

(様式第4号)

サイズ制御金属ナノ粒子の反応性に関する研究(1)
XAFS study on the reactivity of size-controlled metal nanoparticles (1)

多井 豊、蔭山博之
Yutaka TAI, Hiroyuki KAGEYAMA

産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 概要

サイズ制御した担持金ナノ粒子触媒 (Au 粒径 1.3 ~ 6nm) の XAFS 測定をおこなった。いずれの粒径においても、Au L₃ 吸収端の X 線吸収スペクトルは、Au Foil と類似の構造のものであった。Au-Au の最近接距離は、粒径 5nm 以下で、急激に減少することが分かった。デバイ-ワラー因子は、粒径の減少とともに増大した。このことは、粒子が微細化することにより、静的あるいは動的な構造の乱れが増大することによると考えられる。

(English)

Supported Au catalysts having Au diameters from 1.3 to 6 nm were investigated with XAFS measurements. Au L₃ edge X-ray absorption spectra for all of the samples were similar to that of Au foil. Nearest-neighbor Au-Au distances decreased drastically with decreasing Au diameter (D_{Au}) when D_{Au} was less than 5 nm. The Debye-Waller factors increased with decreasing D_{Au} . This is probably due to the increase of the static or dynamic disorder in the crystal structures of Au particles in the catalysts.

2. 背景と研究目的：

酸化物上に担持された金はナノサイズになると、非常に高い酸化活性を発現する。この現象は、ナノサイズ金属粒子の特異な反応性を象徴的に示すものであり、各国で研究が進められているが、活性発現の原因は未だよく分かっていない。サイズ効果を詳細に議論するためには、精密にサイズ制御した触媒サンプルを作製する必要があるが、従来の作製法では、このことは困難であった。

我々は、精密にサイズ制御した金ナノ粒子のメソポーラス担体への吸着担持法を開発し、触媒中のナノ粒子のサイズ分散を従来法の 1/5 ~ 1/10 程度に狭めることに成功した。この触媒を用いて、CO 酸化反応の金ナノ粒子サイズ依存性を見積もったところ、触媒活性の上昇は 4~5nm の狭い領域で起こっている、という結果を得た。この活性上昇の原因を明らかにするためには、金の荷電状態や、担体との相互作用を明らかに

する必要がある。

本研究では、金の粒径の異なる触媒試料について XAFS 測定を行い、Au を中心とする金属イオンまわりの局所的な結晶構造の変化、および価数の変化を調べ、触媒活性の発現要因を検討することを目的とする。放射光を用いた XAFS および XANES 法は高感度で、また、チャージアップの効果も殆どないので、構造や荷電状態に関して、これまで得ることが出来なかった、有益な情報を得ることが出来ると期待される。

3. 実験内容：

金担持チタニア被覆シリカエアロゲル試料(金の平均粒径1.3~6nm、熱処理温度400~700℃、担持量5重量%)を乳鉢で粉碎し、45mg程度を計り取り、油圧プレスを用いて、ペレットを作製した。BL15(構造科学イメージングビームライン)において、作製したペレットの、金L₃吸収端(11919eV)のXAFSを透過法により、チタンK吸収端(4964eV)のXAFSを蛍光法により測定した。また、比較対象として、金フォイル(厚さ、10ミクロン)と、担体(チタニア被覆シリカエアロゲル)を測定した。

解析には、TECHXAS-SW3.0(テクノス)を用い、

$k=3-13 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲のデータを使用した。R空間でのフィッティングは、 $R=1.7-3.4$ の範囲についておこなった。後方散乱強度、および、位相シフトはFEFF ver.6 (Univ. of Washington)を用いて算出した。

4. 結果、および、考察：

図1に透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で見積もった、平均粒径 1.3、3.8、5.9nm の Au 粒子を担持した触媒サンプル、および、Au Foil の X 線吸収スペクトルを示す。ベースの吸収を除去し、各スペクトルの最大値で規格化した。振動構造は、概ね、Au Foil と同様のものではあった。このことより、触媒中の Au 粒子は、バルクの金に近い構造をとることが分かる。しかしながら、振動自体は、平均粒径の減少に伴い、幅広になっており、構造に静的、あるいは動的な乱れがあることがうかがえる。

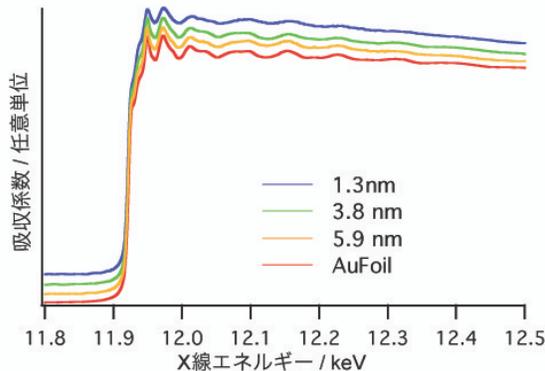


図1.各種サンプルのAu L3 吸収端近傍XAFSスペクトル

表1に、R空間でフィッティングを行った際のパラメータをまとめる。

表1. Au L₃ 吸収端の EXAFS フィッティングパラメータ

Au 粒径/nm	R (1 st shell) /	N (1 st shell)	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$
1.3	2.80	8.1	0.011
2.0	2.81	8.2	0.0094
3.8	2.83	8.9	0.0088
5.1	2.85	9.5	0.0086
5.9	2.85	10.2	0.0092
Foil	2.85	11.0	0.0081

Au Foil に関しても、他と条件を揃えるため、配位数をパラメータに含めた。粒子径が小さくなるにつれて、Au-Au の結合距離が短くなっていることが分かる。これは、微小なナノ粒子に、よく見られるが[1]、その傾向は、5nm 以下で顕著に現れることが分かる。配位数は表面原子の増加に伴い、粒径とともに減少した。Cuboctahedron 構造を仮定して、配位数から粒径を見積もることが出来る[2,3]。しかしながら、

表1のデータから算出した粒径は、TEM 写真から見積もったそれとは、あまり、一致しなかった。これは、Au Foil のデータに見られるように、主として、XAFS のフィッティングで得られる、配位数の精度が低いと思われる。デバワイザー因子は、図1の XAFS スペクトルからも予想できたように、構造の揺らぎに伴って、粒径の減少とともに増大した。

チタンの K 吸収端近傍の XAFS スペクトルの解析からは、Ti-Au の結合に起因すると思われる、ピークが観測された。しかしながら、あまり、明瞭なピークではないため、今回よりも Au 担持量を増加させた試料を用いて、再確認する必要がある。

5. 今後の課題：

今回の測定では、触媒試料の AuL₃ 吸収端における XANES 領域は、Au Foil と殆ど差はなかった。しかしながら、反応中には、この領域のスペクトルが変化すると報告もあり、反応メカニズムを詳細に調べるためには、反応ガス流通時の XAFS 測定が望ましい。また、Ti k 吸収端の測定に関しては、データの信頼性を向上させるため、Au 担持量を増加させた試料を用いて、再確認する必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現在、計画中。

7. 参考文献

- [1]例えば、R. E. Benfield et al., J. Phys. Chem. B105, 1961 (2001).
- [2] R. E. Benfield, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 1107 (1992).
- [3] D. Guillemot et al., J. Chem. Phys. B101, 8243 (1997).

8. キーワード

・メソポーラス担体
数～数十 nm の細孔を有する、触媒担持用セラミックス。

・透過型電子顕微鏡 (TEM)

薄膜、薄片、微粒子などの試料に高エネルギーの電子ビームを照射し、透過する電子のコントラストを観察する顕微観察法。

・Cuboctahedron

8つの正三角形と、6つの正方形で作られる多面体。FCC (面心立方) 構造から切り出すことが出来るため、金属超微粒子のモデルとして、しばしば、用いられる。

