

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790017

研究課題名(和文) 硫化金を利用した新規担持金ナノ粒子触媒のキャラクタリゼーションと触媒活性

研究課題名(英文) Characterization of antimony oxide supported gold by XAFS and its catalytic activity

研究代表者

大橋 弘範(OHASHI, HIRONORI)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：80457829

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：硫化物共沈法(SCP法、Sulfide Co-Precipitation method)を開発した。特に酸化アンチモン担持金触媒を調製する際に有効な手法であることがわかった。金は担持出来たものの、XAFSから金の粒子径は大きいと見積もられた。不均一系金触媒の一般的な触媒能である一酸化炭素の二酸化炭素への酸化活性を測定したが、活性は出なかった。

メスバウアー分光法とXAFSを組み合わせることでキャラクタリゼーションを行う予定であったが、原子力規制庁の許可の関係で原子炉が稼働しなかったため実行できなかった。

研究成果の概要(英文)：Sulfide Co-Precipitation (SCP) method was developed. This method was effective in preparing antimony oxide supported gold catalyst. It was estimated that the size of gold in this catalyst was large by XAFS measurement. No catalytic activity of the supported gold catalyst for CO oxidation was turned out.

KUR was nonoperative because of non-recognition by the Secretariat of the Nuclear Regulation Authority. Au-197 Moessbauer spectroscopy could not be carried out for lack of γ -ray source, Pt-197 which produced by nuclear reactor.

研究分野：総合理工

キーワード：担持金ナノ粒子触媒 硫化金 XAFS 酸化アンチモン

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」に分類される。このうち「均一系触媒」Au(I)やAu(III)の触媒は錯体設計がキーであるが、「不均一系金触媒」のAu(0)触媒は金の粒子径が触媒活性のキーポイントとなる。Au(0)触媒の論文は全世界で年間2000報にせまる勢いで書かれており、触媒分野・材料分野の大きなトピックの1つである。

申請者は、不均一系触媒である「担持金触媒」に着目してきた。担持金触媒は、担持する金の粒子径により触媒活性が大きく異なり、粒子径が小さいほど活性が高いという傾向が見られるが、それと共に重要視されているのが担体の種類による触媒活性の違い、『担体効果』である。

担体となる金属酸化物には、酸性水溶液中で溶解してしまう塩基性担体、全pH領域の水溶液中で安定に存在できる中性担体のほかに、塩基性水溶液中で溶解してしまう『酸性担体』が存在する。G.M.VeithやL.Pratiなどの最前線の金ナノ粒子触媒の専門家らは、「金ナノ粒子を担持させるもっとも一般的な方法」として「析出沈殿法(DP法)」を挙げつつも、「SiO₂やWO₃のような低い等電点を持つ担体では粒径の小さな金ナノ粒子を担持させることができない」と述べている。(Catal. Today 2007, 122, 248) また、Au/WO₃のような、いわゆる金担持酸性担体について、「溶液(から触媒を調製する)手段を利用できない」ものであるとしていた。つまり、現在まで「金ナノ粒子担持酸性担体を簡便に調製することは不可能である」という一般認識を金ナノ粒子触媒の名だたる専門家たちは持っていた(J. New Mat. Electrochem. System 2004, 7, 163)。これは、一般的な金触媒の調製法(DP法やCP法)が、水酸化金(III)を経由して焼成することで熱力学的にAu(III)をAu(0)へ還元させる手法であるため、調製する際のpHを塩基性にせざるを得なかったということが原因である。

G.M.Veithらは酸性担体(WO₃)に対して、「マグネトロンスパッタリング法」を用いて金を担持させた(Catal. Today 2007, 122, 248)。しかし、申請者を含むほぼすべての金触媒研究者はこの手法を「一般的な触媒調製方法」とは考えない。G.M.Veithら調製者本人らも主張する「ユビキタスな手法」である析出沈殿法(DP法)を用いて、酸性担体へ金を担持させることは不可能とされていた。すなわち、担体効果を含む金触媒のさらなる研究をするためには、その目的にかなった汎用性と調製の容易さが必要であり、新規の金触媒調製法を開発する必要があった。

2. 研究の目的

申請者は上記の観点から、通常金を担持できない酸性担体に対して析出沈殿法(DP法)のような「ユビキタスな方法」で金を担持す

る手法の開発を目的とした。また、¹⁹⁷Au Mössbauer 分光、XAFS (EXAFS 解析) の手法を用いて触媒を評価することを本研究の目的とした。申請者はこれまでに、硫化物析出沈殿法(SDP法)を開発しているため、この手法を足がかりにすることにした。

3. 研究の方法

紙面の都合上、一例として、pブロック元素の酸化アンチモンについて記述する。

テトラクロロ金(III)酸四水合物(田中貴金属工業社製)及び塩化アンチモン(III)(和光純薬)を原料に用いた。硫化ナトリウム(和光純薬)水溶液を用いて、共沈物を調製した。ろ取物を300℃で4時間で焼成し触媒を得た。一方、比較としてジメチルアセチルアセトナト金(III)錯体を用いて固相混合法で金(III)吸着酸化アンチモン(V)を調製し、これを300℃で4時間で焼成しAu/Sb₂O₅触媒を得た。

キャラクタリゼーションにはX線吸収分光(XAFS)を用いた。XAFS測定は、兵庫県佐用町のSPring-8の産業利用IIビームライン(BL14B2)にて、Au-L₃吸収端及びSb-K吸収端を透過法で行った。

触媒活性試験では、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化活性を測定した。一酸化炭素酸化触媒活性は、固定床流通式触媒反応装置に一酸化炭素1vol%(空気希釈)を流通させ、ガスクロマトグラフィーで測定し一酸化炭素の転化率を求めた。なお触媒活性を測定する前に、250℃で空気前処理を少なくとも50分行った。このときの空間速度SVは20000 mLh⁻¹g_{cat.}⁻¹とした。

4. 研究成果

通常の湿式法の一つである共沈法(CP法)を考えたとき、Sb(III)イオンについてはSb₂O₃は水に対して不安定で、ゲル状の物質になる。また、酸性条件ではSbOClという粘性化合物になってしまう。本研究が目指す「ユビキタスな方法」にするためには、この改善が必要であった。一方でSb(V)は水に溶解し、[Sb(OH)₆]⁻として安定に存在するため酸化物、水酸化物として沈殿を得ることは非常に難しい。

そこで申請者が以前開発した「SDP法」を改良・応用した「SCP法(硫化物共沈法)」を開発するに至った。

この手法であるが、アンチモン(III)イオンを硫化物錯体にし金(III)硫化物錯体と混合し塩酸で共沈させる手法である。その後、焼成まで行い、目的とする触媒ができているかどうかキャラクタリゼーションを行った。

Fig.1には、Au-L₃吸収端のXANESスペクトルを示している。また、Fig.2にはAu-L₃吸収端の動径構造関数を示している。SCP法で調製した触媒は焼成前は、動径構造関数からAu-S結合の存在が支持され、金の硫化物の状態であることが推定された。これを焼成

すると結合は Au-Au 結合が優勢となり、Au-S 結合は大きく減少した (Fig.2)。触媒中の金はほぼ金(0)で存在することがわかった。また、固相混合法 (SG 法) で調製した触媒中の金についても、スペクトルにノイズはあるものの金(0)であることがわかった。

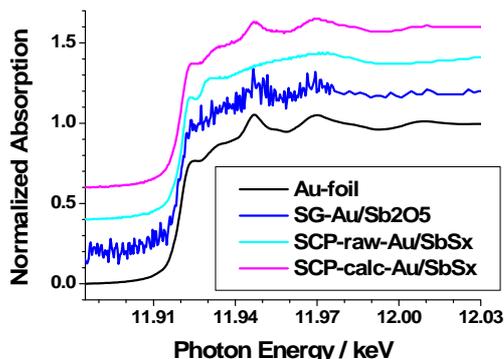


Fig.1 調製した触媒と標準物質の Au-L₃ 吸収端の XANES スペクトル.

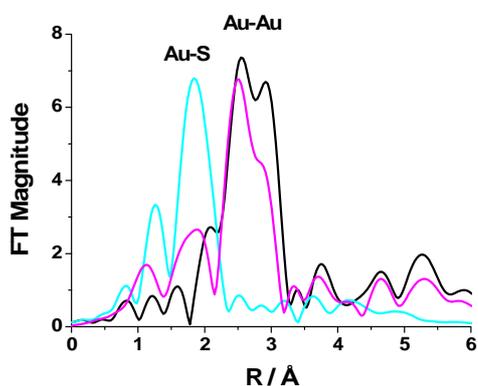


Fig.2 調製した触媒と標準物質の Au-L₃ 吸収端の動径構造関数. (凡例は Fig.1 に同じ)

Fig.3 には、Sb-K 吸収端の XANES スペクトルを示している。また、Fig.4 には Sb-K 吸収端の動径構造関数を示している。SCP 法で調製した触媒は焼成前は、動径構造関数から Sb-S 結合の存在が支持され、XANES の形状からも Sb_2S_3 であることが示された。これを焼成した触媒は、XANES では一見すると、 Sb_2S_3 の状態に近いようであるが、動径構造関数では Sb-S 結合だけではなく Sb-O 結合も存在することがわかった。線形結合解析 (LCF 解析) すると $Sb_2S_3 : Sb_2O_3 = 58 : 42$ という比率になることがわかった。4 割程度が硫化物から酸化物に変わっていることが示唆された。おそらく、触媒表面が酸化されていると予想される。一方で、SG 法で調製した触媒は原料と同様に Sb_2O_5 のままであることが示唆された。

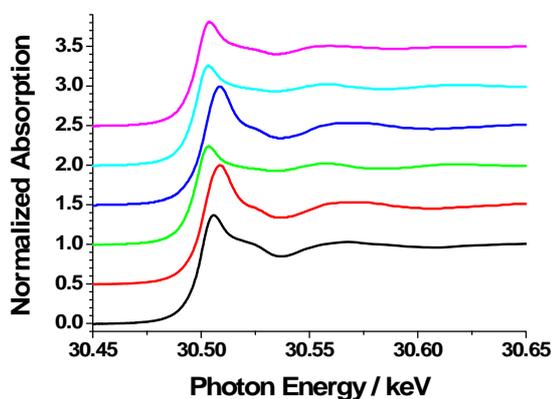


Fig.3 調製した触媒と標準物質の Sb-K 吸収端の XANES スペクトル. (凡例は Fig.4 に同じ)

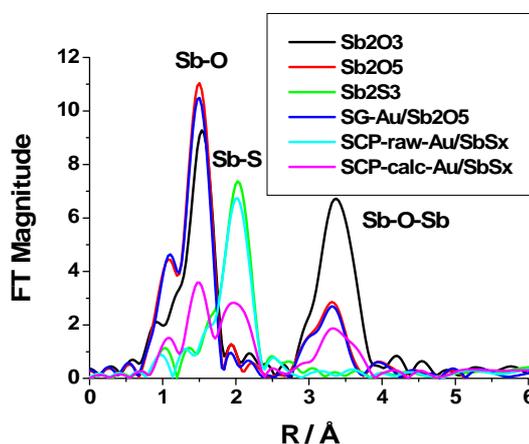


Fig.4 調製した触媒と標準物質の Sb-K 吸収端の動径構造関数.

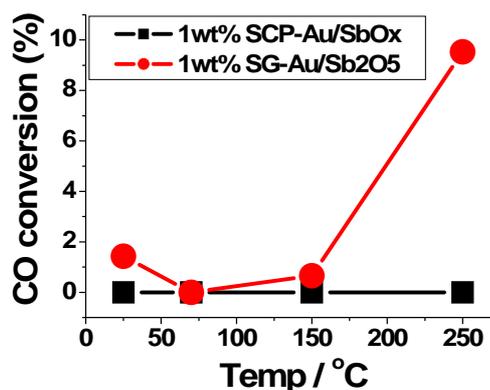


Fig.5 調製した触媒の CO 酸化活性 ($SV=20000 \text{ mLh}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

調製した触媒について、一酸化炭素の酸化活性について調査した。酸化活性を Fig.5 に示す。通常、SG 法は金粒子径を小さくできるため、粒子径効果で触媒活性は高く出る傾向にある。しかし Fig.5 に示した通り、SG 法であっても 250 で 10%程度と低い活性であった。SCP 法で調製した触媒は、全く活性を示さなかった。これは、金の粒子が大きかったことが主要因であるとかんがえられる。

なお、メスバウアー分光法によって、金硫化物の詳細についてキャラクタリゼーションをする予定であった。しかし、京都大学原子炉実験所内の研究用原子炉が原子力規制庁からの稼働許可を得られなかった関係で、メスバウアー分光に使用する線源 ^{197}Pt を作成することができなかつたため、測定ができなかつた。

本研究のまとめとして、硫化金を基調とする新たな触媒調製法を提案することができた。一例として、本開発法にて、酸化アンチモン担持金触媒を調製することができた。これは、通常の湿式法では調製できないいわば「迂回ルート」であり、非常に有効である。今後、さらに本法の条件を精査することで、さらなる良い触媒を調製することができると考えている。また、メスバウアー分光法を測定することによって、金の状態の詳細をすることができるため、触媒調製にフィードバックをすることができるだろう。

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2件)

“Characterization of gold and nickel in precursor of supported Au catalyst”
Hiroaki ANDO, Daisuke KAWAMOTO, Hironori OHASHI, Yasuhiro KOBAYASHI, Tamao ISHIDA, Yoshihiro OKAUE, Makoto TOKUNAGA and Takushi YOKOYAMA, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **47**, 111-118 (2016). (査読あり)
"A study of formation of Au(III) surface complex on manganese dioxide by ^{197}Au Mössbauer spectroscopy", T. Yokoyama, Y. Okaue, D. Kawamoto, H. Ando, H. Ohashi, S. Kitao and Y. Kobayashi, *KUR Prog. Rep.* **2014.**, 77 (2015). (査読なし)

〔学会発表〕(計5件)

村山美乃, 長谷川貴之, 山本裕典, 石田玉青, 刀禰美沙紀, 本間徹生, 大橋弘範, 横山拓史, 奥村光隆, 徳永信, 「金アミノ酸錯体を前駆とした含浸法による担持金ナノ粒子触媒の調製における構造変化の解析」, 第116回触媒討論会(三重大学(三重県津市)), 2015.9.16)
長谷川貴之, 山本裕典, 石田玉青, 本間徹生, 大橋弘範, 横山拓史, 奥村光隆, 村山美乃, 徳永信, 「金アミノ酸錯体を用いる含浸担持法による金ナノ粒子触媒の調製」, 第27回若手研究者のためのセミナー(九州大学馬出キャンパス(福岡県福岡市)), 2015.8.29)

大橋弘範, 「X線吸収分光法と担持金触媒の触媒調製時における金の状態分析」, 平成27年度日本分析化学会東北支部若手交流会(パルセいいざか(福島県福島市)), 2015.7.17)

大橋弘範, 「in-situ XAFSで見る担持金触媒の触媒調製時における金の状態変化と不均一触媒反応」, 平成27年度福島化学工学懇話会(福島テルサ小会議室(福島県福島市)), 2015.5.28)

大橋弘範, 岡上吉広, 横山拓史, 「酸化アンチモン担持金触媒の調製とキャラクタリゼーション」, 日本化学会第95春季年会(2015)(日本大学理工学部 船橋キャンパス/薬学部(千葉県船橋市)), 2015.3.26)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称: 後周期遷移金属微粒子担持体の製造方法

発明者: 徳永信, 石田玉青, 山本裕典, 長谷川貴之, 大橋弘範, 横山拓史, 奥村光隆

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-037905

出願年月日: 2015年3月1日

国内外の別: 国内

名称: 後周期遷移金属微粒子担持体の製造方法

発明者: 徳永信, 石田玉青, 山本裕典, 長谷川貴之, 大橋弘範, 横山拓史, 村山美乃, 刀禰美沙紀, 奥村光隆

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-036138

出願年月日: 2016年2月26日

国内外の別: 国内

名称: 後周期遷移金属微粒子担持体の製造方法

発明者: 徳永信, 石田玉青, 山本裕典, 長谷川貴之, 大橋弘範, 横山拓史, 村山美乃, 刀禰美沙紀, 奥村光隆

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2016/055899

出願年月日: 2016年2月26日

国内外の別: 国外

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大橋 弘範 (OHASHI HIRONORI)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号: 80457829