

In-situ XAFS を用いた遷移金属元素の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 Transition Metal Oxides by in-situ XAFS

大橋 弘範^a, 川本 大祐^b, 西川 裕昭^b, 張 振中^b, 相川 翔平^b, 相本 淳^b, 石田 玉青^b,
本間 徹生^c, 徳永 信^b, 横山 拓史^b
Hironori Ohashi^a, Daisuke Kawamoto^b, Hiroaki Nishikawa^b, Zhenzhong Zhang^b, Shohei Aikawa^b,
Jun Aimoto^b, Tamao Ishida^b, Tetsuo Honma^c, Makoto Tokunaga^b, Takushi Yokoyama^b

^a 九大基幹教育院, ^b 九大院理, ^c (公財) 高輝度光科学研究センター,

^a Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ., ^b Graduate School of Sciences, Kyushu Univ., ^c 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 120 °C まで昇温させた場合に銅(II)から銅(0)への還元が起こることがわかった。しかし、前回[1]の結果と比較して銅(II)の還元温度は金(III)の還元温度よりも高く、同じ金(III)-銅(II)水酸化物の共沈物でも調製によって異なる結果が得られた。前回の結果の再解析により、測定前の段階で金(0)が存在していることが示唆されたため、このことによって異なる還元挙動が生じたと示唆される。

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[2][3]。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/Co₃O₄)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[4]。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。

前回の実験[1]では担体として水酸化銅(II)に着目し、銅(II)の還元温度が他の金属水酸化物と比較して低いことを明らかにしたが、ノイズの大きさから EXAFS 解析が思うように進まなかった。今回の実験では、前回の実験で試料の体積が大きく変化したことがノイズを生んだ原因であると考え、前回の再実験として希釈剤を加えた上で、あらためて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。前回では Au L₃ XANES 測定の際、希釈剤を用いずに測定を行いノイズが出たため、今回は試料と希釈剤をよく混合した上で、これ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⁻¹ 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。スペクトルは前回と同様に比較的単純な変化をすることがわかった。また前回と同様にスペクトルから 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[5][6]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、今回の測定でも観測されなかった。ただ、前回[1]は 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 (Fig. 2) が、今回は 120°C 付近で完全に銅(0)へと還元されるという異なる結果が得られた。そこで、金の状態が違うのではないかと判断し Au-L3 端についてもまったく同様の操作を行った。

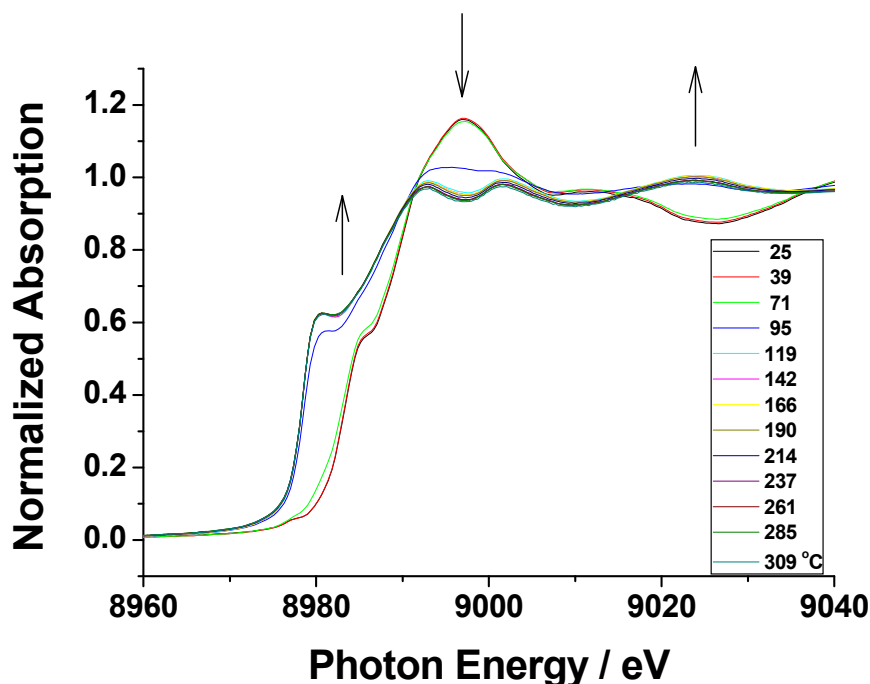


Fig.1. 水素雰囲気下昇温測定における水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物の Cu-K 端 in-situ XANES スペクトル. (矢印の方向は温度上昇に伴うスペクトルの変化方向を示す).

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-L3 端の XANES スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。前回は水酸化金(III)から還元され合金に直接変化するスペクトルが得られていたが、今回は水酸化金(III)から金(0)へと変化した後に合金様へ変化する様子が確認された。また、前回[1]は 200°C 付近で完全に Au(0)に還元された (Fig. 2) が、今回は 50°C 付近ですでに大半が金(0)になり 75°C 付近で完全に金(0)に還元されるという大きな違いが見られた。

今回の結果が前回の結果と大きく異なる理由について、前回の共沈させた試料について詳しく調べたところ、in-situ XAFS 測定前にすでに金(0)が生成している可能性が出てきた (Fig. 2)。これが正しいければ金(0)が水素分子を解離させ生成した水素原子が銅(II)の銅(0)への還元を促進したのではと考えることができる。ただ、金(III)イオンが 200°C 付近まで Au(0)に還元さ

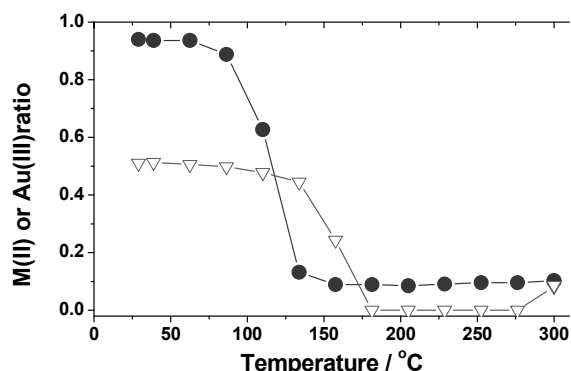


Fig.2. 前回[6]の水素雰囲気下昇温測定における水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物の Cu-K 端・Au-L3 端 in-situ XANES から得られる銅(II)・金(III)の還元の時間変化. ●：銅(II)-銅(0)成分比率, ▽：金(III)-金(0)成分比率.

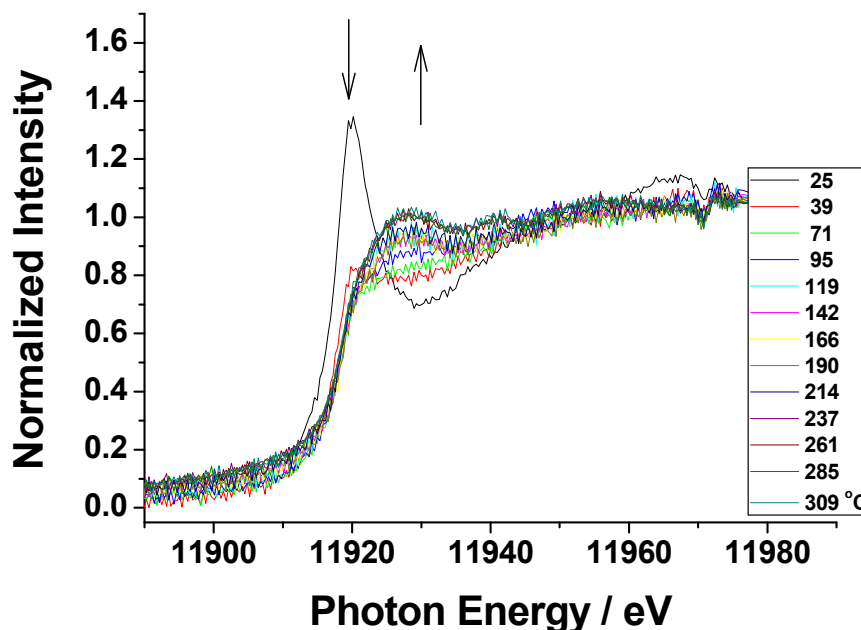


Fig.3. 水素雰囲気下昇温測定における水酸化金(III)-酸化銅(II)共沈物の Au-L3 端 in-situ XANES スペクトル.(矢印の方向は温度上昇に伴うスペクトルの変化方向を示す).

れなかった理由についてはさらなる考察が必要である。

測定以前に金(0)が生成した理由については、金(III)イオンの金(0)への自動還元機構が考えられる。これは、これまでの研究で水酸化マンガン(II)や水酸化鉄(III)、水酸化ニッケル(II)など第4周期遷移金属元素の水酸化物との共沈時に金(III)イオンが金(0)へと明確な還元剤なしで還元される現象であり、この金(III)イオンの自動還元機構が水酸化銅(II)との共沈の場合にも見られることは非常に興味深い結果である。この金(III)イオンの自動還元機構のメカニズムはまだ完全な解明はなされていないが、今回の課題とは別に ex-situ XAFS やメスバウアー分光法により解明することで今後明らかになると考えている。逆の視点で考えると、第4周期遷移金属元素の酸化物に共沈法で金を担持させた触媒の活性が調製ごとに大きく変わる原因は、このような違いが影響していると見ることもできる。これは金触媒の再現性という大きな課題へのステップになるだろう。

一方、今回の試料は金(III)・銅(II)ともに前回よりも低い温度で還元している。これは、上述のように還元した金(0)がさらなる還元を促進している可能性があるが、現時点ではメカニズムはよくわからない。今後、今回うまく測定できなかった EXAFS 側の測定・解析や 150°C以下の領域で昇温速度を落とした測定などを行うことで、詳細なメカニズムを推定することができるだろう。またその過程で合金化のプロセスについても考えることができると期待される。

今後の課題：

前回では Au L3 XANES 測定の際、希釈剤を用いずに測定を行いノイズが出たため、今回は試料と希釈剤をよく混合した上で測定に臨んだが、今回も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から、試料に不均一性が生じて EXAFS 領域の部分は良好なスペクトルが得られなかった。次回以降は、粉末状態ではないペレットでの in-situ XAFS 測定など、もう一度原点に戻った測定を検討したい。

また金触媒は適応できる担体の種類が多く、様々な金属酸化物が担体として展開されているため、他の第4・5周期の遷移金属元素の水酸化物との共沈物についても同様の実験を行い、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] 大橋弘範 他、平成 24 年度 SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2012A), pp.60-62, 2012A1454.
- [2] M. Haruta et al, *Chem. Lett.*, **16**, 405 (1987).

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