



# 静電的ナノ空間に閉じ込めた金属クラスターの構造解析

簾 智仁

信州大学 先鋭材料研究所

キーワード：層状複水酸化物(LDH)、金ナノ粒子、イオン交換

## 1. 背景と研究目的

「ナノ空間」は常温・常圧下では成しえない反応や物質合成の場として極めて有用である。物質を「ナノ空間」に閉じ込めると、疑似的な高圧化に置かれた状態(約 1000 気圧)となることから、このナノ空間中で材料合成を行った場合には高圧相を常温常圧化で得ることができる<sup>1</sup>。これまでに、カーボン材料についてこのようなナノ空間に関する研究が進められてきた。カーボン材料が提供する「壁」は、グラフィンやカーボンナノチューブに代表されるように、原子密度が高いためにファンデルワールス力を強く与えることができる。一方で、本研究で着目する無機イオン交換体は、その「壁」が電荷をもち、壁の間には電荷補償的にイオンが存在するため、非常に強電界がかかった空間となっている(概算で $\sim 10^2 \times 10^3$  kV/m 程度)。このような「静電的ナノ空間」では、ナノ空間の効果と電荷の制約の二つの効果が協奏的にはたらくことで、相の特異性と電荷的な特異性をもつ材料を創製することができると考えられる。そこで本研究では、この二つの効果が与える特異性を検証すべく、骨格に正電荷を持つ層状複水酸化物(LDHs)を静電的ナノ空間を提供するホスト材料とし、金ナノ粒子をモデル材料として採用した。このようにしてナノ空間の特異性を発見できれば、異常原子価を持つナノ触媒の合成、異常な原子配置を持つ合金ナノ触媒の創出することが期待できる。

## 2. 実験内容

Mg-Al からなる LDHs を共沈法によって作製し、これを塩化金酸水溶液に 2 日間浸漬した。ここで、塩化金酸は金ナノ粒子の前駆体であり、LDHs の層状ナノ空間内に予め存在する塩化物イオンとイオン交換することで、LDHs の層間内に塩化金酸イオンを挿入した(AuCl<sub>4</sub>-LDHs)。前回の測定からの変更点として、より再現性を向上すべく、ストックソリューションを用いた。その後、サンプルをトルエンとエタノールの混合溶液中に浸漬し、水素化ホウ素ナトリウムを添加することで LDHs 層間の塩化金酸イオンを還元し金ナノ粒子を得た(Au/LDHs)。得られたサンプルの電荷および原子間距離をあいしンクロトロン光センターにおける XAFS 測定により調査した。

## 3. 結果および考察

Au/LDHs について、Au L<sub>III</sub> 端の XAFS スペクトル(XANES 領域)から、前回の測定結果と異なり、吸収端位置のシフトが見られなかった。そこで、AuCl<sub>4</sub>-LDHs の EXAFS 領域を解析すると、動径分布関数から、今回のサンプルでは第一隣接位置の酸素の配位数が大きく増加していることが分かった。これより、塩化金酸の錯状態によって、得られる金ナノ粒子の価数が大きく影響を受けることが分かった。これは、イオン交換体を用いたナノ触媒の創製において極めて重要な制御因子であることが分かった。

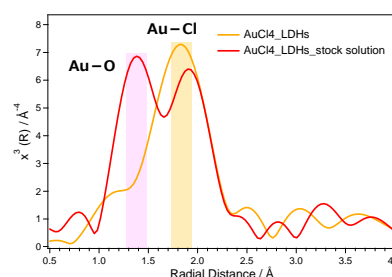


図 1 ストックソリューションを用いたときとそうでないときの AuCl<sub>4</sub>-LDHs の動径分布関数。

## 4. 参考文献

1. Fujimori, T., Morelos-Gómez, A., Zhu, Z. et al. Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes. *Nat Commun* 4, 2162 (2013) doi:10.1038/ncomms3162