

AuCu ナノ粒子の構造制御と触媒特性解明

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST², 理研³, 東大院理⁴)

大久保 和哉¹、山内 美穂^{1,2}、加藤 健一³、高田 昌樹³、佃 達哉⁴

Structural control and catalytic application of AuCu nanoparticles

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹, JST-CREST², RIKEN³, Tokyo Univ.⁴)

Kazuya Ohkubo¹, Miho Yamauchi^{1,2}, Kenichi Kato³, Masaki Takata³, Tatsuya Tsukuda⁴

【序】合金ナノ粒子の性質は、粒径、組成の他に異種金属の混合状態によって変化する。例えば、成分金属が周期的に配列している合金のナノ粒子（規則合金ナノ粒子）は、不規則に配列している合金ナノ粒子（不規則合金ナノ粒子）にはみられない特性を示すと期待される。バルクの規則合金は原料金属を溶融および徐冷して作製されるが、直径 10 ナノメートル以下の合金ナノ粒子では加熱によって容易に凝集するため金属配列を精密に制御することは困難であり、規則合金ナノ粒子の物理的・化学的特性について系統的に研究された例は少ない[1]。本研究では、H₂ 雰囲気下での加熱処理により合金粒子中の原子拡散を促進することで低温での規則 L1₀ 型 AuCu ナノ粒子の作製を試みた。H₂ 雰囲気下での構造変化の様子を放射光を用いた in situ XRD 測定によって追跡し、そのメカニズムの解明を試みた。さらに得られた AuCu ナノ粒子の化学反応特性を調べ、その構造と触媒特性の関連性について検討を行った。

【実験】2-エトキシエタノールと水を体積比 9:1 で混合した溶媒に HAuCl₄ および (CH₃COO)₂Cu とポリビニルピロリドンを加え、Ar 雰囲気下で NaBH₄ 水溶液を滴下することによって AuCu 合金ナノ粒子を作製した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、X 線回折 (XRD) 測定、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により、作製した粒子の形状、構造、組成を調べた。H₂ 雰囲気下あるいは真空中の試料に対して波長 0.579658 Å の放射光 X 線を照射し、積算時間を 0.333 秒間として時間分解 XRD 測定を行なった (SPring-8, BL44B2)。また、AuCu ナノ粒子を担持した炭素粉末を回転ディスク電極 (BAS 社製) に塗布して、CO 飽和 0.5M H₂SO₄ 溶液中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うことで CO 酸化反応の触媒活性を評価した。

【結果と考察】作製した AuCu ナノ粒子の TEM 像を図 1 に示す。TEM 像から粒径分布を求めたところ、粒径 2.6 ± 0.6 nm のナノ粒子が得られたことがわかった。合金組成

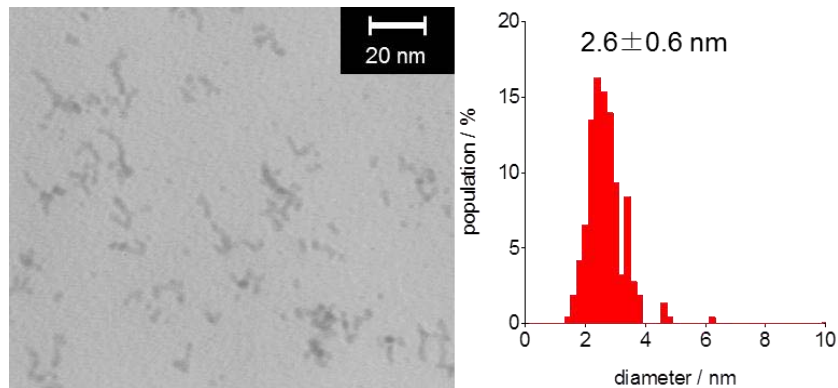


図 1. AuCu 合金ナノ粒子の TEM 像と粒径分布

は ICP-MS 測定から Au : Cu = 56.3 : 43.7 と決定された。試料の X 線回折パターンは単相の fcc 構造に帰属された。試料の回折ピーク位置はバルク Au と Cu のピーク位置の間よりも Au のほうに近いことから、作製したナノ粒子には Au のドメインが存在し、それを中心とした fcc 型の結晶構造が形成されていると推測される。160°Cでの真空下または H₂ 100 kPa 圧力下で測定した in situ X 線回折パターンの時間変化を図 2 に示す。真空下条件では 14.2° 付近にみられる 111 回折の位置に大きな変化はみられないが、H₂ 下では徐々に高角度側に変化していくことがわかった。160, 180, 200, 300 °Cで測定した回折パターンから求めた 111 面間隔 (d_{111}) の時間変化を図 3 に示す。真空下で 200 °C以下で加熱した場合は、 d_{111} は徐々に減少し、温度上昇とともに減少の程度は大きくなった。これは Au を中心とした結晶格子への Cu 原子の熱拡散が進行した結果、 d_{111} が減少するものと考えられる。これに対して真空下、300 °Cで加熱した場合、規則化による超格子回折が観測され、 d_{111} は L1₀型 AuCu の値に近いことから、作製した AuCu ナノ粒子は 300 °Cで加熱することにより規則化することがわかった。一方で H₂ ガスを導入すると、 d_{111} の急激な減少がみられ、温度によって面間隔の減少の速度に違いがあることがわかった。これらの結果は、H₂ ガスの印加により合金の固溶体形成が促進されることを示している。図 3 において直線的に変化している部分から求めた各温度での d_{111} 減少速度を表 1 に示す。この結果から、H₂ ガス印加により AuCu ナノ合金の固溶化に寄与する構造変化の速度が真空中で加熱した場合に比べて 2 桁程度増大することが明らかになった。H₂ 雰囲気下、200 °Cで 600 秒間保持した試料からは規則 L1₀ 型構造に由来する超格子由来の回折がみられたことから、H₂ 導入によって規則合金の形成が促進されていると考えられる。触媒活性の結果については当日発表する。

[1] A. K. Sra, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6667-6672

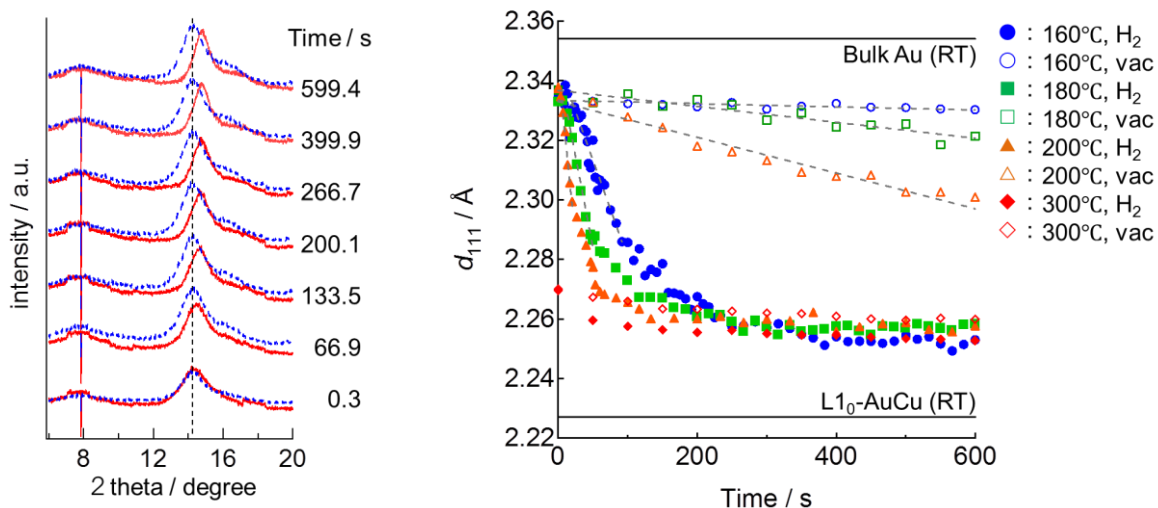


図 2. AuCu 合金ナノ粒子の 160 °C真空下(青)または 図 3. AuCu 合金ナノ粒子の d_{111} の時間変化
水素 100 kPa(赤)下での XRD パターンの時間変化

表 1. 各条件における AuCu 合金ナノ粒子の d_{111} の減少速度

温度 / °C		160	180	200
d_{111} 減少速度 / Å·s ⁻¹	真空	0.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}	6.0×10^{-5}
	H ₂	0.7×10^{-3}	1.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}