

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301
 研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22686074
 研究課題名（和文）超音波によって内部構造をデザインした二元金属ナノ粒子の電子構造と触媒活性
 研究課題名（英文）Catalytic Activity and Electron Structure of Bimetallic Nanoparticles with Sonochemically Designed Inner Structures
 研究代表者
 水越 克彰 (MIZUKOSHI YOSHITERU)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号：60342523

研究成果の概要（和文）：

超音波還元法によって Au、Pd、Pt のうち 2 種類からなる二元系ナノ粒子を調製し二酸化チタン粒子表面に担持して(光)触媒活性と構造の関係を調査した。暗反応では、コア・シェル構造に由来する触媒活性向上が顕著であり、活性はシェル厚さに依存し、原子数層でも活性向上への寄与が大きかった。一方、光触媒反応では、構造よりも組成への依存性が高く、Pt のような仕事関数の大きな金属は、少量でも活性向上への寄与が大きかった。

研究成果の概要（英文）：

Bimetallic nanoparticles consisting of two metals among Au, Pd, and Pt were prepared and immobilized on TiO₂ by sonochemical method and the relationship between element distributions in the bimetallic nanoparticles and the (photo) catalytic performances were evaluated. Synergistic effect originated from the structure of nanoparticles was emphasized in dark reaction rather than photocatalysis. It was found that element with high work function such as Pt contributed to enhancement in photocatalytic activities even if the amount was small.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2011 年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2012 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒機能解析、二元金属ナノ粒子、超音波

1. 研究開始当初の背景

近年複数の金属を含み、粒子内での構成金属が特徴的に分布した構造(以降、内部構造と称する)を有する多元金属ナノ粒子の触媒活性や助触媒特性を、その内部構造と関連付ける研究が注目されている。粒子の内部構造を機

能の源とみなし、その制御を機能向上に役立てるアプローチである。内部構造と触媒活性の関連を示唆する報告は多いが、数 nm ほどの粒子の内部構造を制御することは容易でないため、系統的な検討は行われていない。

2. 研究の目的

二種類の金属より構成される二元金属ナノ粒子を超音波還元法によって調製する。実験的アプローチ（分光法等）やシミュレーション等によって、担持したナノ粒子内の電子構造の変化、特に粒子内の電子の分布を解析する。二元金属ナノ粒子の内部構造、電子構造、触媒活性、3者の相関を調査し、高活性触媒開発にフィードバックする。一般的に適用可能な高活性二元金属ナノ粒子触媒設計の指針を得たい。

3. 研究の方法

HAuCl_4 、 Na_2PdCl_4 、 H_2PtCl_6 のうち2種類の貴金属および界面活性剤ポリエチレングリコールモノステアレート等の界面活性剤を含む水溶液を調製し、Ar雰囲気下で高出力超音波を照射して貴金属イオンを還元した。さらにここに TiO_2 粉末(P-25)を添加し、生成した貴金属ナノ粒子を TiO_2 表面に固定化した。貴金属イオンの初期濃度は合計1mMに固定し、モル比は0、25、50、75、100%とした。

TiO_2 に担持した貴金属ナノ粒子の構造は、電子顕微鏡(HAADF-STEM)およびEDSマッピングで調査した。電子顕微鏡での観察の難しい構造はプローブ分子としてCOを用いた拡散反射FT-IRスペクトル測定によって補完した。一方、貴金属の電子構造はX線光電子分光法で評価を行った。

触媒活性の評価はニトロベンゼンの部分還元反応（暗反応）とエタノール水溶液からの水素発生反応（光触媒反応）を用いて行った。これらの分析には高速液体クロマトおよびガスクロを用いた。

4. 研究成果

試料を調製後ろ別し、粉末およびろ液をXRFおよびICPし、原料として用いた貴金属が還元され TiO_2 に固定化されていることを確認した。Au/Pd系で得た試料の電子顕微鏡像を図1に示す。微小で明るい部分が貴金属である。貴金属のサイズおよび標準偏差もあわせて示したが、AuやPdの単元系よりも二元系の貴金属の方が粒径分布は狭く、サイズが小さいことがわかる。低Au/Pd比条件で作製した粒子がAuコア・Pdシェル構造を有することは電子顕微鏡でも直接観察可能であったが、Au/Pd比が高いときは電頭のみでの構造の確認は困難であった。

図2(a)は、同じ試料の表面に吸着させたCOの拡散反射FT-IRスペクトルである。Auのみ担持した試料にはCOは吸着されなかった。

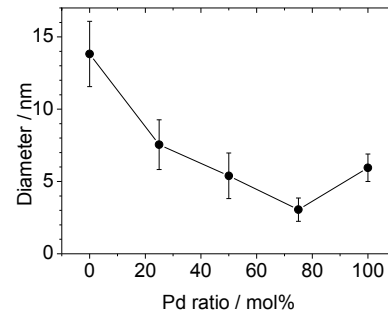
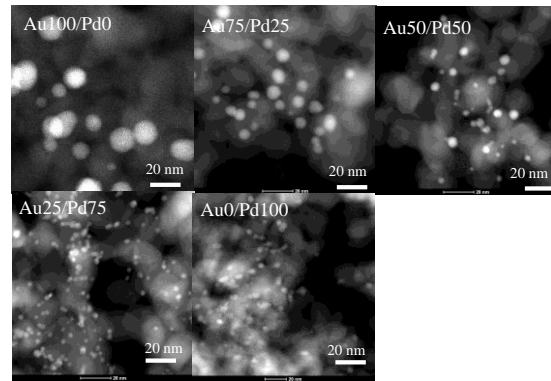


Fig. 1 HAADF-STEM images of Au/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on TiO_2 and their sizes.

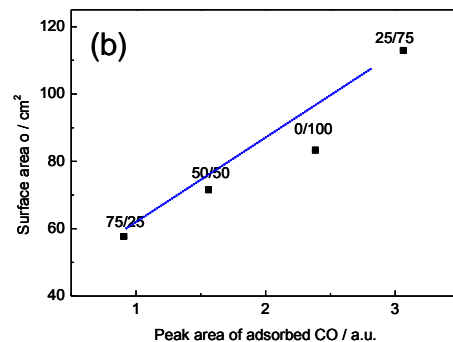
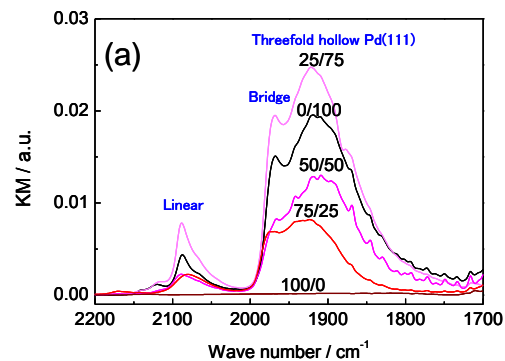


Fig.2 (a) FT-IR spectra of adsorbed CO and (b) relationship between the adsorbed CO amounts and total surface area of bimetallic nanoparticles.

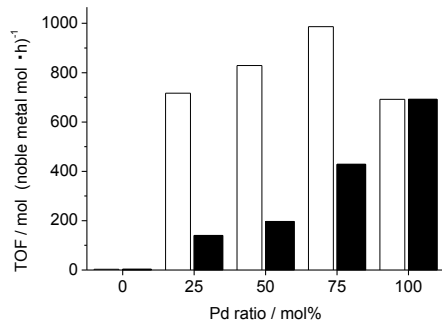


Fig.3 Catalytic activities for partial reduction of nitrobenzene: open and filled bars denote core/shell and mixture, respectively.

Pdの割合が増すと吸着COの吸収が大きくなり、Pd(111)面への3座配位のCOが相対的に増す傾向が見られた。図2(b)はPd表面へのCO吸着量と電顕観察結果より求めた担持貴金属粒子の総表面積の関係である。両者には相関が認められ、いずれのAu/Pd比でも粒子はPdシェルによって被覆されていると考えるのが妥当である。Au/Pd比が75/25の場合、Pdシェルの厚さは0.3 nmと算出できた。

これら Au/Pd-TiO₂ の触媒活性を図3に示した。比較のために、個別に調製した単元ナノ粒子担持試料を所定の割合で混合した試料の結果も示した。二元系を core/shell と表記したのに対し、これらは mixture と表記したのに対し、これらは mixture と表記した。なおグラフ縦軸は触媒中の貴金属のモル数で規格化した活性値である。Au/Pd比が同じ場合は、mixture よりも core/shell の方が高活性を示した。Auのみを担持した試料は活性を示さない。mixtureの活性はPdの割合とともに単調に向上したが、core/shellではAu/Pd = 25/75で最も高活性を示した。これは過去の報告とも類似している(例えば Mizukoshi ら, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 6028)。一方、core/shell と mixture の活性評価結果の比を計算すると、Au/Pd = 75/25 が最も高い値となり、この組成のときに構造に由来するシナジー効果が最も顕著といえる。

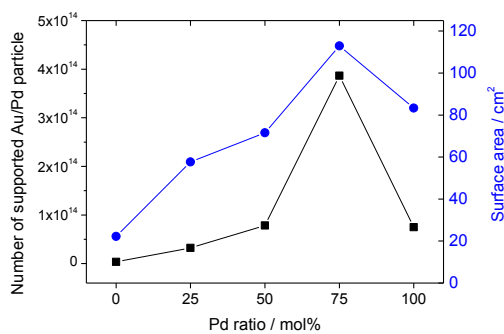


Fig.4 Number and surface area of nanoparticles immobilized on TiO₂.

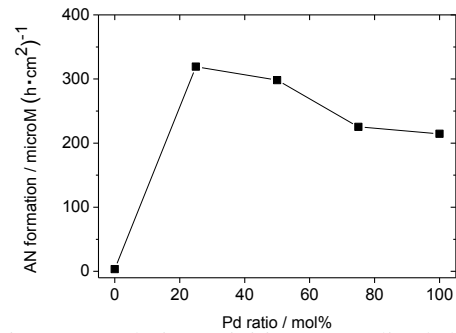


Fig. 5 Catalytic activities normalized by the surface area of Au/Pd bimetallic nanoparticles.

図4には電子顕微鏡で得た平均粒径および貴金属の物質質量から算出した担持粒子の数とその総表面積を示す。Au/Pdによって担持される粒子のサイズが異なり、Au/Pd = 25/75で最も表面積が大きくなるのがわかる。構造由来のシナジー効果をより明白にするために、担持粒子の表面積で規格化した触媒活性を図5に示す。組成と規格化した活性の間に比例相関は見られなかった。よって活性の向上は表面積や組成ではなく、本質的にコア・シェル構造に由来し、Pdシェルの薄いAu/Pd = 75/25の組成のとき構造由来の活性向上が最も顕著なことが確認できた。

Pd 3dのXPSスペクトルを図6に示す。Au/Pd比が大きく、つまりPdシェルが薄い試料では、Pdのピークが低結合エネルギー方向へシフトした。薄Pdシェルが電子リッチになることで、ニトロベンゼンの還元を促進していると考えられる。第一原理計算によるシミュレーションでも、AuからPdへの電子の移動を示唆する結果を得ている。

触媒活性とPdシェル厚さの関係を調べるために、1.3 nmの厚いPdシェルを有する試料を調製したが触媒活性は芳しくなかった。Pdの電子構造がコア・シェル化することで変化していることは明白であるが、Pdシェルが厚くなるとAuコアとの相互作用が弱められ、活性向上が望めないと考えられる。また、Pdシ

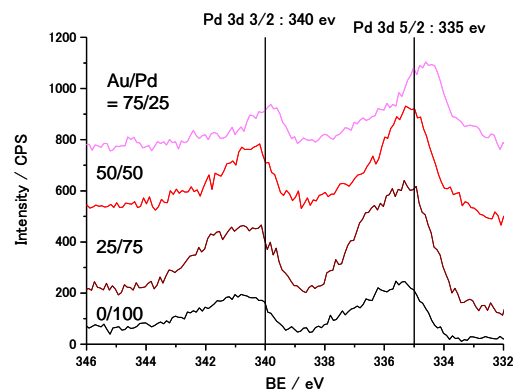


Fig.6 XPS spectra (Pd 3d) of Au/Pd-TiO₂.

ルは Au コアにエピタキシャルに析出するため、Pd シェルが厚い場合は歪みが生じる。Au コアの一部が Pd シェルに拡散することでこの歪みが緩和されることが報告されている(Ding ら、J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 12480)。つまり Pd シェルが厚い場合は Au の拡散により合金化する。

本研究でも、Au コア・Pd シェル型粒子を担持したい TiO₂ を水素雰囲気にて 400 度で焼成すること両貴金属が粒子内に均一に分布した FCC 構造に変化させ、その触媒活性を評価した(Mizukoshi ら、Appl. Catal. B Environ. 94 (2010) 248 および Nakagawa ら、Ultrason. Sonochem. 12 (2005) 249)。加熱による粒径の顕著な成長は見られなかったが、活性は大幅に低下した。この結果は、Ding らによる歪み緩和の機構を支持すると考える。

貴金属担持 TiO₂ では、TiO₂ のバンドギャップに見合った波長の光を照射した際に発生する励起電子を捕捉することが知られる。Au/Pd 系と同様に、Pd/Pt 系、Au/Pt 系でも二元粒子担持 TiO₂ を調製し、担持粒子の光触媒機能への影響についても調査した。電顕での構造解析の結果、Pd/Pt 系では、粒子中に両金属が一様に分布した構造の粒子が得られた。一方、Au/Pt 系でも同様の粒子が担持されていたが、一部の粒子は Pt 単元構造であり、いずれも前述の Au/Pd 系とは異なった構造の粒子が生成することが分かった。これらの光触媒活性の序列は以下の通りで、含 Pt 系が高活性であった。なお評価に用いた光源の照射波長は 385-740nm である。

$$\text{Au/Pt} = \text{Pd/Pt} (= \text{Pt}) \gg (\text{Pd} >) \text{Au/Pd} (> \text{Au})$$

また上述した暗反応に対する触媒活性試験と同様に、二元化した試料と同じ貴金属組成の混合物を調製し、光触媒活性を比較した。いずれも二元化による活性向上は見られ、特に Au/Pt 系でのシナジー効果が顕著であり、あった。これは Pt の仕事関数が大きいことに起因すると考える。なお構造に由来するシナジー効果は、前述の暗反応の場合ほど顕著ではなかった。

一方、貴金属のプラズモン吸収ピーク位置は電子密度に応じて移動するため、プラズモンのシフトは上述の光励起電子捕捉と連動することが予想される。フラッシュフォトリソ法によってその評価を試みた。図 7 に Au ナノ粒子担持 TiO₂ 分散液に対してパルスレーザー (355 nm) を照射 10 msec 後のスペクトル変化を示した。照射前と比較し可視部の吸光度が減少し、紫外部が増加した。このプラズモンの短波長方向へシフトは、Au ナノ

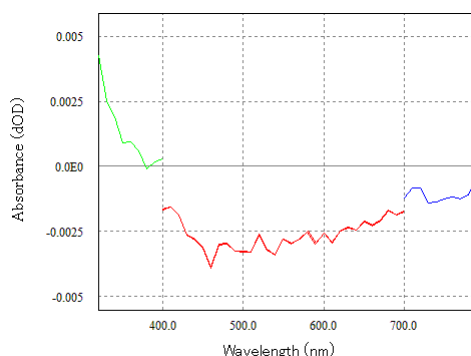


Fig.7 Spectral change of Au-TiO₂ dispersion excited by pulse laser.

粒子の電子密度の増加を示すため、シフトは光励起電子の捕捉に起因すると理解できる。二元金属系ではプラズモン吸収が Au 単元系ほどシャープでなく、本法で明瞭なスペクトルの変化を確認することができなかった。一方、本現象は 10 msec 後も観測可能な比較的遅い過程であることがわかったので、時間分解 XAFS によって貴金属の電子状態の変化をより直接的に観察すべく、研究を継続している。

図 8 に調製した試料の拡散反射スペクトルを示す。3 種類の二元系試料のいずれもが可視領域に吸収を有する。構成金属の組み合わせや組成によってプラズモン吸収スペクトルを変化させることが可能と考える。一方、Au ナノ粒子を担持した TiO₂ が、Au プラズモン吸収波長付近の光照射時に高い光触媒活性を示すことが知られている(Linic ら、Nature Mater. 10 (2011) 911)。本研究でも Au に対して Pt を少量添加した試料(Au/Pt = 75/25)が高い光触媒活性を示した、これは前述の Pt の仕事関数に加え、Au のプラズモニック効果も一因と推察する。

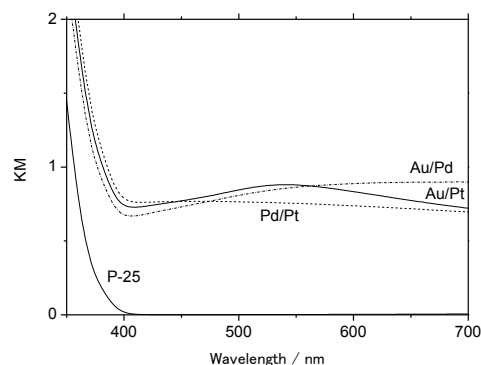


Fig.8 Diffusion reflection spectra of bimetallic nanoparticle immobilized on TiO₂.

本研究では貴金属の二元金属ナノ粒子の触媒活性ならびに助触媒特性と組成・構造を関連付けた。光を照射しない暗反応の方が構造に由来する活性向上が顕著であり、電子構造やシミュレーションによって触媒活性向上を支持するデータが得られた。一方、光触媒特性は、担持した二元金属の組成に拠るところが大きく、構成元素の仕事関数に加え、プラズモン吸収の関与が窺えた。

複数の金属を組み合わせた触媒を用いると、個々の構成元素をしのぐ機能が発現されることがあることが本研究で明らかになった。この結果は、高価な貴金属と卑金属を、あるいは卑金属同士をコア・シェル化等の様式にて適宜組み合わせることによって、高活性な触媒を設計することが可能となることを示唆する。これらの研究成果は稀少な貴金属の消費の抑制に繋がり、いわゆる元素戦略においても、「複数元素組み合わせによる新触媒の構築」や「貴金属触媒の卑金属触媒への代替」において貢献可能と考える。一方、超音波還元法を卑金属に適用することは難しく、その他合法方法の整備が必要となる。超音波反応との類似点を有するプラズマ法や電子線法が有望な方法と考える。事実、電子線法では Pt/Cu-CeO₂ 触媒を合成でき、CO の選択的酸化反応に対して高活性を示したが、これが構造や構成元素の状態に由来することを報告している。また陽極酸化法を用い、担体となる TiO₂ 膜も開発した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, T. Akita, Y. Mizukoshi, T. A. Yamamoto, Effect of CeO₂ support properties on structure of Pt-Cu nanoparticles synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation, Chemical Engineering Journal, 査読有, 223 巻, 2013 年, 347-355

DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.116

② N. Ohtsu, H. Kanno, S. Komiya, Y. Mizukoshi, N. Masahashi, Fabrication of visible-light-responsive titanium dioxide layer on titanium using anodic oxidization in nitric acid, Applied Surface Science, 査読有, 270 巻, 2013 年, 513-518

DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.01.071

③ J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, Y. Mizukoshi, T. A. Yamamoto, Effect of support for Pt-Cu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation

method on preferential CO oxidation, Applied Catalysis B: Environmental, 査読有, 126 巻, 2012 年, 306-314

DOI:10.1016/j.apcatb.2012.07.028

④ Y. Mizukoshi, N. Masahashi, Visible Light Responsive TiO₂ Photocatalyst Prepared by Anodization of Ti-6Al-4V Alloy, Chemistry Letters, 査読有, 41 巻, 2012 年, 544-545

DOI:10.1246/cl.2012.544

⑤ N. Masahashi, Y. Mizukoshi, S. Semboshi, K. Ohmura, S. Hanada, Photo-induced properties of anodic oxide films on Ti6Al4V, Thin Solid Films, 査読有, 520 巻, 2012 年, 4956-4964

DOI:10.1016/j.tsf.2012.03.026

⑥ N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi, Angle resolved XPS studies on an anodic oxide formed on Ti-Nb-Sn alloy and the photo-induced change in carbon contaminants adsorbed on its surface, Applied Surface Science, 査読有, 258 巻, 2012 年, 6502-6055

DOI:10.1016/j.apsusc.2012.02.132

⑦ Y. Komai, K. Okitsu, R. Nishimura, N. Ohtsu, G. Miyamoto, T. Furuhashi, S. Semboshi, Y. Mizukoshi, N. Masahashi, Visible light response of nitrogen and sulfur co-doped TiO₂ photocatalysts fabricated by anodic oxidation, Catalysis Today, 査読有, 164 巻, 2011 年, 399-403

DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.085

⑧ 水越克彰, 正橋直哉, 超音波を利用した磁性ナノ材料の開発, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 56 巻, 2010 年, 36-41

[学会発表] (計 9 件)

① 水越克彰, 正橋直哉, 二元金属ナノ粒子の二酸化チタン光触媒に対する助触媒効果 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 立命館大学

② Y. Mizukoshi, N. Masahashi, S. Tanabe, Formation Mechanism of Noble Metal Nanoparticles in Aqueous Solution by Solution, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012), 2012 年 10 月 23 日, 豪

③ 水越克彰, 正橋直哉, 田邊秀二, 液相プラズマ法による貴金属ナノ粒子の創製とその生成機構の考察, 日本金属学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 愛媛大学

④ 村井俊文, 長島正剛, 内田 純, 趙 顕秀, 畠田大介, 齊藤良行, 水越克彰, 正橋直哉, Au-Pd 二元合金担持 TiO₂ の電子状態解析, 日本金属学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 17 日, 愛媛大学

⑤ 水越克彰, 正橋直哉, 金・パラジウム二元

金属ナノ粒子のコア・シェル構造に対する触媒活性の依存性、日本金属学会 2011 年秋季大会、2011 年 11 月 9 日、沖縄県

⑥ Y. Mizukoshi, K. Sato, Y. Saito, T. J. Konno, N. Masahashi、Sonochemically designed internal structure of Au/Pd bimetallic nanoparticles and the promotional effect on photocatalysis、PACIFICHEM 2010 : 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010 年 12 月 16 日、米国

⑦ 出端大樹、興津健二、西村六郎、水越克彰、正橋直哉、超音波還元法による磁気回収および再使用可能な貴金属・磁性体複合ナノ触媒の調製、日本化学会西日本大会、2010 年 11 月 7 日、熊本大学

⑧ 水越克彰、正橋直哉、金・パラジウム二元合金ナノ粒子の触媒機能、日本化学会西日本大会、2010 年 11 月 7 日、熊本大学

⑨ 水越克彰、首藤達也、正橋直哉、田辺秀二、超音波／逆沈殿法による超常磁性酸化鉄ナノ粒子の調製、第 19 回日本ソノケミストリー学会、2010 年 10 月 21 日、東京工業大学

[その他]

ホームページ等

<http://polar.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水越 克彰 (MIZUKOSHI YOSHITERU)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：6 0 3 4 2 5 2 3