

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710104

研究課題名（和文）メスバウアー分光法と X 線吸収分光法を利用した新規金クラスター触媒の評価法

研究課題名（英文）New method for evaluating gold cluster catalyst by Mössbauer spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

大橋 弘範（OHASHI HIRONORI）

九州大学・基幹教育院・助教

研究者番号：80457829

研究成果の概要（和文）：メスバウアー分光と X 線吸収分光を組み合わせた分析法の構築を行った。TEM など画像分析が適用しにくい系のみならず、多くの系で価数の判別からクラスターの判別までキャラクタリゼーションに非常に有用であることが示された。金クラスターは保護基がある場合は安定であるが、保護基がない場合はそれを保存する場の提供が必要であることがわかった。その保存する場として、配位高分子（MOF）やニッケル金属を利用し、金が極めて高分散で担持されることがわかった。この手法は、今後の金触媒研究において、トップダウン方式ではなくボトムアップ方式も採用できるという新たな方向性を拓いた。

研究成果の概要（英文）：New evaluation method for characterizing gold cluster catalysts was built using combination between Mössbauer spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. It was useful in the various system for gold catalysts, at the standpoint of judging whether or not gold cluster was present, and distinguish valence of gold. It is necessary to secure a lot of storage space because of the instability of gold cluster. In this study, Metal Organic Frames (MOF) and Nickel metal as storage space could stabilize small gold clusters and gold atoms, respectively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析・評価

1. 研究開始当初の背景

金触媒は大別して、均一系触媒と不均一系触媒からなるが、昨今グリーンケミストリーの立場から不均一系金触媒に注目が集まっている。触媒活性を左右する因子は複数あるが、最近注目されているのが金の粒子サイズである。そのため、触媒活性を議論するとき

に必要なものがキャラクタリゼーションであるが、従来用いられている画像分析（TEM や HAADF-STEM）の測定では、金粒子の粒子径の分散という貴重な情報が得られる反面、個数平均で議論される点やコントラストの問題から生じるクラスター領域の粒子の数え落としなど、いくつかの問題点もあった。

一方で、これまで分光学的には X 線吸収分光 (XAFS・EXAFS) が用いられてきたが、分散の情報を出力しないため、やや片手落ちの感が否めなかった。

2. 研究の目的

申請者は、 ^{197}Au Mössbauer 分光法を担持金クラスター触媒のキャラクタリゼーションの一手法として掲げると同時に、最近よく用いられるようになった XAFS (EXAFS 解析) と TEM / HAADF-STEM といった手法を有機的につなげることにより、互いの弱点を補い合う担持金クラスター触媒の評価システムを構築することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

一般的な金触媒への適用を探るために、従来法の共沈法で調製した触媒を用いた。また、近年開発された、アセチルアセトナトジメチル金(III)を利用する固相混合法という手法を用いて、ポーラス構造を持つ様々な配位高分子 (MOF) への担持を試みた。

分析は、画像分析 (TEM の他、XAFS や ^{197}Au Mössbauer 分光法を用いた。XAFS は兵庫県の Spring-8 の BL14B2 ビームラインにて測定を行った。 ^{197}Au Mössbauer スペクトルは京都大学原子炉実験所で、原子核反応を利用して線源(^{197}Pt)を作成し、これをプローブにして測定を行った。

4. 研究成果

まず、金クラスターを担持させた場合にとのような ^{197}Au Mössbauer スペクトルが得られるかを調べるために、北海道大学教授の小西先生の協力のもと、複数の金クラスター化合物の ^{197}Au Mössbauer スペクトルを測定した。その結果、コアが小さくなるほど 12 配位の金原子であっても通常のバルクの位置からスペクトルがポジティブシフトすることが改めて示され、また表面の金原子 (通常は 12 配位のところが配位不飽和になっている) はさらに配位子の影響が色濃く反映されスペクトルがポジティブシフトするということが改めて示された。このことは、たとえば ^{197}Au Mössbauer スペクトルとしてバルクの金であったとしても、ある程度金クラスターの割合があれば検出できることを示しており、従来想定していた「粒子径分布が広い場合に、金クラスターが存在していても平均構造を返す XAFS ではなかなか反映されない」という弱点を補っている。また同時に、「広い粒子径分布を持つ金触媒における TEM 画像を用いた分析」において、コントラストの問題で判別することが難しかったクラスター領域の分布について、補助的な情報を与えることができる、という可能性を示したこ

とになる。

次に、金クラスターを配位子なしで金属酸化物上に担持させたときの挙動について調べることにした。金属酸化物に酸化セリウムを選択し、 Au_n クラスターを担持させた。その後、実際の触媒に適用できるように、水素もしくは酸素で処理して、分析を行った。 ^{197}Au Mössbauer スペクトルの結果からは、水素処理したものは金(0)であったが酸素処理したものは金(III)か金クラスターか判別できなかった。しかし XAFS の測定から、酸素処理したものはすべて金(III)であることがわかった。

このように、 ^{197}Au Mössbauer スペクトル単独では判別できないものも、XAFS を利用することで状態を判別することができる。これは画像分析ではなかなか難しいところであり、分光法の特徴でもある。また、この結果から ^{197}Au Mössbauer 分光と XAFS はクラスター領域のキャラクタリゼーションにおいて、相補的であるということがわかる。これは当初想定していた、「メスバウアー分光法と X 線吸収分光法を利用した新規金クラスター触媒の評価法」そのものであり、画像分析で金のコントラストが付きにくい酸化セリウムで達成したという点で意義深い。

なお、この金担持酸化セリウムの研究については今後の発展が大いに期待される系であり、金自身が持つ酸化還元電位と表面の影響について、さらに面白い結果が出ているところである。

以上のことからメスバウアー分光と X 線吸収分光は非常に強力なツールであることが確認されたため、次に TEM 測定では測定しにくい系について、これらの方法を適用することにした。上記の結果から、金クラスターは通常の金属酸化物上ではなかなか安定に存在しえないことが予想されたため、金クラスターを保存する場をもつ物質への金クラスターの担持を試みた。配位高分子 (MOF) は多孔性物質であり、金クラスターを保存するのに適した場をもつと考えた。そこで、産業技術総合研究所の徐先生が研究されている Au/GI-MOF について、XAFS 測定を行った。X 線吸収端微細構造 (XANES) スペクトルから、吸収端近傍の振動が小さく GI-MOF に保存されている金はクラスターサイズであることが予想された (図 1)。しかし、内部に保存されている場合は、TEM はコントラストの問題から適用しにくいのが現状である。そこで、EXAFS 振動解析を行い、金が平均 2.5 粒子という極めて小さいクラスターで保存されていることが分かった。

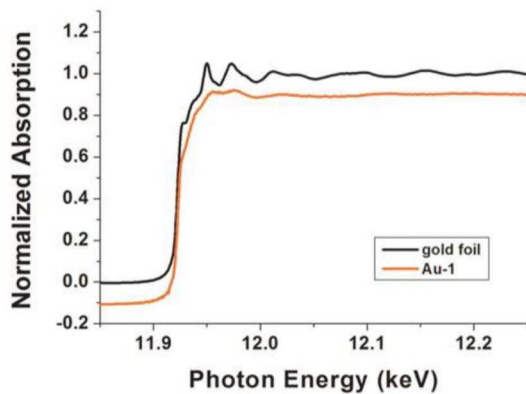


図 1. 金箔（上）と Au/Cf-MCF の Au L_3 吸収端 XANES スペクトル。

また、この研究では副次的に J. T. Miller らの研究による、XAFS パラメータ $N-R$ の依存性を用いて EXAFS 計算の保証が極めて小さいクラスターサイズでもできるというメリットを見出した。XAFS における金クラスターの $N-R$ 依存性については、大いに議論がなされるべき課題であるが（この議論の行方次第では、これまで提唱されている金触媒のメカニズムが根底から覆る可能性があるため）、今後大いに活用できる方法であることが分かったことは非常に意義深い。

また、九州大学の石田先生の研究である、Al-MCF についても同様に実験を行った。こちらは、XAFS の測定からは金クラスターではなく金ナノ粒子であることが示唆されたが、 ^{197}Au Mössbauer スペクトルを測定したところ一部の金がクラスター化されていることが示された。この金クラスターの証明には XAFS のデータが裏付けとなっている。どちらのデータが欠けても上記のことは言えず、2つの測定法を用いてお互いの弱点を埋め合うこと（相補的な関係）がこの結果を生み出している。

さらに金の粒子系を小さくするために、水酸化金(III)を水酸化ニッケル(II)で共沈させたものを水素流通下で加熱還元させたものを触媒として分析した。この触媒はニッケルが 0 価へと還元することが XAFS 中の XANES と EXAFS においてわかった。また同様に、XANES と EXAFS において金が少なくとも金(III)ではないことが確認され、また金(0)でもなく通常の状態ではないことが確認された。この触媒について ^{197}Au Mössbauer スペクトルを測定したところ金の状態は少なくともバルク以外に 1 成分以上存在し、それは XAFS の結果からニッケル中に金が高分散しているものということがわかった (図 2)。

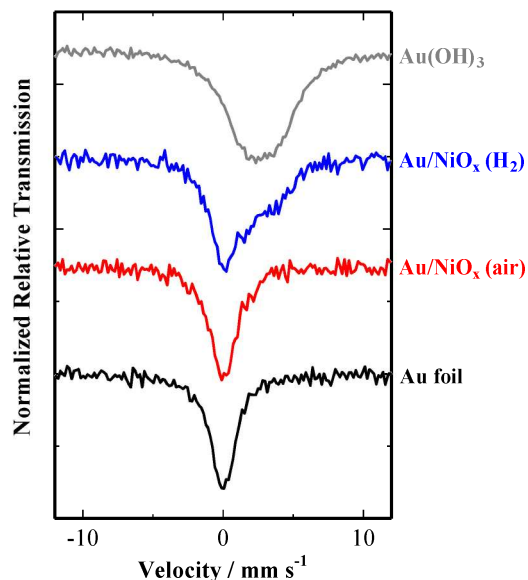


図 2. Au/NiO 触媒系の ^{197}Au Mössbauer スペクトル。

この方法では、XAFS 法で FEFF を用いた EXAFS 振動解析で平均の組成しか出力されなかったところを、 ^{197}Au Mössbauer 分光で複数成分を検出している点が新しい。また調製法の塩基添加の種類を変化させることで、金はニッケルの中に少なくとも「原子状」で分散することが示唆された。つまり保存する場によっては、クラスターにとどまらず原子状態で分散することが分かった。

本研究のまとめとして、金クラスター系における「メスバウアー分光法と X線吸収分光法」は、複数成分を持つ系において相補的に利用することで非常に有効な評価法であることがわかった。今後は、この方法を利用して、さらなる新規金クラスター触媒を探索し、キャラクター化の立場からボトムアップ方式で触媒を提案していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. “Characterization of Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides by X Ray Absorption Spectroscopy and ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy: Detection of Gold Alloy” D. Kawamoto, H. Nishikawa, H. Ohashi, H. Gi, T. Honma, Y. Kobayashi, A. Hirasaki, T. Ishida, Y. Okaue, M. Tokunaga, T. Yokoyama

- Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **43**, 293-302 (2012).
2. "State Analysis of Au Nanoparticles Supported on NO₂" H Nshikawa, D Kawamoto, H Chashi, H Qi, T Honma, Y Kobayashi, Y Okaue, A Hirasaki, T Ishida, T Yokoyana, M Tokunaga, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **43**, 285-292 (2012).
 3. "Interaction of Au(III) and Pt(IV) complex ions with Fe(II) ions as a scavenging and a reducing agent: A basic study on the recovery of Au and Pt by a chemical method" P. Parinayok, M Yanashita, K Yonezu, H Chashi, K Watanabe, Y Okaue, T Yokoyana, *J. Colloid and Interface Science*, **364**, 272-275(2011).
 4. "Ultrafine Gold Clusters Incorporated into a Metal-Organic Framework" H Jiang, Q Lin, T Akita, B Liu, H Chashi, H Qi, T Honma, T Takei, M Haruta, Q Xu, *Chem. Eur. J.*, **17**, 78-81(2011).

[学会発表] (計 5 件)

1. 西川裕昭, 川本大祐, 秋田知樹, 濱崎昭行, 大橋弘範, 本間徹生, 石田玉青, 岡上吉広, 横山拓史, 徳永信「酸化ニッケル担持金ナノ粒子触媒を用いた金-ニッケル合金の調製及びそれを触媒とする接触還元による脱水酸基反応」日本化学会第 92 春季年会 (横浜・慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス) 2012. 3. 27.
2. 川本大祐, 西川裕昭, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 小林康浩, 濱崎昭行, 石田玉青, 徳永信, 岡上吉広, 横山拓史「X線吸収分光法と ¹⁹⁷Au Mössbauer 分光法を用いた担持金触媒の状態分析」2011 年日本化学会西日本大会 (徳島市・徳島大学工学部) 2012. 11. 12.
3. 川本大祐, 西川裕昭, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 小林康浩, 濱崎昭行, 石田玉青, 徳永信, 岡上吉広, 横山拓史「X線吸収分光法と ¹⁹⁷Au Mössbauer 分光法を用いた担持金触媒の状態分析」第 47 回 X線分析討論会 (福岡市・九州大学箱崎地区創立 50 周年講堂) 2011. 10. 28.
4. 川本大祐, 西川裕昭, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 濱崎昭行, 石田玉青, 徳永信, 岡上吉広, 横山拓史「Au/NO 触媒の異なる還元操作がもたらす Au の変化」第 48 回化学関連支部九州大会 (福岡県北九州市・北九州国際会議場) 2011. 7. 9.
5. H Chashi, Y Kobayashi, Y Okaue, T Yokoyana 「¹⁹⁷Au Mössbauer study on

adsorption of Au(III) complex anions on titania and their photo-reduction to Au(0)」IUPAC2011 国際分析科学会議 (ICAS2011) (国立京都国際会館) 2011. 5. 23.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 弘範 (CHASHI HIRONORI)

九州大学・基幹教育院・助教

研究者番号 : 80457829