照射場を利用したナノサイズ金属微粒子の構造とその特性

堀　史説*　田口　昇**

1. はじめに

新しい機能性を材料に求める方法として結晶のナノサイズ化が盛んに行われている．物質はナノサイズ構造体(以下ナノ粒子という)まで結晶が小さくなると，量子効果[1]によって様々な新しい特性が見出される．これは欠陥の一種である結晶表面を占める原子の数が結晶内原子の数に比べ有意な数になることで欠陥が本来の特性を変化させていると考えると容易に想像できる．典型的な例として，春田らによって報告されたバルク体で不活性な金の触媒活性発現がある[2]．さらに金の磁性発現など[3]，バルクでは見られなかった特性が次々と見出されている．最近ではナノ粒子の研究は，複雑な組成や構造への展開により新たな機能性材料の開発も大いに期待される．

ナノ粒子の生成法については機械的，物理的，化学的など様々な方法があり，それぞれ構造の制御性や時間，製造コストなどに一長一短がある[4]．照射還元法はこのうち化学的還元反応による析出現象を利用し，溶媒への高密度エネルギー付与による原子の還元と析出を促進する方法で，比較的簡便な装置により短時間で，粒子サイズに分散性の良いナノ粒子を作製可能であることがわかっている[5][6]．その一方で産業的にみると生産性等の点で問題を有するため実用的とは言えず，これらをいかに改良していくかは今後の課題である．我々のグループでは，照射還元法のうち金属イオン溶液への超音波照射をはじめとして，電子線，γ線，イオン粒子といった様々なエネルギー照射還元によるナノ粒子の構造制御と新たな機能性微粒子の創成を目指している．また，種々の金属ナノ粒子の作製を行ない，ナノ粒子の構造制御とそれらの機能性発現機構解明に取組んでいる[7]-[11]．

ここでは，照射還元法によるナノ粒子作製法について紹介し，その中でも特に超音波照射還元によって作製されたAu-Pd二元系ナノ粒子の特異な構造とその触媒特性の関連性についてこれまで得られた結果を，また同様の構造ナノ粒子の放射線照射還元法による作製の可能性などについて触れる．このAu-Pd合金系は，全率固溶であるにもかかわらず超音波照射還元法を用いると，条件によってはナノサイズ微粒子の中でAuとPdの層分離的な構造を作製可能であることが報告されている[6]．しかもこのような特殊な構造のナノ粒子は，水素に対して純パラジウムナノ粒子よりも高い触媒活性を示しており，新しい触媒材料開発の可能性も提示している．しかし，層分離構造の詳細や触媒機能の発現機構との関連性については，不明な点が多く，実用化にも至っていない．さらに近年ではこの合金系微粒子においてさらに過酸化水素合成や光触媒としての可能性なども指摘されてきており[12]-[16]，種々の特性発現機構と構造との関連性は非常に興味深い．

2. 照射還元法

(1) 超音波照射還元法

超音波は媒質を直接振動させる事によりエネルギーを伝播するものであり，材料研究の分野では振動の変化による結晶欠陥の検出法であるアコースティックエミッション法などが有名であるが，エネルギーを付与する「場」としての作用をもたらすことで物質に直接作用することから，反応場としても利用される．そもそも超音波という言葉の定義は曖昧であるが，人間の可聴領域(およそ20～20 kHz)以上の周波数の音波，というのが一般な解釈で，ここでは高周波数領域の音波をいう．媒質に照射された超音波は，疎密波が通り抜ける媒体中の分子間隔を交互に縮めたり，広げたりすることによって伝播する縦波によって生じる．このように媒質中を振動が伝搬する際には，特に液体中の分子間平均距離が平衡状態時の平均距離からのずれを生じることになる．この際に，液

* 大阪府立大学准教授；大学院工学研究科物質・化学系専攻(〒599－8127 堺市中区学園町 1-1)
** 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻大学院生；日本学術振興会特別研究員
Characterization of Nano-particles Synthesized under Energetic Irradiation Induced Reduction Fields; Fuminobu Hori*, Noboru Taguchi**(Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai)
Keywords: *Gold-Palladium, nano-particle, core-shell structure, catalytic activity, first principle calculation*
2009年11月4日受理

体状態で存在するために必要な分子間距離の最大値(臨界分子間距離)を超えるほどの振動，すなわち大きな圧力が液体にかかると分子同士は引き離され液相が崩壊し部分的に気相が発生することになる．これが液体中に発生する気泡(ボイド)であり，一般にキャビテーションバブルあるいはキャビティと呼び，このボイド発生機構のことをキャビテーション現象と呼んでいる[17]．このようなキャビティの崩壊時には化学的および力学的なエネルギーが放出されるため，一般的にキャビティ内では瞬間的に数千度，数百気圧という特殊反応場が生じていると考えられている．崩壊時のキャビティの大きさはマイクロメートル，持続時間はマイクロ秒のオーダーと言われている．このキャビティ−溶液界面では熱分解反応が主に進行し，水を用いた場合，水分子は熱分解されヒドロキシルラジカルや水素原子(H^+)などの活性ラジカルが生成する(**図1**)．溶液中に溶解した金属イオンが存在すると，キャビティ崩壊時に生成された還元性ラジカルなどが作用してイオンが還元されていく．また溶液に界面活性剤などを添加すると，熱分解してラジカルを生成したり(R_{py})，キャビティ崩壊によって生じた•Hや•OHなどのラジカルによる水素引抜き反応の結果として生成したラジカル(R_{ab})により金属イオンの還元は促進され，また還元した粒子の保護剤などとしても極めて重要な役割を担う事になる．このような照射による還元場が金属イオンを含む水溶液中に生じるとイオンとラジカルとの還元反応により，例えば3価の金属イオンMを含む溶液の場合，

$$\bullet R_{ab} \text{ and } \bullet R_{py} + M^{3+} \longrightarrow M^{2+} + H^+ + R'$$
$$\bullet R_{ab} \text{ and } \bullet R_{py} + M^{2+} \longrightarrow M^{+} + H^+ + R'$$
$$\bullet R_{ab} \text{ and } \bullet R_{py} + M^{+} \longrightarrow M^{0} + H^+ + R'$$
$$M^{2+} + M^{2+} \longrightarrow M^{+} + M^{3+}$$
$$nM^0 \longrightarrow (M^0)_n$$

のようにMが析出する．通常の化学反応ではイオン濃度など反応系を調整することにより生成微粒子のサイズや構造を制御できる．しかし，微粒子の生成には核形成と成長の反応プロセスが存在するため，還元ラジカル量，反応速度，原子撹拌といった要因を付加することで更なる制御が可能になる．超音波はこれらの付加要因のうち撹拌しながらラジカル量も制御することになる．

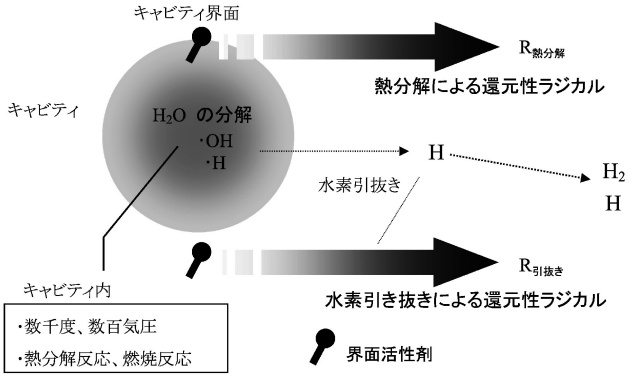


図1　超音波照射による金属イオンの還元反応の模式図.

(2)　放射線照射還元法

超音波照射還元法と同様に媒質に高密度エネルギー付与を行なうという意味では，放射線照射でも金属イオン溶液の還元は可能である．線質の異なる種々の放射線である電子線，γ線，イオンなどでも金の還元によるナノ粒子は作成できることがわかっている[11][18][19]．超音波で還元した金ナノ粒子と比較すると，そのサイズに大きな違いが見られる(**図2**)．そもそも線質の違いを直接的に比較はできないが，放射線については線量率を一つの指標として比較してみると圧倒的に線量率の高い電子線で粒径が小さく，低いγ線で粒径の粗大化の傾向が伺える．つまり放射線の線量率が粒径制御の一つの方法となり得る可能性がある．結果的に1秒単位という短時間で粒径の小さなナノ粒子を生成可能な電子線照射が最も分散性も効率も良いように思われるが，このような高線量率では後述の還元速度差を利用したコア・シェルナノ粒子といった構造制御は難しい．反対に線量率の低い電子線を用いれば制御性も改善できるので[20]，目的とする粒子の粒径や構造などによっては有効な方法となり得るが，放射線照射には特殊な装置や施設という制約があるのも事実である．同じ照射場で還元する超音波と放射線では，実際には還元プロセスには大きな違いがある．超音波は先に述べた通り，媒質の振動に伴うキャビテーションという現象を介して二次的に還元性ラジカルを生じる．これに対し放射線照射の場合，生成したラジカルによる反応は超音波と同じであるが，ラジカルの生成機構に違いがある．この機構に関してはっきりした反応場は解明されてはいないが，**図3**に示すように水や添加剤に照射粒子や電磁波が直接作用することによる分子の励起と電離によって解離が生じてラジカルを生成すると考えら

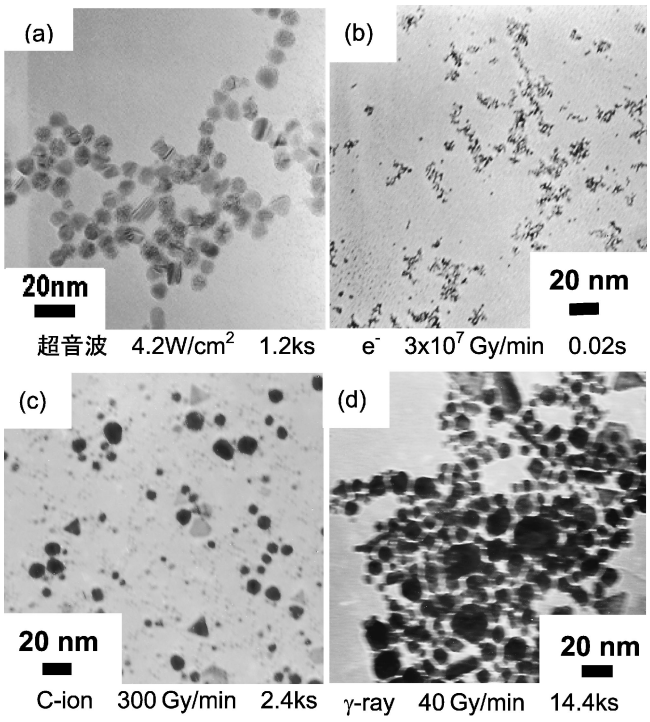


図2　各種照射還元により作製した金ナノ粒子のTEM像.

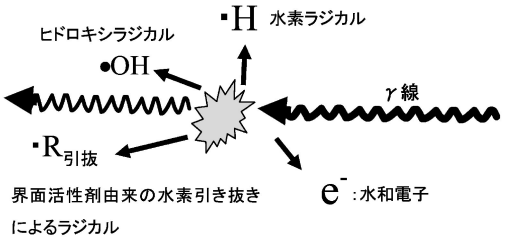


図3　γ線照射による金属イオンの還元反応の模式図.

れる．従って，このプロセスはエネルギーや線質に依存するものの，一意的にラジカル生成量が決まるため理論的にはラジカル生成量の制御としては優位である．上記のように線量率が粒径制御の重要なパラメータになる理由はここにある．実際，最近の研究ではγ線照射でも，線量率を変えて超音波同様制御性良くナノ粒子を作る事にも成功している[18]．

3.　超音波照射還元によるナノ微粒子作製

照射還元法で多元系ナノ微粒子を容易に生成するには，条件にもよるがこれらのイオンを混合した水溶液を用いれば良い．ここでは Au–Pd ナノ粒子の作製を行なう．それぞれイオン塩としてはテトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物($NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$)，塩化パラジウム(II)ナトリウム三水和物($PdCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$)を使用し，添加剤として界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム(SDS：$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$)，ポリエチレングリコールモノステアラート(PEG–MS：$HO(CH_2CH_2O)_nOCC_{17}H_{35}$)などを純水に溶解して照射した．超音波照射還元では 60 ml の溶液を調製した後，アルゴンガスによる脱気とガス置換を行なった容器を**図4**のような装置を用いて周波数 200 kHz，出力 4.2 W/cm^{2}の超音波を照射する[8]．

4.　Au–Pd ナノ粒子

(1)　Au–Pd ナノ粒子のコア・シェル層分離構造

図5は Au, Pd 混合溶液の超音波照射還元過程での吸光度変化である．Au ナノ粒子はおよそ 530 nm 付近に表面プラズモン吸収を起こす事から，いずれの溶液でも Au ナノ粒子の生成が確認でき，数十分程度の照射で還元は終了している．しかし，これらの溶液は Au と Pd 両方のイオンを混合しており，始めの10分程度までこのピークが上昇するが，その後ピークは徐々に鈍ってくる．このことが微粒子の金とパラジウムが層分離していることの間接的な証拠として考えられている．つまり，始めに微粒子の Au が還元して微粒子のコアとなり，その後 Au の周囲に Pd(シェル)が覆ったために金のプラズモンピークが消失したと考えられる．したがってこれら吸光度測定のデータのみからは SDS，PEG いずれの添加の場合も微粒子の構造は Au リッチコア表面に Pd リッチ層を持つ層分離構造であると推測される．しかしながら EDS 分光により微粒子の中心と表面付近での組成を比較すると，明らかに SDS と PEG で生成した粒子の組成比に違いが見られ，吸光度から推測される微粒子の構造とは一致

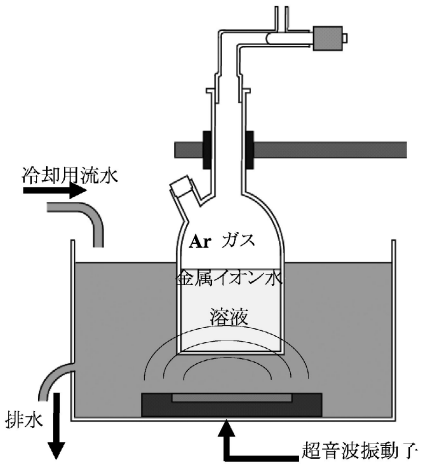


図4　超音波照射還元装置の概略図.

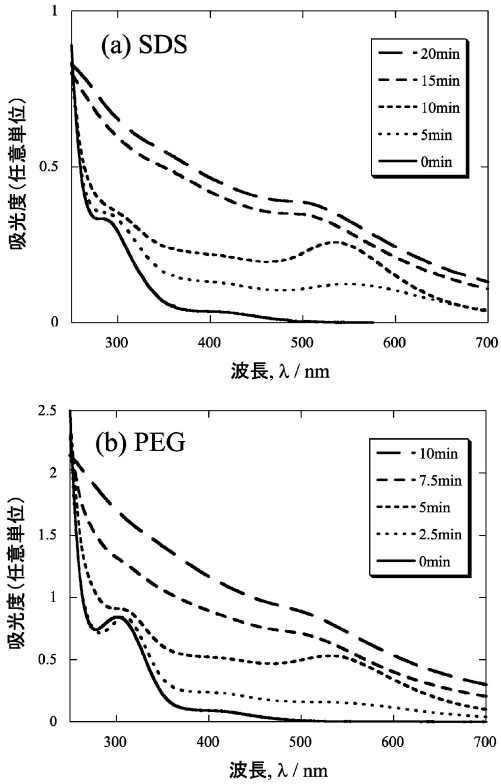


図5　Au, Pd イオン混合溶液への超音波照射過程における吸光度変化．(a) SDS 添加溶液，(b) PEG 添加溶液.

しない．これらのデータのみでは層分離の状態の違いの詳細はわからない．そこで，これらの粒子を HAADF–STEM (高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡)観察した結果を**図6**に示す．この STEM 像から PEG で生成した粒子には散乱のコントラスト境界が確認できないことから明確な層分離構造を持たない合金粒子であり，SDS で作製したナノ粒子とは明らかに異なる構造の粒子であることがわかる．一方 SDS 添加ナノ粒子にはコントラストにステップが存在しており，これを Au と Pd が完全 2 層分離したと仮定した場合のコントラスト比のシミュレーション結果を**図7**に示す．シミュレーションは各原子番号に対応する電子の散乱効果に重みを付けて下記の条件で解析したものである．

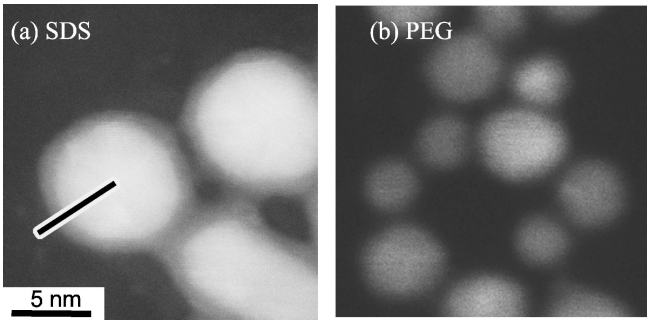


図6　Au–Pd（Au：Pd＝0.5：0.5）ナノ粒子のSTEM像．(a) SDS添加，(b) PEG添加．

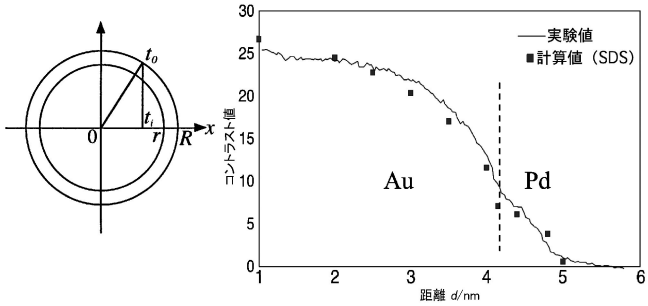


図7　コア・シェルナノ粒子のSTEM画像明度コントラストとそのシミュレーション．

コア：　$t_0=(R^2-x^2)^{1/2}-(r^2-x^2)^{1/2}$　$(0<x<r)$

$t_0=(R^2-x^2)^{1/2}$　$(r<x<R)$

シェル：$t_0=(r^2-x^2)^{1/2}$　$(r<x<R)$

この結果より，SDSではほぼシミュレーションと実験結果が対応しており，完全な2層分離コア・シェル構造であることが示された．このコア・シェル粒子が生成した理由として，還元速度差が考えられる．**図8**はそれぞれSDS添加したAuおよびPdイオン溶液のみの還元過程である．Auの還元終了と同時にPdの還元が始まっている．そのためこの還元速度の差によってコア・シェル微粒子が生成したと考えられる．PEG添加の溶液ではイオン滴定が出来ないため，還元速度の測定は行なっていないが，今回のケースでは還元時間に大きな差がなかったために明確なコア・シェルにはならず，やや合金化し中心から組成比に傾斜を持ったナノ粒子が生成したと考えられる．以上のように，粒径や構造の制御性の観点ではイオン溶液に添加する界面活性剤の種類によって大きく構造を制御できることがわかった．

(2)　コア・シェル粒子の触媒活性と界面構造

Au–Pdナノ粒子のうちコア・シェル構造のナノ粒子が水素に対して最も高い触媒活性を示すことが報告されており[8]，シェルの厚みと触媒活性の関連性について検討した．**図9**はSDSを添加剤とし，イオン濃度比を変えて超音波照射により作製したAu–PdナノTEMおよびSTEM像である．粒径はいずれもおよそ9 nmでほぼ完全なコア・シェル微粒子になっている．粒径と層の厚さは照射溶液の濃度の総量と濃度比で制御している．これらのナノ粒子の水素に対する触媒活性を**表1**に示す．この反応はナノ粒子の入ったコロイド溶液を1気圧の水素雰囲気下に定常化し，4–ペンテン酸を注入した後，触媒反応による水素消費を圧力として測定し，コロイド内の粒子の比表面積で規格化したものである．

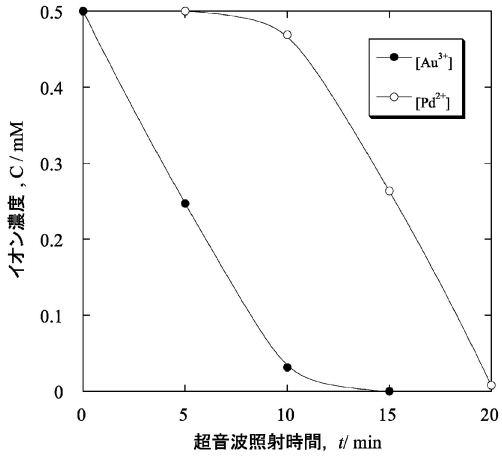


図8　SDS添加した純Auおよび純Pdイオン水溶液への超音波照射による還元速度の比較．

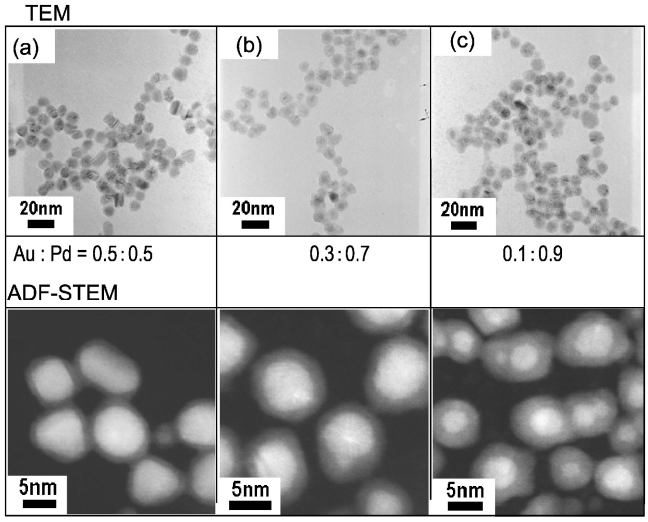
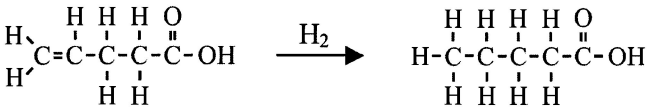


図9　金属イオン混合比の調整により作製したAu–PdコアシェルナノTEMおよびSTEM像（中心の明るいコントラストがAuで周囲の暗いコントラストがPd）．

表1　各々の微粒子における4ペンテン酸水素化反応の水素消費速度[28]．　単位 mmol/(min·m²)

組成比（Au：Pd）	5：5	3：7	1：9	純Pd
水素消費速度	2.52	2.55	2.43	2.01



一般的に，微粒子にすると同重量での表面積が増加し，見かけ上触媒活性が上昇する比表面積の効果が現れるが，ここでは照射溶液の仕込みイオン濃度と生成粒子の粒径が等しい

ことから，これらのナノ粒子の比表面積は同等と考えられ，触媒活性の違いは直接粒子の構造の違いに対応する．このグラフから粒径が同一にもかかわらずコアとシェルの厚みの違いによって明らかに活性に違いが見られる．すなわち，構造や粒径が同じであるとすれば単純に層厚に依存した変化であると考えられる．

触媒活性の違いを，構造の観点から検討してみる．今回作製したコア・シェル粒子の表面 Pd 層の厚みはおよそ 0.5 nm ～3 nm である．表面を形成する原子面にも依存するが，Pd 層はおよそ 1～6 層程度の範囲である．**図10**はこのうち 1：1 の組成比で作製したナノ粒子の高分解能像とその電子回折像である．単結晶のものから一部双晶を含む粒子も観察されるが，いずれもコアの Au の面心立方構造を基本とした粒子になっており，格子縞から明確な Au/Pd 界面構造は確認できない．さらに，高分解能像を界面領域で拡大してみると(**図11**)，STEM で確認された界面は Au と Pd 領域の間で格子がほぼ完全に整合積層しており，Au のコアの表面に Pd 原子がエピタキシャル的に成長していることがわかる．この格子の整合性はいずれの厚みのコア・シェル粒子でも確認できる．このような異種原子整合界面では，当然歪みを生じる．電子回折像には Pd の格子間隔に対応するリングは確認できず，実際に観察されている電子回折像はこの場合，fcc–Au の格子定数 a_{Au} に相当する格子のパターンのみで，Pd の格子が Au と同じ格子間隔まで膨張している．このことは高分解能像格子像による高速フーリエ解析(FFT)からも同様の結果を得ている[21]．**図12**にシェル厚みに対して電子回折から求めた表面 Pd 層の格子定数をプロットする．固溶合金を仮定した場合のベガード則に比べ，大きく格子が膨張している事がわかる．この事は，バルク体の Au 上に Pd 薄膜をエピタキシャル成長させた実験とも一致し[22]，Au 上の Pd エピタキシャル成長であることが確認できる．構造的には，純 Pd のナノ粒子に対してコア・シェル粒子表面の Pd 層がこのように膨張している点がこの粒子の特徴と言える．そこで，格子膨張と触媒活性の関連性についての検討を行なってみる．

触媒活性に直接関連する表面電子状態の直接観察は難しいが，指標の一つとして ζ 電位や陽電子測定ではコア・シェル粒子の Au–Pd ナノ粒子の電位が合金ナノ粒子や純 Au や Pd ナノ粒子に比べて最も特徴的で，触媒活性との相関が良く[23]，また陽電子でも格子膨張と電子状態の変化は良く対応していることはわかっているが[24]，これらは実際表面のどのような状態を評価しているのか，評価方法としてまだ完全ではない．また陽電子でも格子膨張と電子状態の変化は良く対応している．そこで，まず構造からみた水素触媒活性と

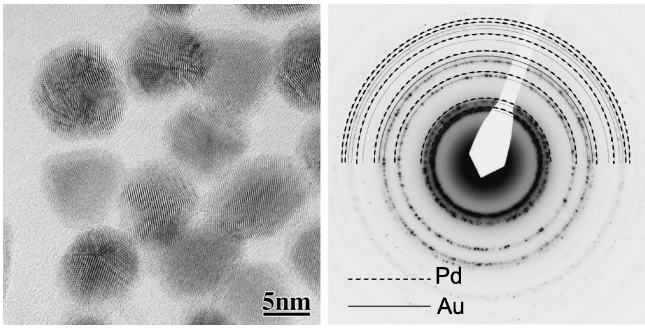


図10　混合比 Au：Pd＝0.5：0.5で作製したコア・シェルナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像とその電子線回折像．

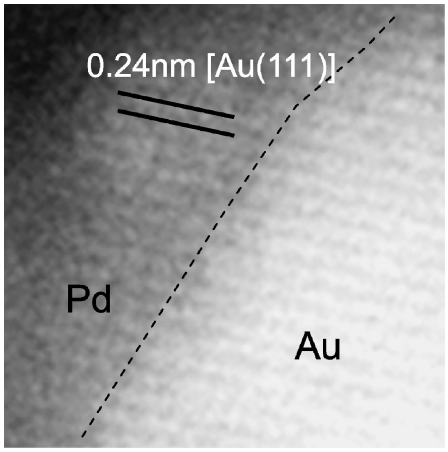


図11　コア・シェルナノ粒子界面付近の Au/Pd 積層．

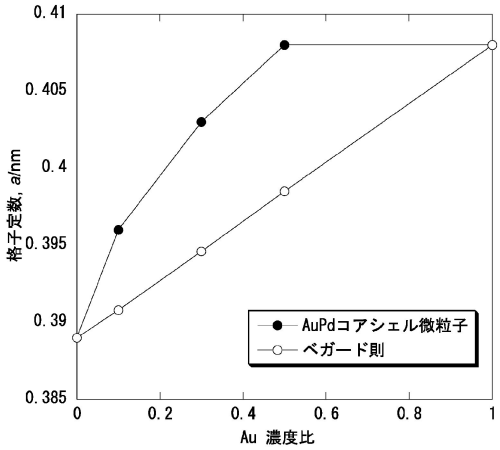


図12　電子線回折から得られた各組成比のコア・シェルナノ粒子の格子定数．

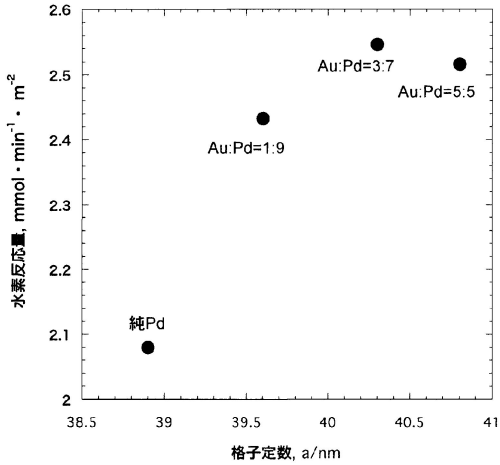


図13　コア・シェルナノ粒子の Pd シェル厚みに対する触媒活性の相関図．

の相関を見ると(**図13**)，明らかに格子膨張による触媒活性の発現が伺えるが，格子膨張と線形的な相関にはなっていない．その原因として，活性の直接的な要因となる電子状態の変化に格子膨張の効果が現れるのみでなく，これだけ薄い原子層の場合，下地の Au の効果が影響している可能性などが考えられる．そこで，電子状態の格子膨張と下地の効果について検討するために，第一原理計算を行なった．

(3) コア・シェル構造の安定性と表面電子状態

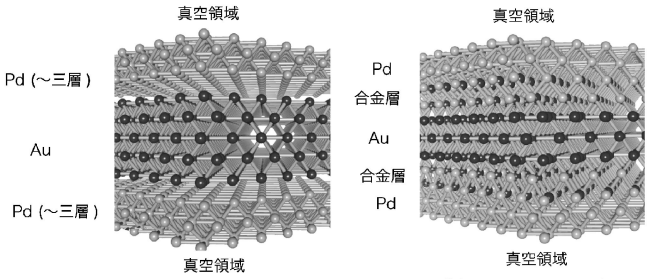
現在の計算機では，実験で作製した現実のサイズに対応するナノ粒子を精度良く取り扱う事は容易ではない．数十～百原子程度のクラスタ計算を現在進めているが[25]，今回は表面格子膨張について焦点を絞って議論するので，**図14**のように微粒子の構造解析の結果から得られている Au/Pd 界面を再現するスラブモデルを構築して，格子膨張と下地の効果を計算した．計算は産業技術総合研究所を中心に開発されている PAW(Projector Augmented-Wave)法の第一原理プログラムコード QMAS(Quantum MAterials Simulator)を用いた[26]．この PAW 法は Blöchl により考案された手法で[27]，汎用性が高く，大規模・高速化が容易な平面波基底擬ポテンシャル法と高精度な LAPW 法の利点を活用する形になっている．構造安定性については，(1×1)ユニットのスーパーセルを用い，Au と Pd の接触界面方位は100面と111面を検討した(図14(a))．これらに対し，一部合金化(化合物化)させた界面と完全二相分離した界面の比較を含め，界面に水平な方向の表面 Pd 層の格子間隔を単体バルクでの格子間隔 a_{Au}，a_{Pd} およびそれらの中間の間隔(a_{mid})に固定した場合の格子膨張による系の構造安定性を検討した(図14(b))．a_{Au} および a_{Pd} の値は，同じバルクの計算より求められた値 0.416 nm および0.394 nm をそれぞれ適用する．

(4) Au/Pd 界面構造安定性

界面を形成した際の利得エネルギー E_{ad} を次式で定義し，それぞれのモデルにおいて得られた E_{ad} を**表 2**[28]に示す．

$$E_{ad}=E_{Au\text{-}Pd}-(E_{Au}+E_{Pd})$$

$E_{Au\text{-}Pd}$，E_{Au}，E_{Pd} はそれぞれ Au-Pd スラブ，Au スラブ，Pd スラブの第一原理計算から得られる全エネルギーである．膨張させた構造の E_{ad} は100，111面いずれも Pd の格子が a_{Au} で最大であり，Au 上の Pd の積層が Au の格子に合わせて拡張して積層するほうが安定であることを示している．これは，構造解析によって得られた Pd 格子の膨張を示す結果とも良く一致している．また100面積層では，E_{ad} は完全二相分離界面に比べ一部合金化した方が安定である．しかし，現在の実験の分解能では界面の原子レベルでの合金化を確認することは困難である．したがって Au/Pd 界面においては完全な二相分離構造ではなく，一部合金化している可能性も残るが，表面 Pd 格子の膨張は第一原理計算の結果からも支持される．一方で，このコア・シェルナノ粒子の構造はおよそ200℃程度までは安定に保持される[29]．合金化により利得エネルギーが増加する事は，全率固溶であることを考えれば受け入れやすい．しかしながら，それに反して層分離界面を安定に保持する要因は，格子膨張以外について現段階では不明であり，今後はコア・シェル又は合金クラスタでの計算を進める必要がある．



(a) 二相分離界面スラブ　(b) 界面合金化スラブ

図14　第一原理計算に用いた Au-Pd 界面を持つスラブモデル．積層界面100面に対し，(a)二層分離界面，(b)界面合金スラブ．

表 2　Pd 積層界面スラブモデルにおける E_{ad} の値．

格子間隔	a_{Au}	a_{Pd}	a_{mid}
E_{ad}^{100}(二相分離界面)	−5.44	−2.13	−1.25
E_{ad}^{100}(合金界面)	−6.02	−2.48	−1.59
E_{aa}^{111}(二相分離界面)	−1.64	−1.59	−1.59

単位 J/m²

(5) 局所状態密度

コア・シェル界面を保持したナノ粒子の表面での触媒活性に特異性が発現することは前述したが，このナノ粒子の表面電子状態がどのように変化しているか，計算した安定スラブ構造に基づいた表面電子状態を検討する．**図15**に a_{Au} に固定した単元系 Pd スラブの表面の局所状態密度(LDOS)を点線で示す．−5 eV 周辺の電子状態に着目すると，格子面間隔が a_{Au} のモデルでは Pd の d バンドにあたる領域が a_{Pd} のモデルにくらべて僅かに収縮している．フェルミエネルギー近傍の LDOS にはあまり変化が見られないため，d バンドはアップシフトを起こしていると解釈できる．表面の活性を説明する場合において，d バンドの変化，特に収縮・アップシフトが表面での分子吸着・解離に影響しているという報告もあり[30]，Pd 格子の膨張がコア・シェル粒子の特異な活性発現機構の重要な要素であることが示唆される．

次に，膨張した Pd 格子の下地に存在する Au 格子の影響を検討する．Au-Pd スラブと膨張した Pd 単体スラブにおいて表面の LDOS を比較した(図15：実線と破線)．Au の存在が Pd の d バンド領域の収縮をさらに顕著にしていることがわかる．Pd シェルの厚みが数原子層程度のコア・シェル粒子について(例えば Au 過剰領域では Pd シェル 2～3 層程度)は，Au コアの電子が表面電子状態に影響している可能性もあり[25]，コア・シェル粒子の触媒機構への Au コアの存在も重要であると考えられる．

以上，Au コアが Pd シェルに与える効果(格子膨張効果)と Au コア自身の効果(下地効果)の両方が，吸着子の触媒活性に対して複合的に寄与していると考えられる．

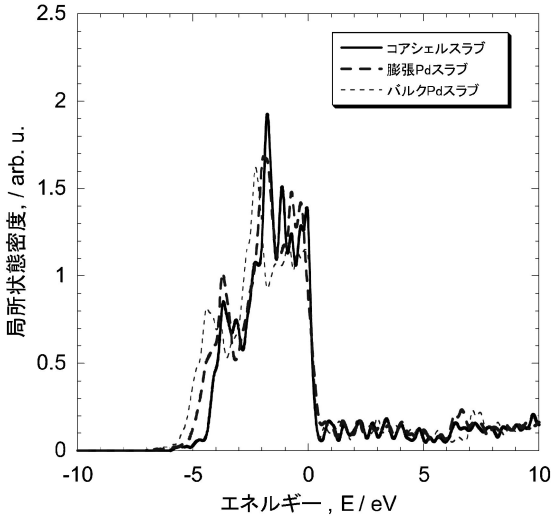


図15　各スラブにおける表面近傍の LDOS.

5. おわりに

今回紹介した Au–Pd コア・シェル粒子のような特殊な構造のナノ粒子は，今回のように作製方法に依存して偶発的に生成され易いため，新しい作製方法が開発されるとそれに伴い新しい構造のナノ粒子が発見されるかもしれない．Au–Pd ナノ粒子においても触媒機構発現の完全な解明には至っておらず，ナノ粒子の分野では次々と新しい作製法，構造，機能性の報告がなされていることを考えると，ナノ粒子構造に由来した機能性の理論的解明は急務であり，新しい材料設計プロセスにも大きく貢献することになるであろう．

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(B)及び科学技術振興機構地域イノベーション創出総合支援事業の助成により行なった成果の一部をまとめたものです．本研究を行なうにあたっては，計算に関して産業技術総合研究所の香山正憲博士，田中真悟博士，石橋章司博士，大阪大学の岡崎一行博士にご指導頂き，電顕構造解析では産業技術総合研究所の秋田知樹博士に御指導ご協力頂きました．また触媒活性反応実験については大阪府立大学 小嶋崇夫氏，松岡雅也博士，T. H. Kim 氏らにご協力頂きました．以上の研究は大阪府立大学先端科学研究所教授でありました(現大阪ニュークリアサイエンス協会理事)大嶋隆一郎先生を始め，同大学工学研究科の岩瀬彰宏教授と同研究室学生の皆さんの協力で行なわれたものです．この場を借りてお礼申し上げます．

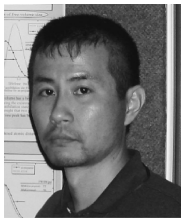
文　献

(1) R. Kubo: J. Phys. Soc., **17**(1962), 975.
(2) M. Haruta: Catal. Today, **36**(1997), 153–166.
(3) Y. Yamamoto, *et al.*: J. Magnetism and Magnetic Mater., **272**(2004), E1183–E1184.
(4) 例えば「各種微粒子調整方法と製品応用」情報機構　(2007).
(5) Y. Mizukoshi, *et al.*: J. Phys. Chem. B, **101**(1997), 7033.
(6) Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda: J. Phys. Chem. B, **104**(2000), 6028.
(7) M. Nakanishi, H. Takatani, Y. Kobayashi, F. Hori, R. Taniguchi, A. Iwase and R. Oshima: Appl. Surf. Sci., **241**(2005), 209–212.
(8) H. Takatani, H. Kago, M. Nakanishi, Y. Kobayashi, F. Hori and R. Oshima: Rev. Adv. Mater. Sci., **5**(2003), 232–238.
(9) H. Takatani, H. Kago, Y. Kobayashi, F. Hori and R. Oshima: Trans. Mater. Res. Soc. of Japan, **28**(2003), 871–874.
(10) H. Takatani, F. Hori and R. Oshima: Mater. Sci. Forum, **445–446**(2004), 192–194.
(11) N. Maeda, *et al.*: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **900E**(2006), O06–16.1–6.
(12) J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely and G. J. Hutchings: J. Catalysis, **236**(2005), 69.
(13) W. J. Zhou and J. Y. Lee: Electrochemistry Communications, **9**(2007), 1725–1729.
(14) W. B. Hou, N. A. Dehm and R. W. J.Scott: J. Catalysis, **253**(2008), 22–27.
(15) A. Sarkany, O. Geszti and G. Safran: Appl. Catalysis, A, **350**(2008), 157–163.
(16) J. K. Edwards, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely and G. J. Hutchings: Faraday Discussions, **138**(2008), 225–239.
(17) T. J. Mason: Sonochemistry, OXFORD, (1999).
(18) N. Taguchi, A. Iwase, N. Maeda, T. Kojima, R. Taniguchi, S. Okuda, T. Akita, T. Abe, T. Kambara, H. Ryuto and F. Hori: Rad. Phys. Chem., **78**(2009), 1049–1053.
(19) H. Remita, A. Etcheberry and J. Belloni: J. Phys. Chem. B, **107**(2003), 36–37.
(20) S. Seino, T. Kinoshita, T. Nakagawa, T. Kojima, R. Taniguci, S. Okuda and T. A. Yamamoto: J. Nanoparticle Res., **10**(2008), 1071–1076.
(21) T. Akita, T. Hiroki, S. Tanaka, T. Kojima, M. Kohyama, A. Iwase and F. Hori: Catalysis Today, **131**(2008), 90–97.
(22) A. L. N. Pinheiro, M. S. Zei, M. F. Luo and G. Ertl: Surf. Sci., **600**(2006), 641.
(23) F. Hori, T. Kojima, S. Tanaka, T. Akita, T. Iwai, T. Onitsuka and A. Iwase: Phys. Stat. Sol. (c) 4, **10**(2007), 3895–3898.
(24) S. Tanaka, N. Taguchi, T. Akita, F. Hori and M. Kohyama: Solid State Phenom., **139**(2008), 47–52.
(25) S. Ishibashi, T. Tamura, S. Tanaka, M. Kohyama and K. Terakura「開発中プログラム」.
(26) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50**(1994), 17953.
(27) N. Taguchi, S. Tanaka, T. Akita, M. Kohyama and F. Hori: Solid State Phenom., **139**(2008), 29–34.
(28) S. J. Mejia–Rosales, C. Fernandez–Navarro, E. Perez–Tijerina, J. M. Montejano–Carrizales and M. Jose–Yacaman: J. Phys. Chem. B, **110**(2006), 12884–12889.
(29) A. Roudgar and A. Gross: Phys. Rev. B, **67**(2003), 033409.
(30) B. Hammer and J. K. Norskov: Surf. Sci., **343**(1995), 211–220.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

堀　史説
1995年３月　九州大学大学院総合理工学研究科博士課程修了
1995年４月　大阪府立大学先端科学研究所　助手
2005年10月　大阪府立大学大学院工学研究科　准教授–現職
専門分野：格子欠陥，照射損傷，ナノ構造，陽電子消滅
◎現在は照射を利用したナノ構造体の創成及び改質などを目指した構造や電子状態の評価などに取組んでいる．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★


堀　史説

田口　昇