

## CO 酸化活性に及ぼす金ナノ粒子触媒調製条件の in situ XAFS 測定による研究

### Investigation of preparation conditions of nanoparticulate gold catalysts for CO oxidation by *in situ* XAFS measurement

大橋 弘範<sup>a,b</sup>, 河北 典子<sup>a,b</sup>, 島田 悟史<sup>a,b</sup>, 堀川 雅功<sup>a,b</sup>, 武井 孝<sup>a,b</sup>, 春田 正毅<sup>a,b</sup>  
Hironori Ohashi<sup>a,b</sup>, Noriko Kawakita<sup>a,b</sup>, Satoshi Shimada<sup>a,b</sup>, Masanori Horikawa<sup>a,b</sup>, Takashi Takei<sup>a,b</sup>,  
Masatake Haruta<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 首都大院都市環境, <sup>b</sup>JST, CREST

<sup>a</sup>Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University, <sup>b</sup>JST, CREST

ビームライン BL14B2 にて、金前駆体を担持したアルミナおよび規則ナノ細孔を有する多孔性金属錯体:Al-MOF の還元挙動を酸素あるいは水素雰囲気下で測定した。*In situ* XAFS の結果から、水素雰囲気下で低温還元させた場合に、従来の空気下における熱還元と比較してより小さな金粒子(金クラスター)が生成し、高い CO 酸化活性を示すことがわかった。

**キーワード:** 金触媒、*in situ* XAFS、焼成温度

#### 背景と研究目的:

金属酸化物の担体に金ナノ粒子を担持させた材料は、一酸化炭素(CO)の低温酸化触媒になることが知られている [1] [2]。これまで金ナノ粒子触媒の CO 酸化特性について、触媒調製法や担体効果、触媒反応メカニズムなどがさまざまな分析手法により検討がなされてきた。しかし、分析手法でその場観察(*in situ*)の手法は用いにくく、主に吸着した CO 分子の伸縮振動を赤外分光法で観測しそこから反応メカニズムを類推する手法が取られてきた。この手法では直接金の状態を観測することにはならない。最近では担持される金がナノ粒子からクラスター領域へと変遷し、触媒調製時の雰囲気条件や CO 酸化反応における金の状態変化を詳細に調べることが求められ、*in-situ* で金の状態分析はいつそう必要とされてきている。

従来の金触媒調製法では、金前駆体を表面に析出させた後に空気雰囲気下で焼成する方法が取られていた。最近になって水素下で低温焼成する方法もとられている。しかしながら、焼成(前駆体の金(III)の金(0)への還元)の過程を詳細に調べている研究は少ない。本研究では触媒調製のキーとも言うべき焼成過程を *in situ* XAFS で測定した。また、金触媒の触媒反応時の金の状態について様々な議論がなされているが、その場観測のデータは非常に少なく、決定打がない状況である。本研究では金触媒に特徴的な CO の低温酸化について、*in situ* XAFS を用いて CO 酸化時の金の状態変化を測定した。

#### 実験:

金担持水酸化ランタンは、硝酸ランタンとテトラクロロ金(III)酸のそれぞれの水溶液を $[La^{3+}] / [Au^{3+}] = 2$  となるように混合させた水溶液と、化学量論量の 1.2 倍量の炭酸ナトリウム水溶液を混合させる従来の共沈法[3]で調製した。金(III)担持アルミナや金(III)担持 Al-MOF は、アセチルアセトナトジメチル金(III)を用いた固相混合法[4] [5]にて調製した。SPring-8 の BL14B2 ビームラインにて *in situ* XAFS の測定を行った。サンプルを専用セルに入れ、金担持水酸化ランタンについては、一酸化炭素および酸素存在下で昇温をさせながら、金(III)担持アルミナおよび金担持 Al-MOF については水素下あるいは酸素下で昇温させながら *in situ* XAFS スペクトルを測定し、四重極型質量分析装置を用いて反応ガスの同時分析を試みた。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena と Artemis を用いた。

## 結果および考察：

### 金担持水酸化ランタンにおける CO 触媒酸化について

セルに CO : O<sub>2</sub> : He = 1:20:79 の混合ガスを導入しながら昇温させ XAFS を測定した。XANES スペクトルの温度変化を Fig.1 に示す。XANES スペクトル中の金(III)の特徴であるホワイトラインのピークが温度上昇とともに減少した。このことから、試料中の金(III)イオンの一部が金(0)に還元されていくことが示唆された。しかしながら、Fig.2 の動径分布関数を見ると明確なバルク金のピークは現れない。これは還元された金(0)が数個などのクラスターないし原子で存在していることを示唆している。触媒活性の発現はこれらの金(0)が安定に存在できうる環境にあることを強く示唆している。

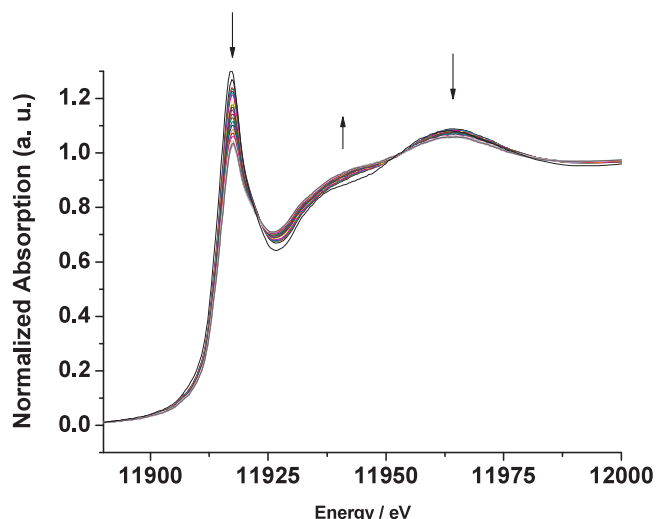


Fig. 1 Au<sup>3+</sup>/La(OH)<sub>3</sub> を CO と O<sub>2</sub> の混合ガス中で昇温させながら測定した XANES スペクトルの時間変化. 温度上昇とともにスペクトルは矢印の方向に変化した。

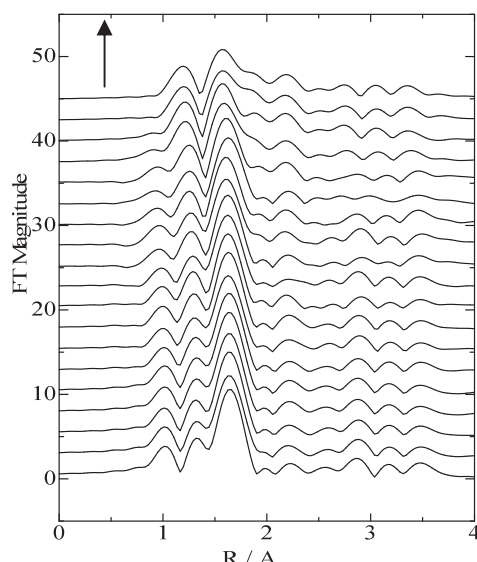


Fig. 2 Au<sup>3+</sup>/La(OH)<sub>3</sub> を CO と O<sub>2</sub> の混合ガス中で昇温させながら測定した動径分布関数の時間変化. 温度上昇とともにスペクトルは下部から上部の方向に変化した。

### 金(III)担持アルミナおよび金(III)担持 Al-MOF の焼成雰囲気による金の状態変化

金(III)担持アルミナを水素雰囲気下で測定を重ねた XANES スペクトルを Fig.3 に示す。通常の触媒調製で用いられる昇温速度 (1 or 5 °C min<sup>-1</sup> で室温から 120 or 300 °C まで) で測定を行ったところ、酸素と水素雰囲気下では XANES のスペクトルに明らかな違いが出た。そこで、EXAFS 解析を行ったところ金の配位数は空気焼成よりも水素焼成の方が小さいことがわかった。このことは、水素焼成の方が金の平均粒子径が小さいことを示している。また、担体に Al-MOF を用いた場合においても同様の結果が得られた。金担持アルミナの CO 酸化の結果は水素焼成の方が空気焼成に比べて活性が向上することが認められ、焼成条件は CO 酸化活性に大きく影響することがわかった。

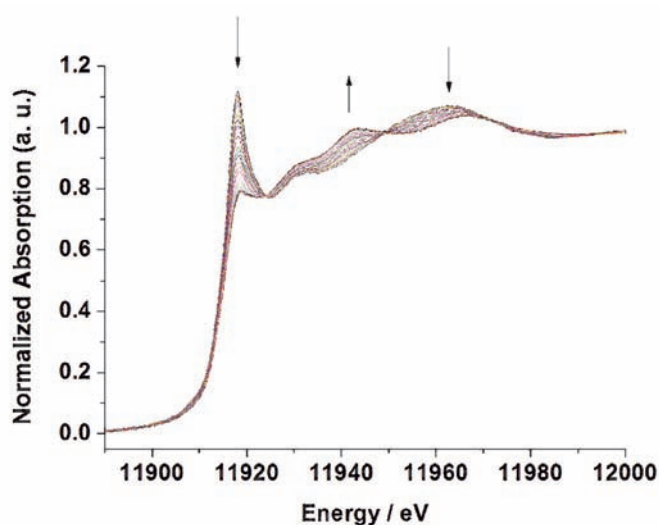


Fig. 3 Au<sup>3+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を水素雰囲気下で昇温させながら測定した XANES スペクトルの時間変化. 温度上昇とともにスペクトルは矢印の方向に変化した。

た。以上のことから、金触媒調製の条件を決定するのに *in situ* XAFS は非常に有効であることがわかった。

#### 今後の課題：

CO 酸化反応中の Au/La(OH)<sub>3</sub> 触媒の金の状態変化は、おそらく表面近傍で起きているであろう。このことを調べるために、表面の情報をとらえることができる転換電子収量法 (CEY 法) が非常に有効であると考えられる。CO 酸化反応を行っていない試料と十分行った試料との比較をするために、まずはガスを導入しない通常の XAFS 測定に CEY 法を適用し測定しなくてはならないだろう。

今回の測定は圧縮成形したペレット状の試料を使用して行われたが、より触媒反応や焼成条件に近い粉体試料をゆるく充填した状態での測定が望まれる。そのためには、専用特殊測定セルの開発が必要である。また焼成条件での金粒子の粒子径の変化が予想されたため、条件を固定し、酸素・水素・窒素それぞれの雰囲気での様々な温度プログラムでの測定が必要である。

また今回気密試験で気密性が担保されなかったために導入が見送られた水分の導入についても興味もたれる。金触媒は水分存在下で CO 酸化活性が劇的に向上することが知られている[6]が、向上の理由はよくわかっていない。温度変化させながら水分を導入してスペクトルを測定することによって、反応のメカニズムの新たな知見が得られると期待される。

#### 参考文献：

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, **16**, 405 (1987).
- [2] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, **144**, 175 (1989)
- [3] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
- [4] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8456(2008).
- [5] T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9265(2008).
- [6] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2129-2132 (2004).