トピックス (13)

共沈法により調製した金超微粒子固定化酸化物

——その微細構造と燃焼触媒およびガスセンサへの応用——

春 田 正 毅

通産省工業技術院大阪工業技術試験所 〒563 池田市緑ヶ丘 1-8-31

(1987年7月6日受理)

Ultrafine Gold Particles Immobilized by Coprecipitation with
Metal Oxides—Their Fine Structures and Applications to
Combustion Catalysts and Gas Sensors

Masatake HARUTA

Government Industrial Research Institute of Osaka, AIST, MITI
1-8-31 Midorigaoka, Ikeda-shi 563

(Received July 6, 1987)

Gold particles smaller than 10 nm in diameter, immobilized with α -Fe₂O₃, Co₃O₄, or NiO, were prepared by calcining in air at 400°C. The coprecipitates were obtained from an aqueous solution of HAuCl₄ and the nitrate of Fe, Co, or Ni. The ultrafine gold particles were hemispherical in shape and were strongly held by the host oxides. In most cases, hemispherical gold crystallites were deposited directing their flat (111) plane toward α -Fe₂O₃ (110), Co₃O₄ (111), and NiO (111). The gold particles with a mean diameter of 4.1 nm immobilized on α -Fe₂O₃ were more electron deficient than evaporated gold particles of the same size, and much more than the bulk metal. The ultrafine gold particles thus immobilized with 3d transition metal oxides were extremely active for the oxidation of CO at temperatures below 0°C and appreciably selective for CO sensing.

1. はじめに

金は貴金属の中でも特に安定な金属で、触媒としての活性に乏しいとされてきた。実際、工業的に利用されているのは、エチレンと酢酸の酸化による酢酸ビニルの製造に用いられる Pd との合金だけである。金の触媒作用については総説にまとめられているが¹⁻⁴⁾、特記すべきものとしては 1-ペンテンの *n*-ペンテンへの水素化¹⁾ と最近ガスクロの検出器に応用されつつあるアルコール、アルデヒド類の NO₂ による部分酸化^{5,6)} における高い選択性程度であろう。

このように金が触媒として活性に乏しいとされてきたのは、金の d 電子が完全に満たされておりイオン化エネルギーが非常に大きい (890 kJmol⁻¹) という本質的特性に

加え、Pd や Pt のように高分散化することが難しかったという技術的側面に由来する。金は融点が低く (1336 K)、従って Tamman 温度も非常に低く (445 K)、また昇華エネルギーも非常に小さい (368 kJmol⁻¹) ので⁴⁾、焼成、還元処理のとき非常に凝集しやすく超微粒子化して担体に担持することが困難であった。

筆者は、当初、水素の低温燃焼触媒として金の複合酸化物を調製するため共沈法を用いて各種の組み合わせを検討したところ、ある種の金属酸化物では金が超微粒子として固定化され、そのことにより従来考えられなかった新しい触媒特性が発現することを見出した^{7,8)}。本稿では、金の超微粒子を固定化したⅧ族 3d 遷移金属酸化物の微細構造とそれらの触媒、ガスセンサへの応用について紹介する。

2. 共沈法により調製した金超微粒子固定化酸化物の微細構造

これまでの金触媒は $\text{SiO}_2^{5,9-14)}$, $\text{Al}_2\text{O}_3^{11-13,15)}$, $\text{MgO}^{4,12-14,16)}$, $\text{TiO}_2^{17)}$ のような不活性金属酸化物に塩化金酸 (HAuCl_4) の水溶液を含浸させて調製されていた。この場合、金は焼成、還元、段階で凝集しやすいので、担持量を 2 wt%, 処理温度を 200°C 以下に抑えても、一部の例外を除いて⁴⁾、その粒径が 10 nm 以上になるのは避けられなかった。一方、塩化金酸と金属硝酸塩の水溶液を炭酸ナトリウム水溶液に添加して得られる共沈物を水洗、乾燥後、空気中で焼成すると、焼成温度を 400°C にしても粒径 10 nm 以下の金超微粒子を金属酸化物に固定化することができる。

そのうち、触媒として活性の高いものは $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$, と Au/NiO である。相手の金属酸化物が、現在のところⅧ族 3d 遷移金属の酸化物に限定されているのは共沈条件に係わる制約なのか、組み合わせそのものに何か因果関係があるのかは不明である。触媒活性が極大になるのは、 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の場合全金属中の金の原子%が 5 atm% のときで、 Au/NiO の場合は 10 atm% のときである¹⁸⁾。

高分解能電子顕微鏡を使って共沈法、 400°C 焼成で調

Fig. 1 Fine structure of $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Au}/\text{Fe}=1/19$) prepared by calcining the coprecipitate at 400°C .

Fig. 2 Ultrafine gold particles immobilized with Ti doped hematite showing the lattice fringes of Au (111) and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110).

製した上記の金系触媒の微細構造を観察した結果は以下のようであった¹⁹⁾。

2.1 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の微細構造

Fig. 1 に示すように、金の超微粒子が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面上に均一に担持されており、その平均粒径(算出個数: 2131)は 4.1 nm, 標準偏差は 1.4 nm である。金超微粒子は明視野、暗視野での観察から双晶や多晶でなく単結晶であることがわかっている。酸化鉄はX線回折及び電子線回折から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが確認されているが、 $20\sim 30$ nm のほぼ球状の粒子及びそれらが凝集・焼結してできた 50 nm 前後の不定形粒子から成っている。

金超微粒子とヘマタイト粒子との接合界面付近をさらに拡大して観察すると (**Fig. 2**)、金超微粒子は球状でなく半球状で、その平らな底面の部分で接合しており、ヘマタイトの (110) 面に対し Au(111) 面が接合した特定の結晶方位性が通所にみられる。高分解能電子顕微鏡の間強い電子線照射を受けても、この金超微粒子は全く移動、凝集せず、シリカや炭素の表面に真空蒸着した球状に近い $1.5\sim 5$ nm の金超微粒子がアミーバのように動き凝集するとの飯島の報告^{20,21)}と対照的である。共沈法で調製したものでは、還元、酸化処理をして担体を $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と変化させても、金超微粒子と酸化鉄との接合界面は強固に固定されており金超微粒子の粒径が全く変化しないことから²²⁾、両者の間で強い相互作用があることがわかっている。

2.2 $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の微細構造

粒径 6~7 nm の金超微粒子が 20 nm 前後の Co_3O_4 粒子に分散されているが、 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合程高分散されていない (**Fig. 3**)。これは、担体である Co_3O_4 の

Fig. 3 Fine structure of Au/Co₃O₄ (Au/Co=1/19) prepared by calcining the coprecipitate at 400°C.

Fig. 5 Fine structure of Au/NiO (Au/Ni=1/9) prepared by calcining the coprecipitate at 400°C.

Fig. 4 Ultrafine gold particles immobilized with Co₃O₄ showing the lattice fringes of Au [111] and Co₃O₄ [111].

沈でん前駆体 (CoCO₃) 粒子が小さく、焼成中に析出してくる金が安定に接合される Co₃O₄ の結晶面を見出せず凝集が起こりやすくなったためと考えられる。**Fig. 4** に示すように、酸化コバルト粒子 1 個に対して概ね金超微粒子 1 個が接合された状態となっており、この場合は Co₃O₄ の (111) 結晶面に対し金の (111) 面が方位して成長しているところが多く見られる。

2.3 Au/NiO の微細構造

ニッケル金属イオンは水溶液中で沈でんさせると、非常に微細な粒子となり沈降しにくいので洗浄が困難である。この性質を反映して、**Fig. 5** に示すように、酸化ニッケルが約 10 nm の非常に微細な粒子となっており、金超微粒子の粒径との差が小さい。金超微粒子は担持されているというより、むしろ混合された状態にあり、7~8 nm 程度である。この場合も、**Fig. 6** に示すように、NiO の (111) 結晶面に対し Au が (111) 面を方位して成長している所が多くみられた。Au/NiO 系の場合は、Au 含量が 5 atm% より 10 atm% の方が酸化触媒活性が高い。これは NiO 粒子が非常に小さいので、Au が NiO 粒子表面上に担持されにくく凝集を受けやすいためそれだけ多量の Au が必要とされるからであろう。

2.4 共沈法金超微粒子固定化酸化物の特徴と含浸法担持金触媒との微細構造の違い

共沈法で調製した Au/α-Fe₂O₃, Au/Co₃O₄, Au/NiO においては、水酸化物あるいは炭酸塩の共沈物を焼成する段階で、α-Fe₂O₃ 等の酸化物の生成と結晶化が進むと同時に金は酸化物が不安定で還元され母体の金属酸化物の内部から表面へ出てきて析出する。このため、金超微粒子が特定の結晶方位性をもって成長し、酸化物との強

Fig. 6 Ultrafine gold particles immobilized with NiO showing the lattice fringes of Au (111) and NiO (111).

い相互作用が出現すると考えられる。金超微粒子の粒径は、相手の酸化物粒子が小さくなる程 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$), 増大する傾向がある。

一方、予め調製しておいた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末に HAuCl_4 水溶液を含浸させた場合は、 90°C のような低温で水素還元しても、**Fig. 7** に示すように金微粒子は直径 10 nm 以上となり、ヘマタイト粒子間にまばらに分散した状態であった。金微粒子はほぼ球状で、金微粒子とヘマタイトとの相互作用が弱いいため、還元処理温度を上げると凝

Fig. 7 Fine structure of gold supported on hematite by impregnation and H_2 reduction at 90°C .

集が進み、CO 酸化触媒活性が著しく低下する。

2.5 金超微粒子の電子状態

Fig. 8 は、種々の温度で焼成した試料の $\text{Au}4f_{5/2+7/2}$, $\text{Au}4d_{5/2}$ 及び $\text{O}1s$ スペクトルを示す²²⁾。 $\text{Au}4f$ と $4d$ の結合エネルギー (BE) は焼成温度が上がるにつれて、低エネルギー側に変化しているが、 400°C 焼成のものでも金粉末の BE よりは高い。また、ピーク巾も焼成温度の上昇に伴い狭くなっており、このことは $\text{Au}4f$ で 2 つのピーク

Fig. 8 Change of XPS spectra of coprecipitated gold and iron with calcination temperature.

の間の谷が深くなっていることから明らかである。酸化金 Au_2O_3 の $\text{Au}4f_{7/2}$ は BE が 86.4 eV, $\text{Au}4f_{5/2}$ は 90.0 eV であったので, 80°C, 200°C 焼成試料の $\text{Au}4f$ スペクトルに見られる高エネルギー側のショルダーは Au_2O_3 が混在することを示している。高い CO 酸化活性の得られる 300°C と 400°C 焼成の試料では, BE が $\text{Au}4f$, 4d とともに約 0.5 eV 程高エネルギー側にシフトしている。このケミカルシフトは, 蒸着した平均粒子径 6.2 nm の金超微粒子について報告されている値 0.2 eV²³⁾ と比べ, かなり大きい。

金超微粒子がこのような電子欠損になっている理由としては, 次の 3 つの可能性が考えられる。

- 1) 単なる超微粒子効果
- 2) 金超微粒子から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への電子移行
- 3) 金と鉄の合金超微粒子の生成

共沈法で調製した金超微粒子は結晶方位性をもって非常に強固に金属酸化物と接合していることとケミカルシフトの値が通常金超微粒子の場合に比べ大きいことから, 2), 3) の現象の寄与が大きいと考えられる。

担持された金属の超微粒子が担体へ電子を供与することにより電子欠損になり, 電子的に周期律表の左隣りの金属の性質に似てくることが報告されていることから¹⁾, 酸化鉄に固定された金超微粒子についても不対 d 電子のない状態から電子供与により白金に似た電子状態に近づいている可能性は高い。金と鉄との合金形成の可

能性については, 300°C~400°C の温度範囲で Au 中に Fe が 11~16 原子%も固溶できることが報告されている²⁴⁾。母体酸化鉄の結晶変態を起こさせても, 金の超微粒子の平均粒径は全く変わらず非常に強固に両者が接合していることから, 少なくとも接合界面では Au と Fe との金属間化合物が形成されているであろう。

3. 低温燃焼触媒への応用

金超微粒子固定化酸化物は, 水素や一酸化炭素などの燃えやすいガス燃料を点火もせずに自然に室温から燃焼できる触媒として利用できる^{25,26)}。Fig. 9 に種々の触媒上での水素と一酸化炭素の酸化反応率と温度との関係を示す。パラジウム, 金などの貴金属上では, 水素の酸化の方が一酸化炭素の酸化よりはるかに起こりやすく, 反応温度が約 200°C 程低い。一方, 鉄, コバルト, ニッケルなどの単金属の酸化物上では, 水素より一酸化炭素の酸化の方が低い温度で起こる。金超微粒子を固定化した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , 及び NiO は担体となるこれらの金属酸化物と同様な触媒特性をもち, 一酸化炭素の酸化の方がより低い温度で起こる。しかも, その温度差が 100°C 以上あり, 貴金属触媒と丁度正反対の触媒特性を示すことは注目に値する。

Fig. 10 は共沈法と含浸法で調製した金系触媒の H_2 と CO に対する酸化活性と金の粒径との関係を示す⁸⁾。含浸法や還元法では 200°C または 300°C で焼成しても

Fig. 9 Catalytic oxidation of H_2 and CO over various metals and metal oxides.

-: H_2 oxidation —: CO oxidation
- 1: $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Au}/\text{Fe}=1/19$, coprecipitation, 400°C)
 - 2: 0.5 wt% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (impregnation, 300°C)
 - 3: Au fine powder
 - 4: Co_3O_4 (carbonate, 400°C)
 - 5: NiO (hydrate, 400°C)
 - 6: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hydrate, 400°C),

Reaction conditions: catalysts 42-70 meshes, H_2 or CO 1 vol % in air, space velocity = $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1} \text{ ml/g}$

Fig. 10 Catalytic activities for H₂ and CO oxidation as a function of mean particle diameter of Au.

- 1: Au/ α -Fe₂O₃ (Au/Fe=1/19, coprecipitation, 400°C)
- 2: Au/Al₂O₃ (Au/Al=1/19, coprecipitation, 400°C)
- 3: Au/Co₃O₄ (Au/Co=1/19, coprecipitation, 400°C)
- 4: Au/NiO (Au/Ni=1/19, coprecipitation, 400°C)
- 5: Au/ α -Fe₂O₃ (Au 5 wt %, impregnation, 200°C)
- 6: Au/SiO₂ (Au 17 wt %, reduction by citrate, 300°C)
- 7: Au/ γ -Al₂O₃ (Au 5 wt %, impregnation, 200°C)

金の粒径が 15 nm 以上となるが、共沈法では 400°C で焼成しても 10 nm 以下の超微粒子となる。水素の酸化活性は金の粒径が大きくなるにつれ単調に減少し、金の露出表面積に依存するとみることができる。一方、一酸化炭素の酸化に対しては金の粒径を制御するだけでは十分な触媒活性は得られない。すなわち、共沈法で調製した同じ数 nm の金超微粒子であっても、組み合わせる酸化物が Al₂O₃ のような不活性な酸化物では高い CO 酸化活性は得られない。

* Fig. 9 に示した反応率曲線から 50% 酸化反応率に達する温度 ($T_{1/2}$) で表わしている。

白金表面への CO 吸着熱は 26 (110 面)~38.5 (100 面) kcal/mol と非常に大きく、CO の吸着が強すぎるので酸素吸着が疎外される。そのために、Pt や Pd 上では CO の低温酸化が起こりにくい。一方、金表面への CO 吸着熱は 9 kcal/mol と小さく、CO 吸着が起こりにくい²⁷⁾。酸化鉄に固定化された金超微粒子では、担体金属酸化物との相互作用により、2.5 節で述べたように、CO 吸着が白金のように強すぎず、かつ金のように弱すぎないような表面状態が現われていると考えられる。

共沈法で調製した金超微粒子固定化酸化物、特に酸化鉄との組み合わせは、湿気雰囲気の方がむしろ活性が高く、安定性にも優れており、水素や一酸化炭素の触媒燃焼、封入型 CO₂ レーザ (分解 CO の再酸化)、空気清浄器、防毒マスク、各種燃焼排ガスの浄化等に応用が期待されている。

4. 一酸化炭素選択性ガスセンサへの応用

金超微粒子固定化酸化物が H₂ に比べ CO に対してはるかに高い酸化触媒活性をもっていることに着目して、CO 選択性ガスセンサへの応用を試みた^{28,29)}。センサ素子は、梯形金電極を蒸着したアルミ基板 (10×17 mm) に、少量の水を加えて微粉砕して作ったペーストを塗布して、空气中 600°C で 1 時間焼成することにより作成した。ガスセンサ材料の候補としては、感度及び安定性の点から母体の金属酸化物が n 型半導体の方が好ましいので、Au/ α -Fe₂O₃ を選んだ。

酸化触媒、Au/ α -Fe₂O₃ そのものをセンサ素子とすると、素子抵抗は 250°C でも 10 M Ω 以上となり、センサとして抵抗変化を測定することが困難である。そこで、n 型半導性を高めるため α -Fe₂O₃ に 4 価の金属イオンをドーピングした結果、Fe³⁺ とイオン半径が最も近い Ti⁴⁺ を 3 atm % ドーピングすると、電気抵抗が最も小さくなり、2 桁程低くなることがわかった。この結果から、Au/Fe=1/19, Ti/Fe=3/97 をガスセンサ材料の組成とした。

Fig. 11 に、CO, H₂, エタノール蒸気に対する検知感度とセンサ素子温度との関係を示す。還元性ガスにより検知感度の極大を示す温度が異なっており、CO では 50°C、エタノールでは 150°C、H₂ では 250°C である。図中、右側に示した金を含まない n 型半導性 α -Fe₂O₃ (Ti/Fe=3:97) の場合と比較すると、金の存在により還元性ガスを検知できる温度が 100°C 以上低温側にシフトしているが、なかでも CO に対する効果が最も著しいことがわかる。

以上のように、金超微粒子を固定化した酸化鉄半導体センサでは 50°C 以下にセンサ素子温度を設定すると、CO を選択的に検知することができる。素子温度 40°C

Fig. 11 Sensitivities to CO, H₂, and EtOH of Ti doped hematites with and without Au particles as a function of device temperature.

では、CO 20 ppm の検知感度は、1,000 ppm のエタノール感度と同程度であり、H₂ に対する感度はさらに低い。また、CO 100 ppm に対する応答時間（到達感度の90% 値に達する時間）は、40°C という低い作動温度でも約 40 秒であり、充分速い応答が得られている。

5. おわりに

超微粒子は表面に存在する原子の割合が高く、バルクとは異なった性質を示す点は学問的に興味が尽きない。しかし、反面その表面エネルギーが非常に高いため経時安定性に欠け、実用化への道はそれだけ困難なことが多い。実用化の観点からは、超微粒子そのものを別個に製造してから利用目的に合った材料形態に仕上げるより、使用される形態で直接固定化、安定化して製造することが近道と思われる。古くから、Pd, Pt などの貴金属触媒の調製はこの方法論で行われている。

本稿で紹介した金超微粒子固定化酸化物は本来超微粒子の調製を目的にして得られたものではなかった。しかし、その特異な触媒活性の原因を追求する過程で金超微粒子の存在を見出した結果、超微粒子と担体との相互作用により今までにない新しい触媒特性が出現することを知ることができた。将来的には、気相薄膜形成技術を使って酸化鉄等に金超微粒子を固定化した各種のモデル構造を作成し、化学的に不活性とされてきた金から新しい機能を引き出したいと考えている。

謝 辞 本研究の高分解能電顕写真の一部は飯島澄男博士（NEC 基礎研）に、XPS は Prof. F. Delannay（ルーヴェン・カトリック大）に、ガスセンサへの応用は小林哲彦博士（大工試）によるものである。ここに記し

て感謝の意を表する。

文 献

- 1) G. C. Bond and P. A. Sermon : Gold Bull. **6**, 102 (1973).
- 2) I. E. Wachs : Gold Bull. **16**, 98 (1983).
- 3) J. Schwank : Gold Bull. **16**, 103 (1983).
- 4) G. Zhang : Ph. D. Thesis, Stanford University, UM 8608245 (1985).
- 5) S. A. Nyarady and R. E. Sievers : J. Am. Chem. Soc. **107**, 3726 (1985).
- 6) Chem. Engng. News, June 24, 1985, pp 42-44.
- 7) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada : Chem. Lett. **1987**, 405 (1987).
- 8) 春田正毅 : 化学と工業 **40** (4), 306 (1987).
- 9) D. J. Yates : J. Colloid. Interf. Sci. **29**, 194 (1969).
- 10) Y. L. Lam and M. Boudart : J. Catal. **50**, 530 (1977).
- 11) P. A. Sermon, G. C. Bond and P. B. Wells : J. Chem. Soc. Faraday I **74**, 385 (1978).
- 12) S. Galvagno and G. Parravano : J. Catal. **55**, 178 (1978).
- 13) T. Fukushima, S. Galvagno and G. Parravano : J. Catal. **57**, 177 (1979).
- 14) J. Y. Lea and J. Schwank : J. Catal. **102**, 207 (1986).
- 15) D. A. Buchanan and G. Webb : J. Chem. Soc. Faraday I **70**, 134 (1974).
- 16) J. Schwank, G. Parravano and H. L. Gruber : J. Catal. **61**, 19 (1980).
- 17) A. G. Shastri, A. K. Datye and J. Schwank : J. Catal. **87**, 265 (1984).
- 18) 春田正毅, 佐野 寛 : 触媒 **26**, 140 (1984).
- 19) 春田正毅, 飯島澄男, 山田延正, 小林哲彦 : 第 58 回触媒討論会(A)講演予稿集, 108 (1986).

- 20) S. Iijima and T. Ichihashi : Jap. J. Appl. Phys. **24**, L 125 (1986).
- 21) S. Iijima and T. Ichihashi : Phys. Rev. Lett. **56**, 616 (1986).
- 22) 春田正毅, F. Delannay, 飯島澄男, 小林哲彦 : 触媒 **29**(2), 162 (1987).
- 23) L. Oberli, R. Monat, H. J. Matieu, D. Landolt and J. Butter : Surf. Sci. **106**, 301 (1981).
- 24) E. Raub and P. Walter : Z. Metallkunde **41**, 234 (1979).
- 25) 春田正毅 : 触媒 **29**(4), 299 (1987).
- 26) 春田正毅 : ソーダと塩素 **38**(4), 133 (1987).
- 27) 松島龍夫 : 表面 **23**, 259 (1985).
- 28) 小林哲彦, 春田正毅 : センサ技術 **7**(2), 53 (1987).
- 29) T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano and M. Nakane : Sens. Actuators **8** (1987).