

炭酸ニッケルへの Au (III) 錯イオンの吸着を利用し調製した 酸化ニッケル担持金触媒の金粒子径と触媒活性の逆相関

川本大祐^{*}, 新城智央, 田中和也, 長谷川貴之, 落合朝須美,
岡上吉広, 村山美乃, 宇都宮 聡, 徳永 信, 横山拓史

A Inverse Correlation Between Particle Size of Gold Supported on Nickel Oxide Catalyst and Catalytic Activity; In Case of the Catalyst Prepared by Adsorption of Au (III) Complex Ion on Nickel Carbonate

Daisuke KAWAMOTO^{*}, Tomo SHINJO, Kazuya TANAKA, Takayuki HASEGAWA,
Asumi OCHIAI, Yoshihiro OKAUE, Haruno MURAYAMA, Satoshi UTSUNOMIYA,
Makoto TOKUNAGA and Takushi YOKOYAMA

Faculty of Science, Kyushu University
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

(Received 12 December 2016, Accepted 22 December 2016)

This paper reports a new preparation method of the gold supported on nickel oxide catalyst, its characterization and its catalytic activity. The precursor of the catalyst was prepared by adsorption of Au (III) complex ion on nickel carbonate. The gold supported on nickel oxide catalyst was obtained by calcining the precursor (nickel carbonate adsorbing Au (III) complex ions) at 300°C under air. By controlling the amount of Au (III) complex ions adsorbed on nickel carbonate, five catalysts with different amount of gold supported were prepared. These catalysts were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and transmission electron microscopy (TEM). From the results of XRD and XAS, these catalysts were identified to be the gold supported on nickel oxide. From the TEM observation, it was suggested that the particle size of gold supported on nickel oxide decreased with increasing the amount of gold supported.

To evaluate the catalytic activity of the prepared catalysts, we applied the selective hydrogenation reaction from nitrobenzene to aniline. It was found that the catalytic activity became high with decreasing the amount of gold supported, that is, with increasing the particle size of gold supported. Surprisingly, the relationship is opposite to the generally recognized one. The result of this study shows that future works to elucidate the inverse correlation are necessary.

[Keywords] Adsorption, Gold (III) complex ion, Nickel carbonate

本論文では溶存金 (III) 化学種の吸着挙動を利用した担持金触媒の新たな調製法とその触媒活性評価について報告している。炭酸ニッケルへ溶存金 (III) 化学種を吸着させることで触媒前駆体を調製し、空気下で焼成することで酸化ニッケル担持金触媒を調製した。また同様の手法を用いて金担持量の異なる触媒も調製した。X 線回折 (XRD) および X 線吸収分光法 (XAS), 透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析により得られた各触媒の状態分析を行った。また各触媒の触媒活性を評価するため、水素雰囲気下におけるニトロベンゼンの選択的水素化反応を行った。XRD と XAS の結果から得られた各触媒が酸化ニッケル担持金触媒であることが確認された。TEM 観察の結果から金担持量が多い触媒ほど金粒子の粒子径が小さくなった。しかし触媒活性評価では金担持量が少ないものほど触媒活性が高いという結果になった。これは担持された金粒子の粒子径が小さいものほど触媒活性が高いという従来の概念とは逆になっている。この逆相関については現在考察中であるが、これは従来の概念とは異なる因子の存在を示唆している。

[キーワード] 吸着, 金 (III) 錯イオン, 炭酸ニッケル

1. はじめに

古くからバルクの金は化学的不活性な金属とされてきた。しかし 1980 年代に春田らは酸化鉄や酸化コバルト上に金粒子を担持させることに成功し、得られた担持金触媒は一酸化炭素の酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが報告された^{1,2)}。それ以降多くの研究者が新規有機触媒反応の探索や得られた触媒の状態分析を行ってきた³⁻⁶⁾。その中で担持金触媒の触媒活性は次の 3 つに依存していると考えられている。

- 1) 担持された金粒子の直径が 10 nm 以下であること^{7,8)}
- 2) 担持された金粒子と担体との接合界面周縁部の長さが長いこと⁸⁻¹⁰⁾
- 3) 目的とする反応によって担体を適切に選択すること¹¹⁾

従来の研究では (1) や (2) の条件を満たす触媒を調製するために共沈法^{12,13)} や析出沈澱法^{14,15)} が一般的に用いられてきたが、溶存金 (III) 化学種の吸着を利用した調製法は報告されていない。そこで本研究では金属炭酸塩への金

(III) 化学種の吸着を利用した担持金触媒の新規調製法の開発とその触媒活性評価を目的とした。当研究グループでは共沈法により担持金触媒を調製する際に用いる塩基 (共沈剤) によって得られる触媒前駆体の状態が異なることを報告している¹⁶⁾。その報告で担体金属の出発物質と塩基にそれぞれ硝酸ニッケルと炭酸ナトリウムを用いた場合、担体の前駆体であるニッケル化学種は炭酸ニッケルが生成し、全ての金 (III) 化学種がその酸化数を維持したまま炭酸ニッケルに共沈されていることを見出している。一方、塩基に水酸化ナトリウムを用いた場合、担体の前駆体であるニッケル化学種は水酸化ニッケルが生成し、水酸化ニッケルに共沈された金 (III) 化学種は一部金 (0) へ還元されることを見出している。このことから吸着媒に水酸化ニッケルを用いた場合、吸着させた金 (III) 化学種が一部金 (0) に還元される可能性がある。金 (0) が一度形成してしまうとそれを核に金の核成長が起こり、粒子径が大きくなることが考えられる。そこで本実験では吸着媒として炭酸ニッケルを用いることで、焼成前における金粒子の形成および粒子成長を抑制した。同時に異なる量の溶

存金 (III) 化学種を吸着させることで担持金触媒前駆体への金導入量を制御した。得られた担持金触媒前駆体を焼成することで金担持量が異なる触媒を調製した。本論文では得られた担持金触媒に担持された金粒子の粒子径と触媒活性との関係について報告する。

2. 実験

2.1 試薬および標準試料

金の出発物質であるテトラクロリド金 (III) 酸四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は田中貴金属(株)社製の試薬を使用した。吸着媒である炭酸ニッケル (II) (NiCO_3) は和光純薬工業(株)の試薬を用いた。今回の実験で使用した溶液は全て超純水 (Milli-Q SP システム, ミリポア) を用いて調製した。X 線吸収 (XA) スペクトル測定に使用した金の標準試料である塩化金酸カリウム・n 水和物 ($\text{KAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は和光純薬工業(株)の試薬を使用した。水酸化金 ($\text{Au}(\text{OH})_3$) は文献^{17,18)} の手順に従って調製した。50 cm³ の HAuCl_4 溶液 ($[\text{HAuCl}_4] = 0.24 \text{ mol/dm}^3$) と 50 cm³ の Na_2CO_3 溶液 ($[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.48 \text{ mol/dm}^3$) を素早く混合し、室温で 8 時間遮光して攪拌することで沈殿物を得た。得られた沈殿物を 0.20 μm メンブランフィルターを用いてろ別し、水で洗浄後、真空凍結乾燥させ $\text{Au}(\text{OH})_3$ を得た。得られた担持金触媒の触媒活性評価に使用したニトロベンゼンやトルエン、アニリン、トリデカンは和光純薬工業(株)の試薬を使用した。

2.2 溶存金化学種の吸着挙動を利用した担持金触媒の調製

$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かすことで金濃度として 1000 ppm の溶液を調製した。この溶液を水で希釈することで 5.0, 10, 20, 30, 50 ppm の溶

液を各々 500 cm³ 調製した。0.10 mol/dm³ または 1.0 mol/dm³ NaOH 溶液と 0.10 mol/dm³ HNO_3 溶液を用いて各金濃度の溶液を pH 8 に調整した。これら溶液に吸着媒として NiCO_3 を 1.0 g 加えた。このときの時間を 0 分として吸着実験を開始し、120 分間反応させた。実験中は溶液を pH 8 に保持した。任意の時間に懸濁溶液の一部を取り 0.45 μm メンブランフィルターでろ過した。ろ液中の金濃度を原子吸光分析 (AA-6300, Shimadzu) により測定した。また吸着実験終了後に沈殿物を 0.45 μm メンブランフィルターでろ取した後、真空凍結乾燥させた。得られた沈殿物を空気下で 300°C, 4 時間焼成することで担持金触媒を調製した。

2.3 担持金触媒の状態分析

X 線回折 (XRD ; Rigaku, MiniFlex 600) と X 線吸収分光法 (XAS) により 2.2 で調製した触媒の状態分析を行った。XRD パターンは線源に Cu K α を用いて、スキャンスピード 10°/min で 10°~90°まで測定を行った。XA スペクトルに関しては SPring-8 の BL14B2 で Au L₃-端 XA スペクトルを透過法で測定した。使用した試料は以下の手順で調製した。各試料の必要量を秤量し、メノウ乳鉢を用いて窒化ホウ素 72 mg と混合して希釈した。得られた粉体を錠剤成型器により錠剤に成形してポリ袋に封入したものを測定に使用した。XANES スペクトルの解析には Ifeffit の Athena を用いた¹⁹⁾。また担持されている金粒子の粒子径を九州大学超顕微解析センターにある透過型電子顕微鏡 (TEM ; JEOL 社製 JEM-ARM 200F) を用いて測定した。TEM 測定用試料はまず調製した担持金触媒を水に分散させ、この懸濁溶液を Cu グリッドに滴下し、風乾させることで作成した。

2.4 担持金触媒の触媒活性評価

2.2 で調製した触媒の触媒活性を評価するために水素雰囲気下におけるニトロベンゼンの選択的水素化反応を行った。金の含有量が 0.10 mg となるように 2.2 で調製した各触媒から必要量を量りとった。秤量した各触媒と溶媒であるトルエン 2.0 cm³, 内部標準であるトリデカン 3.0×10⁻² cm³, 反応物質であるニトロベンゼン 0.10 cm³ を試験管に加え, オートクレーブ内に設置した。オートクレーブ内を水素置換し, 水素圧 2.0 MPa で反応温度 120℃, 1 時間反応させた。反応後にセライトろ過により触媒を除去し, ガスクロマトグラフィー (Agilent Technologies 6850, J&W HP-INNOWAX column 30 m, 0.32 mm : I.D, 0.25 μm : film thickness) を用いてろ液中のアニリンの量を分析した。また TEM 観察から明らかになった金の粒子径を基にターンオーバー頻度 (TOF) 値を算出した。

3. 結果および考察

3.1 担持金触媒への金担持量

Fig.1 に金の初濃度に対する炭酸ニッケルへの金 (III) 化学種の吸着量を示している。この図から金の初濃度と金 (III) 化学種の吸着量は直線関係であることがわかる。したがって炭酸ニッケルへ金 (III) 化学種を吸着させ, その後焼成することで担持金触媒への金担持量を制御することが可能である。

3.2 担持金触媒の状態分析

Fig.2 に得られた各担持金触媒の XRD パターンを示している。すべての担持金触媒に関して同様に 37° と 43°, 63°, 75°, 79° に酸化ニッケルの (111) 面や (200) 面, (220) 面, (311) 面, (222) 面に由来する回折ピークが観測された (ICDD :

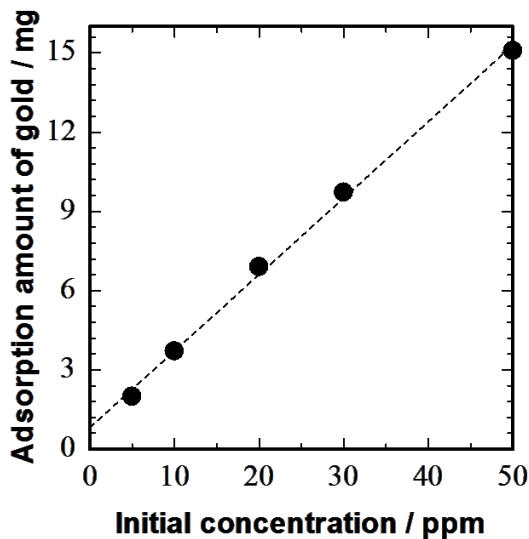


Fig.1 The relationship between of the initial gold concentration and the amount of gold adsorbed on NiCO₃. The amount of NiCO₃ added: 1 g.

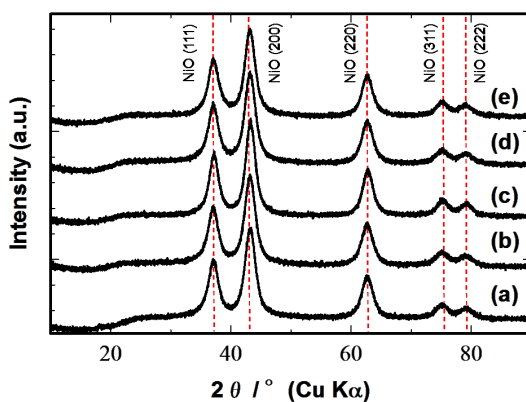


Fig.2 XRD patterns for the supported gold catalysts. Each catalyst was prepared at different initial gold concentration; 5.0 ppm (a), 10 ppm (b), 20 ppm (c), 30 ppm (d) and 50 ppm (e).

00-001-1239). このことから空気下で 300℃, 4 時間焼成を行うことで炭酸ニッケルが酸化ニッケルへ熱分解することが確認された。一方金 (0) の回折ピークは酸化ニッケル由来の回折ピークと重なっているため金粒子の形成や粒子径の検証はできなかった。

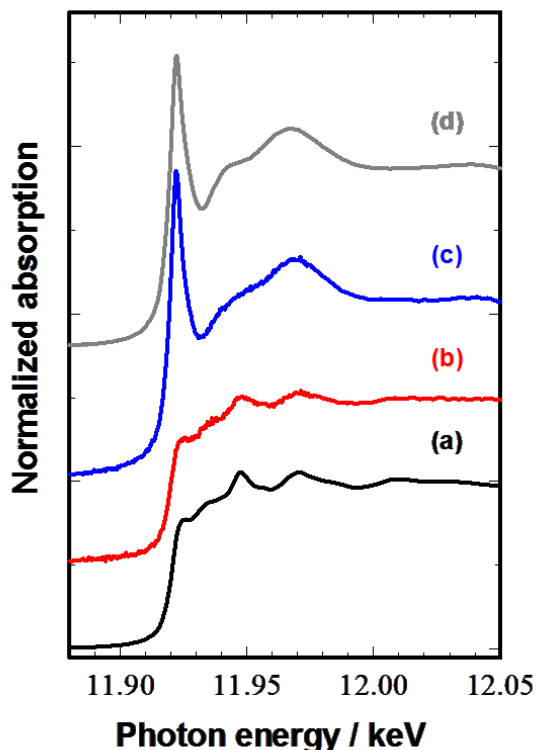


Fig.3 Normalized Au L₃-edge XANES spectra for Au foil (a), 50 ppm Au sp./NiO (b), 50 ppm Au sp./NiCO₃ (c) and Au(OH)₃ (d).

続いて炭酸ニッケルに金 (III) 化学種を吸着させた試料 (50 ppm Au sp./NiCO₃; sp.: species) とそれを焼成することで調製した担持金触媒 (50 ppm Au sp./NiO) に含まれる金化学種の状態分析を行うために Au L₃-端 XA スペクトル測定を行った。Fig.3 に金 (0) の標準試料である Au foil (a) と 50 ppm Au sp./NiO (b), 50 ppm Au sp./NiCO₃ (c), さらに金 (III) で 4 つの酸素原子が配位した標準試料である Au(OH)₃ (d) の Au L₃-端 XANES スペクトルを示している。まず 50 ppm Au sp./NiCO₃ のスペクトルでは 11.92 keV 付近にホワイトラインが観測された。また Au(OH)₃ のスペクトルとホワイトライン強度が同程度であることが確認された。このホワイト

ラインの吸収は金の 2p_{3/2} 軌道から 5d 軌道への遷移に相当する吸収ピークであり、金 (III) の酸化状態の場合 5d 軌道に空きがあるためピークが観測される。一方金 (0) の酸化状態の場合 5d 軌道が電子で占有されているためこのピークは観測されない。このことから炭酸ニッケルに吸着した金化学種は全て金 (III) 化学種のまま保持されていることが確認された。50 ppm Au sp./NiO のスペクトルではホワイトラインが観測されていないこと、また Au foil と同様のスペクトルであることから 50 ppm Au sp./NiCO₃ を空気下で 300℃, 4 時間焼成することで吸着した金 (III) 化学種は全て金 (0) へ還元されていることが明らかとなった。

調製した各酸化ニッケル担持金触媒に担持されている金粒子の粒子径を評価するため TEM 分析を行った。Fig.4 に各触媒の TEM 画像と金粒子の粒子径に関するヒストグラムを示している。この結果から各触媒に担持されている金粒子の平均粒子径は、15.2±0.99 nm (a; 金の初濃度 5.0 ppm), 16.2±0.67 nm (b; 金の初濃度 10 ppm), 11.0±0.46 nm (c; 金の初濃度 20 ppm), 12.0±0.54 nm (d; 金の初濃度 30 ppm), 8.10±0.44 nm (e; 金の初濃度 50 ppm) であることが明らかとなった。TEM 分析の結果より触媒調製時において金の初濃度が低いものほど、得られた触媒に担持されている金粒子の平均粒子径が大きくなることが示唆された。

3.3 担持金触媒の触媒活性評価

調製した各酸化ニッケル担持金触媒の触媒活性評価として、水素雰囲気下によるニトロベンゼンの選択的水素化反応 (Scheme 1) を試みた。「1.はじめに」で述べたように担持金触媒の触媒活性は担持されている金粒子の粒子径に依存

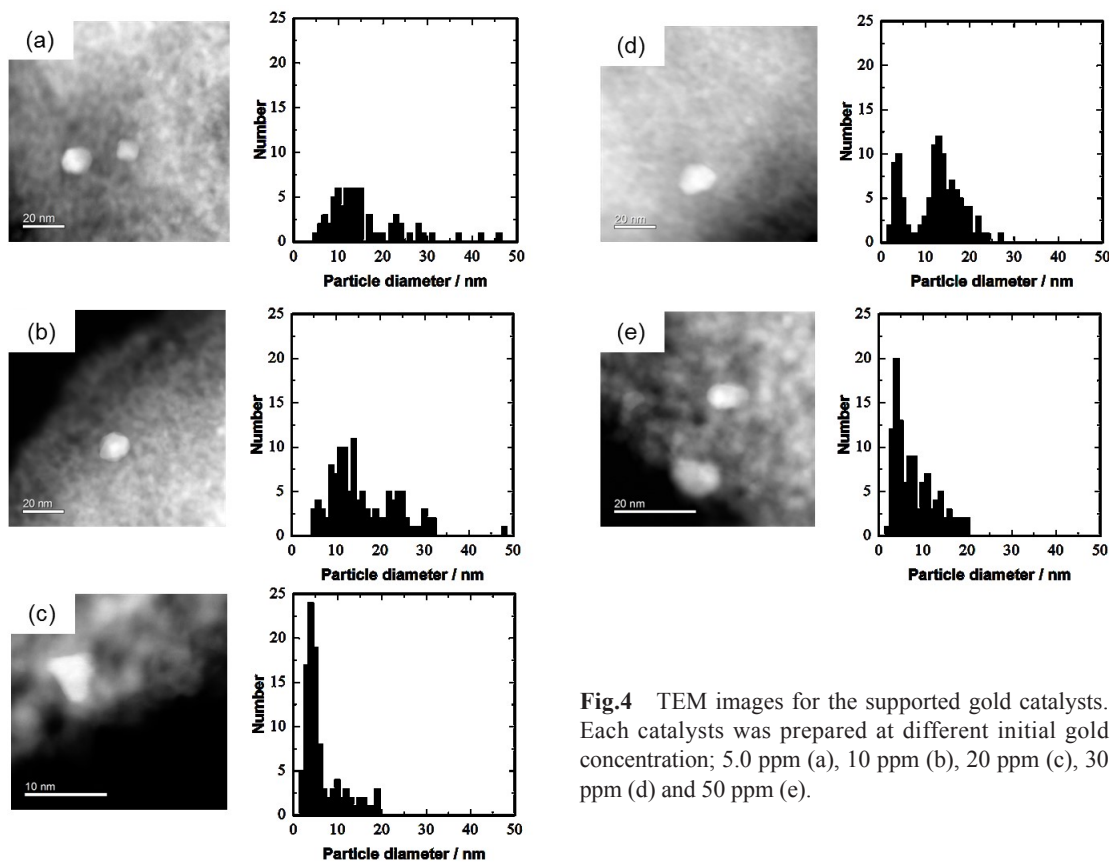
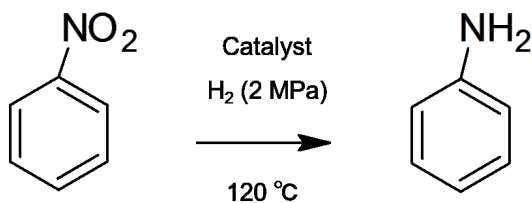


Fig.4 TEM images for the supported gold catalysts. Each catalysts was prepared at different initial gold concentration; 5.0 ppm (a), 10 ppm (b), 20 ppm (c), 30 ppm (d) and 50 ppm (e).



Scheme1 Selective hydrogenation of nitrobenzene.

していると考えられている。したがって触媒活性が高い触媒ほど担持されている金粒子の粒子径が小さいことが示唆される。Table 1 に各触媒に担持された金粒子の平均粒子径とアニリンの収率および TOF 値を示している。TOF 値は各触媒の TEM 観察から得られた金粒子の平均粒子径の結果を基に、金粒子表面に存在する金原子の数とアニリンの収率から算出した。反応条

件が異なるため一概に比較はできないが、Table 1 に水素流通下でエタノール溶媒中、反応温度 140°C、触媒として γ -酸化アルミニウム担持金触媒を用いたニトロベンゼンの水素化反応で得られた TOF 値を示している²⁰⁾。過去に報告された TOF 値より今回調製した各触媒のほうが TOF 値は高いことがわかる。また今回調製した触媒の触媒活性評価から触媒調製時の吸着実験で金の初濃度が低いものほど、アニリンの収率および TOF 値が高いことが確認された。触媒活性に関する従来の考えでは担持された金粒子の粒子径が小さいものほど触媒活性が高いとされてきた。しかし今回の系では TEM 観察と触媒反応の結果が逆となっている。この逆相関に関して、担持金触媒の触媒活性が主に担持され

Table 1 Relationship between catalytic activity of catalyst and gold particle size.

Catalyst	Particle size / nm ^a	Yield (%) ^b	TOF / sec ^{-1c}
5.0 ppm Au sp./NiO	15.2 ± 0.99	88.3	19.0
10 ppm Au sp./NiO	16.2 ± 0.67	70.6	15.7
20 ppm Au sp./NiO	11.0 ± 0.46	43.6	4.60
30 ppm Au sp./NiO	12.0 ± 0.54	22.3	2.29
50 ppm Au sp./NiO	8.10 ± 0.44	14.9	1.68
Au/ γ -Al ₂ O ₃	4.3	—	0.0278

a: From the results of TEM observation.

b: Calculated on the basis of GC analysis using tridecane as an internal standard.

c: Calculated from the mole of aniline and the mole of gold on the gold particle surface as active gold.

ている金粒子の粒子径に依存しているという従来の概念だけでなく、触媒活性に影響を及ぼす新たな因子の存在を示唆している。

4. まとめ

炭酸ニッケルを吸着媒とし溶存金 (III) 化学種の吸着を利用して、金担持量を制御した担持金触媒の調製に成功した。また XRD や XAS の結果から得られた担持金触媒が酸化ニッケル担持金触媒であることを確認した。触媒に担持された金粒子の粒子径を評価するため TEM 分析を行った。その結果、金担持量が少ないものほど金粒子の平均粒子径が大きくなった。一方ニトロベンゼンの選択的水素化反応では金担持量が少ないもの、すなわち金粒子の平均粒子径が大きいほど触媒活性が高くなった。従来の担持金触媒の触媒活性に関する概念では担持されている金粒子の粒子径が小さいものほど触媒活性が高いことが予測されるが、今回の結果は従来の概念とは逆相関となった。現在この逆相関の根拠について研究中であるが、これは触媒活性が担持された金粒子の粒子径に依存するという従来の概念とは異なる因子の存在を示唆する結果となった。よりよい担持金触媒を開発するためには、有機反応や反応条件に応じて金の粒子

径など適切な触媒の状態を系統的にまとめる必要があると考えられる。

謝 辞

本研究は JST-ALCA の支援のもとで実施された。XA スペクトル測定は SPring-8 の BL14B2 において一般課題 (産業利用分野) (課題番号: 2016A1521) として行われた。本研究は留学生である徐博エン氏の研究体験プログラム (第 22 期 II 学期ラボラトリー研究) の一環として九州大学大学院理学研究院化学部門 (無機反応化学研究室) にて行われた。

参考文献

- 1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada: *Chem. Lett.*, **16**, 405-408 (1987).
- 2) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima: *J. Catal.*, **115**, 301-309 (1989).
- 3) C. D. Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi: *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2077-2095 (2008).
- 4) J. Han, Y. Liu, R. Guo: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2060-2061 (2009).
- 5) T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta: *J. Catal.*, **178**, 566-575 (1998).
- 6) H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda: *Langmuir*, **20**, 11293-11296 (2004).

- 7) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon: *J. Catal.*, **144**, 175-192 (1993).
- 8) T. Ishida, H. Koga, M. Okumura, M. Haruta: *Chem. Rec.*, **16**, 2278-2293 (2016).
- 9) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9515-9518 (2009).
- 10) M. Okumura, M. Haruta: *Catal. Today*, **259**, 81-86 (2015).
- 11) 春田正毅：表面科学, **26**, 578-584 (2005) .
- 12) F. Boccuzzi, A. Chiorino: *Catal. Lett.*, **29**, 225-234 (1994).
- 13) G. Y. Wang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu: *Appl. Catal. A: Gen.*, **239**, 1-10 (2003) .
- 14) A. Wolf, F. Schüth: *Appl. Catal. A: Gen.*, **226**, 1-13 (2002).
- 15) F. Moreau, G. C. Bond: *Catal. Today*, **122**, 260-265 (2007) .
- 16) 安東宏晃, 川本大祐, 大橋弘範, 小林康浩, 石田玉青, 岡上吉広, 徳永 信, 横山拓史：X線分析の進歩, **47**, 111-118 (2016).
- 17) H. Schütza, I. Schütza, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **245**, 59-66 (1940) .
- 18) D. Kawamoto, H. Ando, H. Ohashi, Y. Kobayashi, T. Honma, T. Ishida, M. Tokunaga, T. Okaue, S. Utsunomiya, T. Yokoyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1385-1390 (2016) .
- 19) B. Ravel, M. Newville: *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537-541 (2005) .
- 20) M. Li, X. Wang, F. C. Lizana, M. A. Keane: *Catal. Today*, **279**, 19-28 (2017) .