

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：93901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810127

研究課題名(和文)新規XAFS解析法によるバイメタリックナノ微粒子の平均3次元構造の明確化

研究課題名(英文) Three-Dimensional Atomic Distribution in a Bimetallic Nanoparticle Evaluated by an Iterative EXAFS Analysis

研究代表者

西村 友作 (Nishimura, Yusaku)

株式会社豊田中央研究所・分析部 量子ビーム解析研究室・研究員

研究者番号：10581423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：不均一系触媒としての利用が期待されるバイメタリックナノ微粒子(BNP)の高性能化には、触媒性能とBNPの3次元原子配置、電子状態との関係を見出し、これに基づく材料設計が重要である。そこで本研究では、X線吸収分光法(XAS)に基づく3次元原子配置評価法の開発および、実作動条件下での触媒性能-原子配置相関の明確化を行った。前者 に関して、XAS解析で求めた平均配位数の組に合うように原子配置を調整する解析手法を確立した。後者 に関して、Pd-Pt系のプロペン酸化触媒能を調べた所、300 以下の温度域でPdコアPtシェル微粒子の方がPd-Pt合金微粒子よりも高活性であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Bimetallic nanoparticles (BNPs) are expected as heterogeneous catalysts due to their unique physicochemical properties. For development of BNP-based catalysts, it is crucial to understand relationships between catalytic properties and atomic-scale geometric and electronic structures in a BNP. Hence, this research focused on (i) development of a method for evaluating three-dimensional atomic distribution (3DAD) in a BNP based on X-ray absorption spectroscopy (XAS) and (ii) clarification of relationship between 3DAD and catalytic activity. For the former (i), an analysis method was developed to refine 3DAD in a BNP based on average coordination numbers for the first coordination shell estimated by XAS curve fitting analysis. For the latter (ii), an operando XAS study of catalytic C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation over equimolar Pd-Pt BNPs revealed that a Pd-core Pt-shell BNP exhibits higher activity than a Pd-Pt alloy BNP in a stoichiometric C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere at temperatures less than 573 K.

研究分野：放射光利用科学，材料物理化学

キーワード：X線吸収分光法 原子配置 バイメタリックナノ微粒子 触媒 オペランド分析

## 1. 研究開始当初の背景

バイメタリックナノ微粒子(BNP)は表面積が大きいことや異種金属間相互作用、サイズ効果等により特異な物性を示すことから、機能性材料として不均一系触媒(排ガス浄化触媒、燃料電池用電極触媒等)、量子ドット、ナノ磁石等の広範な用途への応用が期待されている。特に不均一系触媒としての応用を考える場合、その活性はBNPを構成する金属元素の3次元原子分布および電子構造に強く依存する。より高活性な触媒の開発指針を得るには、BNPの3次元分布を評価し、触媒活性との相関を調べることが重要である。

本研究では原子分布、電子状態を評価する手法として、X線吸収分光法(XAS)に着目した。XASは元素別の局所構造情報、化学状態情報が得られるほか、透過性の高いX線を用いるため実作動条件下での測定に向いており、BNPの3次元原子分布を評価するのに最適である。XASを用いたBNP解析に関して、これまでいくつかの研究報告がなされている。Hwangらは2つの構成元素の広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析によって求められる平均配位数 $N$ の比から合金化度を定義し、この指標と原子分布との定性的な関連付けを行った。同様にFrenkelらは $N$ の比から短距離秩序の度合いを定義し、この指標と原子分布との定性的な関連付けを行った。上述のように触媒活性との相関から高活性触媒の開発指針を得るためには、定性的な原子分布解析ではなく、粒子サイズを考慮した定量的な3次元原子分布評価が必要となる。

## 2. 研究の目的

以上の背景の下、EXAFS解析によって求められる $N$ からBNPの3次元原子分布を評価する解析手法を構築することを第一の目的とした。構築した解析手法をoperando XAS分析(実作動条件下でXAS測定と材料物性評価とを同時に行う手法)に適用し、材料物性-3次元原子分布-電子構造の相関を明らかにすることを第二の目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 3次元原子分布解析法の確立

モデル構造を用いたコンセプト検証、実試料を用いたコンセプト検証(極低温での*ex situ* XAS測定と他の解析手法を組み合わせた総合解析)と全原子EXAFS振動計算による妥当性評価の順に研究を進めた。

項目については、粒子の形態、大きさ、組成、原子分布(PdコアPtシェル、以下Pd@Ptと略記)が既知のPdPtナノ微粒子モデルを考え、これに対して第1配位圏の平均配位数 $N(\text{Pd-Pd})$ 、 $N(\text{Pd-Pt})$ 、 $N(\text{Pt-Pd})$ 、 $N(\text{Pt-Pt})$ を求めた。次に、粒子内でPdとPtを均一に分布させたPd-Pt合金ナノ微粒子モデルを初期モデルとして考え、本研究で開発した反復

EXAFS解析法を適用することで、当初のPd@Ptナノ微粒子構造を導き出せるか確認した。

項目については、熱振動に伴うEXAFS振動の減衰を抑制し、広い波数 $k$ 領域を解析に供するために、冷凍機を用いて実試料を冷却しながら測定した(Spring-8 BL16B2で実施)。測定データに対してEXAFSカーブフィッティング解析を行い、第1配位圏の平均配位数を求めた。この値を用い反復EXAFS解析法により3次元原子分布を評価した。粉末X線回折(XRD)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、エネルギー分散型X線分析(EDX)もを行い、互いに無矛盾であるか確認した。

項目については、上記項目で得られた原子分布の妥当性を確認するために、得られたモデル構造内のすべての原子に対して非経験的自己無撞着実空間多重散乱計算コードFEFFを利用してEXAFS振動シミュレーションを行い、実測のEXAFS振動構造と比較した。

### (2) Operando分析への応用

実作動条件下でのXAS分析(Spring-8 BL33XUで実施)は、Pd@Pt構造を維持する温度域の調査、触媒活性と原子配置との関係の議論、高エネルギー分解蛍光XAS(HERFD-XAS)法を駆使した電子状態解析の試みの順で行った。

項目については、0.1%  $\text{C}_3\text{H}_6$ -0.45%  $\text{O}_2$ -He雰囲気での加熱中にPd@Ptナノ微粒子のXAS測定を行い、上述の反復EXAFS解析法を用い3次元原子分布の温度依存性を調べた。

項目については、上記項目の結果を受けて、PdコアPtシェル構造、Pd-Pt合金構造の各々の場合の $\text{C}_3\text{H}_6$ 酸化活性を調べ、活性と原子配置との関係を明確化した。

項目については、高活性触媒材料の開発指針を得るためには、触媒活性、原子分布、電子状態の相互の関係を調べる必要がある。電子状態についてHERFD-XAS法を用いることで詳細な比較・議論ができないか確認した。

## 4. 研究成果

### (1) 3次元原子分布解析法の確立

EXAFSカーブフィッティング解析で求められる $N$ に基づいてBNPの3次元原子分布を評価する方法について簡単に説明する。元素A、Bから成るBNPでは、解析によって4つの第1配位圏平均配位数 $N(\text{A-A})$ 、 $N(\text{A-B})$ 、 $N(\text{B-A})$ 、 $N(\text{B-B})$ が求められる。次に平均配位数に基づいて粒子の大きさを決め、乱数によって元素A、Bの配置を決める(A-B合金微粒子を初期条件とする)。任意のA、Bの組を抽出し、AとBを入れ替える。この操作により平均配位数がフィッティング解析により求められた値に近づけば、このAとBの置換を受け入れる。近づかなければ置換を受け入れない。この操作を平均配位数の4つの値がフィッティング解析により求められた値と一致するまで繰り返し実行し、3次元原子分布を決定す

る。この評価法に関して、モデル構造を用いた検証、実試料を用いた検証を行い、本解析手法の妥当性を評価した。

モデルとして、直径約 1 nm (135 原子)、Pd/Pt 比 $\approx 1$  のBNP を考える。Pd@Pt となるように Pd, Pt を分布させ、Pd, Pt まわりの第 1 配位圏平均配位数  $N(\text{Pd-Pd})$ ,  $N(\text{Pd-Pt})$ ,  $N(\text{Pt-Pd})$ ,  $N(\text{Pt-Pt})$  を求めた。これを標準とする。次に上記と同じ粒子サイズ、同じ Pd/Pt 比の BNP を考え、Pd, Pt をランダムに配置したものを初期状態とした。標準と初期状態のモデル構造の例を図 1 に示す。既述の通り 4 つの  $N$  の値に近づくように原子分布を調整し、最終的な 3 次元原子分布を得た。これを終状態とする。初期状態、終状態および標準の 3 次元原子分布を比較したグラフを図 2 に示す。比較を容易にするため、3 次元原子分布を Pt 存在確率の動径分布として示した。原子分布調整を複数回実施し、各距離における Pt 存在確率の平均値を丸ないし四角で、標準偏差の値をエラーバーの長さでそれぞれ表した。今回開発した第 1 配位圏平均配位数に基づく 3 次元原子分布解析法によって、元の原子分布 (標準) をよく再現する原子分布を求められることが確認された。

同様に、実試料としてポリビニルピロリドンで保護された PdPt BNP (Pd@Pt を想定して合成されたもの) を用いて 3 次元原子分布解析法のコンセプト検証を行った。同種金属間、異種金属間の結合を区別して平均配位数を求め、対応する 3 次元原子分布を評価した所、粒子径が約 3 nm、Pt が表層に多く存在する原子分布 (Pd@Pt) であることがわかった。この解析結果は他の分析手法による結果 (結晶子径 [XRD, Scherrer の式による解析結果], TEM 観察/EDX 分析結果) と良い一致を

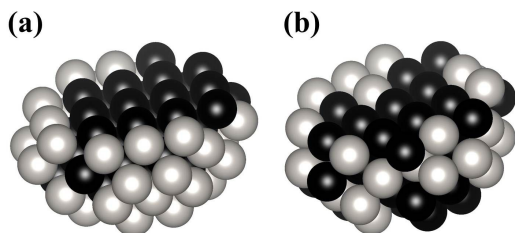


図 1. PdPt BNP のモデル構造：(a)標準，(b)初期状態。

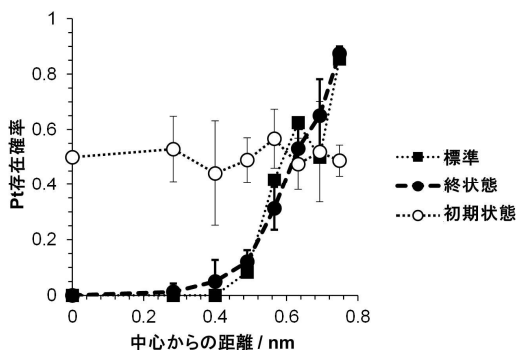


図 2. Pt 存在確率の動径分布。

示した。

上記の解析結果の妥当性を評価するために、全原子 EXAFS 振動計算を行い、実測の EXAFS 振動を再現できるか確認した。全原子計算結果は 3 次元原子分布解析に用いた第 1 配位圏のみならず、第 2 配位圏以降についてもよく再現することがわかった。

## (2) Operando 分析への応用

$\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-He}$  雰囲気中で Pd@Pt 構造を維持する温度域について Pd@Pt ナノ微粒子中の Pd, Pt まわりの平均配位構造に基づいて調べた。Pd@Pt ナノ微粒子の第 1 配位圏平均配位数の温度依存性を図 3 に示す。400 付近まで低温での配位数の比率を維持し、500 付近で変化をし始め、600 付近で原子混合が加速され、配位構造 (原子分布) が大きく変化する (合金化する) ことがわかった (図 4)。平均配位数から見積もられる平均粒子サイズは 200-600 の温度域でも 600 加熱前後でも約 3 nm で変化がなかった。これは 600 加熱前後の試料の TEM 観察結果や XRD パターンに基づく結晶子サイズと良い一致を示した。また固相での原子混合が起こり始めるとされる経験的溫度 (Tamman 溫度) およびナノ微粒子の融点降下を考慮すると、600 付近で原子混合が加速されることは合理的な結果であると言える。以上から、本研究で用いた  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-He}$  雰囲気では、500 未満の温度域において Pd@Pt ナノ微粒子としての触媒特性を利用可能であることがわかった。

上記の結果を踏まえて、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-He}$  雰囲気での  $\text{C}_3\text{H}_6$  酸化活性に及ぼす原子分布の影響

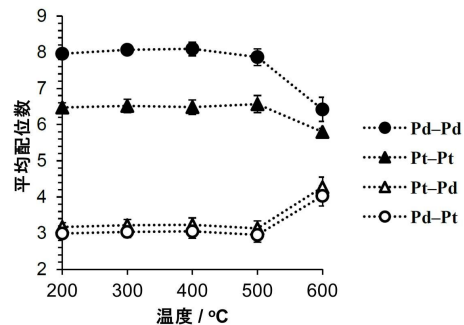


図 3. 第 1 配位圏平均配位数の温度依存性。

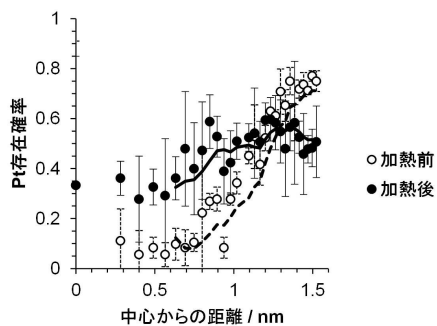


図 4. 600 加熱前後における Pt 存在確率の動径分布の変化 (200 での測定結果)。

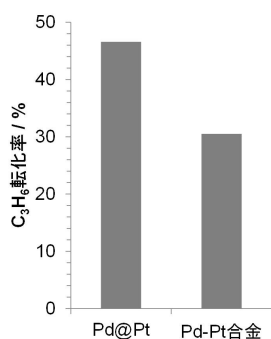


図5. 200 での C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 転化率の比較.

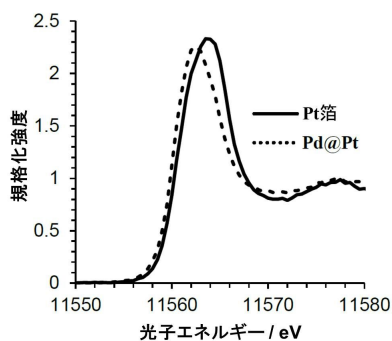


図6. Pd@Pt 粒子および Pt 箔の Pt L<sub>3</sub> 吸収端 HERFD-XAS スペクトル.

響について調べた。その結果、300 未満の低温域において、Pd-Pt 合金よりも Pd@Pt の方が高活性であることがわかった(図5)。

上記の情報を活用しながら高活性 BNP 触媒を開発するためには、まず原子分布、電子状態、触媒特性の相互の関係を調べるのが肝要である。原子分布は前項目(1)に示した手法により評価できるようになった。触媒特性は上記のように *operando* XAS 分析を行うことで評価できる。電子状態を評価するためには、高いエネルギー分解能で XANES スペクトルを取得し、第一原理計算と組み合わせることで議論することが重要と考えられる。そこで HERFD-XAS 測定システムを構築し、本 Pd-Pt 系に適用した。その結果、原子配置やガス吸着状態の変化に伴う電子状態の変化を明瞭な差として捉えられることが明らかになった(図6)。

本研究において、実作動条件で BNP の 3 次元原子分布を評価できる手法を世界に先駆けて開発した。本研究で開発した XAS 法に基づく 3 次元原子分布評価法を *operando* XAS 分析法と組み合わせることで触媒性能-原子分布相関が明確になり、新奇触媒設計のための指針が得られるだけでなく、パイメタリック不均一系触媒に関する新たな科学が拓けるものと期待する。今後は第一原理計算を駆使して詳細な電子状態についても議論・評価し、触媒性能-原子配置-電子状態の相互の関係を明らかにしていきたいと考えている。また、このようにして得られた知見を、環境・

エネルギー問題の解決に貢献すべく、新規触媒材料の開発に繋げていきたいと考えている。

#### <引用文献>

- B.-J. Hwang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11140-11145 (2005).  
 A. Frenkel, *Z. Kristallogr.* **222**, 605-611 (2007).  
 A. I. Frenkel *et al.*, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **4**, 23-39 (2011).  
 西村・堂前・野中, *SPRING-8 利用課題実験報告書*, 2014B5372.  
 西村・山口・長井・堂前, *SPRING-8 利用課題実験報告書*, 2015A5372.  
 Y. F. Nishimura *et al.*, *J. Phys.* **712**, 012067 (2016).  
 西村・野中・加藤・堂前・長井, *SPRING-8 利用課題実験報告書*, 2015B7027.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- Yusaku F. Nishimura, Tsuyoshi Hamaguchi, Satoshi Yamaguchi, Hideki Takagi, Kazuhiko Dohmae, Takamasa Nonaka, and Yasutaka Nagai, "Study of coordination environments around Pd and Pt in a Pd-core Pt-shell nanoparticle during heating", *J. Phys.*, 査読: 有, **712**, 012067 (2016).  
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/712/1/012067>

[学会発表] (計4件)

- Yusaku F. Nishimura, Tsuyoshi Hamaguchi, Kazuhiko Dohmae, Akihiko Kato, and Yasutaka Nagai, "Three-Dimensional Atomic Distribution in Bimetallic Catalysts at Work Evaluated by an Iterative EXAFS Analysis", *日本化学会第96春季年会*, 2016年3月24-27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市).  
 Yusaku F. Nishimura, Tsuyoshi Hamaguchi, Satoshi Yamaguchi, Hideki Takagi, Kazuhiko Dohmae, Takamasa Nonaka, and Yasutaka Nagai, "Three-Dimensional Atomic Distribution in a Bimetallic Nanoparticle Evaluated by an Iterative EXAFS Analysis", *10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC '15)*, October 25-30, 2015, Kunibiki Messe (島根県松江市).  
 西村 友作, 濱口 豪, 山口 聡, 高木 秀樹, 堂前 和彦, 野中 敬正, 長井 康貴,

「反復 EXAFS 解析法による 2 元系ナノ微粒子の 3 次元原子分布解析」, 第 12 回 Spring-8 産業利用報告会, 2015 年 9 月 3, 4 日, 川崎市産業振興会館(神奈川県川崎市).

Yusaku F. Nishimura, Tsuyoshi Hamaguchi, Hideki Takagi, Takamasa Nonaka, and Kazuhiko Dohmae, "Three-Dimensional Atomic Distribution in a Bimetallic Nanoparticle Evaluated by an Iterative EXAFS Analysis", 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS16), August 23-28, 2015, Karlsruhe (Germany).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西村 友作 (NISHIMURA, Yusaku)  
株式会社豊田中央研究所・分析部 量子ビーム解析研究室・研究員  
研究者番号: 10581423

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

長井 康貴 (NAGAI, Yasutaka), 濱口 豪 (HAMAGUCHI, Tsuyoshi), 堂前 和彦 (DOHMAE, Kazuhiko), 野中 敬正 (NONAKA, Takamasa), 高木 秀樹 (TAKAGI, Hideki), 山口 聡 (YAMAGUCHI, Satoshi), 加藤 晃彦 (KATO, Akihiko), 堀淵 嘉代 (HORIBUCHI, Kayo), 鈴木 教友 (SUZUKI, Noritomo), 宇山 健 (UYAMA, Takeshi)