

称号及び氏名 博士（工学） 田口 昇

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論 文 名 「照射場還元法による Au-Pd コアシェルナノ微粒子の
構造制御とその活性発現機構に関する研究」

論文審査委員 主査 岩瀬 彰宏

副査 西村 六郎

副査 香山 正憲

副査 中平 敦

副査 堀 史説

論文要旨

物質のサイズが小さくなり、ナノメートルサイズの粒子になると、量子効果によりその電子状態、格子振動、磁気、光、比熱などでバルク状態とは全く異なる性質が発現することが知られている。このような量子サイズの効果は久保効果ともよばれる。そのため、微視的なレベルでの構造や物性を制御することはナノテクノロジーにおいてきわめて重要である。ナノサイズ材料の有する機能性は近年多くの特徴ある発見により盛んに研究され、ひとつの学問分野に成長しつつある。このようなナノサイズ材料における特性発現においては、表面や界面もしくは格子欠陥の寄与がバルク材料に比べて大きいことが特徴である。現在、このようなナノ粒子材料の開発は単元系材料から多元系化、合金化といった複雑な組成や構造を制御することで新たな機能性材料へと展開されている。近年、非平衡相構造を有するナノ構造において様々な物理的、機械的あるいは化学的特性の報告が相次いでおり、ナノサイズ化と相まってその特殊な構造を制御することにより新しい材料開発に繋がることを期待される。その中で、微粒子表面と内部で相分離したコアシェル微粒子において高い触媒活性が報告されている。しかし、このような非平衡ナノ構造体の機能性発現のメ

カニズムについての議論はほとんどなされていない。しかし、ナノサイズレベルでのナノ粒子の構造制御は難しく、機能性との詳細な議論するためのデータもほとんど無かった。そこで、本研究ではナノ微粒子合成において微細な構造制御を目的とした励起反応場によるナノ粒子の合成法を確立し、作成した微細構造の実験的解析と計算的手法による活性発現機構モデルを構築し、それらから非平衡構造の安定性と電子状態について言及し、コアシェルナノ粒子の機能性発現機構を解明することを目的とした。

ナノ粒子は物理的、化学的な様々な合成方法があるが、本研究においては比較的制御性が良く簡便な化学的還元手法の一種である超音波照射還元法を主に適用し、同じ励起反応場である放射線照射還元による多元系ナノ粒子の構造制御も試みた。特に、超音波照射還元法では方法によってはコアシェル構造を有する Au-Pd ナノ微粒子の作成が可能で、このコアシェルナノ粒子が全率固溶系合金であるにも関わらず、この2層分離の非平衡相の状態で安定に存在しかつ高い触媒活性を示すことがこれまで報告されている。そこで、本研究で触媒活性という機能性を有する Au-Pd 二元系での合成制御を行った。作成した微粒子表面近傍の詳細な格子の構造解析により構造のモデル化を行い、そのモデルについて第一原理計算手法により構造安定性およびその電子状態、表面との反応性について議論した。

本研究の成果として、Au-Pd コアシェル微粒子の原子レベルでの構造制御に成功し、それら一連の微粒子表面の Pd 格子ひずみを見いだした。また、Pd の層厚に応じた格子ひずみに関連した触媒活性や電子状態の変化を捉え、Au-Pd コアシェルナノ微粒子の活性発現の因子であるとしたモデルを提案した。このモデルを第一原理計算によって評価した結果、表面 Pd 層の格子膨張が系の安定性に寄与していることを明らかにした。またコアの Au 原子層の存在も表面電子状態の変化に影響しており、この際の表面への水素およびエチレン分子吸着の計算により、格子の膨張とコア Au の影響の2つのパラメータが Pd の膜厚に応じて競合し、触媒活性に影響することを明らかにした。

以上の研究成果を学位論文にまとめた。本論文は 5 章構成とし、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章では、研究背景、ナノ粒子の合成プロセスである励起反応場における微粒子生成について基本的な原理や報告されている事象を述べ、コアシェルナノ粒子などの非平衡構造体合成およびその機能性発現機構解明の重要性と、本研究の目的について示した。

第 2 章では、ナノ粒子合成方法および構造や特性評価について本研究で行われた実験方法について記した。

第 3 章では、照射場還元法により得られた微粒子の構造および特性について

評価した結果について述べた。超音波照射においてはコアとシェルの厚み比率を制御した Au-Pd コアシェルナノ微粒子の合成に成功し、その界面構造について走査型透過電子顕微鏡 (STEM) により明確なコアシェル構造と格子の解析結果について示した。その結果からコアシェル微粒子の界面は整合したエピタキシャル成長した層分離界面であり、表面 Pd 層が Au の格子定数に合わせて膨張した構造を有し、層厚が 1 ~ 10 層程度まで増加するにつれて、徐々にバルクの Pd の格子定数へと回復していることが分かった。一方、これらのコアシェル微粒子は 4 ペンテン酸の水素化反応に対して単体の Pd ナノ微粒子よりも高い活性を Pd 層の厚さに対して変化する傾向を示した。

これらのコアシェル微粒子について陽電子消滅法およびゼータ電位などの手法による電子状態評価を試みた結果について述べた。実験結果では、Pd シェルの膜厚に依存して特に外核の電子密度を反映するドップラーパラメータが系統的に変化し、シェルの厚みに応じた格子膨張とそれによる電子密度の減少を捉えた。また、 ζ 電位の値も Pd 層厚に依存、シェルの厚みに依存した系統的な表面電子状態の変化をとらえた。

第 4 章では、前章までに得られた実験結果からコアシェルナノ粒子の二層分離構造とその界面をモデル化し、第一原理計算を用いた微粒子表面の電子状態評価や活性メカニズムについて議論するための計算手法の概要を示し、構築したモデルや計算条件について説明している。本計算では、実験粒子が 10 nm 程度と比較的大きい点を考慮して、二次元的な平面であるスラブモデルを構築し、エネルギー計算や状態密度および 4 ペンテン酸の Pd 表面での水素化反応をモデル化するためのエチレン (C_2H_4) の吸着構造の計算について解説した。

結果として、以下の点について議論した。まず、非平行な AuPd 二層分離構造の安定性について、層分離構造を安定に保つのに、Pd の格子膨張により安定化しており、また、Pd/Au 界面の一部合金化により層分離がより安定となることも分かった。次に、電子状態について Pd 格子の膨張は Pd の状態密度の d バンドに対する軌道の収縮とそれに伴うフェルミエネルギーに対してのアップシフトをもたらすことが分かった。さらに、Pd 層が薄い場合下地に Au が存在することにより、単純なバルク Pd に対する格子膨張よりもさらに d バンドの収縮が起こることが分かった。微粒子表面での特異な電子状態の発現の起源は Pd 層の格子膨張と下地の Au 層の存在の競合により引き起こされていることを明らかにした。最後に、分子と表面 Pd 層との相互作用を検討した結果、Pd 単体のスラブ上の H の吸着においては、Pd の格子膨張により吸着エネルギーがバルク Pd 表面に比べて上昇することが分かった。さらに、Au スラブ上に積層した Pd 表面において吸着エネルギーはさらに高い値を示した。(100)スラブの結果では、Au 上の Pd の層厚に対する H 吸着エネルギー依存性も検討し、Pd の格子膨張密接に関係

することが分かった。一方、 C_2H_4 の吸着においては、Pdの格子膨張はHの吸着と反対に、Pdバルクの格子に対して低い吸着エネルギーを示す傾向があったのに対し、Auスラブ上に積層したPd表面ではPdバルクのスラブに比べて高い吸着エネルギーを示した。特にPd二層の積層では状態密度に特異な結合ピークが現れ、下地のAu層の存在が強い吸着状態を起こすことが分かった。しかし、Pdの積層数が一レイヤーずつ増加するだけでも吸着エネルギーは顕著に減少することが分かった。この結果は、触媒活性評価実験において、シェルPdの層厚の微小な変化に伴う触媒活性変化の傾向と一致している。Hおよび C_2H_4 の吸着エネルギーの計算結果と、触媒活性の実験結果との比較から、4ペンテン酸の水素化反応については格子膨張に伴うHの乖離吸着特性の向上が活性に寄与しており、加えて、Pdの膜厚変化に従い、格子膨張と下地のAu層の表面への影響の相乗効果が分子の吸着力の増減の要因となっており、これらのバランスによって触媒活性が支配されていることを明らかにした。

第5章では実験、計算の結果をまとめ、本論文の結論として本研究の成果を総括した。

審査結果の要旨

ナノ微粒子合成において微細な構造制御を目的とした励起反応場によるナノ粒子の合成法を確立し、作製した微細構造の実験的解析と計算的手法による活性発現機構モデルを構築し、それらから非平衡構造の安定性と電子状態について言及し、Au-Pdコアシェルナノ粒子の機能性発現機構を解明することを目的とした。その結果、以下のような成果を得ている。

- ① 超音波照射や、各種の放射線照射を用いて、Au-Pd コアシェル微粒子を合成し、その構造制御を行った。特に、超音波照射により合成した、Au-Pd コアシェル微粒子については、コアシェル微粒子を原子レベルで構造制御することに成功した。さらに、超音波照射により合成した一連のコアシェル微粒子表面のPd格子ひずみを見いだした。また、Pdの層厚に応じた格子ひずみに関連した触媒活性や電子状態の変化を捉え、Au-Pd コアシェルナノ微粒子の活性発現の因子であるとしたモデルを提案した。実験結果をもとに、コアシェルナノ粒子の界面と表面構造をモデル化した。
- ② このモデルを第一原理計算によって評価した結果、表面Pd層の格子膨張が系の安定性に寄与していることを明らかにした。またPdの格子膨張に加え、コアのAu原子層の存在も表面電子状態の変化に影響しており、この際の表面への水素およびエチレン分子吸着の計算により、格子の膨張とコアAuの影響の2つの

パラメータが Pd の膜厚に応じて競合し、触媒活性に影響することを明らかにした。

以上の研究は、照射場を用いた還元プロセス、超音波や放射線などの新しい照射場励起反応による制御法の開拓がナノ粒子の合成方法として極めて有効な手段であることを示し、また、実験、計算両側面より材料評価を行うアプローチはナノサイズ材料の研究、開発においてますます重要と言え、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。