

酸化ニッケル担持金単原子触媒の XAFS による構造解析 Characterization of Nickel Oxide-Supported Single Au Atom Catalysts by XAFS

石田 玉青^a, 中山 晶皓^a, 岡山 夏帆^a, 本間 徹生^b, 村山 徹^a, 江本 慎治^c
Tamao Ishida^a, Akihiro Nakayama^a, Kaho Okayama^a, Testuo Honma^b, Toru Murayama^a, Shinji Emoto^c

^a 東京都立大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c ハルタゴールド(株)
^aTokyo Metropolitan University, ^bJASRI, ^cHaruta Gold Inc.

酸化ニッケルに担持した金単原子触媒の構造解析を Au L₃ 端 X 線吸収微細構造(XAFS)測定により行った。従来の金属単原子触媒より金属担持量の大きい 1 wt% Au/NiO でも、11.92 keV 付近にホワイトラインピークと動径構造関数において Au-O 結合由来のピークが見られたことから、金が単原子で存在していることが確認された。一方で、動径構造関数において Au-Au 結合由来のピークも見られたことから、金クラスターも一部生成していると推測された。

キーワード： 金、Au/NiO、単原子触媒、Au L₃ 端 XAFS

背景と研究目的：

金はバルクでは触媒作用を示さないが、直径 5 nm 以下のナノ粒子として卑金属酸化物上に担持すると触媒作用を示す。触媒金属を最大限有効活用するには、できる限り金粒子径を小さくして、表面露出金原子数を増やすことが重要になる。金属クラスターのサイズを極限まで小さくしたものが金属一原子を担体に担持した単原子触媒であり、近年活発に研究されている。しかし、金原子を凝集させずに単原子で固定化するために、金担持量を 0.03 wt% 程度と非常に低いものが多い。我々は NiO に金を担持すると、金担持量 1 wt% でも金を単原子で担持できることを見出し、透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察により金単原子の存在を確認した。TEM 観察結果からは、金が一原子で孤立して NiO 上に固定化されているものに加えて、金原子が隣接しているものの 3 次元方向に積層しておらず、単層二次元シートとして NiO 上に担持されている箇所が一部に見られた。また、酸化物上に固定化された金単原子は Au(III)ではなく、部分的に還元されたカチオン性金原子が固定化されていると考えられるが、金担持量が少なくなると金の電子状態を評価するのが難しくなる。そこで本課題では、金担持量を変えた Au/NiO を調製し、どの程度の担持量まで低くすれば完全な金単原子のみを NiO 上に固定化できるか、またその時の金の電子状態を見積もるために、Au L₃ 端 X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。

実験：

金担持量(0.015, 0.3, 1.0 wt%)の異なる Au/NiO を析出沈殿法により調製し 300 °C で 4 時間焼成したものを、ビニール袋に封入した。また、1 wt% Au/NiO については、焼成温度を変えたものや、CO 酸化反応後の触媒についても試料を調製し、金の電子状態や粒子径に違いが見られるかどうかを検討した。XAFS 測定は BL14B2 において、Au L₃ 端 XAFS を Si(311)モノクロメータを用い、19 素子半導体(SSD)検出器を用いた蛍光法により行った。比較試料として、Au foil、Au₂O₃ をイオンチャンバーを用いた透過法により測定した。

結果および考察：

1 wt% Au/NiO では XANES スペクトルにおいて 11.92 keV 付近にホワイトラインピークが観測され、金がカチオンの状態であることが分かったが、このピーク強度は Au(III)の標準試料である Au₂O₃ よりも低かった(Fig. 1a)。動径構造関数を求めると、約 1.6 Å 付近に Au-O 結合由来のピークと同時に、2-3.4 Å に Au-Au 結合由来のピークも観測され、HAADF-STEM 観察で見られた Au 単層二次元シートもしくは金クラスターの生成が示唆された(Fig. 2)。0.03 wt% Au/NiO は HAADF-STEM 観察で金単層二次元シートや金クラスターの生成は確認できなかったものの、XAFS 測定

の結果、1.0 wt% Au/NiO とほぼ同様のスペクトルであり、完全に金単原子のみを固定化できていないことが分かった。0.015 wt% Au/NiO は、非常に金担持量が少ないために積算回数を増やしても満足なスペクトルは得られなかったものの、Au₂O₃ 標準試料と類似した X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示し、ほぼ単原子で金が NiO 上に存在することが示唆された (Fig. 1b)。これらのことから、NiO 上に金を単原子で固定化した場合、Au(III)に近い電子状態を取ると推測される。今回の結果より、金単原子のみを担持するには 0.015 wt% に下げる必要があるものの、1 wt% Au/NiO でも一部金単層二次元シートもしくは金クラスターが存在するものの、主成分は金単原子として担持されることが分かった。

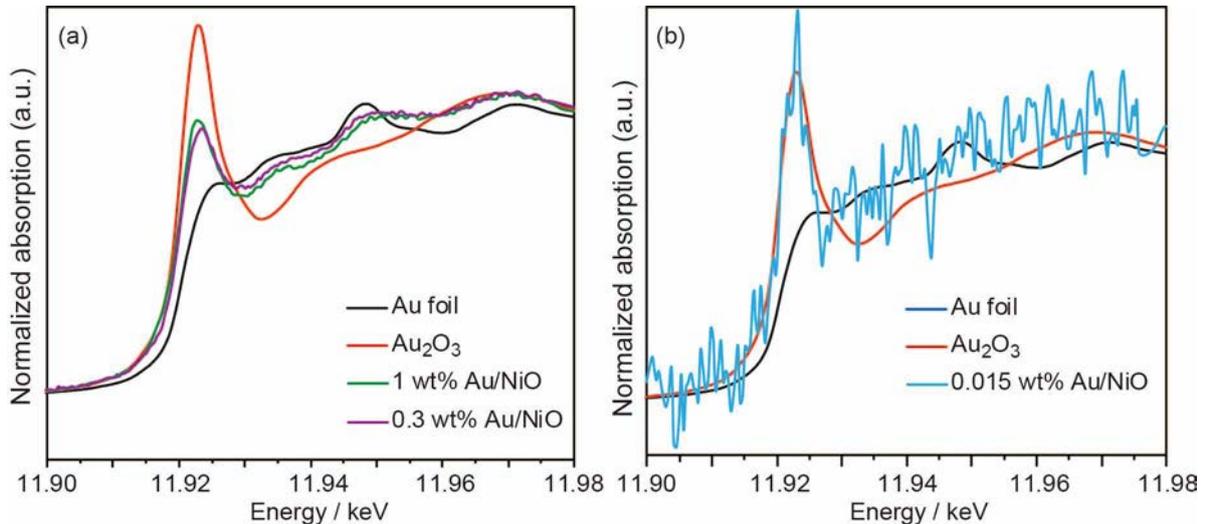


Fig. 1 0.3, 1 wt% Au/NiO (a) と 0.015 wt% Au/NiO (b) の Au L₃ 端 XANES スペクトル。

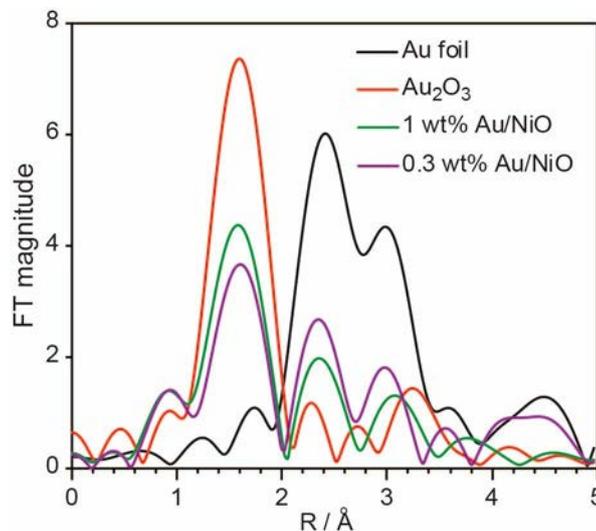


Fig. 2 0.3, 1 wt% Au/NiO の k^3 重みづけ動径構造関数

また 1 wt% Au/NiO について焼成温度を 300–600 °C の間で変化させたところ、400 °C 焼成までは XANES スペクトルでホワイトラインピークが観測され、金単原子が存在することが分かった。また、300 °C で焼成した 1 wt% Au/NiO について CO 酸化反応後の試料についても Au L₃ 端 XAFS スペクトルを測定した結果、反応前の試料とほぼ同じ XANES スペクトルが得られ、CO 酸化反応中も金単原子が凝集せずに触媒として機能することが分かった。