

**In-situ XAFS を用いた金属酸化物の酸化還元挙動における  
金ナノ粒子の還元促進効果に関する研究**  
**Study on the Promotion Effect of Gold Nanoparticles on the Redox  
Behavior of Metal Oxides by Using In-situ XAFS**

大橋 弘範<sup>a</sup>, 川本 大祐<sup>b</sup>, 西川 裕昭<sup>b</sup>, 角田 亮介<sup>b</sup>, 相川 翔平<sup>b</sup>, 相本 淳<sup>b</sup>, 石田 玉青<sup>b</sup>,  
本間 徹生<sup>c</sup>, 徳永 信<sup>b</sup>, 横山 拓史<sup>b</sup>  
Hironori Ohashi<sup>a</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>b</sup>, Hiroaki Nishikawa<sup>b</sup>, Ryohei Tsunoda<sup>b</sup>, Shohei Aikawa<sup>b</sup>,  
Jun Aimoto<sup>b</sup>, Tamao Ishida<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Makoto Tokunaga<sup>b</sup>, Takushi Yokoyama<sup>b</sup>

<sup>a</sup>九州大学基幹教育院, <sup>b</sup>九州大学大学院理学院,  
<sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター,

<sup>a</sup> Faculty of Arts and Science, Kyushu University, <sup>b</sup> Graduate School of Sciences, Kyushu University,  
<sup>c</sup>JASRI

ビームライン BL14B2 にて、金粒子を担持した酸化銅(II)の水素雰囲気下での還元挙動を測定した。*In-situ* XAFS の結果から、水素雰囲気下で 150 °C まで昇温させた場合に Cu(II)から Cu(0)への還元が起こることがわかった。しかし、これまでの場合と比較して Cu(II)の還元温度は Au(III)の還元温度よりも低く、他のコバルトやニッケルの水酸化物の場合と違い担持された金粒子の効果があつたとは言えないことがわかった。

キーワード： 金触媒、*in situ* XAFS、水素還元

**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]。近年、金がクラスターサイズになるとこれまで報告されなかった触媒特性が発現することがわかってきた。その中でも酸化コバルト担持金触媒 (Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) については、特に触媒的還元反応中において、金が担体自身を還元する機能を持つために触媒活性が上昇するのではないかと考えられる興味深い実験結果が得られた。またこの実験結果に関連して、金ナノ粒子を担持させた酸化コバルトは、酸化コバルトのみの場合と比較して、水素気流中での還元温度の著しい低下が観測された。すなわち、酸化コバルトは金によって還元されやすくなったと考えることができる。このことは、前回測定した *in-situ* XAFS から示された[3]。一方で、担持金触媒における担体のバリエーションは金属酸化物に限っても豊富であり、他の金属酸化物担体での金属の還元挙動に興味を持たれる。この現象がその場観測の手法によって明らかになれば、今後の触媒設計が明確になることが期待される。

今回の実験では、担体として水酸化銅(II)に着目し、水素流通下での XAFS 測定から酸化銅(II)の還元挙動を評価する。これらの結果から、金クラスターが金属酸化物の酸化還元にどのように寄与しているのかを明らかにすることを研究の目的とした。

**実験：**

酸化銅担持金触媒の前駆体である水酸化金(III)- 水酸化銅(II)共沈物は、硝酸銅(II)水溶液とテトラクロロ金(III)酸水溶液の混合水溶液より従来の共沈法 (CP 法) を用いて調製した。このときの金と銅の原子比を従来法通り 1:19 とした。SPring-8 の BL14B2 ビームラインにて XAFS の測定を行った。サンプル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、水素下で昇温しながら *in situ* XAFS スペクトルを測定した。昇温速度は 5 °C min<sup>-1</sup> とした。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena を用いた。

### 結果および考察：

共沈法で調製した水酸化金(III)-水酸化銅(II)共沈物を昇温しながら水素雰囲気下で測定を重ねたときの Cu-K 端の XANES スペクトルの変化を Fig.1 に示す。スペクトルは比較的単純な変化をすることがわかった。スペクトルから Cu の状態は水酸化銅(II)から銅(0)(金属銅)へと還元していくことがわかった。一部の文献[4][5]では水酸化銅(II)の還元反応では酸化銅(I)を経由するとされているが、今回の測定では観測されなかった。さらに吸収端直前の部分(プレエッジピーク)にも着目した。吸収端直前部分を拡大したスペクトルを Fig. 2 に示す。やはりこの部分のスペクトルも同様で、125°C 付近で変化が見られ 150°C 付近で完全に銅(0)へと還元された。

一方で、Au-L<sub>3</sub> 端についてもまったく同様の操作を行った。共沈法で調製した水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物を昇温しながら水素雰囲気下で測定を重ねたときの Au-L<sub>3</sub> 端の XANES スペクトルの変化を Fig.3 に示す。Au の状態は水酸化金(III)から還元されていく様子が捕らえられたが、金属金ではなく合金様のスペクトルへと変化した。また、約 200 °C 付近で完全に Au(0)に還元され、銅の場合と比較して還元温度が高いという他の金属とは異なる結果が得られた。

これまでは H<sub>2</sub>-TPR(昇温還元法)によって、Au や Cu が還元されていることが示唆されていたが、今回の *in-situ* XAFS によってこの変化が、Au(0)、Cu(0)への還元、しかも合金化によるものだということがわかった。これは、H<sub>2</sub>-TPR に欠けている「その場での Cu, Au の状態分析」ができる *in-situ* XAFS の特徴を反映した結果となっている。

### 今後の課題：

今回は Au-L<sub>3</sub> 端 XANES ですら、ノイズが大きく EXAFS 領域まで取れなかったため、今後は、まったく同じサンプルについていろいろ工夫し再測定を行いたい。そのことによって、合金化のプロセスがより鮮明になると考えられる。また、他の 3d ないし 4d の遷移金属元素についても同様の実験を行い、その違いを調べることで、より体系的な議論をする必要がある。

また、測定後の試料を観察すると非常に大きな体積減少が起こっていることがわかった。おそらく試料骨格を形成する酸素が水素によって水に変化し系外に排出された

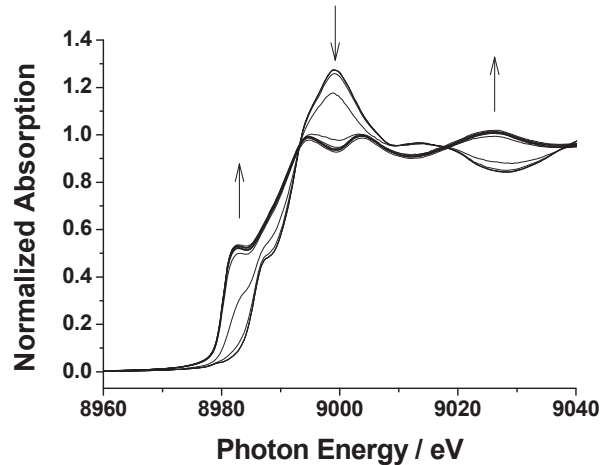


Fig.1. 水素雰囲気下昇温測定における水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物の Cu-K 端 *in-situ* XANES スペクトル。(矢印の方向は温度上昇に伴うスペクトルの変化方向を示す)。

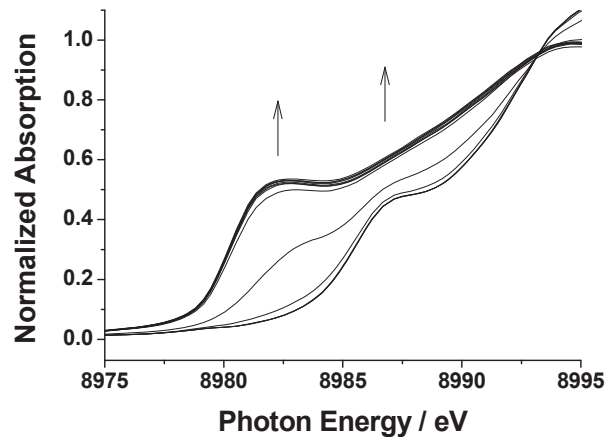


Fig.2. 水素雰囲気下昇温測定における水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物の Cu-K 端 *in-situ* XANES スペクトル。(プレエッジピーク付近, Fig.1 の拡大図, 矢印の方向は温度上昇に伴うスペクトルの変化方向を示す)。

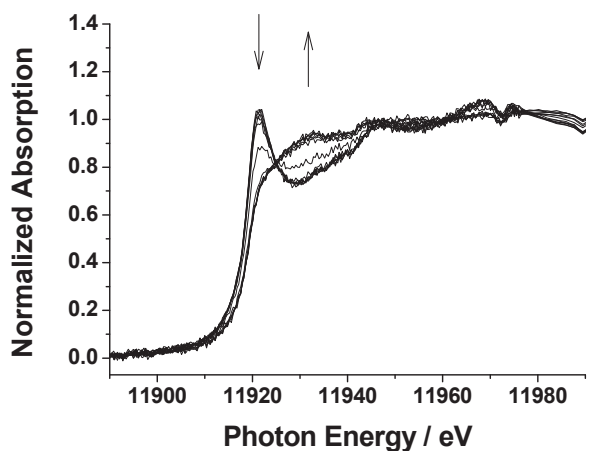


Fig.3. 水素雰囲気下昇温測定における水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物の Au-L<sub>3</sub> 端 *in-situ* XANES スペクトル。(矢印の方向は温度上昇に伴うスペクトルの変化方向を示す)。

ことによって体積減少が起きたと考えられるが、このことによって試料に不均一性が生じ、EXAFS振動抽出ができないくらいノイズが出てしまったと推測される。この体積減少を防ぐために、シリカのような水素流通下で変化しない酸化物に酸化銅(II)と水酸化金(III)を両方担持させたような触媒で同様の実験を行い銅の還元挙動の違いを調べることで、より体系的な議論をする必要がある。

**参考文献：**

- [1] M. Haruta et al, *Chem. Lett.*, **16**, 405 (1987).
- [2] M. Haruta et al, *J. Catal.*, **144**, 175 (1989).
- [3]大橋弘範 他、平成 22 年度 重点産業利用課題報告書(2010A), pp.38-39, 2010B1784.
- [4] X. Wang et al, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13667-13673(2004).
- [5] H. Oguchi et al, *Appl. Catal. A*, **293**, 64-70(2005).