

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790083

研究課題名(和文) PdC層を持つPd微粒子の触媒反応メカニズム解明

研究課題名(英文) Mechanism of PdC layer creation and decomposition reaction for Pd metal nanoparticles

研究代表者

松村 大樹(Matsumura, Daiju)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・副主任研究員

研究者番号：30425566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究にて実時間分割X線吸収分光測定システムの高度化を行った。温度精度0.01 Kの恒温循環器を導入し、測定システムの心臓部にあたる湾曲分光結晶の温度を安定化させた。測定レート2 Hzにて原子間距離の相対精度は200 fmにまで達し、実時間分割測定と高相対精度測定との両立に成功した。

一酸化炭素を導入しながら、Pd金属微粒子に対して昇温反応測定と実時間分割XAFS測定との連動測定を行った。その結果、CO吸着及び反応によってPd金属微粒子にもたらされる500 fm程の原子間距離の膨張を観測し、350度程度以上からPdC層が形成されるメカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：I have improved the observation system of real-time-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy with dispersive optics. A curved crystal for emerging dispersed X rays was stabilized by using a new cooling system with temperature stability of 0.01 K.

CO adsorption and decomposition on palladium metal nanoparticles were observed by real-time-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy. The increase of mean interatomic distance for 500 fm was successfully detected. The merit of the newly developed observation system was confirmed with relative precision for interatomic distance of 100 fm even in the case of 2 Hz rate. PdC layer was created on Pd metal nanoparticles by carbon monoxide over 350 C and the reaction mechanism was discussed.

研究分野：X線吸収分光

キーワード：X線吸収分光 実時間分割測定 その場観測 一酸化炭素 パラジウム 金属微粒子触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 不均一系触媒としての金属粒子を微細化させることにより、比表面積が増大するだけでなく、微粒子独特の触媒特性が出てくることが期待される。バルク状態とは異なるこのような性質を理解するためには、放出気体観測のような間接的測定だけでは不十分であり、微粒子そのものを、直接かつ詳細に観察することが出来る手法の適用が望まれる。

(2) 近年、貴金属微粒子が周囲の環境変化に応じて、様々な応答を起こすことが明らかになってきた。パラジウム金属微粒子が、環境雰囲気が一酸化炭素から一酸化窒素へと変化することに伴い、その平均粒径を 1-5 nm 程度の範囲で変化させることが見出されている。別の例では、ロジウム金属微粒子において、その表面が酸化されるかどうか依存して、表面に露になっている(001)面と(111)面の割合が変化することが示されている。また、パラジウム金属微粒子の表面にパラジウムカーバイド層が存在するか否かにより、アセチレンの炭素三重結合に対する水素付加反応が、炭素二重結合の部分水素化に留まるか、炭素一重結合の完全水素化まで進行するかが決定されるという報告もある。これらは、微粒子の構造や形態を詳細に観察することが、表面吸着及び触媒反応の理解に極めて重要であることを示している。

(3) X線吸収分光(X-ray absorption fine structure, XAFS)法は、測定に際して長周期的構造を必要とせず、元素選択的な構造解析手法であることから、担持微粒子の研究に適したユニークな手法である。本研究代表者は、分散型光学系を持った XAFS 測定システムの構築を行い、最高 100 Hz レベルの連続測定が可能な実時間分解 XAFS 測定を行っている。一方、分散型光学系には高い相対精度測定が可能であるという特徴もあり、金属微粒子触媒等における表面吸脱着反応や触媒反応を対象とし、「その場」かつ「実時間分割」測定に取り組んできた。

2. 研究の目的

(1) 分散型 XAFS 法は、スペクトル計測時に物理的に動く機構が無いという性質がある。このことにより、100 Hz レベルの高い実時間分割測定が可能である。一方、物理的に動く機構が無いということは、高い安定性に由来する高相対精度測定が実現可能であるということを示唆している。本研究においては、分散型光学系の高度化を図り、具体的には光学系の心臓部にあたる湾曲分光結晶の安定化を実現させることで、分散型 XAFS 測定による相対精度をこれまでのものより高める狙いがある。

(2) パラジウム金属微粒子において、400 度

程度で一酸化炭素を導入することにより、パラジウムカーバイド層が形成されることが、研究代表者らの研究によって明らかになっている。本研究においては、このパラジウムカーバイド層の形成過程及びそれを舞台として行われる触媒反応に着目し、高度化された分散型 XAFS 測定システムによる「その場」かつ「実時間分割」測定を用いて、表面化学反応機構の詳細を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究における研究手法は分散型 XAFS 法である。分散型 XAFS 法を高度化させることが第一のアプローチになる。分散型光学系の心臓部にあたる湾曲分光結晶は、X線の集光と分光とを同時に行う装置であり、温度変化に極めて敏感である。本研究においては、相対精度 0.01 K の恒温循環装置を新たに購入して、湾曲分光結晶の冷却部に導入した。同時に、分光結晶チェンバーの断熱機構の見直しにより、湾曲分光結晶全体の温度安定化を図った。

(2) 研究対象の試料としては、アルミナに担持されたパラジウム金属微粒子を用いた。「その場」XAFS 測定用に開発された試料セルに対して、筒型成型器にて試料をペレット状に加工し、試料セルに導入した。試料セルは最大 800 度まで温度を上げることが可能であると共に、遠隔操作できるバルブとフローメータを据付けてあることで、試料雰囲気の速やかな切替制御を行うことが出来る。また、試料セル下部に四重極ガス質量分析装置を備え付けることで、反応中のガス成分変化をリアルタイムで検出することが可能になり、反応変化と構造変化とをダイレクトにリンクさせることが出来る。

(3) 分散型 XAFS 実験は、大型放射光施設(SPring-8)の日本原子力研究開発機構専用ビームライン BL14B1 にて行った。研究代表者は、2005 年度より当ビームラインにおいて分散型 XAFS 測定システムの立上、及び、引き続きの応用実験に携わっている。得られた実時間分割 XAFS スペクトルは、研究代表者自身が開発したソフトを用いて解析し、典型的には 2 Hz 程度で、パラジウム金属微粒子の構造・電子状態変化を導き出した。

4. 研究成果

(1) 重量濃度 4%のアルミナ担持パラジウム金属微粒子に対して、400 度の温度で 5%水素と 5%酸素とを 10 秒毎に交互導入した際の、XAFS スペクトルの時間変化の様子を図 1 に示す。吸収端はパラジウムの K 吸収端で、1 本の XAFS スペクトル取得に要した時間は 0.9 秒である。吸収スペクトルの大まかな形は変化していないものの、10 秒毎に雰囲気ガスが変動することに伴い、吸収スペクトルの微細

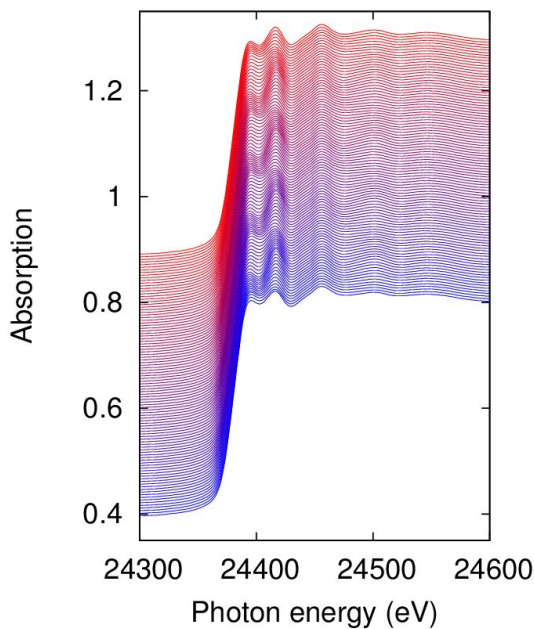


図 1. 水素 / 酸素交互導入に伴うパラジウム金属微粒子の XAFS スペクトルの時間変化。時間経過に伴いスペクトルを上方シフトさせ振動構造に周期的な変化が生じていることが見て取れる。これは、ガス変化に伴い、パラジウム金属微粒子自身が酸化還元反応を起こしていることを示している。得られたデータは、ノイズや歪などは図からは見られず、高い安定性をもって測定されており、微細な吸収スペクトルの変化も十分に議論できる精度となっている。

(2) 導入するガス種を変化させた際の、吸収スペクトルから得られた吸収端位置の時間変化の様子を図 2 に示す。吸収端位置は、吸収端近傍構造をステップ関数にてフィットすることで求めた。図を見ると、ガス種によって酸化還元反応速度が異なることが理解される。吸収端位置は 0.02 電子ボルト程の相対精度をもって決定されており、1 スペ

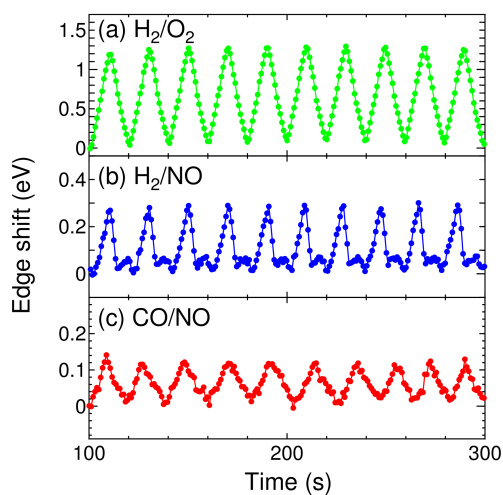


図 2 . 各種ガスの交互導入に伴うパラジウム金属微粒子の吸収端位置の時間変化。

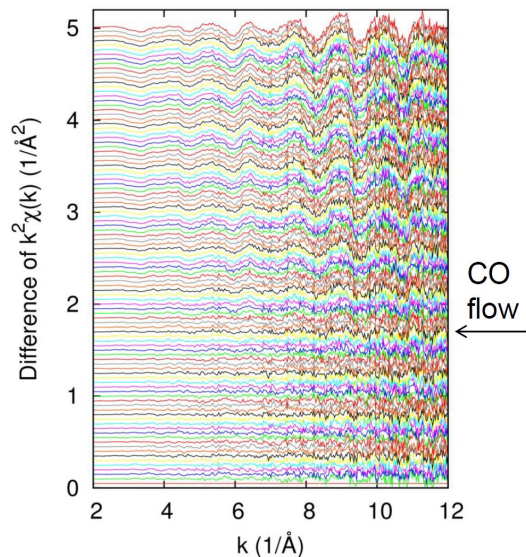


図 3 . パラジウム金属微粒子の XAFS スペクトル振動構造の差分スペクトル。時間経過に伴いスペクトルを上方シフトさせている。

クトル 0.9 秒の測定であるのにも関わらず、高相対精度測定が実現されていることが見て取れる。酸化性ガスである一酸化窒素を導入した際の反応速度に着目すると、水素との交互導入の場合と一酸化炭素との交互導入の場合では、後者の方が吸収端位置の正方向への変化量が小さく、すなわち酸化反応速度が遅いことが解る。これは、パラジウム金属微粒子表面上において、表面吸着している一酸化炭素の触媒的酸化反応が、パラジウム金属自身の酸化反応と連動して起こっているものと考えerことで理解できる。このことは、一酸化炭素導入に伴いパラジウム金属微粒子表面にパラジウムカーバイド層が形成され、一酸化窒素は表面吸着一酸化炭素と共に、パラジウムカーバイド層も除去しているものと思われる。

(3) パラジウム金属微粒子に対して、一酸化炭素を 400 度で導入した際の XAFS スペクトル変化を詳細に観測した。図 3 は、XAFS スペクトルの広域振動部分を抽出しており、一酸化炭素導入に伴うスペクトルの形状変化を、差分スペクトルを示すことで表現したものである。この図において、1 本の XAFS スペクトルは 0.5 秒で取得している。一酸化炭素を導入したことに伴い、差分スペクトルに振動構造の変化が生じていることが見て取れる。変化量は、差分スペクトルを取らない限りは見た目では解らないほどの僅かなものである。このように、分散型光学系を高度化させることによって、高相対精度測定が実現し、これまで見逃されていた僅かなスペクトル変化も検知できるようになったことが示されている。

(4) 本研究では、昇温反応測定と実時間分割 XAFS 測定との連動測定システムを構築し、

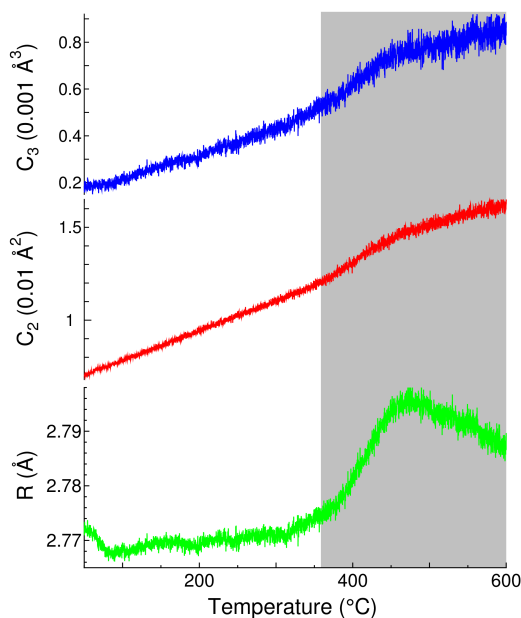


図4. パラジウム金属微粒子における、昇温反応中の平均原子間距離、平均二乗相対変位 (C_2)、平均三乗相対変位 (C_3)。

実現させた。図4にはパラジウム金属微粒子に対して、一酸化炭素雰囲気下において毎分10度の勾配で温度上昇させながら、XAFSスペクトルを0.5秒毎に連続測定し、その解析によって得られたパラジウム金属微粒子の平均原子間距離、平均二乗相対変位、平均三乗相対変位を温度に対してプロットしてある。原子間距離の相対精度は2 Hz測定にも関わらず200 fm程度にまで達しており、高相対精度測定と実時間分割測定が両立していることを示している。350度程度までは、温度が上昇することに伴い、平均二乗相対変位及び平均三乗相対変位の値が直線的に上昇していることが見て取れる。これは、温度上昇に伴う熱振動の増加が、原子間距離の分散の増大を促し、平均二乗相対変位の上昇につながっていることがあり、また、非調和項の存在により、熱膨張の要因となる平均三乗相対変位の値も増加しているものと理解される。ところが、350度程度以上においては、原子間距離が急激に増大し、また、平均二乗相対変位・平均三乗相対変位にも屈曲が見られる。ハッチで示している350度以上の領域とそれ以下の領域とではパラジウム金属微粒子の構造が大きく異なっていることが示唆される。これは、350度程度以上の領域において、表面吸着された一酸化炭素同士が反応を起こして、一部が二酸化炭素になると共に、表面に残された炭素原子がパラジウム金属と反応を起こして、パラジウムカーバイド層を形成したことに由来するものと考えられる。炭素原子はパラジウム金属格子の格子間隙に侵入し、格子全体を膨張させることで原子間距離が増大する。また、格子間隙位置の占有はパラジウム金属微粒子に局所歪を発生させ、平均二乗相対変位の上方向への屈曲

をもたらす。加えて、平均三乗相対変位も上方へと屈曲していることから、パラジウムカーバイド層の形成が、長距離側になだらかなポテンシャルを形成しているものと推測される。

(5) これらが示すように、分散型XAFS測定の高度化を行い、2 Hz程度の実時間分割測定時においても、4重量%濃度の担持パラジウム金属微粒子に対して、吸収端位置で0.02電子ボルト、原子間距離で100 fmの高相対精度測定を実現させた。パラジウム金属微粒子に適用させることで、一酸化炭素導入時のパラジウムカーバイド形成の様子を詳細に観測することが出来たと共に、それが表面触媒反応に与える影響を議論することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

D. Matsumura, M. Taniguchi, H. Tanaka and Y. Nishihata, In situ X-ray absorption spectroscopy study on water formation reaction of palladium metal nanoparticle catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, in press, 査読有

D. Matsumura, Y. Okajima and Y. Nishihata, CO adsorption and decomposition on Pd/Al₂O₃ studied by time-resolved XAFS using dispersive optics, Journal of Physics: Conference Series, 712, 012042 (4 pages), (2016), 査読有

DOI: 10.1088/1742-6596/712/1/012042

D. Matsumura, Y. Nishihata and Y. Okajima, Precise observation of growth of surface oxide layer for Pd and Cu nanoparticles during oxidative/reductive gases cyclic flow studied by real-time-resolved XAFS spectroscopy, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 14, 48-52, (2016), 査読有

DOI: 10.1380/ejssnt.2016.48

D. Matsumura, T. Kobayashi, Y. Miyazaki, Y. Okajima, Y. Nishihata and T. Yaita, Real-time-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy for cesium adsorption on some clay minerals, Clay Science, 18, 99-105, (2014), 査読有

http://www.cssj2.org/clay_science/back_number/vol18_no4.html

〔学会発表〕(計4件)

D. Matsumura, Y. Okajima and Y.

Nishihata, Precise observation of structural change of Pd nanoparticles during surface adsorption and catalytic reaction, 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS16), 2015年8月23日~2015年8月28日、カールスルーエ(ドイツ)

松村大樹、谷口昌司、田中裕久、西畑保雄、TPR-XAFS 連動測定による Pt 金属触媒の水生成反応における一酸化炭素の阻害効果観測、第 18 回 XAFS 討論会、2015 年 7 月 29 日~2015 年 7 月 31 日、高エネルギー加速器研究機構(茨城県・つくば市)

D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata and J. Mizuki, Precise observation of dynamical structural change for Pd nanoparticles during CO/NO catalytic reaction studied by real-time-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 2014 年 11 月 2 日~2014 年 11 月 6 日、くびきメッセ(島根県・松江市)

松村大樹、谷口昌司、田中裕久、西畑保雄、実時間分割 XAFS で見た水素再結合反応中の Pd, Rh 金属微粒子の構造変化、第 17 回 XAFS 討論会、2014 年 9 月 1 日~2014 年 9 月 3 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松村 大樹 (MATSUMURA, Daiju)

日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・副主任研究員

研究者番号：30425566