

溶媒を使わない固体金クラスター 触媒の調製法

首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科

都市環境科学専攻 環境応用化学域

准教授 石田 玉青

本研究課題の背景

(金ナノ粒子・金クラスター触媒)

金は化学的に極めて安定→反応性に乏しい

金を直径5 nmのナノ粒子として卑金属酸化物に担持すると触媒作用が発現することを発見 (1987)

Au/Co₃O₄, Au/NiO, Au/Fe₂O₃でCOの酸化が-78°Cで進行

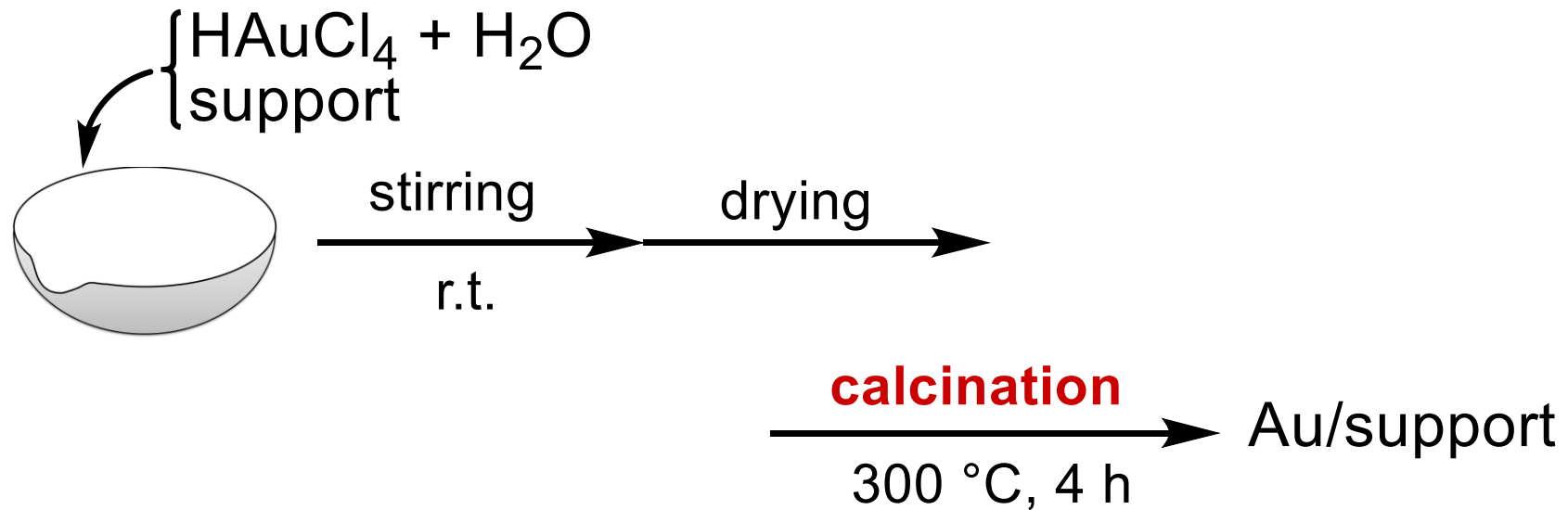
M. Haruta, *Chem. Lett.* 1987, 405.

金ナノ粒子の触媒作用：含窒素悪臭成分の酸化分解除去
CO, ホルムアルデヒドの酸化分解除去
選択的酸化, 水素化など有機合成触媒



新技術の特徴

(含浸法: 一般的な金属ナノ粒子触媒調製法)

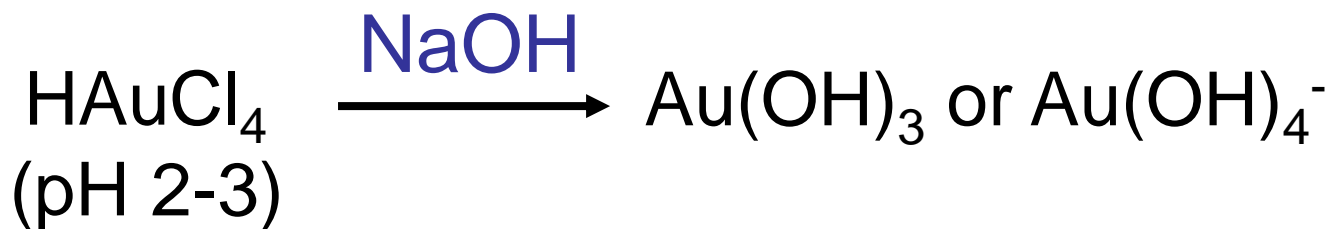


白金、パラジウムでは<5 nm以下のナノ粒子が簡便に得られる
金では凝集が起こり、大きなナノ粒子しか得られない

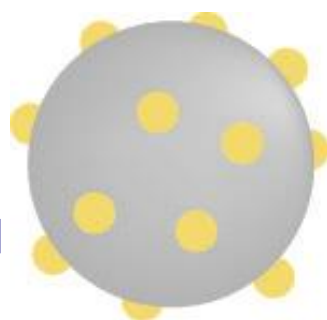


本研究課題の背景

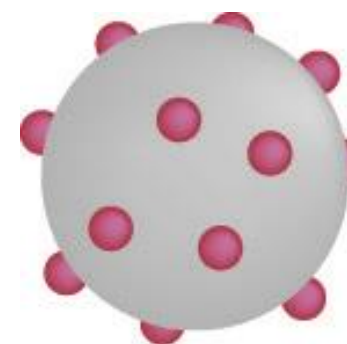
(析出沈殿法: 金触媒の調製法)



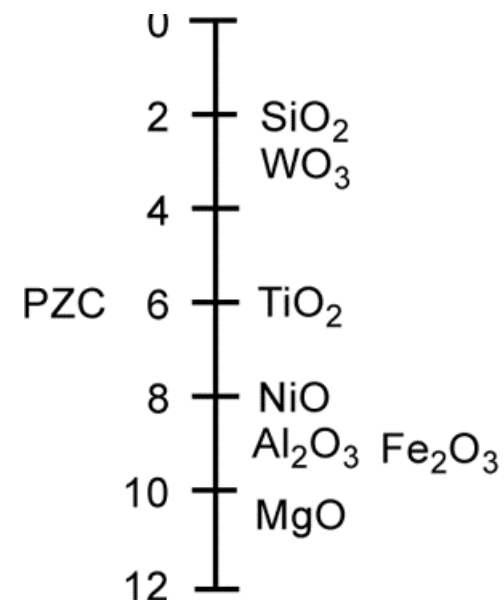
担体表面に
 Au(OH)_3 を析出



洗浄・乾燥
→
300°C 焼成

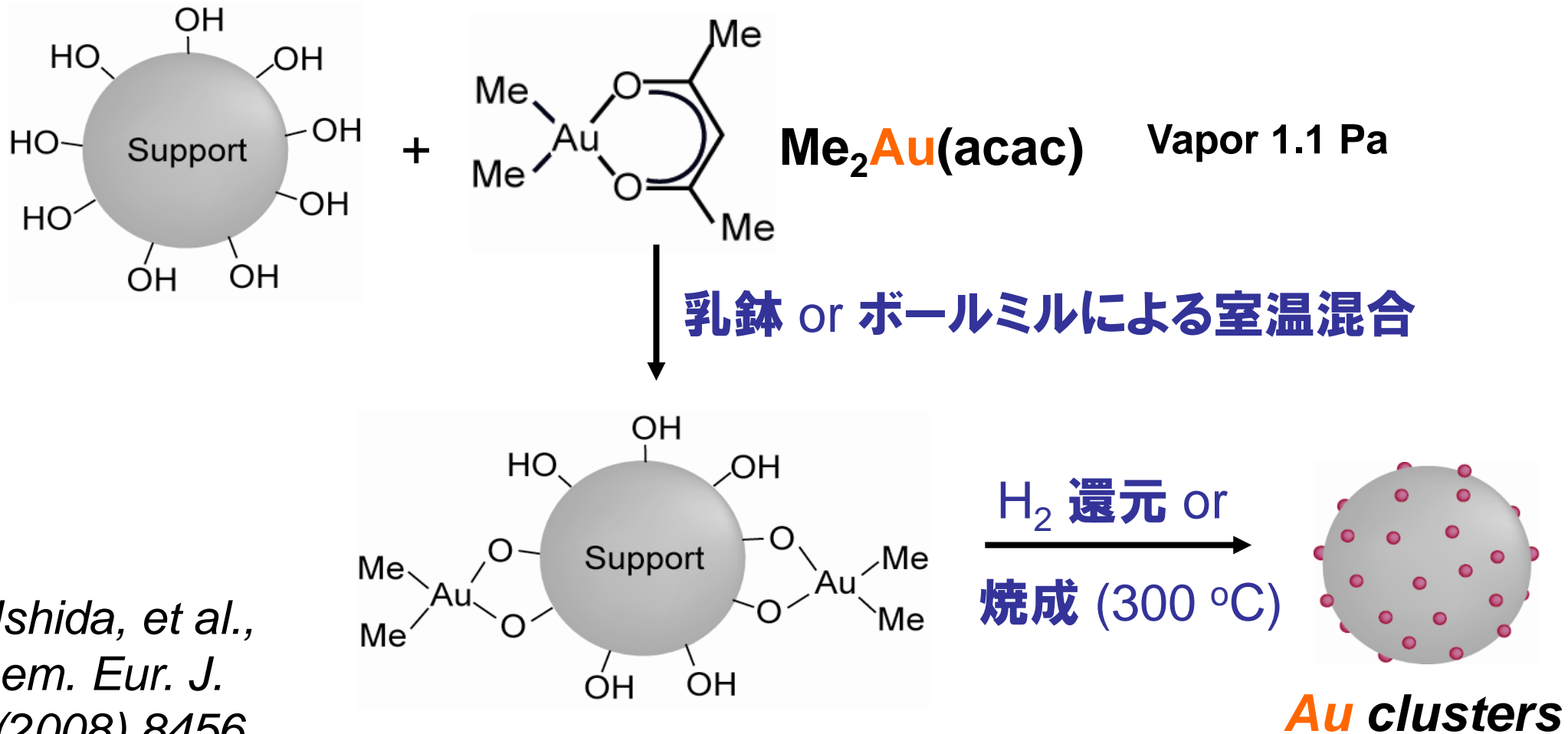


Au/MO_x



本研究課題の背景

(固相混合法: 溶媒を使わない金クラスター触媒調製法)

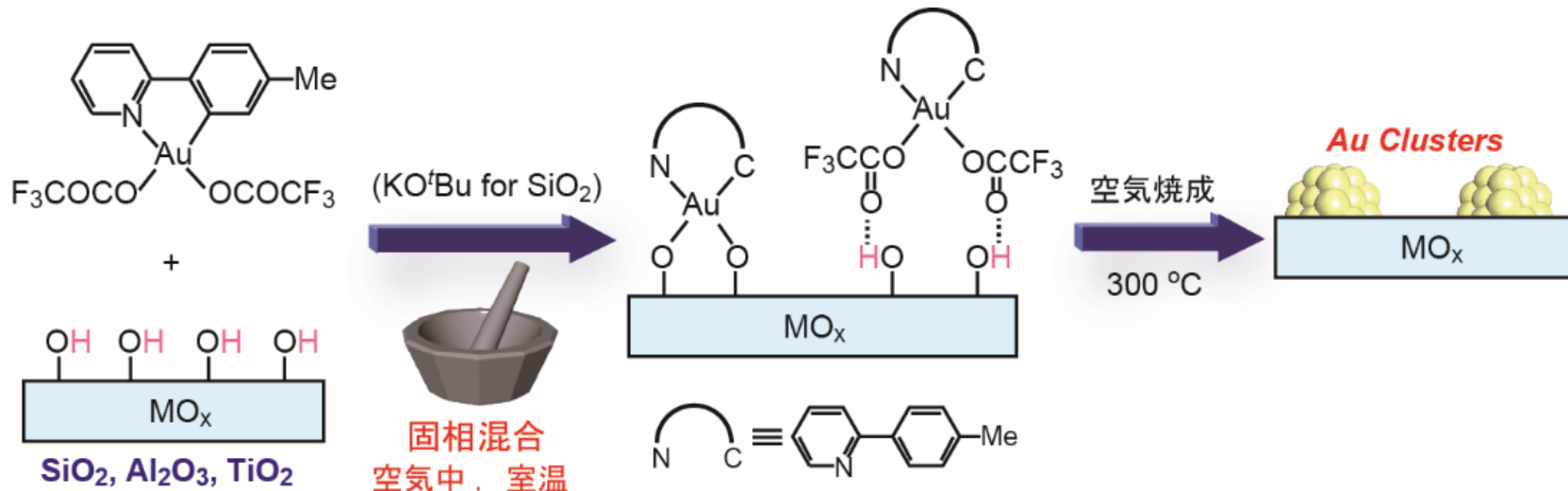


*T. Ishida, et al.,
Chem. Eur. J.
14(2008) 8456*

有機金錯体が高価、現在では入手困難



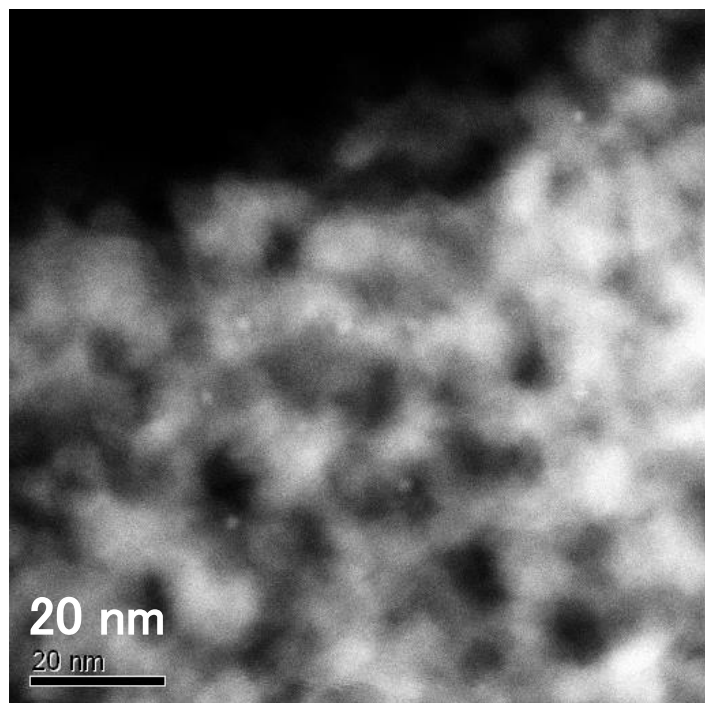
新技術の特徴 (従来技術との比較)



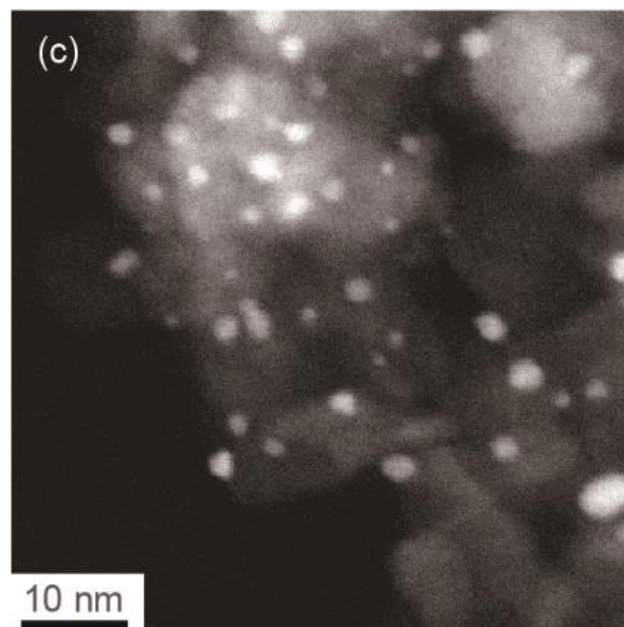
新規有機**金**錯体(AuTFA)は空气中で安定、 HAuCl_4 から一段で簡便に合成
昇華性がなくてもAuTFAを用いて、溶媒を使わずに**金**触媒が得られる



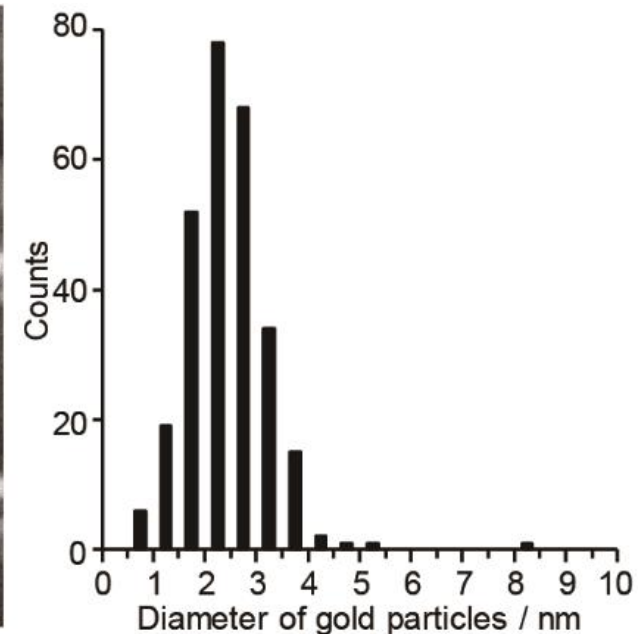
新技術の特徴 (従来技術との比較)



Au/Al₂O₃ (析出沈殿法)
金粒子径 3.9 ± 3.3 nm



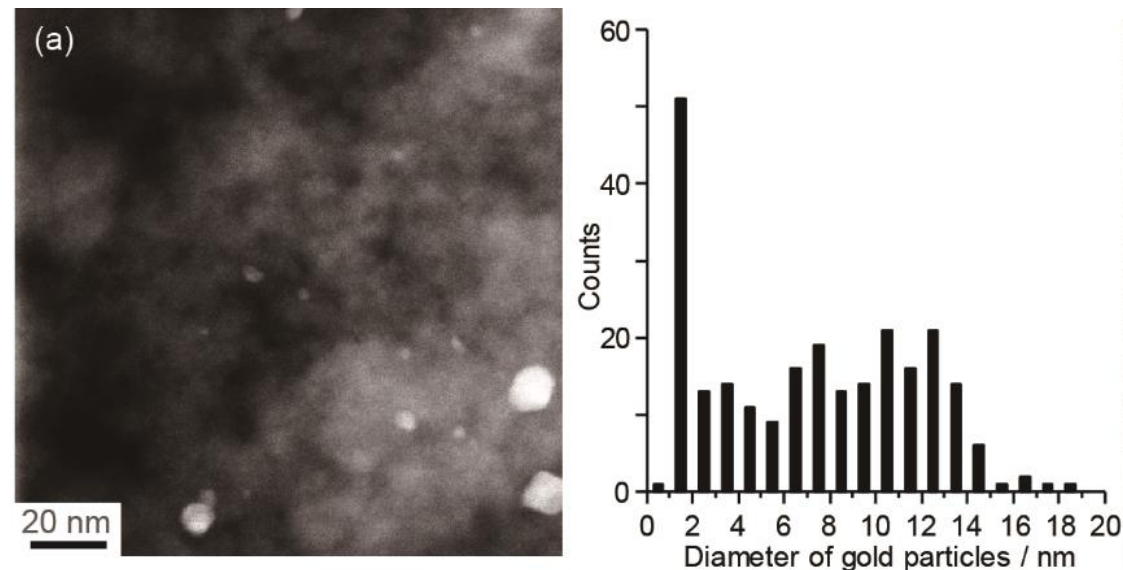
AuTFA/Al₂O₃
金粒子径 2.4 ± 0.8 nm



Al₂O₃, TiO₂では従来の湿式調製法と同程度の**金**粒子径が得られる

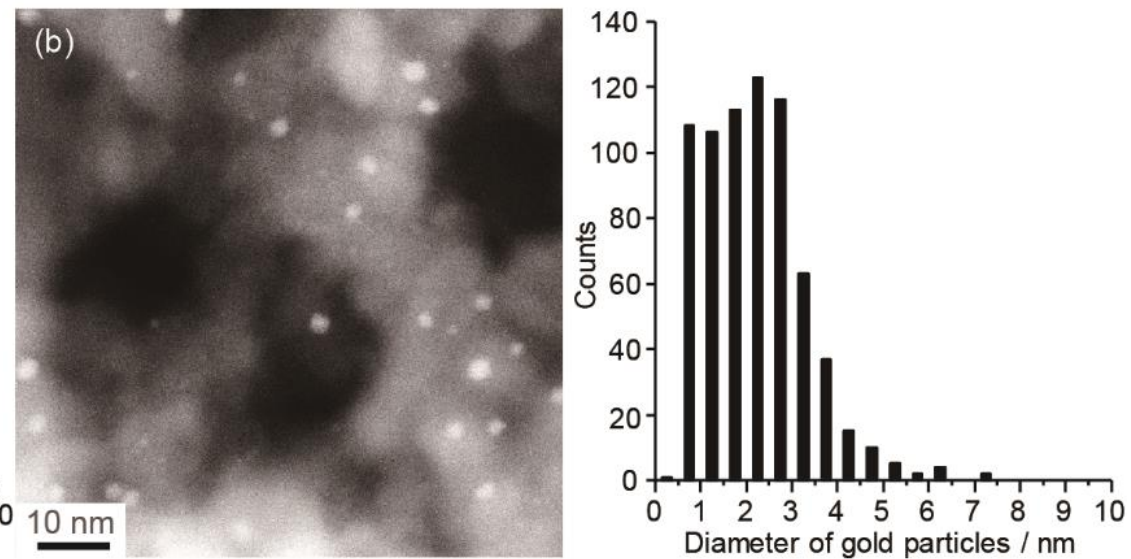


新技術の特徴 (従来技術との比較)



AuTFA/SiO₂

金粒子径 7.3 ± 4.5 nm



AuTFA/K-SiO₂ (KO^tBuを添加)

金粒子径 2.2 ± 1.1 nm

SiO₂ではKO^tBuを固体のままAuTFAと混合することで、平均粒子径2 nm程度の金ナノ粒子・クラスターが得られる



新技術の特徴

(触媒用途)

触媒	調製法	金粒径 (nm)	$T_{1/2}$ (°C)
Au/TiO ₂	析出沈殿	4.1	10
AuTFA/TiO ₂	新技術	2.3	1
Au/Al ₂ O ₃	析出沈殿	3.9	108
AuTFA/Al ₂ O ₃	新技術	2.4	141
Au/SiO ₂	析出還元	5.8	>200
AuTFA/SiO ₂	新技術	7.3	>200
AuTFA/K-SiO ₂	新技術	2.2	91

従来の湿式調製法と
同程度の金粒子径と
CO酸化活性

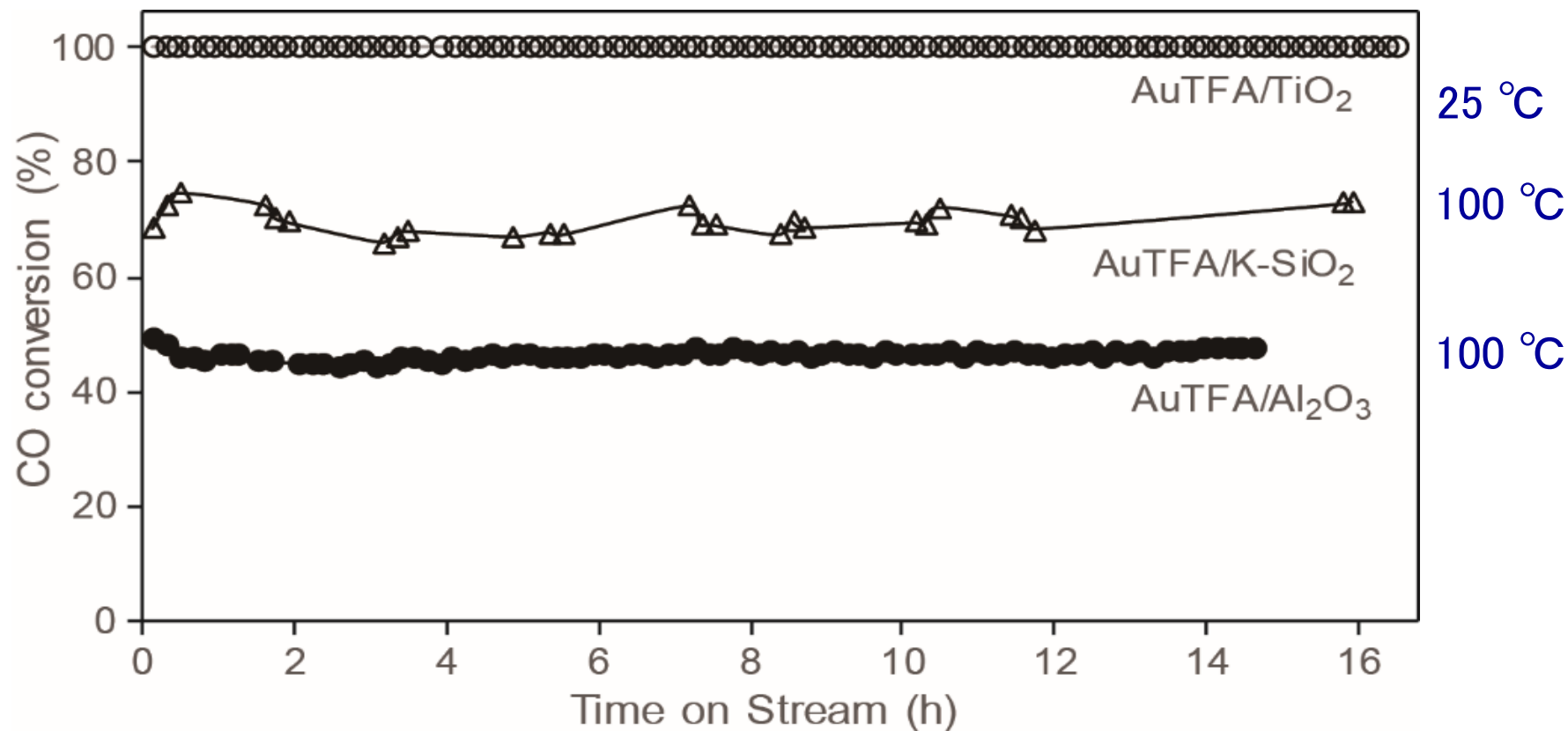
AuTFA/K-SiO₂: 従来
より小さな金クラス
ター、CO酸化活性
が大幅に向上

全てAu 1 wt% (仕込み), K-SiO₂: KO^tBu添加

$T_{1/2}$: CO酸化におけるCO転化率50%のときの温度, 低いほど高活性



想定される用途

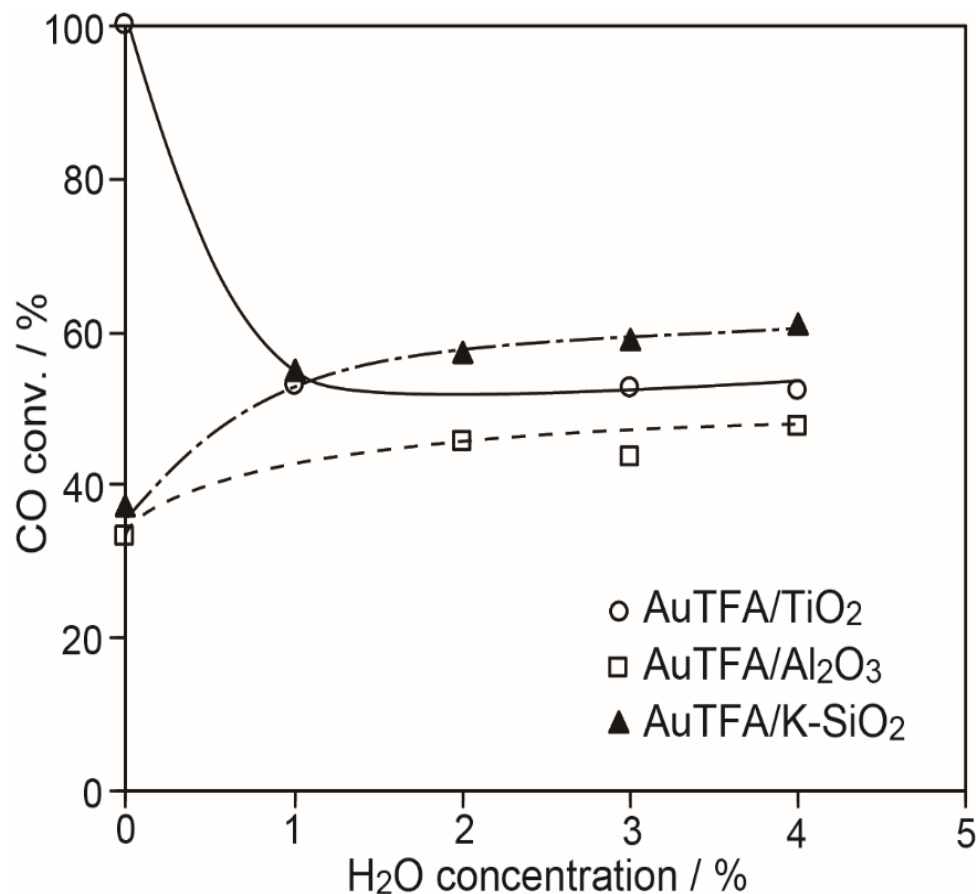


CO酸化反応における触媒の経時変化

1 wt% 金触媒 (150 mg), 1 vol% CO in air (total gas flow 50 mL min⁻¹).
触媒は250 °Cで1 h、空気流通下(50 mL min⁻¹)で前処理してから使用.



想定される用途



AuTFA/Al₂O₃, AuTFA/K-SiO₂では高い水分濃度でも触媒活性を維持できる

水分の多い実空気での空気浄化

CO酸化反応における水分効果

1 wt% 金触媒 (150 mg), 500 ppm CO in air (total gas flow 50 mL min⁻¹), 30 °C.
触媒は250 °Cで1 h、空気流通下(50 mL min⁻¹)で前処理してから使用.



実用化に向けた課題

触媒調製のスケールアップ

微量の錯体残渣による触媒活性への影響



企業に期待すること

空気浄化触媒としての実用化に向けたスケールアップ、長期安定性評価

その他新規用途展開



知的財産権・学術文献

【学術文献】

“Supported gold cluster catalysts prepared by solid grinding using a non-volatile organogold complex for low-temperature CO oxidation and the effect of potassium on gold particle size”

L. X. Dien, T. Ishida, M. Haruta, *et al.*, 投稿中

【知的財産権】

発明の名称 : 金複合材料の製造方法

出願番号 : 2017- 42768

出願人 : 公立大学法人首都大学東京

発明者 : 春田 正毅、石田 玉青、ルーン スオン ディエン



お問い合わせ先

- **首都大学東京 U R A 室**
主幹 U R A 鈴木 真吾
- **T E L 042-677-2759**
- **F A X 042-677-5640**
- **e-mail soudanml@jmj.tmu.ac.jp**

