

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 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360338

 研究課題名（和文）「その場観察」による金属ナノ粒子形成過程の解明とその金属ナノ触媒
製への応用

 研究課題名（英文） Study of formation process of metal nanoparticles in solution and on
metal oxides by in-situ spectroscopy

研究代表者

田中 庸裕（Tanaka Tsunehiro）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70201621

研究成果の概要（和文）：時間分解 XAFS 法と種々の分光法を組み合わせることによって溶液中ならびに無機酸化物上における各種ナノ粒子形成過程の「その場観察」を行い、ナノ粒子の形成過程と、形成過程に及ぼす各制御因子の解明を進めた。特に時間分解 XAFS 法と四重極質量分析を組み合わせることによって有益な情報が得られることが分かった。本研究では以下の 4 種類の系について検討を進めた。1) 液相還元法における金ナノ粒子の形成過程に及ぼす硫黄系配位子の影響、2) ロジウムナノ粒子のモルフォロジーに対する配位子および塩の効果、3) 酸化チタン表面における電析過程、4) 無機酸化物表面における白金あるいは白金-スズ合金ナノ粒子の形成過程。

研究成果の概要（英文）：The formation processes of metal nanoparticles in solution and on metal oxide were investigated by various characterization techniques, especially, *in situ* time-resolved XAFS (QXAFS and DXAFS) combined with Q-Mass spectroscopy. A series of XAFS spectra was analyzed to evaluate the change in local structure, electronic state, and dispersion of metal nanoparticles during their formation and growth process. We studied and developed several useful synthesis methods of metal nanoparticles. 1) wet chemical synthesis of gold nanoparticles using fast reduction, 2) wet chemical synthesis of rhodium nanoparticles to control their morphology, 3) photodeposition of metal nanoparticles on TiO₂, 4) formation process of platinum and platinum-tin alloy nanoparticles on metal oxides by direct reduction without calcination. The X-ray absorption fine structure (XAFS) study revealed their unique formation mechanisms different from the conventional mechanisms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2011 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2012 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

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：ナノ粒子、その場観察、XAFS、時間分解測定

1. 研究開始当初の背景

近年、金属や金属酸化物のナノ粒子を合成するあるいは、その物性を評価する研究が盛んに行われている。これは、ナノ粒子化により

そのバルク内部に対する表面原子数の割合が増加し、表面エネルギーが増加することによってバルクとは異なるユニークな性質を発現し、さらにその物性が粒子径によって変

化するためである。例えば春田らは、バルクでは非常に安定であり触媒活性を示さない金でさえナノ粒子化することで触媒活性を示し、その触媒活性が粒子径の低下により向上することを見出し、精力的に研究を展開している。また、粒子の形状は、その物理的・化学的性質の異なる結晶面が露出する割合に影響するため粒子径のみならず粒子の形状もその物性に影響を与えることが予想されることから、形状の制御も重要視されこの視点に立脚した研究についても盛んに研究が行われている。しかし、金属ナノ粒子のモルフォロジー（粒子径および形状）の制御は、経験的な合成方法により行われており、ナノ粒子の形成過程に関して依然不明な点が多くその解明が切望されている。一般的な金属ナノ粒子の合成は有機合成に近く、ほぼすべて溶液中で合成されている。そのため、合成中の粒子形成過程の様子はブラックボックスであり、これまで反応後の金属ナノ粒子に関する特性評価しか行われてこなかった。また、特性評価法に関しても TEM 等のスナップショット的かつ視覚的な方法が主であり、分析・物理化学的な観点からの定性・定量はほとんど行われてこなかった。今後、モルフォロジーの制御が可能且つ高効率なナノ粒子のオンデマンドな調製法を確立するためには、ナノ粒子の形成過程の解明および形成過程に及ぼす各制御因子の影響の解明が大変重要である。また、この様なナノ粒子調製法の確立は、望みの粒子径・形状のナノ粒子の供給を可能とするためにナノ粒子の物性の解明にも大きなインパクトを与える。ナノ粒子形成過程の解明には、刻々と変化するナノ粒子の形成過程の「時間分解測定」による「その場観察 (in-situ 分析)」が不可欠であり、強力な手法である。

これまで当研究室では、光触媒を金属ナノ粒子で修飾する方法の一つである光電析法について in-situ での時間分解 XAFS (X 線吸収分光) スペクトル測定 (以下 DXAFS と表記) を行い、金属イオン前駆体が還元され金属ナノ粒子として光触媒上に担持されるまでを秒単位で追跡した。これは秒単位での金属ナノ粒子の形成過程を実験条件下でその場観察した世界で初めての例であり、すでにアメリカ化学会の *The Journal of Physical Chemistry C* 誌に速報として採録され、さらに Vol.112, No.23 の表紙に採用されているなど、高い評価を受けている。[*J. Phys. Chem. C (letter)*, 2008, **112**, 8495-8498] また、担持 Pt 触媒の水素による還元中における金属ナノ粒子形成過程を DXAFS スペクトルにより追跡し、担体が Pt ナノ粒子形成過程に強く影響することを報告している。[*Catal. Lett.*, 2009, **131**, 413-418]

2. 研究の目的

本研究では、時間分解 XAFS 法を用いて各種ナノ粒子の形成過程の「その場観察」を行い、ナノ粒子の形成過程と、形成過程に及ぼす各制御因子の解明を進める。さらに時間分解 XAFS 法を他の分光法と組み合わせたオペランド測定システムの構築を目指す。得られた成果によりモルフォロジーの制御が可能且つ高効率なナノ粒子のオンデマンドな調製法を構築すると同時に構築した調製法により得られた金属ナノ粒子の触媒材料への展開を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

調製中の金属ナノ粒子あるいは、担持された金属ナノ粒子の局所構造、バルク構造、電子状態の時間変化について「その場測定 (in situ)」時間分解 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 法を中心に、XRD、四重極質量分析、FT-IR、TEM 等を組み合わせることにより検討した。

4. 研究成果

有機保護剤存在下での金属ナノ粒子の形成過程の追跡

有機保護剤の存在下での金属ナノ粒子の形成過程を、DXAFS スペクトル測定により「その場観察」を行い、さらに TEM および XPS などの種々の分光法を組み合わせ金属ナノ粒子の形成機構、有機保護剤の役割の解明を進めた。まず、四つのチオアセチル基を同一方向に有する四座ポルフィリン保護剤を新規に設計合成した。この新規保護剤存在下、金イオンを溶液中で還元することによって金ナノ粒子を合成する過程を追跡した。得られた金ナノ粒子の粒径は、従来のアルカンチオール系保護剤を用いた場合と比較して小さく単分散であった。また、ポルフィリン保護剤の末端官能基をチオアセチル基からジスルフィド基に変化させることで、さらに小さく且つ粒径分布の狭い金ナノ粒子の合成を達成した。これらの結果とその場観察の結果から、保護剤の多座配位による金ナノ粒子表面の強い安定化と、末端官能基の違いによる S-Au 結合の形成速度が金ナノ粒子の粒径に影響を与えることを示した。また、一般的な単座保護剤及び上記のポルフィリン存在下での金ナノ粒子の生成過程を従来の方法より高速な Quick XAFS 分光法 (QXAFS 法) を用いて「その場観察」を行った。粒子生成初期段階に現れる小さな金クラスターを捉えることに世界で初めて成功し、粒子生成機構を提案した。一旦全ての金原子が小さな金クラスターを形成した後、クラスター同士が凝集することで粒子成長するという機構である。また、ポルフィリン保護剤を用いた検討から、保護剤の高さと多座配位性が、初

期に生じる金クラスターを捕捉する速度を遅くする一方で、その後の粒子成長を強く抑制することを提示した。

次にポリビニルピロリドンを保護剤としたポリオール還元法による塩化ロジウムからの Rh ナノ粒子生成機構について、in situ 時分割 XAFS と ICP-MS を用いて検討した。ナノ粒子生成は Rh 前駆体の濃度に対して一次反応であり、一定の大きさの Rh ナノ粒子が素早く連続的に生成し、相互に凝集することはないことが示唆された。即ち、前駆体の還元が律速段階であり、その後起こる粒子成長は極めて迅速に進行し、一定の形のナノ粒子を生成することがわかった。これらの成果は、これまでブラックボックスであったナノ粒子の形成過程の解明に重要な知見を与えるものである。

無機酸化物上における金属、合金ナノ粒子の形成過程の解明

無機酸化物表面における光電析によるナノ粒子形成過程ならびに含浸法で無機酸化物上に固定された前駆体からのナノ粒子形成過程について検討を行った。

まず、Rh ナノ粒子が酸化チタン上に光電析される機構を、Dispersive XAFS 分光法 (DXAFS 法) を用いて明らかにした。酸化チタン上で、一定の速度で Rh イオンが還元され、約 3 nm の Rh ナノ粒子が一定の速度で出現することを見出した。また、酸化チタンの結晶形がナノ粒子の形成過程に影響を与えることを示した。

次に種々の雰囲気下 (酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気) での熱処理によって、種々の金属酸化物上で金属の前駆体が分解し、白金ナノ粒子が形成する過程について、in situ 時分解 XAFS と質量分析計を組み合わせ検討を行った。不活性雰囲気下では、前駆体の分解後、 NH_3 や NO^3 を還元剤として金属状態にまで還元された白金種と、担体の格子酸素に由来する酸素と結合した中間体が生成した。生成した中間体の安定性は担体によって大きく異なり、中間体の易還元性は同時に還元される中間体の数に影響を与え、結果として、粒子径分布に影響することが分かった。一方、還元雰囲気下では、担体の酸の強さが、還元初期における白金ナノ粒子の形成過程に影響を与えることを見出した。白金の還元は、前駆体に由来する HNO_3 と、担体上に担持された $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の NH_3 配位子が反応することで進行すると考えられ、担体の酸強度が強いほど、白金の電子が担体に吸引されるため、電子供与性である NH_3 配位子と白金との相互作用が強くなり、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の安定性が高まることで還元が進行しづらくなったものと推定した。これらの例の様に担体並びに雰囲気がナノ粒子形成過程に与える影

響を明らかとした。さらに、含浸処理後に酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気それぞれにおいて試料を一定速度あるいは定温で処理し、このとき白金ナノ粒子が形成する過程について、in situ 時分解 XAFS と質量分析計を組み合わせ検討した。雰囲気によってナノ粒子形成過程は大きく異なり、含浸処理後、酸化雰囲気で処理することで分散性の悪い金属粒子が生成すること、還元雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気で処理することで比較的分散性の良いナノ粒子が生成することが分かった。例えば、不活性雰囲気下では担体の格子酸素に由来する酸素と結合した中間体が生成するが、生成した中間体の安定性は担体によって大きく異なり、中間体の易還元性は同時に還元される中間体の数あるいは表面密度を変化させた結果、粒子径分布に影響することが分かった。また、担体の酸の強さが還元初期における白金ナノ粒子の形成過程に与える影響について検討を進めた。

担持白金触媒については、含浸処理後、酸化雰囲気を経ずに直接還元的な雰囲気で処理することでより分散性の高いナノ粒子が得られることから、この知見を利用し、脱水素反応に高い活性を示す担持白金-スズ合金触媒について酸化処理を経ない還元雰囲気下における合金ナノ粒子の形成過程を検討した。酸化雰囲気下では、白金とスズの遊離が進行し、合金ナノ粒子が得られなかった。還元雰囲気下では、合金ナノ粒子が形成するが、比較的高温が脱水素に有効な Pt_3Sn_1 合金の形成に必要なこと、過剰なスズ酸化物の存在が Pt_3Sn_1 合金の形成に重要であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) Shishido, Tetsuya; Nasu, Hiroaki; Deng Lidan; Teramura, Kentaro; Tanaka, Tsunehiro, Study of formation process of metal nanoparticles on metal oxides by in-situ XAFS technique, Journal of Physics: Conference Series (2013) 437, 12060- 12063. 査読有
- 2) Asakura, Hiroyuki; Teramura, Kentaro; Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro; Ning Yan; Chaoxian Xiao; Siyu Yao and Yuan Kou, In situ time-resolved DXAFS study of Rh nanoparticle formation mechanism in ethylene glycol at elevated temperature, Physical Chemistry Chemical Physics, (2012) 14, 2983-2990. 査読有
- 3) Ohshima, Junya; Yamamoto, Akira; Teramura, Kentaro; Shishido, Tetsuya;

- Tanaka, Tsunehiro, Modification of Metal Nanoparticles with TiO₂ and Metal-Support Interaction in Photodeposition, ACS Catalysis (2011), 1(3), 187-192. 査読有
- 4) Ohyama, Junya; Teramura, Kentaro; Shishido, Tetsuya; Hitomi, Yutaka; Kato, Kazuo; Tanida, Hajime; Uruga, Tomoya and Tanaka, Tsunehiro, In Situ Au L₃ and L₂ Edge XANES Spectral Analysis during Growth of Thiol Protected Gold Nanoparticles for the Study on Particle Size Dependent Electronic Properties, Chemical Physics Letters (2011) 507, 105-110. 査読有
 - 5) Ohyama, Junya; Teramura, Kentaro; Higuchi, Yasuhiro; Shishido, Tetsuya; Hitomi, Yutaka; Aoki, K.; Funabiki, Takuzo, Kodera, M; Kato, Kazuo; Tanida, Hajime; Uruga, Tomoya; Tanaka, Tsunehiro, In Situ Quick XAFS Study on the Formation Mechanism of Small Gold Nanoparticles Supported by Porphyrin-cored Tetradentate Passivants, Physical Chemistry Chemical Physics (2011) 13, 11128-11135. 査読有
 - 6) Ohyama, Junya; Teramura, Kentaro; Higuchi, Yasuhiro; Shishido, Tetsuya; Hitomi, Yutaka; Kato, Kazuo; Tanida, Hajime; Uruga, Tomoya; Tanaka, Tsunehiro; In-situ Observation of Nucleation and Growth Process of Gold Nanoparticles by Quick XAFS Spectroscopy, ChemPhysChem (2011) 12, 127-131. 査読有
 - 7) Hitomi, Yutaka; Ohyama, Junya; Higuchi, Yasuhiro, Aoki, K.; Shishido, Tetsuya; Funabiki, Takuzo; Koder, Masao; Tanaka, Tsunehiro; Efficient Capping of Growing Gold Nanoparticles by Porphyrin Having Two Disulfide Straps over One Face Bull.Chem.Soc.Jpn. (2010) 83, 1392-1396. 査読有
 - 8) Ohyama, Junya; Teramura, Kentaro; Okuoka, Shinji; Yamazoe, Seiji; Kato, Kazuo, Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro; Investigation of the Formation Process of Photodeposited Rh Nanoparticles on TiO₂ by In Situ Time-Resolved Energy-Dispersive XAFS Analysis, Langmuir, (2010) 13913-13923. 査読有
 - 9) Hitomi, Yutaka; Ohyama, Junya; Takegoshi, M. Ando, A.; Funabiki, Takuzo; Koder, M.; Tanaka, Tsunehiro; Fast Guest Exchange of a 1:1 Zinc Porphyrin-Amine Host-Guest Complex via a Six-Coordinated Zinc Porphyrin, Bull.Chem.Soc.Jpn. (2010) 83, 950-952, 1 査読有
- [学会発表] (計 23 件)
- 1) 宍戸哲也; 那須弘明; Deng Lidan; 寺村謙太郎; 田中庸裕, in-situ XAFS による金属酸化物上における白金ナノ粒子の形成過程の解明, 第48回X線分析討論会, 2012年10月31日, 名古屋大学
 - 2) Shishido, Tetsuya; Nasu, Hiroaki; Deng Lidan; Teramura, Kentaro; Tanaka, Tsunehiro, Study of formation process of metal nanoparticles on metal oxides by in-situ XAFS technique, XAFS-15, 2012年7月22日, Beijing
 - 3) Asakura, Hiroyuki Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Ning Yan, Yuan Yuan, Chaoxian Xiao, Siyu Yao, and Yuan Kou, In situ Time-resolved XAFS Study of the Formation Mechanism of Rh NPs in the Presence of Quaternary Ammonium Bromide, International Workshop on Improving Data Quality and Quantity for XAFS experiments (Q2XAFS 2011) 2011年12月8日(木)-9日(金) 高エネルギー研究機構
 - 4) 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕 金属ナノ粒子の形成過程のin-situ 観察, 第41回石油・石油化学討論会 2011年11月10日(木)-11日(金) 山口県教育会館
 - 5) 朝倉博行, 寺村謙太郎, Yan Ning, Xiao Chaoxian, Kou Yuan, 宍戸哲也, 田中庸裕 In situ 時分割 XAFS を用いたポリオール還元法によるRh ナノ粒子調製の生成過程の追跡, 第108回 触媒討論会 2011年9月21日 北見工業大学
 - 6) 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕 QXAFSによる金属ナノ粒子の形成過程のその場観察, 第108回 触媒討論会 2011年9月21日 北見工業大学
 - 7) 田中庸裕, 触媒化学におけるXAFSの役割(招待講演) 第14回XAFS討論会2011年9月9日(金)-11日(日) 岡崎コンファレンスセンター
 - 8) 朝倉博行, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕, Yan Ning, Siyu Yao, Xiao Chaoxian, Kou Yuan, In situ時分割XAFSを用いたRh ナノ粒子の生成過程観察, 第14回XAFS討論会2011年9月9日(金)-11日(日) 岡崎コンファレンスセンター
 - 9) 朝倉博行, 寺村謙太郎, Yan Ning, Xiao Chaoxian, Kou Yuan, 宍戸哲也, 田中庸裕, In situ時分割XAFSを用いたRhナノ粒子の生成過程観察, 第5回触媒道場 2011年9月5日(月)-6日(火) 関西セミナーハウス (京都)
 - 10) 山本旭, 大山順也, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕 結晶相の異なるTiO₂上でのRhナノ粒子の光電析機構の解明, 第

- 5回触媒道場 2011年9月5日(月)-6日(火)
関西セミナーハウス (京都)
- 11) 朝倉博行, 寺村謙太郎, 宍戸哲也,
田中庸裕, Yan Ning, Xiao Chaoxian, Siyu
Yao, Kou Yuan, In situ時分割XAFSを用
いたを用いたRhナノ粒子の生成過程観察
第32回触媒学会若手会「夏の研修会」
2011年8月8日(月)-10日(水) 開春楼 (浜
松)
- 12) 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎,
田中庸裕, 金属ナノ粒子の形成過程に及
ぼす担体の影響の解明, 石油学会 第60回
研究発表会 2011年5月17日(火)-18日(水)
タワーホール船堀
- 13) 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎,
田中庸裕, 金属ナノ粒子の形成過程に及
ぼす担体の影響の解明, 日本化学会第91
春季年会. 2011年3月26日 神奈川大学
- 14) 山本旭, 大山順也, 寺村謙太郎, 宍
戸哲也, 田中庸裕, TiO₂を用いた金属ナノ
粒子の光電析機構の解明, 日本化学会第
91春季年会. 2011年3月26日. 神奈川大学
- 15) 山本旭, 大山順也, 寺村謙太郎, 宍
戸哲也, 田中庸裕, Study of photodeposition
of Rh nanoparticles on various TiO₂
photocatalysts, 第1回触媒表面科学研究発
表会. 2011年01月14. 大阪大学
- 16) 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎,
田中庸裕, Study of support effect on
formation process of metal nanoparticles, 第
1回触媒表面科学研究発表会. 2011年01月
14日. 大阪大学
- 17) Yamamoto, Akira; Ohyama, Junya;
Teramura, Kentaro; Shishido, T: Tanaka,
Tsunehiro: In situ time-resolved DXAFS
study of photodeposition of Rhnanoparticles
on various TiO₂ photocatalysts" 2010
Pacifichem. 2010年12月16日 Hawaii
Convention Center, USA
- 18) Yamamoto, Akira; Ohyama, Junya;
Teramura, Kentaro; Shishido, Tetsuya;
Tanaka Tsunehiro, Structure analysis of Rh
nanoparticles photodeposited on a variety of
TiO₂ photocatalyst 2010年12月16日
Pacifichem., Hawaii Convention Center,
USA
- 19) 山本旭, 大山順也, 寺村謙太郎, 宍
戸哲也, 田中庸裕, TiO₂上に光電析された
Rhナノ粒子の構造解析, 第29回固体表面
光化学討論会. 2010年11月25日 九州大学
- 20) 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎,
田中庸裕, 金属ナノ粒子の酸化還元特性
に及ぼす担体の影響の解明" 第3回触媒
表面化学研究発表会. 2010年11月25日関
西大学
- 21) 大山順也, 寺村謙太郎, 加藤和男,
谷田肇, 宇留賀朋哉, 宍戸哲也, 田中庸裕,

- 高速QXAFS分光法による金ナノ粒子生成
過程のその場観察、第13回XAFS討論会.
2010年9月04日. 立命館大学
- 22) 大山順也, 寺村謙太郎, 加藤和男,
谷田肇, 宇留賀朋哉, 宍戸哲也, 田中庸裕,
In-situ Observation of Formation Process of
Gold Nanoparticles by Quick XAFS
Measurement TOCAT6/APCAT5. 2010年7
月19日 札幌コンベンションセンター
- 23) Teramura, Kentaro; Ohyama, Junya;
Okuoka, Shinichi, Tsuneoka Hiroyuki,
Yamazoe, Seiji; Kato, Kazuo; Shishido,
Tetsuya; Tanaka: Tsunehiro, Snapshot
observation of photodeposition of metal
nanoparticles on TiO₂ by insitu time-resolved
energy-dispersive XAFS(DXAFS) analysis
Scientific Bases for the preparation of
Heterogeneous Catalysts, 2010年7月12日.
Louvain-la-Neuve, Belgium

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 庸裕 (Tanaka Tsunehiro)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70201621

(2) 研究分担者

宍戸 哲也 (Shishido Tetsuya)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80294536

(3)連携研究者

寺村 謙太郎 (Teramura Kentaro)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：80401131