

***In-situ* XAFS を用いた担持金クラスター触媒における
金属酸化物の酸化還元挙動に関する研究**
**A study of redox behavior for metal oxides with deposited gold cluster using
in-situ XAFS**

大橋 弘範^{a,c}, 島田 悟史^{b,c}, 野本 信也^{b,c}, 辛嶋 伸彦^{b,c}, 川本 大祐^d, 武井 孝^{b,c}, 春田 正毅^{b,c}
Hironori Ohashi^{a,c}, Satoshi Shimada^{b,c}, Shinya Nomoto^{b,c}, Nobuhiko Karashima^{b,c}, Daisuke Kawamoto^d,
Takashi Takei^{b,c} Masatake Haruta^{b,c}

^a九大高推セ, ^b首都大院都市環境, ^cJST, CREST, ^d九大院理

^a Center for Research and Advancement in Higher Education, Kyushu University,

^bGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, ^cJST, CREST

^d Graduate School of Sciences, Kyushu University

ビームライン BL14B2 にて、金粒子を担持した四酸化三コバルト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 200°C まで昇温させた場合に、担持させた金粒子の効果で Co(III) から Co(II) への還元さらに Co(II) から Co(0) が部分的に起こることがわかった。

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 [1][2]。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、金が担体の還元を促進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。しかしながらその現象をその場観測で測定した例は少なく、決定的な証拠はない。このように、金が担体の金属酸化物に何らかの影響を及ぼしていることがわかったが、その効果がどのような条件で発現するのかについて詳細がわからず、明確な触媒設計指針が立たないため手探りの状態が続いている。

今回の実験では、水素流通下での XAFS 測定から金属酸化物の酸化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：

四酸化三コバルト担持金触媒は、硝酸コバルト(II)水溶液とテトラクロロ金(III)酸水溶液を用いた。従来の共沈法 (CP 法) を用いて調製し、空気下で 300°C 4 時間焼成させ金(0)を担持させた状態とした。SPring-8 の BL14B2 ビームラインにて透過法による Co-K 端 XAFS 測定を行った。サンプル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、200 °C に保ちながら *in-situ* XAFS スペクトルを測定した。スペクトルの解析には Iffeffit の Athena を用いた。

結果および考察：

図 1 に共沈法で調製した四酸化三コバルト担持金触媒を昇温させ、200°C で水素雰囲気下で測定を重ねたときの Co-K 端の XANES スペクトルの時間変化を示す。スペクトルは非常に複雑な変化をすることがわかった。吸収端のスペクトルの形状から Co(III) と Co(II) の混合状態であるこ

とが予想されたが、スペクトルの XANES 領域をこの 2 つで Fitting したところ、どの比率においても良い合致が得られなかった。そこで、吸収端直前の部分（プレッジピーク）に着目した。吸収端直前部分を拡大したスペクトルを図 2 に示す。このスペクトルでは 7.71 keV 付近に、Co(II)、Co(III)では見られないピークが出現している。これは、標準物質の測定から Co(0)のピークであると帰属される。Co(0)は吸収端付近での明瞭なピーク形状がない（吸収端付近の形状がより arctan 関数に近い）ことから、XANES スペクトルでは Co(II)や Co(III)のピークに隠れて Co(0)のピークが存在していたと考えることができる。以上のことから、コバルトの状態は四酸化三コバルトから酸化コバルト(II)へ、さらに金属コバルトへと変化していくことがわかった。

これまでは、H₂-TPR（昇温脱離法）によって、金粒子を担持させた場合とさせない場合では、コバルトの還元温度に大きな違いが出ることを示唆されていたが、今回の *in-situ* XAFS によってこの変化が、Co(II)、Co(0)への還元によるものだということがわかった。これは、H₂-TPR に欠けている「その場での Co の状態分析」ができる *in-situ* XAFS の特徴を反映した結果となっている。

一方で、H₂-TPR から示唆されていた「Co(0)への還元」が XANES スペクトルの解析から 200°Cでは完全に行われないことが推定され、Co(III)の 200°Cにおける水素による還元は段階的に完全には進行せず、Co(III)、Co(II)、Co(0)の混在した状態であると考えられる。これは、Co(0)は金粒子の付近にある表面近傍の Co(II)のみが Co(0)へと還元していること（酸化コバルト全体に対する Co(0)への還元量が H₂-TPR から予想されるよりも著しく少ない）を示し、酸化物粒子の水素気流中での還元挙動として興味深い結果である。

今後の課題：

今後は、粒子径制御された様々な大きさの金粒子を担持させた触媒や、シリカのような水素流通下で変化しない金属酸化物に酸化コバルトと金粒子を両方担持させたような触媒で同様の実験を行いコバルトの還元挙動の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。

担持量を変化することでコバルトの還元速度は当然変化することが予想される。金の粒子径は担持量も変化するにつれて変化するであろう。この同時測定は、*in-situ* XAFS のみで観測できる貴重なテーマであり、今後積極的に取り組みたいと考えている。

参考文献：

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada: Chem. Lett., **16**, 405 (1987).
 [2] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon: J. Catal., **144**, 175 (1989).

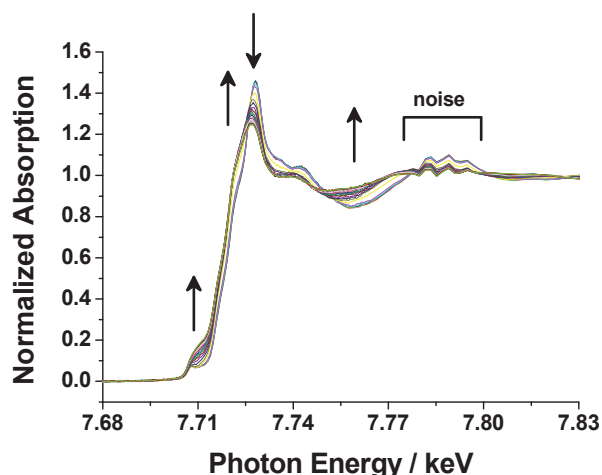


図 1. 水素雰囲気中で 200°C に保持した場合の共沈法で調製した Au / Co₃O₄ の Co-K 端 XANES スペクトルの時間変化（矢印の方向はピークの時間変化の方向を示す）。

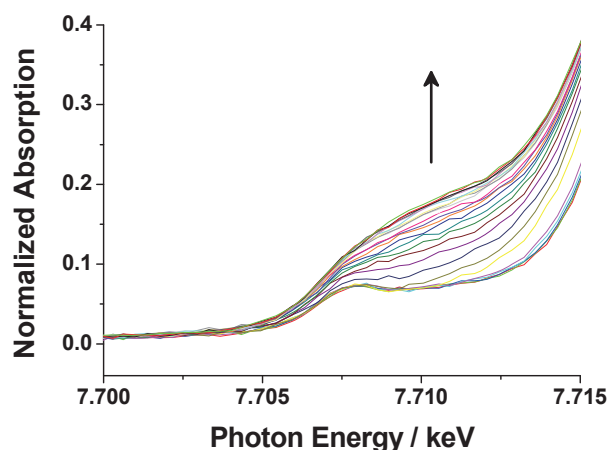


図 2. 水素雰囲気中で 200°C に保持した場合の共沈法で調製した Au / Co₃O₄ の Co-K 端 XANES スペクトルの時間変化（プレッジピーク付近、図 1 の拡大図、矢印の方向はピークの時間変化の方向を示す）。