

空気浄化用触媒フィルター実用化のための XAFS 測定による 金クラスター生成機構の解明

Elucidation of Formation Mechanism of Gold Clusters by XAFS Analysis for its Application to Air Purification Catalyst Filters

石田 玉青^a, 竹歳 絢子^a, 藤田 隆史^a, 西垣 潤一^a, 春田 正毅^a,
中山 鶴雄^b, 直原 洋平^b, 藤森 良枝^b, 松本 貴紀^b, 秋田 真吾^b,
本間 徹生^c, 徳永 信^d, 村山 美乃^d, 横山 拓史^d, 川本 大祐^d,
大橋 弘範^e, 久米 くるみ^d, 安東 宏晃^d, 田中 和也^d, 中嶋 公^d,
万場 鉄矢^d, 那須 健矢^d

Tamao Ishida^a, Ayako Taketoshi^a, Takashi Fujita^a, Jun-ichi Nishigaki^a, Masatake Haruta^a,
Tsuruo Nakayama^b, Yohei Jikihara^b, Yoshie Fujimori^b, Takanori Matsumoto^b, Shingo Akita^b,
Tetsuo Honma^c, Makoto Tokunaga^d, Haruno Murayama^d, Takushi Yokoyama^d, Daisuke Kawamoto^d,
Hironori Ohashi^e, Kurumi Kume^d, Hiroaki Ando^d, Kazuya Tanaka^d, Hiroshi Nakashima^d,
Tetsuya Mamba^d, Kenya Nasu^d

^a首都大学東京, ^b(株)NBC メッシュテック, ^c(公財)高輝度光科学研究センター,
^d九州大学, ^e福島大学

^aTokyo Metropolitan University, ^bNBC Meshtec Inc., ^cJASRI, ^dKyushu University, ^eFukushima University

酸化物(MO_x)から成る繊維の上に状態の異なる TiO₂ を固定化し、その上に金ナノ粒子を担持した触媒フィルター(Au/TiO₂/MO_x)の Au L_{III} 端 XAFS 測定を行った。担持された金は三種類の触媒フィルターとも Au(0)であった。透過型電子顕微鏡観察から得られた金粒子サイズの序列と、XAFS から推測される序列とは異なる結果が得られた。小さな金クラスターの存在によって序列が異なると考えられる。

Au/MnO₂, Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ を用いて触媒調製の乾燥段階でマイクロ波照射を用いる新規調製法を開発し、乾燥段階での Au(III)イオンの挙動を明らかにするために Au L_{III} 端 XAFS 測定を行った。Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ では従来の電気炉乾燥では乾燥段階で金が一部還元されるのに対し、マイクロ波乾燥では金の還元を抑制でき、その結果焼成段階での金の凝集を抑制して小さな金粒子が得られることが分かった。Au/MnO₂ では乾燥段階ではマイクロ波乾燥の効果は見られなかったが、焼成すると小さな金粒子が得られ、担体酸化物のマイクロ波吸収効率に関係なく本手法が有効であることが分かった。

キーワード： 金クラスター触媒、XAFS、空気浄化用触媒、マイクロ波

背景と研究目的：

金ナノ粒子触媒は室温以下で一酸化炭素(CO)を酸化できることから、申請者である春田らとNBC メッシュテックとは金ナノ粒子の空気浄化触媒としての実用化を目指し、金属酸化物ナノ粒子を固定化した繊維フィルター上に更に金ナノ粒子を固定化した触媒フィルターの研究を行っている。この触媒フィルターは室温でタバコの煙中の CO を CO₂ に酸化したり、シックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドを CO₂ と水に酸化分解したりできることを見出している[1]。しかし触媒粒子を繊維に固定化すると粉末に比べて重量当たりの触媒活性が低下するため、実用化には更なる触媒活性の向上が必要である。触媒活性を向上させるには、担体となる酸化物粒子を繊維に固定化する工程の制御と、金粒子径の極小化が鍵となる。前者については、酸化物(MO_x)から成る繊維の上に TiO₂ を固定化し、その上に金ナノ粒子を担持した触媒フィルター(Au/TiO₂/MO_x)の検討を行っているが、固定化した TiO₂ の結晶性などの状態が異なると、金ナノ粒子の粒子径や触媒活性が変化することが分かっている。そこで触媒活性に及ぼす影響を明らかにし、触媒フィルターの改良につなげることを目的に、XAFS 測定によって金の価数と粒子径を見積り、触媒活性との比較を行った。

金粒子径の極小化については、触媒前駆体の乾燥、焼成段階でいかに金粒子の凝集を防ぐかが課題になっている。すなわち、繊維フィルターへの金の担持法である析出沈殿法では、酸化物担体に $\text{Au}(\text{OH})_3$ を担持後、触媒を電気炉で乾燥する段階(120 °C, 12 時間以上)で一部 $\text{Au}(\text{III})$ の還元が起こり、この時に還元された $\text{Au}(0)$ が焼成による還元段階で結晶核となり、残りの $\text{Au}(\text{III})$ の還元が核で起こることで金粒子の凝集が起こると考えられる。そこで金粒子径の極小化を目的に、マイクロ波発生装置を利用して高速で触媒前駆体を加熱乾燥させることで $\text{Au}(\text{III})$ の還元を抑制し、金粒子を抑制できるのではないかと考えられた。そこで、マイクロ波吸収効率の異なる MnO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 担体を用いて $\text{Au}(\text{III})$ を固定化し、XAFS 測定で金の価数と粒子径を見積もることで、乾燥方法の違いが最終的に得られる金粒子径に影響するのか、本手法がマイクロ波吸収効率の低い担体にも適用できるのかどうかを検討した。

実験：

1) $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x$ 触媒フィルターにおける金粒子の XAFS 測定

TiO_2 の状態が異なる三つの TiO_2/MO_x フィルターに金ナノ粒子を固定化した触媒について、フィルターを 10 枚程度重ねたものをビニール袋に密封し、透過法で Au L_{III} 端 XAFS 測定を行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察では、金粒子径は $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-1}$ (5.3 nm) > $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-3}$ (3.6 nm) \approx $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-2}$ (3.4 nm) という結果が得られている。また、室温における CO 酸化の転化率は $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-1}$ (9%) < $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-3}$ (61%) \approx $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-2}$ (66%) であり、金粒子径が小さい方が触媒活性が高い傾向であることが分かっている。これら TEM、触媒活性の結果と XAFS 測定の結果が対応するかどうか検討を行った。

2) マイクロ波乾燥を用いて調製した金触媒の XAFS 測定

MnO_2 は $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ (en=ethylenediamine) を、 TiO_2 、 Al_2O_3 は HAuCl_4 を前駆体として析出沈殿法により $\text{Au}(\text{III})$ を各担体に担持した。これらをマイクロ波(MW)もしくは 120 °C の電気炉(CD)で乾燥させたもの、乾燥後空気焼成したもの(MW_calc, CD_calc)を用いて Au L_{III} 端 XAFS 測定を行った。空気焼成は MnO_2 では 250 °C、1 時間、 TiO_2 、 Al_2O_3 では 300 °C、4 時間行った。触媒粉末のみ、もしくは触媒粉末と窒化ホウ素とを良く混合してペレットを作製した。 Au/MnO_2 は 19 素子 Ge 半導体検出器(19SSD)検出器を用いた蛍光法、 Au/TiO_2 、 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ はイオンチャンバーを用いた透過法で XAFS 測定を行った。

結果および考察：

1) $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x$ 触媒フィルターにおける金粒子の XAFS 測定

Au L_{III} 端 XANES スペクトルからは 3 種類とも全て $\text{Au}(0)$ であることを確認した(図 1a)。動径構造関数を図 1b に示す。 Au-Au 結合に由来する 2.5、3.0 Å のピーク強度は $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-3}$ が最も小さくなっており、 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-3}$ で最も金粒子径が小さくなっていることが確認された。一方で、 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-2}$ では動径構造関数のピーク強度が高く、 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x\text{-3}$ に比べて大きな金ナノ

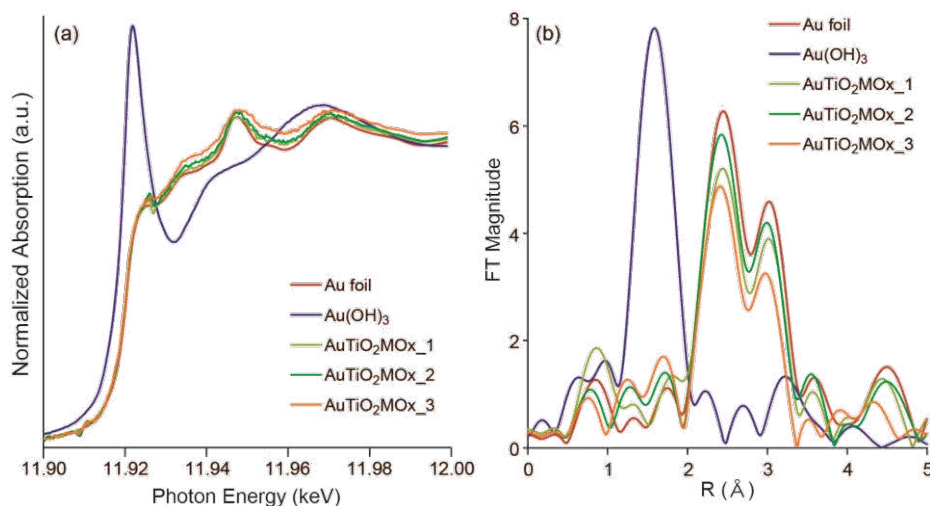


図 1. $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{MO}_x$ の Au L_{III} 端 XANES スペクトル(a)、動径構造関数(b)

粒子となっていることが示唆された。AuTiO₂/MO_x_2 と_3 では触媒活性がほぼ同等であるのに対して、XAFS 測定で違いが見られた要因については、Au/TiO₂/MO_x_3 には、TEM では観察しづらい小さな金クラスターが存在していることも考えられるので、今後 FEFF 解析を行うなどして引き続き検討を行う。

2) マイクロ波乾燥を用いて調製した金触媒の XAFS 測定

図 2a に Au/MnO₂ の Au L_{III} 端 XANES スペクトルを示す。Au(III) の標準試料である Au(OH)₃ に比べて乾燥後の試料では 11.92 keV のホワイトラインの強度が低くなった。Au/MnO₂ では金前駆体に Au(en)₂Cl₃ を用いており、この場合には Au(OH)₃ として沈殿しないと考えられるので、Au(III) の標準試料として Au(OH)₃ は適切でなかったと考えられる。Au/MnO₂_CD の動径構造関数(図 2b) から、2.5、3.0 Å の Au–Au 結合距離に対応するピークは見られていないことから、乾燥のみの試料では Au(0) への還元はほとんど起こっていないと考えられる。乾燥のみではマイクロ波と電気炉によって Au(III) の割合に大きな違いは見られなかった。250 °C で焼成後の試料ではホワイトラインの強度が大きく減少し、わずかに Au(III) が残存するが、ほとんどは Au(0) に還元されていた。焼成後の試料ではマイクロ波、電気炉乾燥ともほぼ同程度の Au(0)/Au(III) 成分比であることから、動径構造関数の強度比から金ナノ粒子の大きさを見積もると、マイクロ波乾燥させた Au/MnO₂_MW_calc の方が Au/MnO₂_CD_calc よりも Au–Au 結合距離に対応するピーク強度が小さいことから、小さな金粒子が担持されたと考えられる。

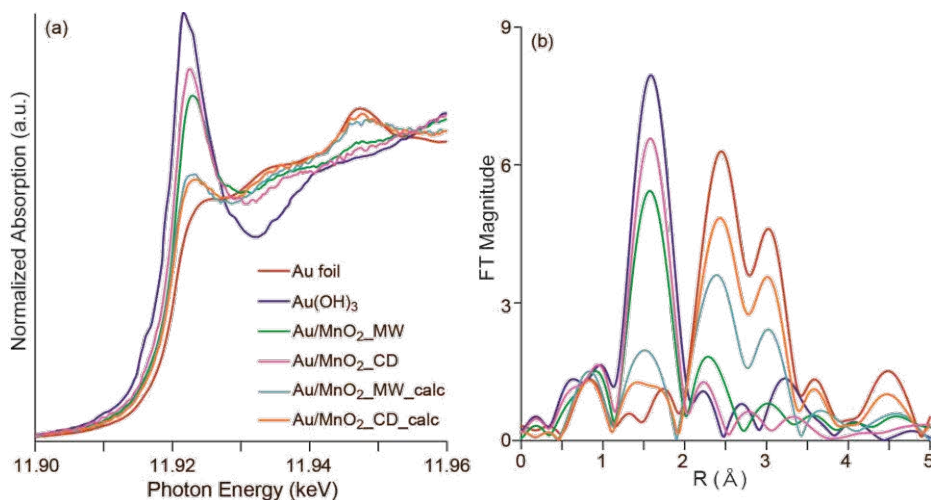


図 2. Au/MnO₂ の Au L_{III} 端 XANES スペクトル(a)、動径構造関数(b)

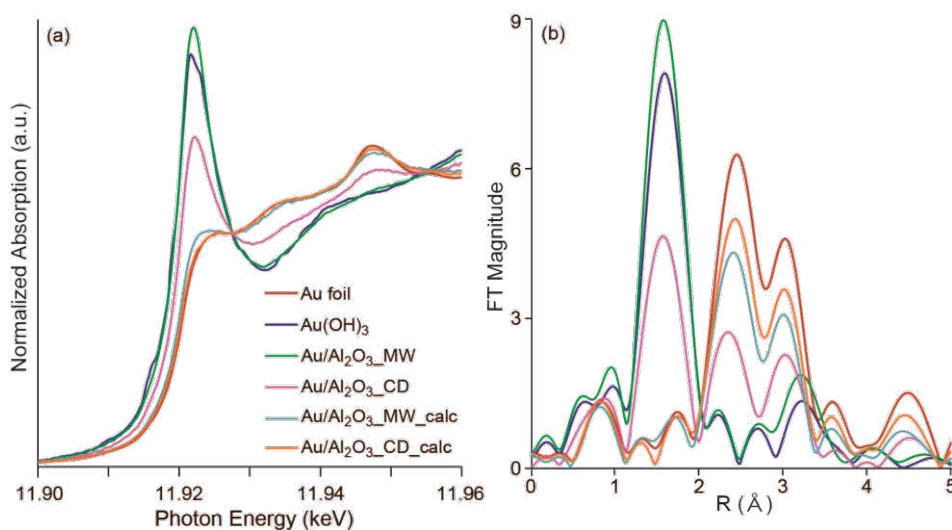


図 3. Au/Al₂O₃ の Au L_{III} 端 XANES スペクトル(a)、動径構造関数(b)

一方、Au/TiO₂、Au/Al₂O₃ではAu/MnO₂とは異なる挙動を示した。図3にAu/Al₂O₃のXANESスペクトルおよび動径構造関数を示す。Au/Al₂O₃ではマイクロ波乾燥させる(Au/Al₂O₃_MW)とほぼ全てAu(III)で残っていたのに対し、電気炉乾燥(Au/Al₂O₃_CD)では還元が進行し、40%程度がAu(0)になっていた(図3a)。乾燥後空気焼成した試料では乾燥方法によらず、金は全て0価に還元されていた。Au/TiO₂でも同様の傾向を示した。

空気焼成後の試料では、図3bのAu-Au結合距離に対応する約2.5、3.0 Åのピーク強度の比較より、金粒子径はAu/Al₂O₃_MW_calcの方がAu/Al₂O₃_CD_calcよりもわずかに小さくなっていると考えられる。今後FEFF解析と同時にTEM観察も行って、より詳細な解析を行う。

以上の結果をまとめると、MnO₂では乾燥段階ではAu(0)への還元は起こりにくく、乾燥方法の違いによって大きな差はないが、焼成後にはマイクロ波を用いた方が金粒子は小さくなる傾向が見られた。一方、TiO₂、Al₂O₃ではマイクロ波を利用することで乾燥段階での金の還元を抑制でき、焼成段階で金粒子の凝集を抑制し、小さな金粒子が得られることが明らかになった。マイクロ波吸収効率はMnO₂>Al₂O₃>TiO₂であることから、本手法はマイクロ波吸収効率に関係なく適用可能であると考えられる。

今後の課題：

今回XAFS測定を行った試料についてTEM観察など他の分析手法とも突き合わせて、詳細に検討を行い、触媒活性向上の指針を得たい。MnO₂担体ではAu(III)の標準試料としてAu(OH)₃が適当でないと考えられたので、Au(en)₂Cl₃のアルカリ性水溶液もしくはこの水溶液から沈殿させてAu(III)の標準試料を調製、XAFS測定を行いたい。もしくはHAuCl₄からAu(OH)₃として担持でき、マイクロ波吸収効率の高いCo₃O₄を用いてどのような挙動を示すのかを明らかにしたい。

参考文献：

[1] M. Ikegami et al., *Appl. Catal. B: Environ.* **134–135**, 130 (2013).