## XAFS による光誘起パラジウム微粒子化反応へのモリブデン添加効果の研究 (原子カ機構<sup>1</sup>、関学<sup>2</sup>、東エ大<sup>3</sup>、阪市大院<sup>4</sup>)O佐伯盛久<sup>1</sup>、松村大樹<sup>1</sup>、蓬田 匠<sup>1</sup>、田口富嗣<sup>1</sup>、辻 卓也<sup>1</sup>、 草野翔吾<sup>2</sup>、宮崎達也<sup>2</sup>、鷹尾康一朗<sup>3</sup>、大場弘則<sup>1</sup>、中島信昭<sup>14</sup>

## XAFS study on effect of molybdenum addition on photo-induced particle formation of palladium

(JAEA<sup>1</sup>, Kwansei Gakuin Univ.<sup>2</sup>, Tokyo Institute of Technol.<sup>3</sup>, Osaka City Univ.<sup>4</sup>) OM. Saeki<sup>1</sup>, D. Matsumura<sup>1</sup>, T. Yomogida<sup>1</sup>, T. Taguchi<sup>1</sup>, T. Tsuji<sup>1</sup>, S. Kusano<sup>2</sup>, T. Miyazaki<sup>2</sup>, K. Takao<sup>3</sup>, H. Ohba<sup>1</sup>, N. Nakashima<sup>1,4</sup>

【序】パラジウムイオン Pd<sup>2+</sup>水溶液に紫外光を照射すると、Pd<sup>2+</sup>が光還元されて中性原子 Pd<sup>0</sup>になり、 その後自発的に凝集して Pd 微粒子を形成する。通常この反応を効率的に起こすためには 50 vol%程 度のエタノールを水溶液に添加する必要があるが、最近我々はこの溶液系にモリブデン酸イオン MoO4<sup>2-</sup>を添加することにより微粒子化反応が加速され、エタノール添加量を 5 vol%以下に減らしても効 率的に反応が起きることを発見した[1]。本研究では、Pd<sup>2+</sup>の光微粒子化反応の時間分解 X 線吸収微細 構造 (XAFS) 測定を行い、この反応が MoO4<sup>2-</sup>イオン添加により促進されることを定量的に調べたので、 報告する。

【実験】 XAFS 測定は SPring-8 BL14B1 において行った。 試料溶液は 4 mM Pd<sup>2+</sup>の 0.5M HNO<sub>3</sub> 水溶 液に 0-20 mM の Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を加え、 さらに 5 vol% EtOH を添加して総量 8 mL になるよう調整した。 石 英セルにいれた試料溶液を測定台に設置し、X 線ビームと直交する方向からランプ光を照射しながら、 Pd K-edge 吸収近傍で時間分解 XAFS 測定を行った。 ランプ光は Hg-Xe ランプの 350-500 nm 領域 の光だけをバンドパスフィルターで切り出して照射した。

【結果と考察】Fig. 1 に 4 mM Pd<sup>2+</sup> + 20 mM Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 混合溶液に 0, 30, 60 分間ランプ光を 照射した時の X 線吸収端構造(XANES)の変化 を示す。この図より、試料溶液にランプ光を照射 すると XANES のホワイトライン強度およびエッ ジ位置が変化しており、光還元反応

 $Pd^{2+} \xrightarrow{h\nu} Pd^{0}$ 

が進行していることがわかる。さらに 24420 eV 付近には等吸収点が観測され、スペクトルは Pd<sup>2+</sup>および Pd<sup>0</sup> の吸収に対応する2成分から構 成されていることが確認できた。



Fig. 1: Change of XANES spectrum of 5 mM Pd in 0.5 M HNO<sub>3</sub> by lamp irradation in coexistence with 20 mM  $Na_2MoO_4$ 

Fig. 2 は Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 添加濃度を 0-20 mM の 間で変えた時の、エッジ位置のシフト量の時間変 化を示したものである。なお、縦軸は照射前のエ ッジ位置を 0 eV として、それからどれだけ低エネ ルギー側(還元する方向)にシフトしたかを表して いる。この図より、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を添加しない時 (0 mM)にはエッジシフトは実験誤差範囲内 (<0.1 eV)に収まっているのに対し、添加濃度が 高くなるにつれ光還元反応が促進されていること がわかる。さらにこの変化を定量的に評価する ために、最近提案された微粒子成長反応モデル [2]の式

Edge shift (eV)

Scaling factor



Fig. 2: Dependence of Pd K-edge shift on lamp irradiation time in coexistence with 0–20 mM  $Na_2MoO_4$ 

 $= \left[1 - exp\left\{-\left(k_g t\right)^n\right\}\right] + \left[\frac{t - \tau_{OR}}{1 + exp\{-2w \cdot (t - \tau_{OR})\}} \cdot k_{OR}\right]$ 

に基づき測定結果を解析した。第1項は金属イオンが還元されて核形成し、さらに核どうしが融合する過 程を表しており、 $k_g$ はその反応速度係数、n は Avrami 指数と呼ばれる反応パラメータである。一方、第2 項は Ostwald ripening(サイズの大きな微粒子が小さい微粒子を吸収しながら成長する過程)による微 粒子成長過程を表しており、 $\tau_{OR}$ は Ostwald ripening の開始時間、 $k_{OR}$ はその反応速度係数である。Fig. 2 に示すようにこのモデルで測定結果はよくフィッティングでき(実線)、その時の  $k_g$ 、n、 $\tau_{OR}$ は Table 1 の ようになり、Mo 濃度が変化するとこれらの値も変化することがわかった。一方、 $k_{OR}$ は添加 Mo 濃度に依 らず 7.42-8.24 × 10<sup>-4</sup> (s<sup>-1</sup>)とほぼ一定の値になった。以上の結果は、 $MoO_4^2$ -イオン添加は Ostwald ripening には影響を与えず、 $Pd^{2+}$ イオンの光還元および核形成過程にのみ影響を与えることを示唆して いる。

[1] M. Saeki et al., J. Photochem. Photobiol. A, 2015, 299, 189.

[2] V. N. Richards et al., Chem. Mater., 2010, 22, 3556.

Mo concentration	k <sub>g</sub> (s <sup>-1</sup> )	n	$\tau_{OR}$ (S)	$k_{OR} (s^{-1})$
5 mM	1.63×10 <sup>-3</sup>	2.01	2.27×10 <sup>3</sup>	$7.42 \times 10^{-4}$
10 mM	2.66×10 <sup>-3</sup>	1.86	1.40×10 <sup>3</sup>	$7.60 \times 10^{-4}$
15 mM	1.37×10 <sup>-3</sup>	1.34	1.67×10 <sup>3</sup>	$8.24 \times 10^{-4}$
20 mM	0.67×10 <sup>-3</sup>	1.45	0.78×10 <sup>3</sup>	$7.46 \times 10^{-4}$

Table 1. Fitted parameters