



# 原子スケールでサイズ解析した 担持 Au 触媒の電子状態と局所構造解析

大山順也  
名古屋大学

## 1. 測定実施日

平成 25 年 9 月 11 日 1 シフト BL5S1

## 2. 概要

種々の条件で調製した $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担持 Au ナノ粒子 ( $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の Au  $L_3$  殻 XAFS スペクトルを解析することで、調製条件によって変化する Au の電子状態と構造を明らかにした。

## 3. 背景と研究目的

Au 触媒の性能は、その粒子サイズに大きく依存することが知られている。<sup>1)</sup> 最近我々は、種々の温度で  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を調製し、収差補正透過型電子顕微鏡 (Cs-TEM) を用いて原子スケールで観察してきた。<sup>2)</sup> Au ナノ粒子のサイズを評価した結果、調製温度が高いほど、Au ナノ粒子のサイズが大きくなっていった。また、水素下 200°C で処理した触媒では、他の触媒に比べて Au 単原子が多く観察された。本研究では、種々の条件で調製した  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の Au  $L_3$  殻 XAFS スペクトルを解析することで、調製条件によって変化する Au の電子状態と構造を明らかにした。

## 4. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターの XAFS 用ビームライン BL5S1 にて  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の Au  $L_3$  殻 XAFS 測定を行った。Au は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に析出沈殿法を用いて担持し、種々の条件で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に Au ナノ粒子を生成させた。Au ナノ粒子調製条件は、具体的に、水素下で 200、300、350、400°C、1 時間加熱処理、また、500°C、4 時間で空气中焼成である。触媒は、事前に所属機関で調製しペレット化した。Au  $L_3$  殻 XAFS 測定は、蛍光 X 線収量法で行い、検出器には、ライトルディテクタを使用した。蛍光フィルターには、Ga フィルターを用いた。

## 5. 結果および考察

Cs-TEM で観察してきた Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Au L<sub>3</sub> 殻 XAFS 測定を行った。得られた XANES スペクトルから、すべてのサンプルで Au は還元されていることがわかった (Fig. 1)。その電子状態について、詳細に XANES スペクトルを解析すると、水素下 200°C で処理したサンプルについては、他のものに比べて少し white line 強度が高かったことから、Au 種はややカチオニックな状態であることが示された。上述の Cs-TEM 観察の結果を踏まえて、カチオニックな状態は Au 単原子に由来する、つまり、Au 単原子はカチオニックな状態であると示唆される。

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の調製温度が上がるにつれて、11940-11980 eV に Au メタルの面心立方 (FCC) 構造に由来した 2 つのピークが大きくなり、Au foil のスペクトルに近づく様子が観察された。これは、Au ナノ粒子のサイズが大きくなっていることを示す。つまり、調製温度に伴って Au ナノ粒子のサイズが大きくなっていくことがわかった。この結果は、上述の Cs-TEM を用いた粒子サイズ解析結果と一致する。

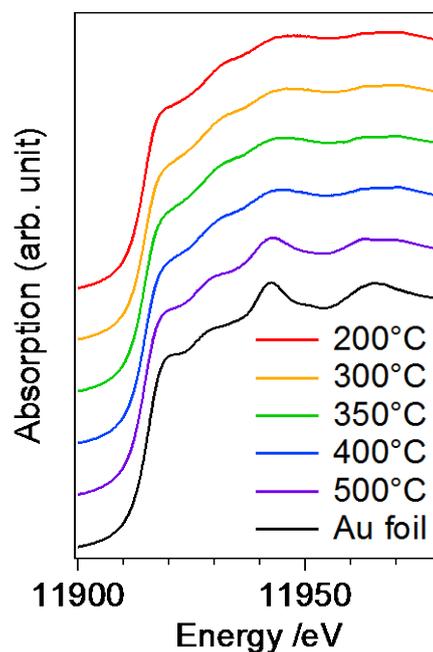
以上のように、Au L<sub>3</sub> 殻 XAFS 分光法を用いて、種々の条件で調製した Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の電子状態と構造を解析し、Cs-TEM 観察で得られた結果と合わせて、調製条件に伴う Au 触媒の電子状態と構造の変化を明らかにした。

## 6. 今後の課題

粒子サイズに伴う触媒活性の変化の原因を、XAFS 分光法を用いて明らかにすることが今後の課題である。なお、あいちシンクロトロン光センターの BL5S1 にて、課題番号：2505005、実験名：選択的水素化反応に高活性を示す担持金属触媒の局所構造解析で実施予定である。

## 7. 参考文献

- 1) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S., *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.
- 2) Ohyama, J.; Esaki, A.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A., *RSC Advances* **2013**, *3* (4), 1033-1036.



**Fig. 1** Au L<sub>3</sub> edge XANES spectra of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared under various conditions.