

## XAFS による $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Au/Pd 二元系ナノ粒子の構造評価

仁谷浩明<sup>A\*</sup>, 祐谷将人<sup>A</sup>, 清野智史<sup>B</sup>, 水越克彰<sup>C</sup>, 興津健二<sup>D</sup>, 中川貴<sup>A</sup>, 山本孝夫<sup>A</sup>

<sup>A</sup> 阪大院工, <sup>B</sup> 阪大産研, <sup>C</sup> 阪府高専, <sup>D</sup> 阪府大院工

h-nitani@mit.eng.osaka-u.ac.jp

はじめに 現在、さまざまな組成・構造をもったナノ粒子触媒が石油化学工業や自動車工業などの分野で利用されている。ナノ粒子はバルク体に比べて重量あたりの表面積が大きく、材料コストの面で有利である。また、シングルナノサイズの粒子は量子サイズ効果によりバルク体とは違った性質をもつ物質も少なくない。特に触媒分野においては、この量子サイズ効果によって触媒活性が大きく変わることや、選択性に変化が起こることが報告されている<sup>[1]</sup>。Auはバルク体では化学的に不活性であるが、ナノ粒子にすることで触媒として高い活性を示す。またPdは単体でも非常に優れた触媒であるが、Auと複合化させることでさらに高い触媒活性を示すという報告もある<sup>[2]</sup>。我々はこれまでに超音波還元法を利用したナノ粒子合成プロセスにより、Auコア/Pdシェルの構造をもつ複合ナノ粒子の合成に成功した<sup>[3]</sup>。このAu/Pd複合ナノ粒子は水溶液中で分散させての利用が見込まれるが、一旦水溶液中に分散させると分離・回収が困難であり、工業的な連続プロセスへ投入する際の問題点となっていた。そこで、磁場により操作可能な磁性酸化鉄微粒子とAu/Pd複合ナノ粒子を複合化することでこの問題の解決を試みた。今回はナノ粒子に対しても詳細な構造情報が得られるXAFS法を用いて、調製した磁性酸化鉄担持Au/Pd複合ナノ粒子の構造解析を評価した。構造解析には、XAFS測定のほか、TEM観察、XRD測定、吸光度測定を行い、これらの結果を相補的に用いた。

実験 出発物質として 1 mM の H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 水溶液と 1 mM の Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 水溶液を用意し、Au と Pd が原子比で 1:1 となるように混合した。さらに担体として貴金属元素に対して重量比で 10 倍の $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子(平均粒径 29 nm)を投入した。また、界面活性剤として PEG-MS(ポリエチレングリコールモノステアレート)を、還元補助剤として 2-プロパノールを混合した。その後 200 kHz の超音波照射によるキャビテーション現象を利用して貴金属イオンの還元および $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子への担持を行った。合成した $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Au/Pd 複合ナノ粒子を磁気分離カラムにより分離し、XAFS 測定、XRD 測定、TEM 観察、吸光度測定を行った。

XAFS 測定は Photon Factory のビームライン BL-12C において Au-L<sub>III</sub> 端測定を行った。測定は透過法を用いて室温で行った。X 線単色化用のモノクロメータには Si(111)面を使用した。入射および透過 X 線強度は電離箱で測定し、電離箱の雰囲気ガスには入射用に N<sub>2</sub> (85 %)と Ar (15 %)の混合ガスを、透過用に Ar (100%)ガスをを使用した。ビームラインのエネルギー校正として、Au フォイルの L<sub>III</sub> 端の立ち上がりの変曲点を 11913 eV にセットした。

結果 TEM 観測の結果を図1に示す。これより、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子上に担持されている平均粒径が 8.3 nm の貴金属粒子が確認できたが、貴金属粒子の内部構造の詳細は得られなかった。XAFS 測定によって得られた  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子と標準試料の Au- $L_{III}$  端 XANES スペクトルを比較したところ、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子の XANES スペクトルの形状は Au フォイルの形状とよく一致しており、吸収ピークの位置も一致していた。これにより試料中の Au はメタルで存在していることがわかる。測定で得られた Au- $L_{III}$  端 EXAFS 振動  $\chi(k)$  において、波数  $k = 32 \sim 124 \text{ nm}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換を行い、動径分布関数を得た。得られた動径分布関数を図 2 に示した。動径分布関数のうち  $r = 0.15 \sim 0.32 \text{ nm}$  の範囲を逆フーリエ変換し、Au-Au と Au-Pd の 2 シェルでフィッティングを行った。フィッティングには FEFF 7.02 から求めた理論モデルを使用し、解析プログラム FEFFIT 2.32 によって最適パラメータを決定した。最適化したパラメータは Au-Au 及び Au-Pd の各原子間距離  $r$  と配位数  $N$ 、吸収端の補正值  $\Delta E_0$ 、デバイワラー因子  $\sigma^2$  である。フィッティングで得られた最適パラメータを表1に示す。また、逆フーリエ変換した EXAFS 振動とフィッティングカーブを図 3 に示す。

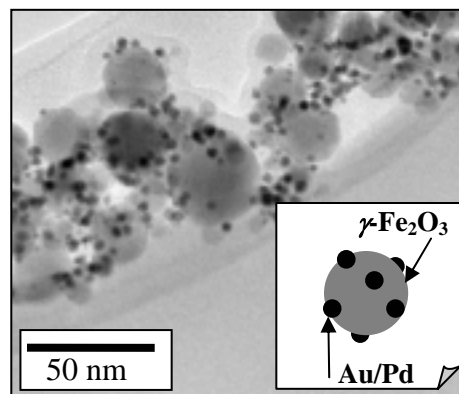


図1  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子の TEM 写真とモデル図

表 1  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子の Au- $L_{III}$  端 EXAFS 解析で決定したパラメータ

Au-Au 結合		Au-Pd 結合		$\Delta E_0$ [eV]	$\sigma^2$ [nm <sup>2</sup> ]	R-factor
$r_{\text{Au-Au}}$ [nm]	$N_{\text{Au-Au}}$	$r_{\text{Au-Pd}}$ [nm]	$N_{\text{Au-Pd}}$			
$0.287 \pm 0.001$	$10.2 \pm 2.6$	$0.281 \pm 0.004$	$1.35 \pm 0.7$	2.77	$8.9 \times 10^{-5}$	0.0396

原子間距離に注目すると、Au-Au 間の距離はバルクの Au (0.288 nm)と同じであり、Au-Pd 間の距離はバルク Au の原子間距離とバルク Pd の原子間距離の中間の値であった。また、

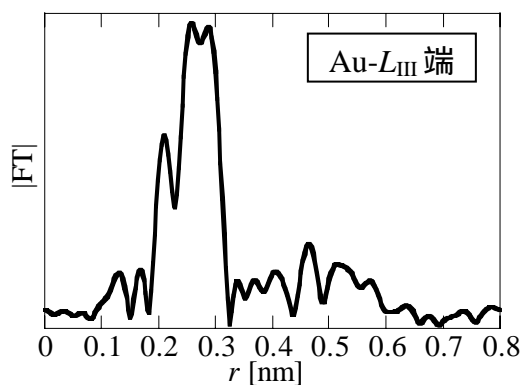


図2 フーリエ変換によって得られた  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子の Au- $L_{III}$  端動径分布関数

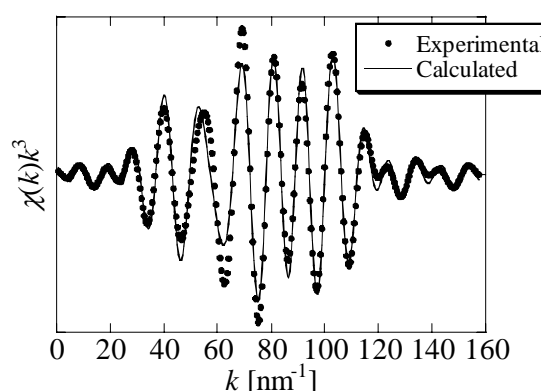


図3  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子の Au- $L_{III}$  端 EXAFS 振動とフィッティングカーブ(ともに  $k^3$  の重み付け)

配位数に注目すると、Au から見た Au の配位数と Pd の配位数には大きな差がある。ICP 測定の結果、貴金属ナノ粒子中には Au と Pd がほぼ 1:1 で存在していることがわかっているので、もし Au と Pd がランダム合金化しているとすればこの 2 つの配位数は等しくなるはずである。よって Au/Pd 複合ナノ粒子はランダム合金構造ではないと推測できる。UV-vis 吸光度測定の結果、Au のナノ粒子に特有な 550 nm 付近の表面プラズモン吸収ピークは観測されなかった。さらに XRD 測定では、Au の回折ピークは観測されるが Pd の回折ピークは観測されなかった。このことから Au はある程度の大きさをもったクラスターとして存在し、Pd はその Au クラスターの表面を覆う形、つまり Au コア/Pd シェルの構造で存在していると推測される。ここで、粒径が 8.3 nm で Au:Pd = 1:1 からなる完全なコア/シェルモデルを考えると、Au コアのサイズは直径 6.6 nm で Pd シェルの厚さは 0.86 nm と計算される。このモデルでは Pd シェルの厚さが 1 nm 以下であるので XRD 測定で Pd 回折ピークが観測されなかった現象を説明できる。また、粒径 6.6 nm の Au 粒子における平均配位数を計算すると  $N_{\text{Calc}} = 11.2$  となる。この値は EXAFS 解析で得られた Au から見た Au の配位数、 $N_{\text{Au-Au}} = 10.2 \pm 2.6$ 、の範囲内であり、このモデルと矛盾はない。

以上の結果から、今回調製した  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  担持 Au/Pd 複合ナノ粒子は、図 4 に示すような Au コア/Pd シェルのコア/シェル構造を持った貴金属ナノ粒子が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒子表面に担持されている構造であると結論付けられる。

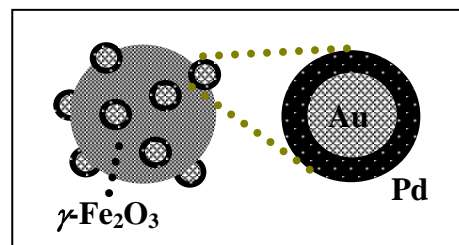


図 4 解析の結果示された  
コア/シェルモデル図

#### 参考文献

- [1] 柳田博明監修、微粒子工学大系第II巻 pp. 411 – 413.
- [2] K. Okitsu, M. Murakami, S. Tanabe and H. Matsumoto, *Chemistry Letters* (2000) 1336.
- [3] T. Nakagawa, H. Nitani, S. Tanabe, K. Okitsu and T. A. Yamamoto, *Ultrasonics Sonochemistry*, in press.