

氏名：山下克彦

所属・学年：鳥取大学大学院・M2

課題番号：2005B0343-NXa-np

利用ビームライン：BL01B1

課題名：Quick XAFS法によるCO酸化反応下でのゼオライト上のAuクラスターの動的挙動解析

## 研究の背景

従来、金触媒は不活性であると考えられてきたが、Auが微粒子になるとCO-O<sub>2</sub>反応などに低温で特異的な触媒作用を示すことから、近年注目されている。Auの状態を観察するための手法として主にTEMやXPSなどが用いられてきたものの、これらの手法は高真空下で測定する必要があるが、Auは容易に凝集するためin situ下でその状態を観察することが望ましい。XAFSでは気相ガス雰囲気下において測定することが可能である。そこでSPring-8 BL01B1 に設置されているQuick XAFS (QXAFS) 法を利用し、ゼオライトを担体とした金触媒の昇温過程における構造変化を調べ、担体の種類や気相ガス雰囲気が金クラスターの成長過程に及ぼす影響を調べた。さらにCO-O<sub>2</sub>反応中でのAuの状態を調べ、反応中でのAuの状態をQXAFSを利用して観察した。

## 実験方法

試料の調製は塩化金酸を原料とし、析出沈殿法によってH-Y型ゼオライトに金を担持しておこなった。金の担持量は5wt%である。試料は直径7mmの錠剤状に整形し、石英製in-situセルをセットした。Au-L<sub>3</sub> edge QXAFSは10%H<sub>2</sub>ガスまたはHeガスを流通させ、昇温速度5 Kmin<sup>-1</sup>で温度を上げた。分光結晶にはSi(111)を使用し、1分間で10° -8.7° まで連続的に動かして10 K毎に測定をおこなった。CO-O<sub>2</sub>反応下での測定は、予め試料を373 Kで10%H<sub>2</sub>によって前処理を行ったのち、室温でセルにCO-O<sub>2</sub>ガス(1%CO, 20%O<sub>2</sub>, He balance)を流通させ、1.5分毎、連続的に測定をおこなった。

## 結果と考察

ゼオライトの種類や調製条件を検討したところ、H-YやUSY型ゼオライトを担

体とし、Au担持量が5wt%以上の触媒がCO- $O_2$ 反応に活性を示すことが分かった。図1(a)に5 wt%のAuを担持したAu/H-YおよびAu/USY触媒のCO- $O_2$ 反応における273 Kでの初期転化率と前処理温度の関係を示す。10%  $H_2$ 下で前処理を行った場合には373 K、および723 Kでの前処理後の試料が高活性を示し、CO酸化活性は前処理温度に対して2つのピークを示すという特徴的な触媒作用が見られた。前処理でのガス雰囲気の影響をAu/H-Yにおいて比較すると、He下で処理をおこなった場合では10% $H_2$ を使用した場合よりも活性が低く、水素による前処理が活性Au種の生成に影響していることがわかる。一方、酸性質を持たないNa-Yゼオライトに担持したAu触媒では、前処理雰囲気に依存せず低活性であった(図1(b))。したがって、担体に存在している酸点がCO- $O_2$ 反応活性を示すAu種の形成に重要な影響を及ぼしていることが推測できる。

このような前処理温度やガス雰囲気の違いや担体の種類によって触媒活性が変化する要因を調べるために、Au- $L_3$  edge XAFSスペクトルをQXAFS法によって測定した。実験では直径7mmに成形した錠剤状の試料を石英セルにセットし、Heまたは10%  $H_2$ を流通させ、室温から5  $Kmin^{-1}$ で昇温し、10 K毎にAu- $L_3$  edge XAFSを測定した。

図2(a)に10%水素流通下で昇温しながら測定した5 wt% Au/H-YのXANESスペクトルを示した。温度の上昇に伴って酸化物に特徴的な11923 eVの鋭いピーク(ホワイトライン)の強度が低下しており、473 K以降では金属Auが生成している様子が分かる。このXANESスペクトルの解析を行った結果、図1に示したCO- $O_2$ 反応で第一のピークが現れた前処理温度373 Kでの試料では、約98%のAuがAu $_2O_3$ によるものであることが分かった。一方、第二のピークが現れた前処理温度723 Kの場合ではAuは完全に金属状態になっており、この温度で前処理を行った試料では金属Auであるといえる。

10% $H_2$ 下で測定した5wt%Au/H-YのAu  $L_3$ -edge フーリエ変換スペクトルを図2(b)に示した。調製直後でのAu/H-YのスペクトルはAu $_2O_3$ のスペクトルと一致し、XANESの結果からも推測されたようにAuはAu $_2O_3$ の状態であった。一方、453 K以上ではAu-0に帰属される0.16 nmのピークが消失し、代わって金属AuによるブロードなAu-Au結合が0.24 nm付近に見られた。図3に10% $H_2$ およびHe下で測定したEXAFSスペクトルから求めた第一配位圏のAu-Au結合の配位数と温度の関係を示した。10% $H_2$ 流通下で測定したAu/H-YやAu/USYではAu $_2O_3$ の還元による金属Auの生

成に伴って423–473 Kで急速に配位数が増大し、473 KでAu-Auの配位数は約8となった(図3(a))。Cuboctahedronを仮定すると、この値は55核クラスターの配位数(7.8)に近く、そのサイズは約1.3nmと見積られる。このクラスターの大きさはFAU型ゼオライトのスーパーケージのサイズとほぼ一致しており、Au55核クラスターがゼオライトの細孔内において選択的に形成しているものと考えられる。さらに昇温すると、配位数は徐々に増大し、CO-O<sub>2</sub>活性が高かった723 Kでは約9.2まで成長した。この配位数からAu粒子の直径は約2 nmであると見積られる。一方、He下で測定した場合(図3(a)○)ではH<sub>2</sub>雰囲気下よりも高温で金属Auが生成したが、そのAu-Au配位数はH<sub>2</sub>下で測定を行った場合よりも大きく、酸素の脱離に伴い金属Auが生成すると同時にAu-Au配位数が約10.2まで増大していた。He下で前処理を行った場合に高温側でCO-O<sub>2</sub>反応活性が低いのは、このように凝集したAuが形成されるためであると考えられる。したがって気相にH<sub>2</sub>が存在することによってAuの凝集が抑制され、723 Kで前処理をおこなった試料ではCO-O<sub>2</sub>反応に適したサイズを持つクラスターがH-Yで生成していることが分かった。XAFSの結果から推測されるH-Y上でのAuの昇温過程における構造変化は、まず塩基性を持ったAu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がH-Yの酸点上に析出沈殿する。水素雰囲気下で昇温すると、473 Kにおいてスーパーケージとほぼ同程度のサイズのAu55核クラスターが生成する。さらに昇温すると、徐々に外表面にAuが移動し凝集すると考えられる。一方、He下では金属種の生成と同時に、Auが約3 nmまで急速に成長する。EXAFSから第一配位圏のAu-Au結合距離を求めたところ、Na-Yでは約0.287 nm、He下で測定したAu/H-Yでは0.286 nmであり、前処理ガスに関わらずバルクAuでの0.2884 nmに近い値であった。一方、10%H<sub>2</sub>下で測定したAu/H-YやAu/USYでは0.280–0.285 nmであり、Au-Au距離が短かった。このようにAu-Auの結合距離が短くなるという傾向はAu<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>C<sub>16</sub>クラスターでも報告されており、ゼオライト担体上でAuクラスターが形成されていることが裏付けられる。

一方、Na-Y型ゼオライトでは金は気相雰囲気によらずAu-Au配位数が11.5程度まで急速に増大していた(図3(b))。この値はbulkの金属Auの配位数12に近い値であり、金属Au粒子が著しく凝集していることを示している。したがってゼオライト細孔内でのAuクラスターの形成には、酸点の存在が不可欠であると言える。

さらに酸化物として活性を示したAu/H-Y触媒のCO-O<sub>2</sub>反応中におけるAuの状態

を調べるため、373 Kで前処理をおこなったAu/H-Y触媒にCO-O<sub>2</sub>ガスを導入し、CO-O<sub>2</sub>反応中での触媒の状態の時間変化を追跡した(図4). 反応前の状態ではAu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみが見られたが、CO-O<sub>2</sub>ガスを導入した直後に0.2-0.3nmに金属Au-Au結合に由来する小さなピークが現れた. 反応経過に伴い、金属Au-Au結合のわずかな成長が見られるものの、変化は小さかった. 従って、実際のCO酸化反応中にはAuの一部が金属状態になっており、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と混在した状態になっているものと考えられる.

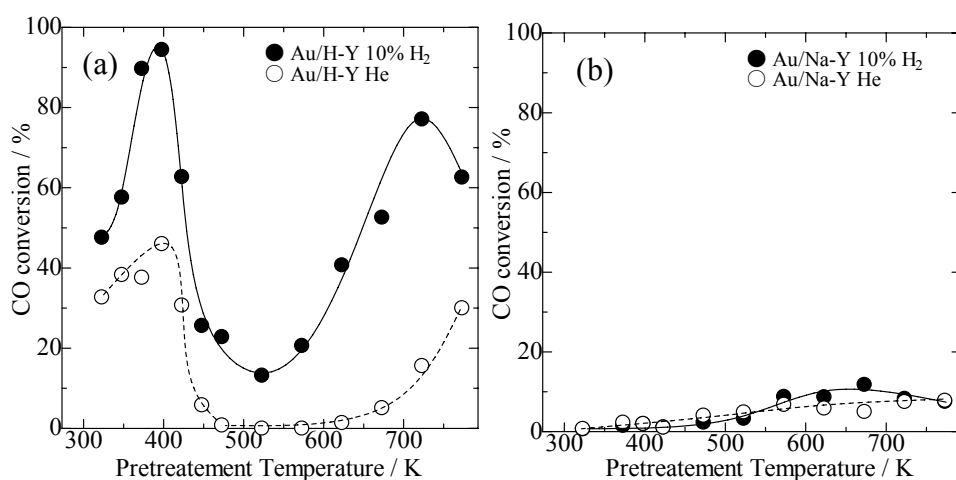


図1. 10%H<sub>2</sub>またはHe下で前処理を行った(a) Au/H-Y, (b) Au/Na-YのCO-O<sub>2</sub>反応の初期活性と前処理温度の関係. 反応温度, 0°C. CO濃度, 1%.

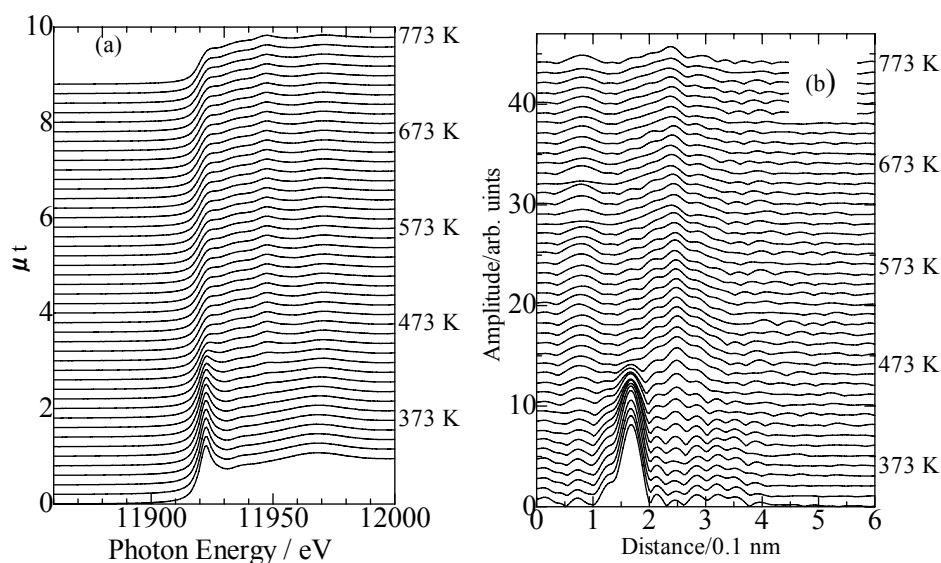


図2. 10%H<sub>2</sub>下, 昇温過程に測定したAu/H-Yの(a) Au-L<sub>3</sub> edge XANESスペクトル, (b) EXAFSフーリエ変換スペクトル.

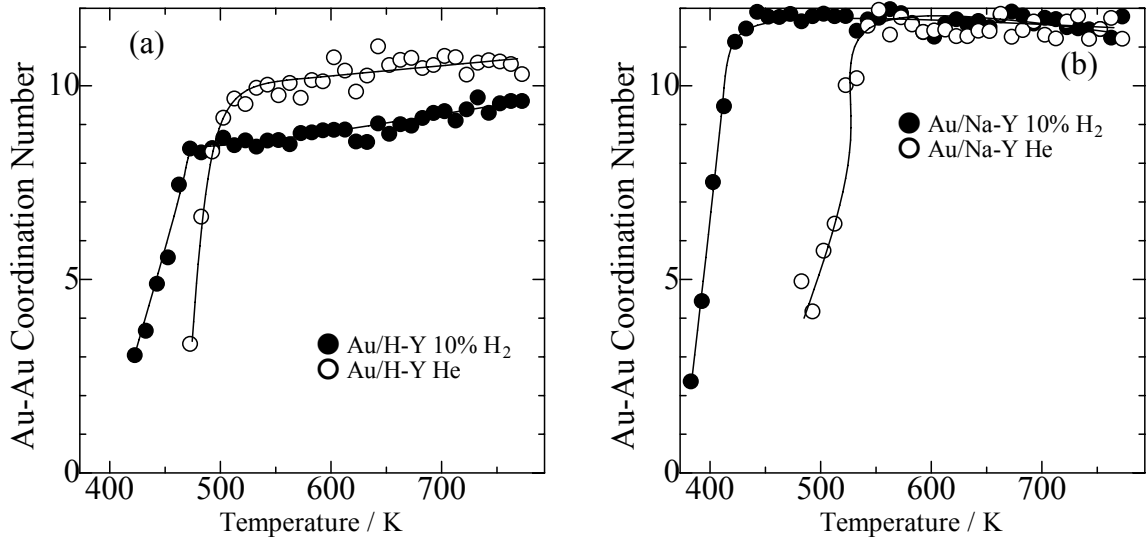


図3. Quick XAFSによって求めたAu-Auの配位数と温度の関係. (a) Au/H-Y, (b) Au/Na-Y.

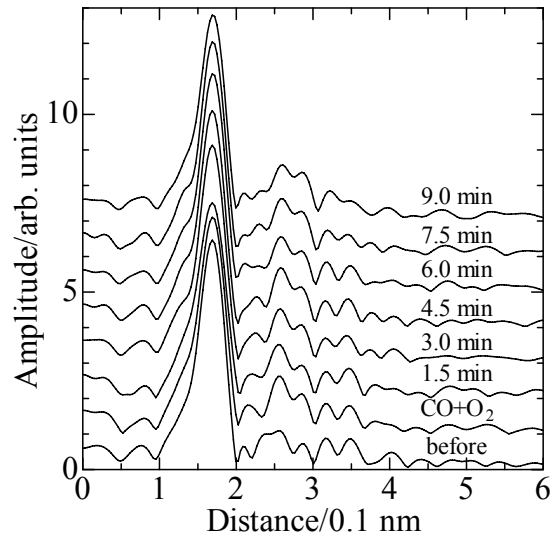


図4. 5wt% Au/H-Y触媒のAu-L<sub>3</sub>端フーリエ変換スペクトル. 373 Kで前処理した試料を使用し, CO-O<sub>2</sub>ガスを導入しながら, 1.5分毎に室温において測定.