

**In-situ XA スペクトル測定を利用した
水素雰囲気下における水酸化金(III)の熱分解挙動の解明
Elucidation of Thermal Decomposition Reaction of Gold(III) Hydroxide
under Hydrogen Gas Flow by In-situ XAS**

川本 大祐, 田中 和也, 横山 拓史

Daisuke Kawamoto, Kazuya Tanaka, Takushi Yokoyama

九大院理

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

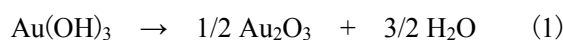
要旨：

水酸化金(III)は担持金触媒を調製する際の前駆体として用いられている。しかしこれまで水酸化金(III)の熱分解挙動に関する報告はない。従来よりも優れた担持金触媒を調製するためには水酸化金(III)の熱分解挙動の理解が重要である。そこで本研究の目的を In-situ X 線吸収(XA)スペクトル測定と気体の質量分析を用いた水酸化金(III)の熱分解挙動の解明とした。本実験の結果、酸素雰囲気下と水素雰囲気下では水酸化金(III)の熱分解挙動が異なることが明らかになった。

キーワード： 水酸化金(III), 熱分解挙動, In-situ XAS

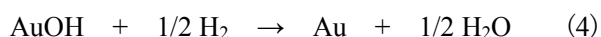
緒言：

金属酸化物へ金粒子を担持させた担持金触媒はアリルアルコールの水素化分解反応など様々な有機反応の触媒として利用されている^[1,2]。この担持金触媒を調製する際、金粒子の前駆体として水酸化金(III)を析出させている^[3,4]。その後空気もしくは水素雰囲気下で焼成することで担持金触媒を調製している。しかし水酸化金(III)はその化学組成や構造、溶解度、熱分解挙動などの基本的な物性が未だ明らかにされていない。そこで申請者は X 線吸収分光(XA)法や ¹⁹⁷Au Mössbauer 分光法、示差熱重量分析(TG/DTA)の結果から水酸化金(III)の化学組成や分子構造、さらにその溶解度を決定した^[5]。また並行して酸素及び水素雰囲気下における水酸化金(III)の熱分解挙動についても研究を行ってきた。酸素雰囲気下における TG/DTA 測定から水酸化金(III)は 2 段階の反応(1 段階目: 40°C, 2 段階目: 300°C)で熱分解して金属金になることが示唆された。同雰囲気下の昇温反応(TPR)の結果から TG/DTA の結果と対応した温度において熱分解に由来する TPR シグナルと H₂O と O₂ の発生がそれぞれ検出された。以上の結果から酸素雰囲気下における水酸化金(III)の熱分解反応は



であることが示唆された。一方水素雰囲気下における水酸化金(III)の熱分解挙動に関しては、水素雰囲気下の TPR の結果から 2 段階の反応で熱分解して金属金になることが示唆された。酸素雰囲気

気下との違いは反応温度と熱分解反応によって発生及び消費される気体である。水素雰囲気下では1段階目が85°C、2段階目が95°Cである。さらに各温度において発生及び消費された気体を分析したところ、各温度ともH₂の消費とH₂Oの発生を確認した。以上の結果から申請者は水素雰囲気下における水酸化金(III)の熱分解反応が



であると考えている。しかしTPR測定の結果だけでは上記の反応の証拠として不十分であると申請者は考えている。即ち加熱過程における金の酸化数や構造変化に関する情報と発生及び消費される気体の同定が不可欠である。そこで本研究の目的をIn-situ XAスペクトル測定と気体の質量分析を用いた水素雰囲気下における水酸化金(III)の熱分解挙動の解明とした。

実験：

50 cm³のHAuCl₄溶液([HAuCl₄]=0.24 mol/dm³)と50 cm³のNa₂CO₃溶液([Na₂CO₃]=0.48 mol/dm³)を素早く混合し、室温で8時間遮光して攪拌することで沈殿物を得た。得られた沈殿物を0.20 μmメンブランフィルターを用いてろ別し、水で洗浄後、真空凍結乾燥させ水酸化金(III)を得た^[5]。水酸化金(III)と窒化ホウ素の混合物を調製し、In-situ XAスペクトル測定用セルに導入した。昇温速度0.5°C/minで水素を流通させながら透過法のAu L₃-端 In-situ XAスペクトル測定を行った。In-situ XAスペクトル測定に必要な気体供給設備や温度可変設備、発生及び消費される気体の分析に必要な質量分析器はビームライン備え付けのものを使用した。また対照実験として昇温速度0.5°C/minで酸素を流通させながら透過法のAu L₃-端 In-situ XAスペクトル測定も併せて行った。In-situ XANESスペクトルの解析およびEXAFS振動の解析にはIfeffitのAthenaを用いた^[6]。

結果および考察：

水酸化金(III)の酸素雰囲気下かつ加熱過程のAu L₃-端 In-situ XANES スペクトルをFig. 1 に示している。水酸化金(III)は282.8°C で完全に金属金へと熱分解されることが明らかとなった。また11.927 keV と11.954 keV 付近にスペクトルの等吸収点が見られた。しかし詳細な解析の結果から212.5°C を境にわずかに高エネルギー側と低エネルギー側の2つの等吸収点が観測された。

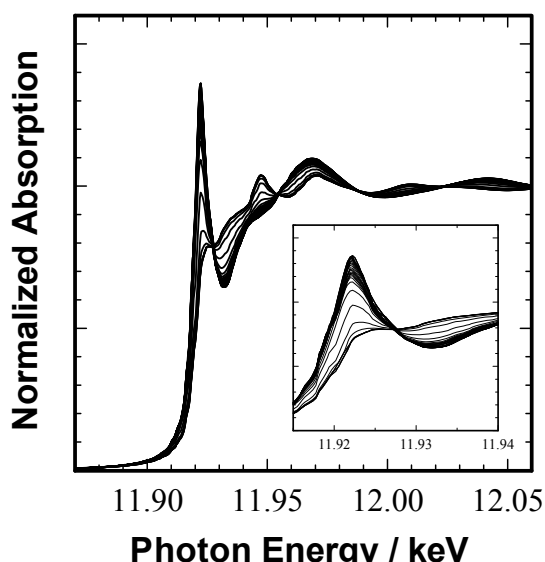


Fig. 1. Normalized Au L₃-edge In-situ XANES spectra for Au(OH)₃ under oxygen gas flow.

TG/DTA の結果から 195°C まで反応(1)に由来する重量減少が、それ以降 300°C までは反応(2)に由来する重量減少が観測されている。以上より酸素雰囲気下かつ加熱過程の Au L₃-端 In-situ XANES スペクトル測定において 212.5°C までは反応(1)が、212.5°C 以上では反応(2)が進行していることが示唆された。今後は酸化金(III)を調製し、同様の昇温速度での Au L₃-端 In-situ XANES スペクトルを測定することで 212.5°C 以降で起こる反応が酸化金(III)から金属金への熱分解かどうかを検証する必要がある。

続いて水酸化金(III)の水素雰囲気下かつ加熱過程の Au L₃-端 In-situ XANES スペクトルを Fig. 2 に示している。水酸化金(III)は 157.5°C で完全に金属金へと熱分解されることが明らかとなり、酸素雰囲気下よりもより低温で熱分解反応が終了することが明らかとなった。酸素雰囲気下と同様に 11.927 keV と 11.954 keV 付近にスペクトルの等吸収点が観測された。水素雰囲気下における TPR の結果から 2 段階の熱分解反応(反応(3)と(4))が予測されたが、今回の Au L₃-端 In-situ XANES スペクトルからそれを見出すことはできなかった。また酸素及び水素雰囲気下における熱分解反応によって発生及び消費される気体を分析したが、反応による気体の発生及び消費を検出することはできなかった。原因として Au L₃-端 In-situ XA スペクトル測定に使用した試料量が TPR 測定で使用した試料量の 1/20 程度であったため、反応により発生及び消費された気体の量が質量分析器の検出下限を下回ったこと、さらに使用した気体の純度(99.9%)が高かったため反応によって発生及び消費された気体が検出されなかったと考えられる。次回の測定では可能な限り試料量を増やすことと使用する気体の純度について検討していきたい。

結論：

水酸化金(III)の酸素及び水素雰囲気下における熱分解挙動を In-situ XA スペクトル測定と気体の質量分析を用いて調査した。酸素雰囲気下では水酸化金(III)は 282.8°C で完全に金属金へと熱分解されることが明らかとなった。またわずかに高エネルギー側と低エネルギー側の 2 つの等吸収点が観測された。これは 212.5°C を境に異なる反応が進行していることを示唆している。一方水素雰囲気下では水酸化金(III)は 157.5°C で完全に金属金へと熱分解されることが明らかとなり、酸素雰囲気下よりもより低温で熱分解反応が終了することが明らかとなった。

参考文献：

- [1] H. Nishikawa, D. Kawamoto, Y. Yamamoto, T. Ishida, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji, Y. Kobayashi, A. Hamasaki, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *J. Catal.* **2013**, *307*, 254.

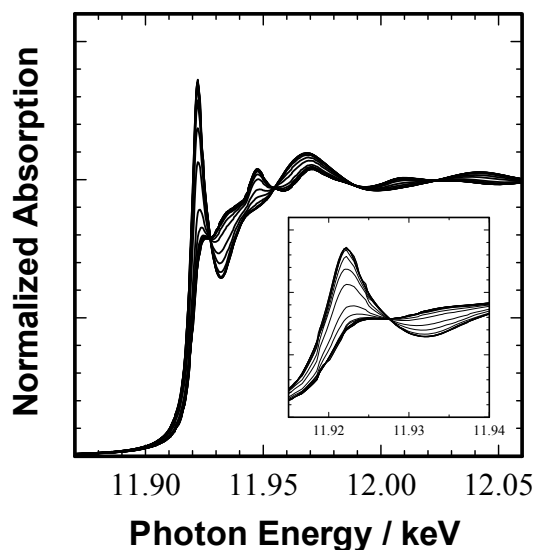


Fig.2. Normalized Au L₃-edge In-situ XANES spectra for Au(OH)₃ under hydrogen gas flow.

- [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- [3] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *91*, 227.
- [4] K. Okumura, K. Yoshino, K. Kato, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12380.
- [5] D. Kawamoto, H. Ando, H. Ohashi, Y. Kobayashi, T. Honma, T. Ishida, M. Tokunaga, Y. Okaue, S. Utsunomiya, T. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1385.
- [6] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537.