

レーザー誘起パラジウム微粒子化反応の DXAFS 研究

佐伯盛久¹, 松村大樹², 蓬田匠², 田口富嗣¹, 辻卓也², 齋藤寛之¹, 中西隆造¹, 大場弘則¹

¹量子科学技術研究開発機構, ²日本原子力研究開発機構

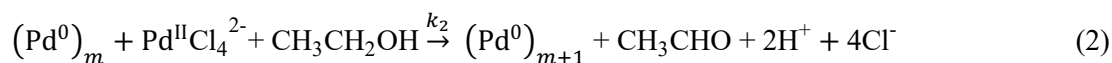
【序】貴金属イオン水溶液にアルコールなどの還元助剤を添加し、紫外光を照射すると貴金属イオンが還元されて貴金属原子になり、水溶液中で自発的に凝集して貴金属微粒子を形成する（光誘起微粒子化）。この時、還元助剤以外に光増感剤（ベンゾインなど）を添加すると、紫外光吸収により生成するラジカルが貴金属イオンの還元を促進するので、ランプのような低強度の紫外光でも光誘起微粒子化を起こせる。一方、光増感剤を添加しない場合には、貴金属錯イオンが紫外領域に有する電荷移動吸収帯を励起してイオンを還元しなければならず、電荷移動帯の吸収係数は光増感剤よりも低いので、レーザーのような高強度の紫外光源を必要とする。本研究では、光増感剤を加えない、塩化パラジウムイオン ($\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$) の水/エタノール混合溶液に、紫外レーザー光を照射した時の光誘起微粒子化反応を Dispersive XAFS (DXAFS) 分光で調べたので報告する。

【実験】測定は、SPring-8 BL14B1 にナノ秒パルス発振紫外レーザー (266 nm, 10 Hz) を設置して PdCl_4^{2-} 溶液に照射し、DXAFS 法により Pd K-edge (24.3 keV) 近傍の X 線吸収スペクトルを観測した。そして、XANES の立ち上がり部分を誤差関数でフィッティングし、そのエネルギー幅から Pd^{II} 濃度の時間変化を算出した。詳細は文献[1]参照。

【結果】図 1 に照射レーザーフルエンスを 19.9-59.7 mJ/cm^2 の範囲で変えた時の、 Pd^{II} 濃度のレーザー照射時間依存性を示す。 PdCl_4^{2-} 溶液に紫外レーザーを照射すると、1 光子過程により PdCl_4^{2-} 錯イオンの電荷移動吸収帯が励起される。電子励起した $[\text{PdCl}_4^{2-}]^*$ はエタノールと反応し、 Pd^{II} は Pd^0 へ還元された後、自発的に凝集して微粒子核 (Pd^0)_k を形成する。



貴金属 M では微粒子核 (M^0)_k がある程度の大きさのナノ微粒子 (M^0)_m まで成長すると、(M^0)_m 自身が貴金属イオンの還元触媒として振る舞い、微粒子成長を促進することが知られている（自己触媒的微粒子成長）[2]。よって、Pd の場合にも (Pd^0)_m の自己触媒的作用



により大きな Pd 微粒子へ成長すると考えられる。反応(1), (2)に基づき構築した反応速度論モデルで、図 1 の Pd^{II} 濃度変化をフィッティングした結果、赤線で示すように実験結果をうまく再現できることがわかった。さらに、フィッティングで求めた反応速度係数 k_1, k_2 のレーザーフルエンス依存性を調べた結果、 k_1 が 1 光子依存性を示すだけでなく、 k_2 も多光子依存性を示す、すなわち自己触媒的微粒子成長もレーザー照射により多光子的に促進されることを発見した。

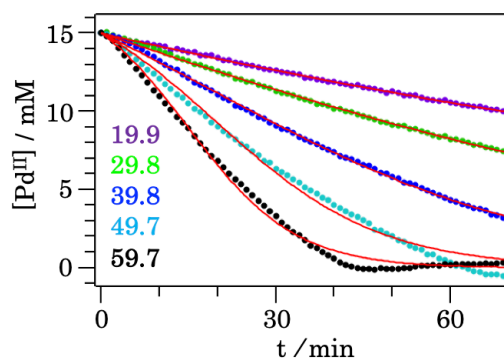


図 1 : 様々な照射フルエンスにおける Pd^{II} イオン濃度の時間変化

[1] M. Saeki et al., J. Phys. Chem. C (2019) vol 123, p817. [2] S. Rama et al., Langmuir (2014) vol 30, p12703.