクロメータには、AuL_{III}端測定ではSi(111)面、PdK端測定ではSi(311)面を用いた。X線強度 I_0 および I の測定には電離箱を用い、電離箱の雰囲気ガスは、AuL_{III}端測定では I_0 用に(N₂85%+Ar15%)、 I 用に(Ar100%)、PdK端測定では I_0 用に(Ar100%)、 I 用に(Ar50%+Kr50%)を用いた。またビームラインのエネルギー校正としてAu、Pdフォイルそれぞれの吸収端の立ち上がりの変曲点を11913eV、24352eVにセットした。

^[1] Hideo Naohara, Shen Ye, Kohei Uosaki, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 3305-3309

^[2] K.Okitsu, M.Murakami, S.Tanabe, H.Matsumoto, *Chemistry Letters* (2000) 1336

結果 AuL_{III}端のXANESスペクトルは試料による違いは見られず、Auフォイルの形状とよく一致した。したがって各試料中でAuは金属として存在している。一方、高温で熱処理した試料のPdK端のXANESはPdフォイルとよく一致した。しかし調製直後及び低温で熱処理した場合には金属と酸化物が混在しているようなスペクトルとなった。図1に測定で得られたAuL_{III}端のEXAFS振動 k を示す。波数 $k=2.4 \sim 13.9$ \AA^{-1} の範囲でフーリエ変換を行い動径分布関数 (R.D.F.) を求めた。FEFF7.02から求めた理論モデルを $r=1.8 \sim 3.4$ の範囲のR.D.F.にフィッティングして EXAFSパラメータを求めた。解析ソフトにはFEFFIT2.32を用い、得られた最適値を表1に示す。

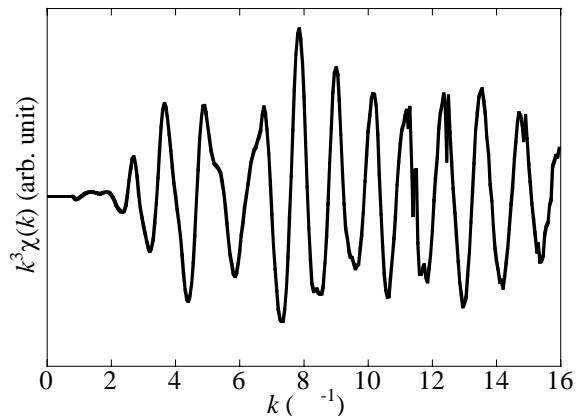


図1 Au-Pd複合ナノ粒子(熱処理前)のAuL_{III}端EXAFS関数

表1 Au-Pd複合ナノ粒子のAuL_{III}端EXAFS解析によって得られたパラメータ

| | E_0 (eV) | $R_{\text{Au-Au}}$ () | $R_{\text{Au-Pd}}$ () | $N_{\text{Au-Au}}$ | $N_{\text{Au-Pd}}$ | σ^2 (\AA^2) | R-factor |
|-------|------------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------|
| 熱処理なし | 2.55 | 2.851 | 2.803 | 9.38 | 1.17 | 0.00922 | 0.00426 |
| 100 | 2.81 | 2.849 | 2.811 | 8.68 | 1.44 | 0.00886 | 0.00677 |
| 200 | 2.80 | 2.841 | 2.798 | 7.69 | 2.41 | 0.00806 | 0.00357 |
| 300 | 2.83 | 2.826 | 2.802 | 6.18 | 3.54 | 0.00718 | 0.00537 |
| 400 | 3.00 | 2.827 | 2.804 | 6.01 | 3.91 | 0.00714 | 0.00494 |

フィッティングによって得られた配位数の変化を図2に示す。高温で熱処理するほどAu-Auの配位数は減少し、反対にAu-Pdの配位数は増加している。また表1に示したとおり、Au-Au間の原子間距離も減少しており、XRD測定で得られたブロードなピークが温度の上昇とともに高角度側へシフトするという結果と一致している。

TEM観察の結果、この複合粒子の粒径は約12nmであり、熱処理によってほとんど粒径は変化していないことがわかった。これは粒子がSiO₂中に分散して担持され、粒子同士が接触しないことを示している。粒径が変化しないにもかかわらず結合距離が変化しているのは、粒子内で構造が変化しているためだと考えることができる。熱処理前の試料に対するEXAFS測定では、AuとPdはそれぞれの原子同士で集まって存在していることを配位数は示しており、製造プロセスを考慮するとこの粒子はAuがコア、Pdがシェルのコアシェル構造をとっていると考えられる。また、ICP測定によって得られた粒子の組成比は原子比でAu : Pd=1.3 : 1であった。この値は400 で熱処理した試料のEXAFS測定で得られた配位数の比とよく一致しており熱処理後の粒子はランダム合金になっていると考えられる。

以上から、このAu-Pd複合ナノ粒子の構造は、調製直後はAuコア-Pdシェル構造であり、熱処理することにより構造が変化し、300 以上ではランダム合金となるということがXAFS測定から結論付けられる。

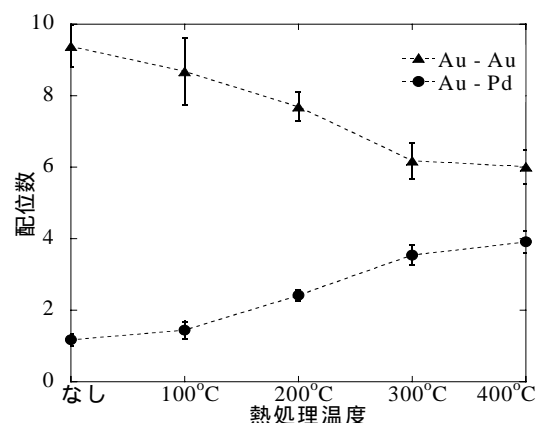


図2 Au-Pd複合ナノ粒子中のAuから見たAu及びPdの配位数と熱処理温度の関係