

硬 X 線光電子分光による高触媒活性金ナノ粒子の電子状態解析

Electronic Structure of Au Nanoparticle Catalyst Studied by Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy

堀場弘司^a, 組頭広志^a, 尾嶋正治^a, 奥田一平^b, 春田正毅^b

Koji Horiba^a, Hiroshi Kumigashira^a, Masaharu Oshima^a, Ippei Okuda^b, and Masatake Haruta^b

^a東京大学大学院工学系研究科, ^b首都大学東京大学院都市環境科学研究科

^aGraduate School of Engineering, The University of Tokyo,

^bGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

低温で非常に高い CO 酸化触媒活性を示す、金ナノ粒子の電子状態、化学結合状態が、特にバルク Au に対してどのように変化しているかを明らかにし、触媒活性発現のメカニズムを解明することを目的として、大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU ビームラインにおいて硬 X 線光電子分光測定を行った。測定試料は共沈法により生成した Au と La の混合水酸化物に熱処理を施し、金をナノ粒子化したものである。Au 4f 内殻光電子スペクトルの結果から、その Au ナノ粒子は量子サイズ効果によりバルク Au と電子状態が異なっていることが明らかになった。

In order to clarify the origin of high catalyst activity of Au nanoparticles, we have investigated their electronic and chemical bonding state in comparison with bulk Au by using hard x-ray photoemission measurements at SPring-8 BL47XU. The samples were synthesized by co-precipitation of hydroxide mixtures of Au and La followed by annealing. The results of Au 4f core-level photoemission spectra indicate that the electronic structure of the Au nanoparticles changes from that of the bulk Au due to quantum size effects.

キーワード：Au ナノ粒子、硬 X 線光電子分光、X 線磁気円二色性、元素別磁化測定

背景と研究目的： Au という物質は、元来非常に安定で不活性な物質として広く知られている。すなわち、どのような元素とも化学結合したり相互作用を起こして電子状態が変化したりするといったことは珍しい。ところが、この Au を 10 nm 以下のナノ粒子として、卑金属酸化物や活性炭等に担持させることにより、従来のバルク物性とは異なった、白金やパラジウムを凌ぐ触媒活性が発現する。このような触媒活性発現のメカニズムとして、Au カチオンの存在、Au クラスターにおける量子サイズ効果、Au ナノ粒子と担持体との接合界面の化学反応性などが考えられている。本研究では、このような種々の状態の金の電子状態、化学結合状態が、特にバルク Au に対してどのように変化しているかを明らかにし、触媒活性発現のメカニズムを解明することを目的として、硬 X 線光電子分光測定を行った。

実験： 実験は BL47XU に設置された硬 X 線光電子分光装置を用いて行った。測定試料は共沈法により生成した Au と La (原子比 1 : 2) との混合水酸化物に熱処理を施したものであり、その熱処理温度によって触媒活性が

著しく異なる。473K 以下の温度で焼成したものは 193 K でも CO を 100% 酸化するという、非常に高い触媒活性を持つ。この熱処理の違いによる電子状態、化学結合状態の変化と触媒活性の関係について調べるために、触媒活性の異なる、熱処理温度がそれぞれ 423 K, 473 K, 523 K 及び 623 K の 4 つの試料について、Au 4f 内殻光電子スペクトルの測定を行った。

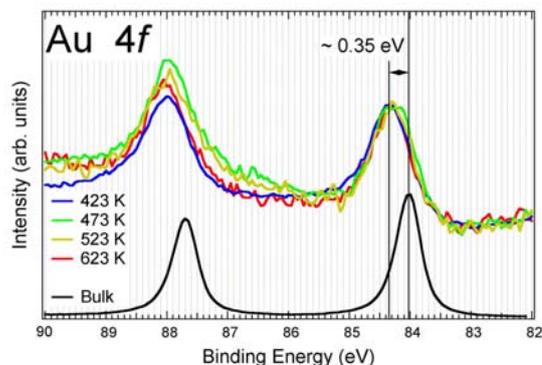


Fig. 1. Au 4f core-level photoemission spectra of Au nanoparticles and a bulk Au.

結果、および、考察： 図1に、各焼成温度にて調製した高触媒活性金ナノ粒子における、Au 4f 内殻光電子スペクトルを示す。触媒活性に大きな違いのあるこれら焼成温度の異なる試料について、光電子分光では有意な電子状態の変化は観測されなかった。しかしながら、その電子状態はバルクの Au とは異なっていることが明らかになった。高触媒活性金ナノ粒子の Au 4f内殻光電子スペクトルは、バルク Au のスペクトルと比べて約 0.35

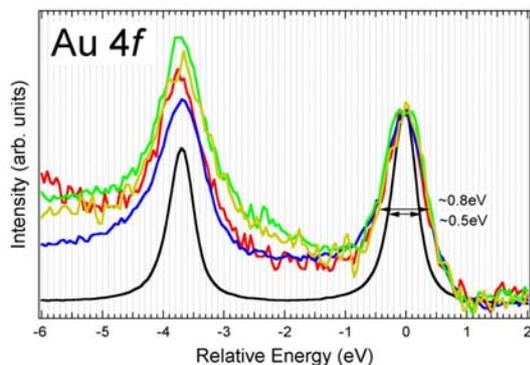


Fig. 2. Au 4f core-level photoemission spectra of Au nanoparticles and a bulk Au after calibrated the peak positions.

eV 高結合エネルギー側にシフトしている。また、ピークの半値幅を比較するためにピークシフトを補正したスペクトルを図2に示すが、バルク Au のピーク半値幅が約 0.5 eV であるのに対して、高触媒活性金ナノ粒子では約 0.8 eV に増加している。これらのスペクトルの変化は、粒径 1.6 nm の Au クラスタ単体における光電子スペクトルの変化によく一致しており（参考文献[1]）、量子サイズ効果による電子状態の変化であると考えられる。

今後の課題： 今回の結果は、測定した Au/La 水酸化物系の高触媒活性金ナノ粒子における、Au カチオンの生成がないことを示唆している。ただし、光電子分光測定の際の試料調製時や超高真空中での測定中に Au が還元されてしまっている可能性や、Au カチオンのスペクトルのみがチャージアップにより消失している可能性等も考えられるため、今後他の手法との比較等により、更なる検討を行うことが必要であると考えられる。

参考文献

- 1) P. Zhang and T. K. Sham, Phys. Rev. Lett. **90**, 245502 (2003).