

シアン化処理担持金触媒の特異な反応性

Jason Gaudet¹・阪東恭子³・宋 朝霞³・Wei Zhang⁴・ Dangsheng Su⁴・
S. Ted Oyama^{1,2}

¹バージニア工科大学・²東京大学大学院・³産業技術総合研究所・
⁴フリッツ・ハーバー研究所

担持金触媒は、CO 酸化反応やプロピレン選択酸化によるプロピレンオキシド (PO)生成反応に高い反応性を示すことが知られており、反応性と担持されて金ナノ粒子の構造との相関関係については、数多くの研究が行われてきているが、未だ不明な点も残されている。本研究では、金属金粒子以外のサイトの反応性を検討することを目的とし、シアン溶液が金属金粒子を溶解する性質を利用して、一旦調製した担持金触媒をシアン溶液で処理して、触媒上の金属クラスター状の金粒子を除去し、残った金サイトについて、プロピレン選択酸化反応性と構造に関して in situ XAFS 等を用いて検討した。

プロピレン選択酸化反応は、産総研において、 $H_2/O_2/C_3H_6/Ar = 1/1/1/7$ の混合ガスを用いて、443 K で行った。反応条件下の in situ XAFS は PF-AR の NW10A で、活性評価と同じ条件で(ただし、希釈ガスには He を使用)蛍光測定用ガス反応セルを用いて、単素子 SSD を用いて、ステップスキャンモードで蛍光測定により行った(課題番号 2006G362)。また、HRTEM 観察は、フリッツ・ハーバー研究所の FEI Titan 80-300, CM200-FEG を用いて行った。

シアン処理しない触媒は、PO 生成活性を示すのに対し、シアン処理した触媒では、水素化生成物であるプロパンが 100%選択性で得られた。in situ XAFS により、シアン化処理しない触媒では、調製直後は3価の金酸化物で存在する金が、反応条件下では、金属金クラスターに還元されるのに対し、シアン処理した触媒では、調製直後、金は3価の金シアン化物で存在するが、反応条件下では還元されて、1価の金シアン化物となっていることが確認された。更に、反応後の触媒を HRTEM で観察すると、シアン化処理しない触媒は粒径 2.5 nm の金属金粒子が見られるのに対し、シアン化処理した触媒では、9 nm 程度の1価の金シアン化物粒子が形成されていることが確認された。以上のことから、シアン化処理した金触媒上では、反応条件下で金は1価の比較的大きな粒子の状態で存在することが分かった。この1価のシアン化物中の金原子は、金属白金の電子状態に近い状態にあるため、プロピレンの水素化を促進したものと推定された。

本研究は、US National Science Foundation (Grant No. CBET 0651238) および JST-CREST 研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」の研究課題「異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計」の支援を受けて実施された。