



水溶液中に分散した Pd ナノ粒子の NEXAFS 分析

小川智史¹，大月健太¹，池永英司^{1,2}，八木伸也^{1,2}

1 名古屋大学大学院 工学研究科，2 名古屋大学 未来材料・システム研究所

キーワード：液中プラズマ法，Pd ナノ粒子，水素吸蔵材料

1. 背景と研究目的

Pd は自動車の排気ガス浄化触媒として産業的に広く利用されているばかりでなく、水素吸蔵材料としてもよく知られている¹⁾。どちらの用途においても、化学反応の起点となる反応場は Pd の表面であるため、表面積を可能な限り大きくした状態、すなわちナノ粒子として用いられることが多い。多くの場合、Pd ナノ粒子は溶液還元法で作製される。この手法では水溶液中に溶解した Pd 前駆体 (Pd²⁺) が還元されることでナノ粒子の形成が生じる。気相法などの他の手法に比べて簡便で生産性に優れているが、ナノ粒子同士の凝集を抑制するための分散剤や界面活性剤などが表面上に多く残留するため、表面活性の低下が懸念される。

我々は分散剤などを用いずに高分散状態を維持し、かつ表面活性が高い Pd ナノ粒子を得ることが可能な作製法として液中プラズマ法^{2,3)}に注目し、研究を推進してきた。液中プラズマ法では水溶液中で対向した金属電極間に生じるグロー放電によって電極表面から金属原子が溶出し、互いに凝集することでナノ粒子が形成される。この手法によって作製されたナノ粒子表面が触れるのは純水と放電を促すための電解質のみである。液中プラズマ法で得られる Pd ナノ粒子水溶液は黒色を呈し、凝集体や沈殿物が確認できないことから Pd ナノ粒子が高分散状態を維持していることが伺えるが、用いる電解質種によっては数日以内にほぼ全ての Pd ナノ粒子が沈殿してしまうこともある。分散剤等を用いずに高分散状態を維持できている理由として、表面近傍で電気二重層が形成され、クーロン反発によってナノ粒子同士の凝集が抑制されていると考えられている。加えて、電解質による分散挙動の違いは、電気二重層厚さ及び Pd ナノ粒子表面近傍の化学状態の違いによるものと考えられるが、表面化学状態と分散安定性の相関に関しては明らかになっていない。

本研究では、液中プラズマ法によって作製した Pd ナノ粒子の液中における表面化学状態分析を目的としている。「あいちシンクロトン光センター（あいち SR）」の BL6N1 において、He パスを用いた大気圧下での Pd L₃ 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (Pd L₃-edge NEXAFS) のその場観測を実施し、電解質水溶液中における Pd ナノ粒子の表面化学状態を明らかにする。

2. 実験内容

Pd ナノ粒子は水溶媒を用いた液中プラズマ法によって作製した。直径 1 mm^φ の Pd 電極を水溶媒中で対向させ、電極間に 20 kHz のパルス電圧を印加することでグロー放電が生じ、ナノ粒子が形成される。本研究では電解質として水酸化ナトリウム (NaOH) 用いた Pd ナノ粒子を測定試料とした。Fig. 1 に NaOH 水溶液を用いて作製した Pd ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。この Pd ナノ粒子は長期間にわたって分散安定性を示し、粒子径は 1~7 nm の範囲に分布していることが分かった。

Pd L₃-edge NEXAFS 測定はあいち SR の BL6N1 にて行った。ポリエチレン製のバブルラップ中に Pd ナノ粒子水溶液試料を封入し、大気圧 He ガス雰囲気下における部分蛍光収量法によってスペクトルを取得した。

3. 結果および考察

NaOH 水溶液中での液中プラズマ法による作製から 1 日または 3 日間経過した Pd ナノ粒子の Pd L₃-edge

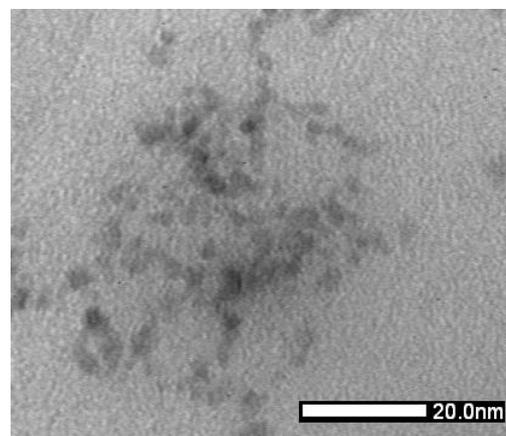


Fig. 1 TEM bright field image of the Pd nanoparticles.

NEXAFS スペクトルを Fig. 2 に示す。標準試料として測定した金属 Pd (Pd^0) と PdO (Pd^{2+}) のスペクトルも Fig. 2 中に示しており、全てのスペクトルはエッジジャンプで規格化されている。作製から時間経過するにつれて Pd ナノ粒子のスペクトルのピークトップは高エネルギー側へシフトすると共に、その強度が増していることが見て取れる。多くの金属の場合、酸化による価数増加に伴って内殻電子準位が高束縛エネルギー側へシフトすることで吸収端の高エネルギー側へのシフトが生じる。さらに、金属元素から酸素への電荷供与によって非占有準位の電子状態密度が増加するため、吸収端近傍のピーク強度が増大する。Fig.2 でのスペクトルの変化から、Pd ナノ粒子は作製直後から少なくとも 3 日経過時点までの間で酸化反応が進行していることは明らかである。金属 Pd と PdO の 2 つの標準スペクトルを用いた Linear Combination Fitting から、作製後 1 日経過時点で Pd ナノ粒子の 66% は酸化しており、3 日経過時点ではほぼ完全に酸化していることが分かった。このとき Pd ナノ粒子の酸化と同時に水溶液中に pH の低下も確認されていることから、溶液中の OH⁻ イオンを消費しつつ Pd ナノ粒子が酸化していることが考えられる。電気化学的な観点からも、高 pH 水溶液中では Pd の化学状態として酸化物が安定なことが支持される⁴⁾。今後は様々な電解質を用いて作製した Pd ナノ粒子について同様の分析を行い、表面化学状態と分散安定性に関してつぶさに調べていく必要がある。

4. 参考文献

1. B. D. Adams and A. Chen, *Materials Today* **14**, 282 (2011).
2. N. Saito, J. Hieda and O. Takai, *Thin Solid Films* **518**, 912 (2009).
3. T. Mizutani, T. Murai, H. Nameki, T. Yoshida and S. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 11RA03 (2014).
4. N. Takeno, "Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases," *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, 2005.

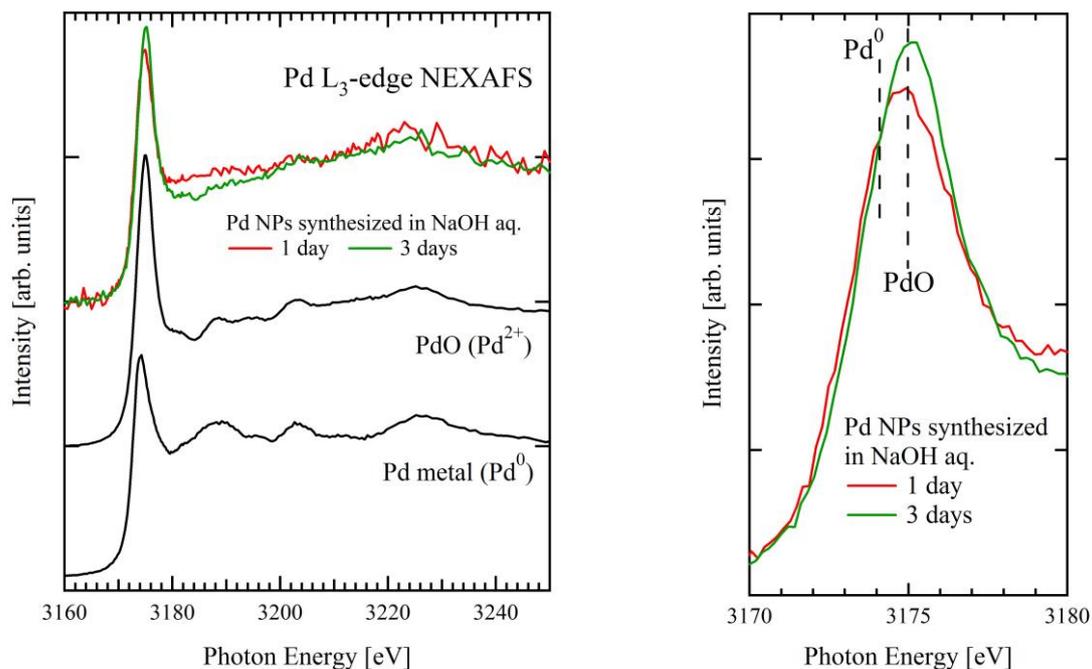


Fig. 2 Pd L₃-edge NEXAFS spectra of the Pd nanoparticles synthesized by the solution plasma method under aqueous sodium hydroxide (left side) and the magnified figure around the white line region (right side).