

## 気相 in-situ XAFS 測定を用いた含浸法による 0 価金ナノ粒子の生成過程の解明

### Elucidation of Mechanism for the Formation of Gold Nanoparticles by Impregnation using Gas Phase in-situ XAFS Measurements

村山 美乃<sup>a</sup>, 長谷川 貴之<sup>a</sup>, 久米 くるみ<sup>a</sup>, 張 振中<sup>a</sup>, 橋口 大真<sup>a</sup>,  
毛利 隆宏<sup>a</sup>, 大橋 弘範<sup>b</sup>, 川本 大祐<sup>a</sup>, 安東 宏晃<sup>a</sup>, 田中 和也<sup>a</sup>, 辻 哲郎<sup>c</sup>,  
石田 玉青<sup>d</sup>, 本間 徹生<sup>e</sup>, 横山 拓史<sup>a</sup>, 徳永 信<sup>a</sup>

Haruno Murayama<sup>a</sup>, Takayuki Hasegawa<sup>a</sup>, Kurumi Kume<sup>a</sup>, Zhenzhong Zhang<sup>a</sup>, Taishin Hashiguchi<sup>a</sup>,  
Takahiro Mouri<sup>a</sup>, Hironori Ohashi<sup>b</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>a</sup>, Hiroaki Ando<sup>a</sup>, Kazuya Tanaka<sup>a</sup>, Tetsuro Tsuji<sup>c</sup>,  
Tamao Ishida<sup>d</sup>, Tetsuo Honma<sup>e</sup>, Takushi Yokoyama<sup>a</sup>, Makoto Tokunaga<sup>a</sup>

<sup>a</sup>九大院理, <sup>b</sup>福島大理工, <sup>c</sup>宇部興産(株), <sup>d</sup>首都大院都市環境, <sup>e</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Sciences, Kyushu University, <sup>b</sup>Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima University, <sup>c</sup>Ube Industries, Ltd., <sup>d</sup>Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, <sup>e</sup>JASRI

含浸法で調製したシリカ担持金ナノ粒子(Au/SiO<sub>2</sub>)の焼成過程における Au の酸化数変化および局所構造変化を解析するため、ビームライン BL14B2 にて、in-situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS を透過法により測定した。従来の塩化金酸を前駆体としたときと比較して、金アミノ酸錯体では粒子径を小さくすることができた。XANES スペクトル解析より、金アミノ酸錯体では Au の 3 価から 0 価への還元温度が塩化金酸よりも約 70°C 低いことがわかった。

キーワード： シリカ担持金ナノ粒子, in-situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS, 焼成温度

#### 背景と研究目的：

金(Au<sup>0</sup>)ナノ粒子は触媒や光学材料、電磁気材料、バイオセンサーなどナノテクノロジーの中核的材料として使われている。特に触媒としての利用では、サブ nm から nm 程度に粒子径を小さくすることで高い触媒能が得られることが知られている。シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの酸化物は触媒の担体として汎用される一般的材料であり、これらの表面上に粒子径の小さい金ナノ粒子を形成することは、ナノテクノロジーを支える技術として重要である。金ナノ粒子を担持するには種々の手法があるが、なかでも含浸法は担体を前駆体溶液に浸し、乾燥、焼成させるというシンプルな手法で、実用性が高い。金ナノ粒子の前駆体としては、塩化金酸(HAuCl<sub>4</sub>)が最も汎用的、一般的で安価であるが、HAuCl<sub>4</sub>を担持すると、得られる粒子径は数十 nm と非常に大きくなってしまいう課題があった。この理由は完全には解明されていないが、塩化物イオンの存在が粒子径を大きくすると考えられており、例えばチタニア上では、格子欠陥サイトを塩化物イオンが塞いでしまい、金ナノ粒子の核となる金の吸着を阻害するモデルが DFT 計算により提案されている(Okumura et al. Molecular Physics, 2014, 112, 365–378)。そこで、HAuCl<sub>4</sub>水溶液に対して水酸化ナトリウムなどの塩基を加え、Au(OH)<sub>3</sub>や Au(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>として塩化物イオンを除いた上で、担持させる析出沈殿法が開発された。この手法は、塩基性や両性酸化物上への担持には有効であったが、シリカなど等電点が低 pH 領域にある酸性担体では、中性から塩基性という調製条件下で担体表面がマイナスに帯電してしまうために、Au(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>と反発して金を担持することができない。そこで、我々はシリカ上に粒子径の小さい金ナノ粒子を含浸担持するための前駆体として、塩化物イオンを含まない Au-アミノ酸錯体を新たに合成した。そして、アミノ酸としてβ-アラニンを用いた場合には、粒子径を 5 nm 以下とすることができた。本課題では Au L<sub>III</sub>-edge XAFS 測定により、まず金-β-アラニン錯体の配位構造を決定した。さらに焼成過程における in-situ XAFS 測定で、Au<sup>0</sup> が生成するまでの酸化状態、Au 局所構造(特に配位数)の変化を追跡し、金ナノ粒子生成過程を解明することを目的とした。

### 実験：

金- $\beta$ -アラニン錯体は、所定量の $\beta$ -アラニン、NaOH と H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>それぞれの H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液を室温で混合し、冷凍庫に一晩静置した後、ろ過、洗浄して合成した。これを少量の H<sub>2</sub>O に再溶解させ、担持量 1 wt% でシリカ上に含浸担持した。H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>水溶液についても、同様に 1 wt% でシリカ上に含浸担持した。得られた粉末の所定量をそれぞれ専用のガラスセルにセットして大気下で室温から 300°C まで昇温、さらに 30 分間焼成した。その過程の透過法 in-situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS を測定した。測定は BL14B2 の Si(311)二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより 1 スペクトルの測定時間は約 3.5 min とした。XAFS スペクトルの解析には、REX2000(リガク)を用いた。

### 結果および考察：

金- $\beta$ -アラニン錯体を用いて調製した金ナノ粒子の粒子径は、TEM 観察より  $4.0 \pm 0.9$  nm であり、H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>を用いて調製した場合と比較して、シリカ上にナノ粒子を高分散担持することができた。

Fig.1 に金- $\beta$ -アラニン錯体の XAFS スペクトルを示す。金- $\beta$ -アラニン錯体と標準試料の Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 11922 eV にホワイトラインが観測されており、金- $\beta$ -アラニン錯体中の Au の酸化数は+3 価であると考えられる。また、動径構造関数からは、Au-Au 配位に相当するピークは見られず、Au-O 配位のみが観測されたことから、金- $\beta$ -アラニン錯体は Au<sup>+3</sup>を中心として、 $\beta$ -アラニンが 2 分子もしくは、 $\beta$ -アラニンが 1 分子と水酸基 2 分子が配位した単核錯体であると推察される。配位している分子の数については、他の分析法なども用いて引き続き検討を重ねているところである。

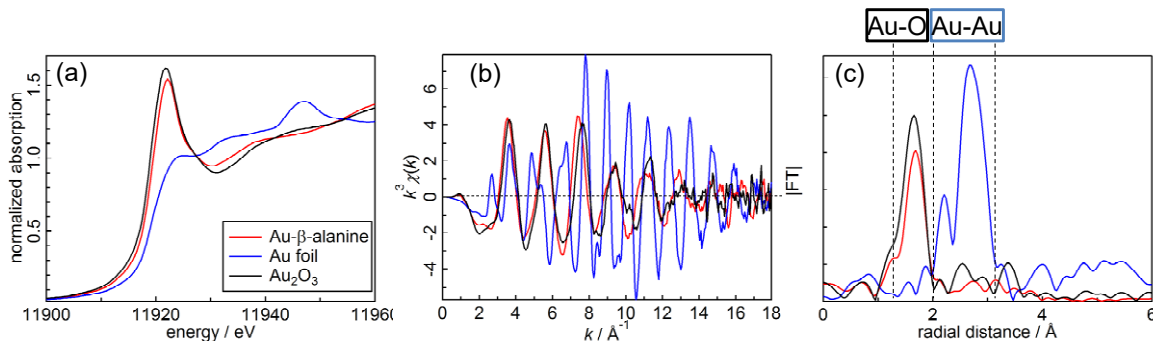


Fig.1. 金- $\beta$ -アラニン錯体および標準試料(Au foil, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の XAFS スペクトル (a)XANES 領域の生データ, (b)バックグラウンド除去, 規格化後, (c)フーリエ変換後.

焼成過程の in-situ Au L<sub>III</sub>-edge XAFS データについて、XANES スペクトルを始状態(R. T.)と終状態(re R. T.)でパターンフィッティング解析した結果のうち、代表的なふたつの温度、145°C と 190°C を Fig.2 に示す。終状態のスペクトルは、Au foil のスペクトルとよく一致した。また、昇温に従って、ホワイトラインの強度が小さくなる様子が観測された。どのスペクトルも始状態と終状態の和でフィッティングが良く一致していた。これらの結果から、Au<sup>+3</sup>が Au<sup>0</sup>へと還元したことが分かり、各測定温度で Au<sup>+3</sup> と Au<sup>0</sup>の相対比を求めた。H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>を用いた場合についても同様の変化が観測された。そこで、Au<sup>+3</sup> と Au<sup>0</sup>の相対比の焼成温度変化を金- $\beta$ -アラニン錯体の場合と H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>の場合で比較すると、金- $\beta$ -アラニン錯体の還元温度は約 70°C も低いことが分かった。低温で配位子が脱離し、Au の還元が起きる金- $\beta$ -アラニン錯体では、凝集が抑制され、粒子径の小さい高分散な Au/SiO<sub>2</sub> が調製できたと考えられる。

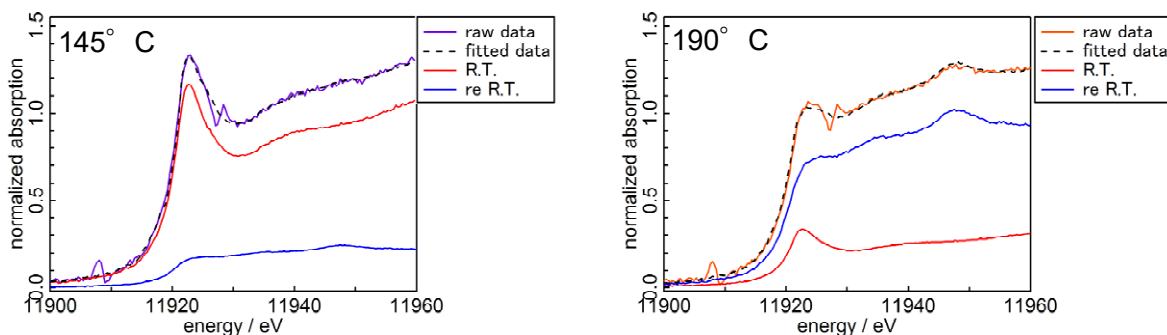


Fig.2. 金- $\beta$ -アラニン錯体を用いた場合の焼成温度が 145°C と 190°C における XANES スペクトルとこれらのパターンフィッティング結果.