

In-situ XAFS を用いた金クラスター触媒生成過程の研究 Investigation of preparation conditions of gold nanoparticles catalysts by *in situ* XAFS measurement

大橋 弘範^{a,c}, 島田 悟史^{b,c}, 河北 典子^{b,c}, 井口 徳彦^{b,c}, 辛嶋 信彦^{b,c}, 武井 孝^{b,c}, 春田 正毅^{b,c}
Hironori Ohashi^{a,c}, Satoshi Shimada^{b,c}, Noriko Kawakita^{b,c}, Norihiko Iguchi^{b,c}, Nobuhiko Karashima^{b,c},
Takashi Takei^{b,c}, Masatake Haruta^{b,c}

^a九大高推セ, ^b首都大院都市環境, ^cJST, CREST

^a Center for Research and Advancement in Higher Education, Kyushu University,

^b Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, ^cJST, CREST

ビームライン BL14B2 にて、金(III)前駆体担持法とガス雰囲気を変化させて、Au^{III} / γ -Al₂O₃ の中の金(III)の金(0)への還元反応について、*in situ* XAFS を用いて追跡した。析出沈殿法を用いた場合は、固相混合法と比較して還元温度が高いことがわかった。また、酸素雰囲気よりも水素雰囲気の方がより低温で金(III)が還元することがわかった。また、*in situ* XAFS 法はこれまで有効とされている TPO / TPR (昇温酸化/昇温還元)法では得られない金の状態分析が可能であることから、金(III)から金(0)クラスターへの生成過程をより詳細に検討することができることがわかった。

キーワード： 金触媒、*in situ* XAFS、触媒調製法

背景と研究目的：

化学的に安定である金は、ナノ粒子として酸化物などに担持することで低温における CO 酸化に代表される特異な触媒活性を発現する[1][2]。また、金がクラスターサイズまで小さくなると、触媒活性の劇的向上が起こる報告がいくつかなされている。ただ、金の前駆体からクラスター成長の過程まで言及している報告はほとんどない。

金触媒の調製法は他の貴金属触媒と違い経験則に委ねられているところが大きい。この調製条件はシビアであるため、要求される金粒子径がナノからクラスターサイズへと変化すれば、それだけより厳密な条件設定が必要とされる。そこで、大気圧下で価数変化を追うことができ、かつ粒子がクラスター化したかどうかを見分けることができる XAFS 法が有効であると考えた。これまでに、触媒調製後の XAFS については測定例が多くあるが、触媒調製時のその場観測のデータは非常に少なく、各論にとどまっている状況である。金ナノ粒子触媒の調製法はいくつか提案されているが、金(III)前駆体から金(0)への還元による方法では、金の酸化状態は不安定であることから還元条件の雰囲気制御については詳細に検討されていなかった。

このような背景の下で、触媒調製法の体系化について研究を行ってきた。本研究では金ナノ粒子触媒の調製において、金前駆体の担持方法および熱還元時の雰囲気ガスを酸素あるいは水素としたときの *in situ* XAFS 測定から金(III)の還元挙動を追跡することを目的とした。

実験：

担持体として γ -Al₂O₃ を用い、担持方法として担持体と金前駆体である金錯体・[Au(CH₃COCHCOCH₃)(CH₃)₂]を物理的に混合する固相混合(SG)法[3][4]、およびテトラクロロ金(III)酸の弱アルカリ性水溶液に担持体を加え、70 °C で水酸化金(III)を担持体に析出沈殿させた後にろ過・乾燥させる析出沈殿(DP)法[5]、の各種方法を用いて金(III)前駆体担持アルミナ(Au^{III} / γ -Al₂O₃)を調製した。このとき、金の担持量が 2.8 wt%となるように調製した。この Au^{III} / γ -Al₂O₃ について、TCD 検出器付きの昇温酸化・還元装置(BELCAT)を用いて、TPO / TPR (Temperature Programmed Oxidation / Temperature Programmed Reduction)の測定を行った。

また、Au^{III} / γ -Al₂O₃ を粉末状態で測定可能な専用の *in situ* 測定ガラスセル(自作)に導入し、水素あるいは酸素流通下で昇温させながら Au-L_{III} 端の *in situ* XAFS スペクトルの測定を SPring-8 の BL14B2 ビームラインにて行い、四重極型質量分析装置(QMS)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 Iffeffit の Athena と Artemis を用いた。

結果および考察：

まず、調製した $\text{Au}^{\text{III}} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ について、TPO / TPR の測定を行った。TPO のパターンと TPR のパターンをそれぞれ、Figs.1-2 に示す。SG 法で担持した触媒は、酸素流通の場合も水素流通の場合も明確なピークが現れた。一方で、DP 法で担持した触媒は、水素流通のときに SG 法よりも高温側でピークが出現し、酸素流通の場合はピークが確認できなかった。このことから、SG 法では金 (III) の還元が比較的低温 (100°C 前後) で起こることが予想され、また DP 法では水素流通の場合と酸素流通の場合で何かしらの違いが出るのが予想された。しかしながら、それぞれ出現したピークはどの反応に帰属されるかはわからなかった。

そこで、XAFS の測定を行った。ここでは例として Fig.3 に固相混合法で調製した $\text{Au}^{\text{III}} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を酸素流通下で昇温させながら測定した Au-L_{III} 端の XANES スペクトルを示す。金 (III) は昇温と共に金 (0) へと還元された。金前駆体の担持方法、および流通ガスの雰囲気を変化させた場合は、それぞれ異なる還元挙動を示した。酸素と水素流通下では焼成過程における XANES スペクトルに明らかな違いが認められた。焼成雰囲気ガスの違いは、金前駆体の分解過程に影響していると推定され、金ナノ粒子触媒調製時のガス雰囲気制御は金ナノ粒子の粒子径制御に有効であることが示唆された。

Fig.4 には XANES のパターンより見積もられた、各調製法における昇温時の金 (III) 存在比率の変化を示している。これまで通常行われてきた酸素流通下と比較して、水素流通下の方がより低温で金 (0) へと還元することがわかった。金は 200°C から温度上昇と共に徐々に粒子凝集が起こるとされているため、これまで低温での触媒調製がキーとなっていた。

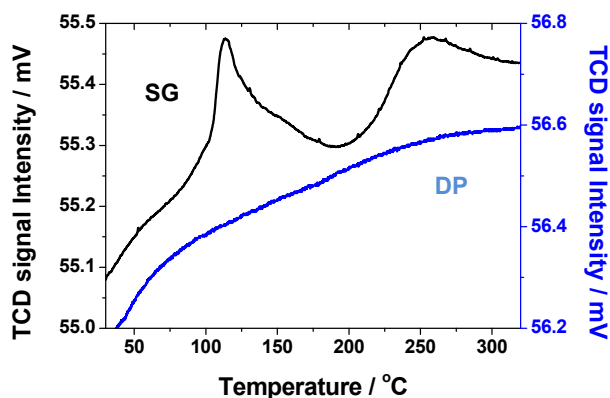


Fig.1 調製した $\text{Au}^{\text{III}} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の TPO パターン。

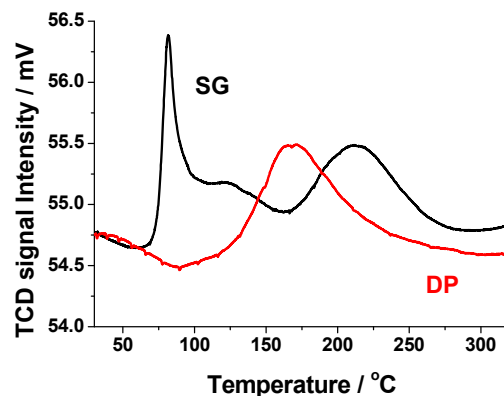


Fig.2 調製した $\text{Au}^{\text{III}} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の TPR パターン。

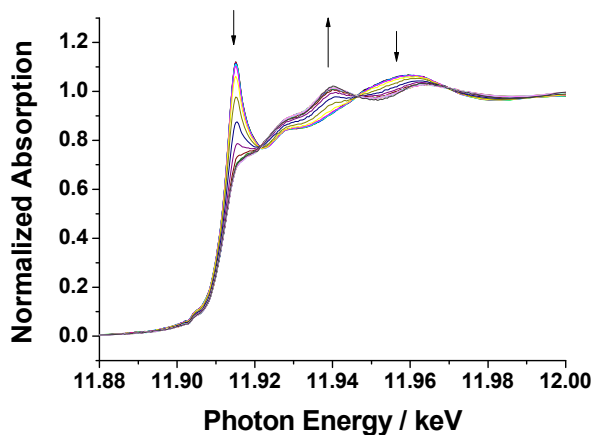


Fig.3 酸素雰囲気中で昇温した固相混合法で調製した $\text{Au}^{\text{III}} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の XANES スペクトル。(矢印の方向は昇温におけるピーク変化の方向を示す)。

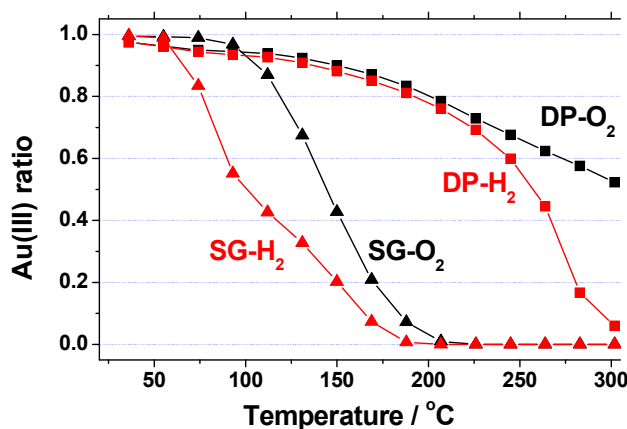


Fig.4 XANES より見積もられた各調製法における昇温時の金 (III) 存在比率の変化。

今回の実験から水素による還元法は、金ナノ粒子の触媒調製として非常に有効であることが確認された。これまでは、金触媒の調製時の反応追跡には TPO / TPR が有効であった。しかし、今回の *in situ* XAFS の測定によって、同質かそれ以上の結果が得られることがわかった。現時点では、実験室レベルで操作できる TPO / TPR がより手軽であるが、放射光利用がより促進され、より身近になれば、得られる情報は多く有用であることがわかった。

今後の課題：

本実験では、まず担持量を固定して実験を行ったが、担持量を変化することで還元速度は当然変化することが予想される。また、生成する金の粒子径も変化するであろう。この同時測定は、*in situ* XAFS のみで観測できる貴重なテーマであり、今後積極的に取り組みたいと考えている。

今回は専用の測定セルを用いて実験を行ったが、粉末試料の量にまだ十分対応できていない。このため、より精度の良い実験を行うためにさらなる実験セル(カートリッジ)の改良が必要であることがわかった。この改良についてはすでに着手している。

また、触媒調製時の水分の導入による金(III)の還元速度の違いや生成する金の粒子径の変動などに興味を持たれる。これについても、実験セルの改良と同時に検討したい。

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] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta: Chem. Eur. J., **14**, 8456 (2008).
- [4] T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta: Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 9265 (2008).
- [5] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, in "Preparation of Catalysts VI" G. Poncelet, et al. eds., Elsevier, Amsterdam, pp227-235 (1995).