

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-209743

(P2013-209743A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 9/26 (2006.01)	B 2 2 F 9/26	E 4 G 1 6 9
B O 1 J 29/12 (2006.01)	B O 1 J 29/12	Z 4 K O 1 7
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02	H 4 K O 1 8
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02	1 O 1 C
B O 1 J 37/18 (2006.01)	B O 1 J 37/18	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-23192 (P2013-23192)
 (22) 出願日 平成25年2月8日 (2013.2.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-43861 (P2012-43861)
 (32) 優先日 平成24年2月29日 (2012.2.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 504150461
 国立大学法人鳥取大学
 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地
 (74) 代理人 110001139
 S K 特許業務法人
 (74) 代理人 100130328
 弁理士 奥野 彰彦
 (74) 代理人 100130672
 弁理士 伊藤 寛之
 (72) 発明者 奥村 和
 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地
 国立大学法人鳥取大学内
 (72) 発明者 村上 智郁
 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地
 国立大学法人鳥取大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 USYゼオライトを担体とした自発的高分散化による金ナノ粒子の調製方法、金ナノ粒子

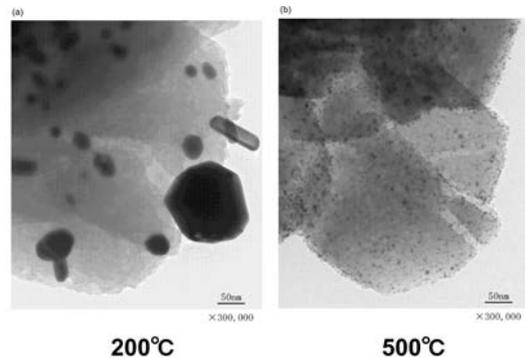
(57) 【要約】

【課題】触媒の調製が容易な金ナノ粒子の調製方法を提供する。

【解決手段】

本発明によれば、(1) NH₄型USYゼオライトと塩化金酸を反応溶媒中で50~180 で混合し、(2) 前記工程(1)で得られた生成物を還元性ガス含有ガス雰囲気下で200~800 で焼成する工程を備える、USYゼオライトに担持した金ナノ粒子の調製方法が提供される。

【選択図】図3



200°C

500°C

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) NH_4 型 U S Y ゼオライトと塩化金酸を反応溶媒中で 50 ~ 180 で混合し、
 (2) 前記工程 (1) で得られた生成物を還元性ガス含有ガス雰囲気下で 200 ~ 800 で焼成する工程を備える、金ナノ粒子の調製方法。

【請求項 2】

前記工程 (1) において、 NH_4 型 U S Y ゼオライトは、酸強度が 130 kJ mol^{-1} 以上である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 (1) の後であって、前記工程 (2) の前に、固液分離工程をさらに備える請求項 1 又は 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記固液分離は、ろ過又は遠心分離である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記工程 (2) において、前記還元性ガスは、水素ガスである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記還元性ガス含有ガスは、水素ガス、又は水素ガスと不活性ガスの混合ガスである請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記焼成は、400 ~ 700 で行われる請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 8】

U S Y ゼオライトに担持され、平均粒径が 5 nm 以下である金ナノ粒子。

【請求項 9】

前記金ナノ粒子は、90% 以上の粒径が 10 nm 以下であり、配位数が 8 以上 12 以下である請求項 8 に記載の金ナノ粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金ナノ粒子の調製方法及び金ナノ粒子に関する。 30

【背景技術】

【0002】

非特許文献 1 に記載されているように、析出沈殿法を用いて酸化コバルト、酸化鉄又は酸化チタンに担持された金触媒は、粒径が 2 ~ 3 nm であり、低温でも高い活性を示す。前記金触媒は、特に一酸化炭素の酸化反応に対して高い活性を示す触媒である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】M. Haruta, Catal. Today, 1997, 36, 153-166.

【発明の概要】 40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記触媒は、高活性ではあるが、本発明者らが析出沈殿法を用いて酸化チタンに金を担持させようと何度も実験を試みたが、触媒活性の再現性が乏しく、触媒の調製が非常に困難であった。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、容易に調製が可能な金ナノ粒子の調製方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、(1) NH_4 型 U S Y ゼオライトと塩化金酸を反応溶媒中で 50 ~ 1 50

800 で混合し、(2)前記工程(1)で得られた生成物を還元性ガス含有ガス雰囲気下で200~800 で焼成する工程を備える、USYゼオライトに担持した金ナノ粒子の調製方法が提供される。

【0006】

本発明者らは、金ナノ粒子担持ゼオライト触媒の調製を容易にすべく鋭意検討を行ったところ、従来用いられてきた酸化チタン触媒を担体とする析出沈殿法では触媒活性の再現性が乏しいものであったのに対し、これに対してNH₄型USYゼオライトを担体とし上記工程(1)、(2)を行うことによって、金ナノ粒子の粒径が小さく自発的に高分散し、従来よりも触媒の量を多く担持できることが分かった。そして、NH₄型USYゼオライト担持した触媒は、調製が容易であり、且つ常温、空気雰囲気化で保存できることから触媒の安定性が高く、取り扱いが容易であることが分かり、本発明の完成に到った。

10

【0007】

本発明者らの実験によると、工程(1)においてNH₄型USYゼオライト以外のゼオライト、例えば、Na型USYゼオライトやY型ゼオライトを担体に用いた場合、得られた金ナノ粒子担持ゼオライト触媒の活性が低かった。また、工程(2)において還元性ガスを用いない雰囲気下で行った場合も金ナノ粒子担持ゼオライト触媒の活性が低かった。さらに、固形分の焼成処理を200未満や800超の温度で行った場合も活性が低かった。以上より、上記工程(1)、(2)を行うことによって、初めて、金ナノ粒子の粒径が小さく高分散している金ナノ粒子担持ゼオライト触媒が調製可能であることが分かった。

20

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1(a)、(b)は、焼成温度を変えて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのXANES、EXAFSを測定した結果を示す。

【図2】図2は、本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトの焼成温度による配位数の変化を示すグラフである。

【図3】図3(a)、(b)は、焼成温度を200、500 で調製した本発明の実施例の金ナノ粒子担持ゼオライトのTEM画像を示す。

【図4】図4は、焼成温度を200、500 で調製した本発明の実施例の金ナノ粒子担持ゼオライトの粒子径分布を示すグラフである。

30

【図5】図5(a)、(b)、(c)、(d)は、焼成温度を500、600、700、800 で調製した本発明の実施例の金ナノ粒子担持ゼオライトのTEM画像を示す。

【図6】図6(a)、(b)、(c)、(d)は、焼成温度を500、600、700、800 で調製した本発明の実施例の金ナノ粒子担持ゼオライトの粒子径分布を示すグラフである。

【図7】図7は、還元性ガスの含有率を変えて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのXRDを測定した結果を示す。

【図8】図8(a)、(b)は、還元性ガスを含まない条件と水素ガスを0.5%含有する条件で調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのTEM画像を示す。

40

【図9】図9は、焼成時間を変えて調製した本発明の実施例の金ナノ粒子担持ゼオライトのXRDを測定した結果を示す。

【図10】図10(a)、(b)は、金ナノ粒子の担持量を3wt%、5wt%で調製した本発明の実施例の金ナノ粒子担持ゼオライトのXRDを測定した結果を示す。

【図11】図11は、酸強度の異なるゼオライトに用いて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのXRDを測定した結果を示す。

【図12】図12(a)~(d)は、酸強度の異なるゼオライトに用いて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのTEM画像を示す。

【図13】図13(a)~(d)は、酸強度の異なるゼオライトに用いて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトの粒子径分布を示すグラフである。

50

【図14】図14は、焼成温度を変えて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのホモカップリング反応の結果を示すグラフである。

【図15】図15は、酸化チタンと酸強度の異なるゼオライトに用いて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのホモカップリング反応への活性を示すグラフである。

【図16】図16(a)は、焼成温度を変えて調製した本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトの酸化反応の結果を示し、図16(b)は、焼成温度を変えて調製した金ナノ粒子担持酸化チタンの酸化反応の結果を示すグラフである。

【図17】図17は、本発明の金ナノ粒子担持ゼオライトのリサイクル結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

【0009】

以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。

////////////////////////////////////

<< 1 . 工程 (1) 金担持ゼオライト合成工程 >>

< 1 - 1 . NH₄ 型 U S Y ゼオライト >

< 1 - 2 . NH₄ 型 U S Y ゼオライトの調製方法 >

< 1 - 3 . NH₄ 型 NO₃ 処理 U S Y ゼオライトの調製方法 >

< 1 - 4 . 固液分離工程 >

<< 2 . 工程 (2) 焼成工程 >>

< 2 - 1 . 金ナノ粒子 >

20

<< 3 . 金ナノ粒子担持ゼオライトを含む触媒 >>

////////////////////////////////////

【0010】

本発明の一実施形態の金ナノ粒子の調製方法は、(1) NH₄ 型 U S Y ゼオライトと塩化金酸を反応溶媒中で 50 ~ 180 で混合し、(2) 前記工程 (1) の生成物を還元性ガス含有ガス雰囲気中で 200 ~ 800 で焼成する工程を備える。

【0011】

<< 1 . 工程 (1) 金担持ゼオライト合成工程 >>

工程 (1) では、NH₄ 型 U S Y ゼオライトと塩化金酸を反応溶媒中で 50 ~ 180 で混合する。具体的には、例えば NH₄ 型 U S Y ゼオライト、塩化金酸と反応溶媒を反応容器に入れ、50 ~ 180 で混合する。50 ~ 100 の場合は常圧又は減圧で行い、100 ~ 180 の場合は耐圧容器を用いて加圧条件下で行うのが好ましい。前記反応溶媒は、特に限定はしないが、水やアルコールでもよく、水とアルコールを任意の割合で混合したものでよく、予め塩化金酸と混合しているものでよい。前記反応容器は、特に限定はしないが、ガラス製やテフロン (登録商標) 製など塩化金酸によって腐食されない容器であればよい。前記混合方法は、特に限定はしないが、スターラーを用いてもよく、振とう機を用いてもよい。工程 (1) では塩化金酸の Cl⁻ とゼオライト上の NH₄⁺ が反応し NH₄ Cl として脱離し、最終的には塩化金酸 1 分子あたり、4 分子の NH₄ Cl が脱離する。また、反応終了後にまだゼオライト上に残っている NH₄⁺ は後述する焼成工程により脱離する。

30

40

工程 (1) で得られた金担持ゼオライトは金と酸素が結合した未還元の状態である。金担持ゼオライトは後述する焼成工程により金が還元され高分散した金ナノ粒子担持ゼオライトを得ることができる。

【0012】

金担持ゼオライト合成の温度は、50 ~ 180 であり、好ましくは 70 ~ 100 である。金担持ゼオライト合成の温度が低すぎると反応が進行せず、温度が高すぎると塩化金酸が分解するためである。金担持ゼオライト合成の温度は、具体的には例えば、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170 又は 180 であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。

50

【0013】

金担持ゼオライト合成の時間は、特に限定はしないが、例えば0.5～5時間であり、上澄み液が透明になるまで反応を行う。この時間は、具体的には例えば、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5又は5時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0014】

< 1 - 1 . NH₄型USYゼオライト >

NH₄型USYゼオライトは、NH₄⁺を含有するUSYゼオライトである。USYゼオライトとは、FAU型ゼオライトの一種である。FAU型ゼオライトでは、スーパーケージと呼ばれる直径1.3nmのほぼ球状の空間が存在し、この空間は直径0.74nmの4つの窓を持っていて、この窓を通して、スーパーケージは隣り合った4つのスーパーケージとつながっている。

なお、NH₄型USYゼオライトとしては、市販されているNH₄型USYゼオライト（例：東ソー製）を用いてもよく、市販されているNa型Yゼオライト（例：東ソー製、触媒化成製）をアンモニウムイオンでイオン交換した後、高温の水蒸気で処理して脱アルミ化し、アンモニウム塩でイオン交換した後に焼成して調製したNH₄型USYゼオライト又は、H-USYゼオライトを硝酸アンモニウムで処理して調製したNH₄型NO₃処理USYゼオライトを用いてもよい。

【0015】

< 1 - 2 . NH₄型USYゼオライトの調製方法 >

NH₄型USYゼオライトは、一例では、H-USY型ゼオライトをアンモニウム塩でイオン交換した後に焼成することによって製造することができる。焼成の温度を高くするとNH₄⁺量が減少するので、焼成の温度を変化させることによってNH₄⁺量を調節することができる。焼成の温度は、150～350が好ましい。このような温度で焼成すれば、NH₄⁺量が上記の好ましい範囲内の値になりやすいからである。焼成の温度は、例えば、150、175、200、225、250、275、300、325、又は350であり、焼成の温度の範囲は、ここで示した値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。焼成の時間は、例えば、1～20時間が好ましく、2～10時間がさらに好ましく、3～5時間がさらに好ましい。この程度の時間であれば、NH₄⁺量が部分的に脱離し且つ適度に残留するからである。本発明者らは、NH₄型USYゼオライトの酸強度が強いほど、金ナノ粒子が高分散化することを見出し、具体的には、酸強度が130kJmol⁻¹以上の場合に金ナノ粒子の分散度が非常に高いことを見出した。酸強度の上限には特に制限はないが、例えば、140、145、150、155、又は160kJmol⁻¹以下である。

【0016】

NH₄⁺の含有量は、特に限定されないが、0.15～1.3mol/kgが好ましく、0.3～1.1mol/kgがさらに好ましく、0.4～1mol/kgがさらに好ましい。NH₄⁺含有USY型ゼオライトのNH₄⁺量は、昇温脱離法（TPD）という方法で測定することができる。NH₄⁺含有USY型ゼオライトを加熱するとNH₄⁺がNH₃として離脱するので、離脱したNH₃量を測定することによってゼオライト中に含まれるNH₄⁺量を測定することができる。

【0017】

NH₄型USYゼオライトを製造するためのH-USY型ゼオライトは、NH₄-Y型ゼオライトに対して水蒸気処理を行うことによって製造することができる。水蒸気処理によって脱アルミが起こって酸強度が強くなる。水蒸気処理の温度、時間、水蒸気分圧は、何れも特に限定されない。水蒸気処理の温度は475～600が好ましく、500～550がさらに好ましい。水蒸気処理の時間は、5～17時間が好ましく、8～12時間がさらに好ましい。水蒸気処理での水蒸気分圧は、特に限定されないが、例えば、1、5、10、20、30、40又は50%である。水蒸気処理の分圧は、ここで示した値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。水蒸気以外の成分は、不活性ガスが好ましく、

10

20

30

40

50

例えば、ヘリウムガスや窒素ガス、アルゴンガスである。

【0018】

< 1 - 3 . NH₄ 型 NO₃ 処理 U S Y ゼオライトの調製方法 >

NH₄ 型 NO₃ 処理 U S Y ゼオライトは、H - U S Y 型ゼオライトを硝酸アンモニウムで処理することで、NH₄ 型 U S Y ゼオライトより酸強度を高めた U S Y ゼオライトである。具体的には、H - U S Y 型ゼオライトをアンモニウム塩として硝酸アンモニウムを用いてイオン交換した後に焼成することによって製造することができる。硝酸アンモニウムを用いる以外は上記 < 1 - 3 . NH₄ 型 U S Y ゼオライトの調製方法 > と同じ方法を用いる。

【0019】

< 1 - 4 . 固液分離工程 >

工程 (1) の後に、上記工程 (1) で得られた金担持ゼオライトを各種の固液分離法で固形分を単離する方法を備えても良い。

【0020】

固液分離法は、特に限定されないが、例えば、ろ過や遠心分離などの方法を用いることができる。ろ過の方法としては、自然ろ過、減圧ろ過または加圧ろ過が挙げられる。ろ過は、例えば、ガラス漏斗を用いた自然ろ過を行うことができる。

【0021】

固液分離工程は固形分を単離した後、さらに、洗浄工程および乾燥工程を行なっても良い。洗浄工程は、副生成物である NH₄ Cl を取り除くために行う工程である。洗浄に用いる洗液は、特に限定されないが、例えば、水又はメタノールやエタノールなどのアルコールを用いることができる。洗浄方法としては、例えば、ガラス漏斗を用いた自然ろ過後に脱塩水を用いて行うことができる。乾燥方法としては、例えば、50 のオープンを用いて行うことができる。

なお、固液分離、洗浄および乾燥工程は、金担持ゼオライトの取り扱いを容易にしたり、焼成工程にかかる時間やコストを削減したりするための工程であり、副生成物の NH₄ Cl も後述する焼成工程で取り除く事ができる。特に触媒の活性に影響を与えないため、固液分離工程は適時省略することが可能である。

【0022】

< < 2 . 工程 (2) 焼成工程 > >

工程 (2) では、工程 (1) で得られた金担持ゼオライトを還元性ガス含有ガス雰囲気下で 200 ~ 800 で焼成する。この焼成工程によって触媒活性が向上する。この焼成の際に、還元性ガスが還元剤として働いて金が還元されることによって0価の金が生成され、自発的によく分散する。アルゴンガスや空気中で焼成を行った場合、金の分散度が低いので、還元性ガス含有ガス雰囲気下で焼成を行うことが重要である。焼成の温度は、200 ~ 800 である。焼成の温度が低すぎると金の還元が進まず、高すぎると担持しているゼオライトが壊れてしまい触媒活性が低くなるからである。また、焼成の温度は、好ましくは、400 ~ 700 である。この場合に、金ナノ粒子がよく分散し触媒活性が特に高くなるからである。焼成の温度は、具体的には例えば200、300、400、450、500、550、600、650、700、750又は800 であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

また、工程 (1) の反応終了後にゼオライト上に残っている NH₄⁺ は、焼成工程により全て又は大部分が NH₃ として脱離し、H⁺ がゼオライト上に残る形となる。

【0023】

前記還元性ガス含有ガス雰囲気下は、還元性ガスを 0 . 1 % ~ 100 % 含むガスであり、残りの成分は、通常、不活性ガスである。還元性ガスとしては、水素ガスが挙げられ、不活性ガスとしては、ヘリウムガスや窒素ガス、アルゴンガスが挙げられる。還元性ガスの含有率は、特に限定されないが、例えば、0 . 1、0 . 5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90又は100%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

10

20

30

40

50

【0024】

焼成工程の時間は、特に限定はしないが、例えば10分～10時間である。この時間は、具体的には例えば、10分、20分、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0025】

< 2 - 1 . 金ナノ粒子 >

USY型ゼオライトには金ナノ粒子が担持されており、この金ナノ粒子の粒径は、90%以上の粒径が10nm以下であり、平均粒径が5nm以下である。本実施形態の金ナノ粒子担持ゼオライトは、このように平均粒径が5nm以下の金ナノ粒子が高分散しているため、高い触媒活性を有していると考えられる。

10

【0026】

金ナノ粒子の粒径は、0.4nm以上15nm以下であり、好ましくは2nm以上3nm以下である。この粒径は、具体的には例えば0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15nmであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。金の粒径がこの範囲である場合に、ゼオライトに金ナノ粒子が高分散しており、金ナノ粒子の触媒活性が特に高いからである。金ナノ粒子の粒径は、TEM画像の粒子を定規などで直接測定することによって算出することができる。真円以外の粒子の粒径は長径と短径の平均値により求めることができる。

また、金ナノ粒子の平均粒径は、5nm以下であり、下限は、特に限定されず、例えば、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5又は5であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

20

【0027】

金ナノ粒子の担持量は、6wt%以下であり、下限は、特に限定されず、例えば、0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5又は5.5wt%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0028】

金ナノ粒子の配位数は、8以上12以下であり、好ましくは9以上10以下である。この配位数は、具体的には例えば8、8.5、9、9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9、10、10.5、11、11.5又は12であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

30

【0029】

配位数は、X線吸収スペクトル(EXAFS)のデータを解析して求めることができる。この方法は、ある特定のAu原子の周囲の約4オングストローム以下の距離に、どれくらいの距離にいくつ(配位数)、どの種類の原子があるのかを調べる方法である。配位数は、具体的には以下の手順によって求めることができる。(1)例えばSpring-8BL01B1を用いて、EXAFSを測定する。(2)得られたスペクトルからキュービックスプライング法により振動を抽出し、25-130nm⁻¹の範囲でフーリエ変換したのち、0.1-0.3nmの範囲で逆フーリエ変換する。(3)k空間に逆フーリエ変換したスペクトルを25-130nm⁻¹の範囲でカーブフィッティング法により解析する。(4)構造解析にはHAuCl₄、Au₂O₃、Au箔を、それぞれ、Au-Cl、Au-O、Au-Auの標準試料として使用する。解析には、例えば、(株)リガクRex2000(ver.2.5)が使用可能である。

40

【0030】

以上の工程によって、NH₄型USYゼオライトに担持した金ナノ粒子触媒が調製される。この触媒は、簡単に調製することができ、また触媒活性の再現率が高いという利点を有している。

【0031】

<< 3 . 金ナノ粒子担持ゼオライトを含む触媒 >>

上記の通り、上記の金ナノ粒子担持ゼオライトは、ホモカップリング反応を促進する性

50

質を有しているもので、触媒として機能する。従って、本発明によれば、金ナノ粒子担持ゼオライトを含む触媒が提供される。この触媒は、ホモカップリング反応を促進する性質を有しているが、これに限定されず、例えば、クロスカップリング反応、酸化反応などの別の化学反応も促進すると考えられる。この触媒は、固相状態で用いられるという観点からは不均一系触媒である。また、この触媒は、ホモカップリング反応を触媒するという観点からはホモカップリング反応触媒である。

【実施例】

【0032】

////////////////////////////////////

<< 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >>

10

< 工程 (1) 金担持ゼオライト合成工程 >

< 工程 (2) 焼成工程 >

<< 2 . 焼成温度による金の還元状態と配位数の変化 >>

<< 3 . 焼成温度による金ナノ粒子の分布状況 >>

<< 4 . 様々な雰囲気中での焼成の検討 >>

<< 5 . 焼成時間の検討 >>

<< 6 . 金ナノ粒子担持量を変えた時の焼成温度の影響 >>

<< 7 . NH₄型USYゼオライトの酸強度の影響 >>

<< 8 . ホモカップリング反応 >>

20

< 8 - 1 . ホモカップリング反応の条件 >

< 8 - 2 . 焼成温度と触媒活性の関係 >

< 8 - 3 . 異なる担体に担持した触媒の活性 >

<< 9 . ベンジルアルコール酸化反応 >>

< 9 - 1 . ベンジルアルコール酸化の条件 >

< 9 - 2 . 焼成温度と触媒活性の関係 >

<< 10 . 触媒のリサイクル >>

////////////////////////////////////

【0033】

<< 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >>

以下の方法に従って、金ナノ粒子担持ゼオライトを調製した。

30

【0034】

< 工程 (1) 金担持ゼオライト合成工程 >

三角フラスコにNH₄型USYゼオライト1gと塩化金酸水溶液250ml(6.1×10⁻⁴mol L⁻¹)を加え、70℃で1時間攪拌(マグネチックスターラー、1000-500rpm)した。

【0035】

金担持ゼオライト合成工程後の混合液をガラス漏斗を用いて脱塩水で洗浄しながら自然濾過し、50℃のオーブンで一晩乾燥させ固体を得た。

【0036】

< 工程 (2) 焼成工程 >

40

5%の水素ガスを含むアルゴンガス雰囲気下30ml/min、500℃(昇温速度5℃/min)で30分焼成し、金ナノ粒子が担持されたUSY型ゼオライトを得た。この試料は、後述するように、平均粒径1.8nmでよく分散している。この分量で得られた金ナノ粒子の担持量は3wt%となる。(以下、3wt%の金ナノ粒子が担持されている金ナノ粒子担持ゼオライトを3wt%Au/USYと表記する。)

【0037】

<< 2 . 焼成温度による金の還元状態と配位数の変化 >>

上記の<< 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >>と同様の調製法で、焼成工程での焼成温度を80、100、150、200、250、300、350、400、450、500℃で処理して得られた3wt%Au/USYのXANES、EXAFSを測定した

50

結果を図1(a)、(b)に、図1(b)のEXAFSの結果から求められた配位数を図2に示す。図中のKは絶対温度であり、273Kは摂氏で0の事である。CNは配位数(Coordination Number)の事で、200では配位数11.8となり、500では配位数9.6となる。

図1のXANESの結果から焼成温度を200以上にすることでAu-Oのピークが消えていることが分かり、EXAFSの結果からAu-OのピークがなくなりAu-Auのピークになり金の還元が進行している事がわかる。

また、図2から200を境にAu-Auの配位数が焼成温度を上げるに連れて減っていくことが分かる。この結果から焼成温度が高いほど金ナノ粒子が小さくなり、より分散していることが明らかである。

【0038】

<<3. 焼成温度による金ナノ粒子の分布状況>>

上記の<<1. 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製>>と同様の調製法で、焼成工程での焼成温度を200、500で処理して得られた3wt% Au/USYのTEM画像を図3(a)、(b)に、図3の結果から求められた金ナノ粒子の粒子径分布を図4に示す。

また、焼成工程での焼成温度を500、600、700、800で処理して得られた3wt% Au/USYのTEM画像を図5(a)、(b)、(c)、(d)に、図5の結果から求められた金ナノ粒子の粒子径分布を図6に示す。

【0039】

図3~図6から明らかなように、200に比べると500~800で処理すると金ナノ粒子が高分散し、粒径も小さくなる事が分かる。

【0040】

<<4. 様々な雰囲気中での焼成の検討>>

上記の<<1. 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製>>と同様の調製法で、焼成工程を空気雰囲気下、アルゴンガス雰囲気下、0.5、1、3、5、10%の水素ガスを含むアルゴンガス雰囲気下、水素ガス雰囲気下で処理して得られた3wt% Au/USYのXRDを測定した結果を図7に示す。図中のピークの大きさは小さいほど粒径が小さく、高分散していることを表している。

また、アルゴンガス雰囲気下、0.5%の水素ガスを含むアルゴンガス雰囲気下で処理して得られた金ナノ粒子担持ゼオライトのTEM画像を図8(a)、(b)に示す。

図7、図8から明らかなように、水素ガスがわずかでも存在するとAuのピークが小さく、水素ガスの含有率が0.5%でも金ナノ粒子がよく分散していることが分かる。

【0041】

<<5. 焼成時間の検討>>

上記の<<1. 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製>>と同様の調製法で、焼成時間を10分、30分、2時間、5時間、10時間で処理して得られた3wt% Au/USYのXRDを測定した結果を図9に示す。

図9から明らかなように、焼成時間により金ナノ粒子の分散度は変化しないことが分かる。

【0042】

図7、図9の結果から、水素ガスの含有率、焼成時間はわずかで良いという驚くべき結果が得られた。

これは金ナノ粒子担持ゼオライトが容易に調製できることを表している。

【0043】

<<6. 金ナノ粒子担持量を変えた時の焼成温度の影響>>

上記の<<1. 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製>>と同様の調製法で、金ナノ粒子の担持量を3wt%、5wt%の時、それぞれの焼成温度を80、100、150、200、250、300、350、400、450、500で処理して得られたAu/USY

10

20

30

40

50

の XRD を測定した結果を図 10 に示す。

図 10 から、3 wt % では 200 で Au (111) のピークが最大となり、5 wt % では 300 で Au (111) のピークが最大となり、どちらともさらに昇温するとピークが小さくなり、金ナノ粒子が高分散することが分かる。

この結果から、金ナノ粒子の担持量が多くなると高分散に必要な温度が高くなることが分かる。

【0044】

<< 7 . NH₄ 型 USY ゼオライトの酸強度の影響 >>

上記の << 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >> と同様の調製法で、酸強度の異なる NH₄ 型 NO₃ 処理 USY ゼオライト、NH₄ 型 USY ゼオライト、NH₄ 型 CaY ゼオライト、NH₄ 型 Y ゼオライト (酸強度はそれぞれ 157、140、122、109 kJ/mol) で担持した 3 wt % 金ナノ粒子担持ゼオライトの XRD を測定した結果を図 11 に示す。

また、上記の酸強度の異なるゼオライトをもちいて調製した金ナノ粒子担持ゼオライトの XRD を測定した結果を図 12 (a) ~ (d) に、図 12 の結果から求められた金ナノ粒子の粒子径分布を図 13 (a) ~ (d) に示す。(図中では、それぞれ Au/NO₃ USY、Au/USY、Au/CaHY、Au/HY と表記している。)

図 11 ~ 図 13 の結果から、酸強度が低い Y ゼオライトでは金ナノ粒子の粒子径が大きく、分散度も低いことが分かり、酸強度の高い USY ゼオライトでは金ナノ粒子の粒子径が小さく、分散度も非常に高いことが分かる。

この結果から、金ナノ粒子は酸強度が高いほどよく分散することが分かる。

【0045】

<< 8 . ホモカップリング反応 >>

上記の << 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >> と同様の調製法で調製した酸強度の異なるゼオライトと酸化チタンで担持した金ナノ粒子を触媒として用いて、以下の式 (1) に示すホモカップリング反応を行った。反応条件は、以下の通りである。

【0046】

< 8 - 1 . ホモカップリング反応の条件 >

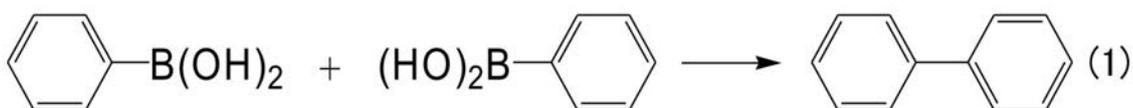
フェニルボロン酸のホモカップリング反応は、合成装置用のサンプル瓶にフェニルボロン酸 0.25 mmol、炭酸カリウム 0.75 mmol、3 wt % Au/USY 16.6 mg を秤取り、脱イオン水 5 ml を溶媒として入れ、室温で 30 分、マグネチックスターラー (1000 rpm) で攪拌した。

反応終了後、酢酸エチルを入れて抽出操作を行い、有機層を取り出した。この操作を 3 回行った。生成物であるビフェニルのみを得るためにマグネチックスターラーで 450 rpm、140 に保ち、酢酸エチルを全て蒸発させた。

残ったサンプル瓶にトリデカンとアセトンを加えガスクロマトグラフィーを用いて、反応溶液を分析した。

【0047】

【化 1】



【0048】

< 8 - 2 . 焼成温度と触媒活性の関係 >

上記の << 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >> と同様の調製法で、焼成工程での焼成温度を未焼成、200、300、400、500、600 で焼成した 3 wt % Au/USY の上記 < 8 - 1 . ホモカップリング反応の条件 > と同様の反応条件でホモカップリング反応を行った結果を図 14 に示す。

図 14 の結果から明らかなように、未焼成の触媒は活性がなく、図 3 ~ 図 6 のとおり、粒径が小さく高分散している触媒で活性が高くなることが分かった。なお、図 14 には記

10

20

30

40

50

載していないが、700 で焼成した触媒の活性は600 と同じぐらいで、800 以上で焼成した触媒はゼオライトが破損するため、低くなった。

【0049】

< 8 - 3 . 異なる担体に担持した触媒の活性 >

上記の<< 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >>と同様の調製法で、酸強度の異なるNH₄型NO₃処理USYゼオライト、NH₄型USYゼオライト、NH₄型CaYゼオライト、NH₄型Yゼオライトで担持した金ナノ粒子触媒(図15では、それぞれAu/NO₃USY、Au/USY、Au/CaHY、Au/HYと表記している。)と酸化チタンで担持した金ナノ粒子触媒(Au/TiO₂)の触媒活性を図15に示す。

反応条件は、上記< 8 - 1 . ホモカップリング反応の条件 >と同じで、3wt%の触媒が担持された酸強度の異なるゼオライトをそれぞれ16.4mg用いて反応を行った。

図15の結果から、Yゼオライトで担持した触媒は活性が低く、図11~図13のとおり、粒径が小さく高分散している酸性度の高いUSYゼオライトで担持した触媒で活性が高くなることが分かった。

また、従来用いられてきた酸化チタンで担持した触媒と比べると、酸性度の高いUSYゼオライトで担持した触媒の活性が高く、ホモカップリング反応の非常に良い触媒となるといえる。

【0050】

<< 9 . ベンジルアルコール酸化反応 >>

上記の<< 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >>と同様の調製法で調製したゼオライトと酸化チタンで担持した金ナノ粒子を触媒として用いて、以下の式(2)に示すベンジルアルコール酸化反応を行った。反応条件は、以下の通りである。

【0051】

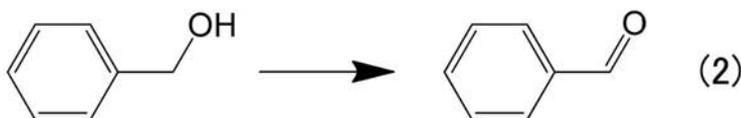
< 9 - 1 . ベンジルアルコール酸化の条件 >

ベンジルアルコールの酸化反応は、ケミストプラザ用のサンプル瓶にベンジルアルコール1mmol、炭酸カリウム1mmol、トリデカン0.02g、3wt%Au/USY0.01gを秤取り、トルエン5mlを溶媒として入れ、50 で、ケミストプラザを用いて1000rpmで攪拌した。

8時間後、反応液を少量サンプル管にとり、アセトンで希釈しサンプルとした。サンプルをSHIMADZU-GC2010(カラム: InertCap Pure Wax)を用いて分析した。

【0052】

【化2】



【0053】

< 9 - 2 . 焼成温度と触媒活性の関係 >

上記の<< 1 . 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >>と同様の調製法で、焼成工程での焼成温度を未焼成、100、200、300、400、500、600、700、800 で焼成したAu/USYとAu/TiO₂の上記< 9 - 1 . ベンジルアルコール酸化の条件 >と同様の反応条件で酸化反応を行った結果を図16に示す。

図16の結果から、上記のホモカップリング反応の時と同様に、粒径が小さく高分散している触媒で活性が高くなることが分かった。また、Au/USYはAu/TiO₂に比べ触媒の活性が高く、酸化チタンで担持した場合は400 以上で焼成すると触媒の活性が大きく低下することが分かった。

【0054】

<< 10 . 触媒のリサイクル >>

上記の< 9 - 1 . ベンジルアルコール酸化の条件 >での酸化反応終了後、触媒が沈殿するまで静置し、上澄み液をピペットで除去し、新たに、ベンジルアルコール1mmol、

10

20

30

40

50

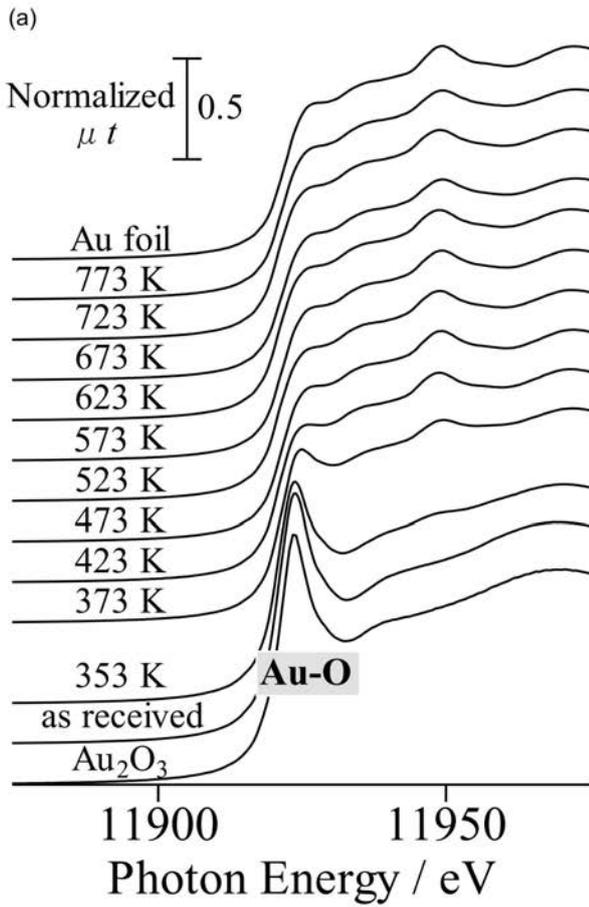
炭酸カリウム 1 mmol、トリデカン 0.02 g、トルエン 5 ml を加え、再び反応を行うことで、金ナノ粒子担持ゼオライト触媒のリサイクルが可能となる。

【0055】

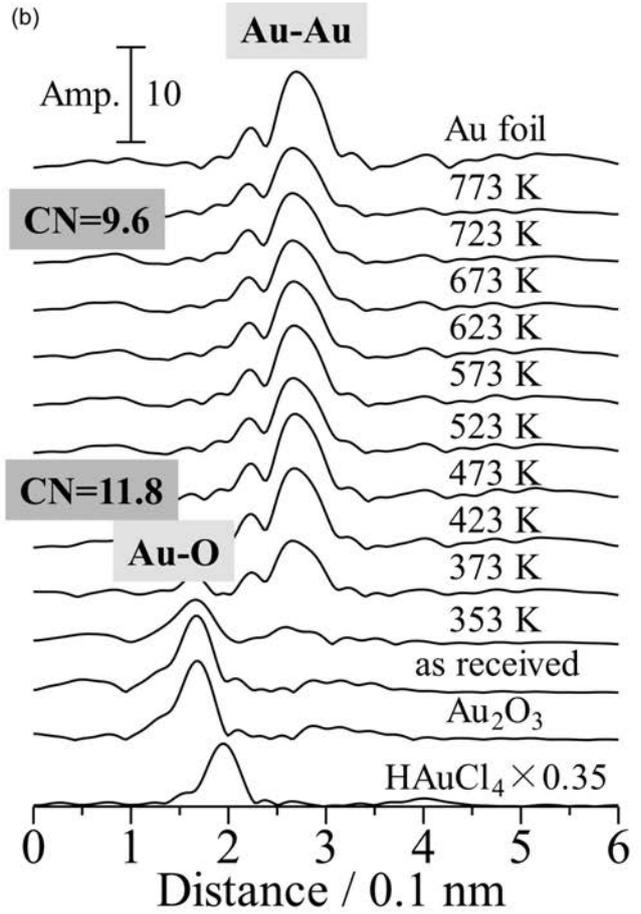
上記の << 1. 金ナノ粒子担持ゼオライトの調製 >> と同様の調製法で、焼成工程での焼成温度を 600、水素ガス 6% の条件で調整した Au/USY のリサイクル反応を図 17 に示す。

図 17 の結果から明らかなように、ほとんど触媒の活性が落ちることなく触媒のリサイクルが可能であることが分かった。

【 図 1 】

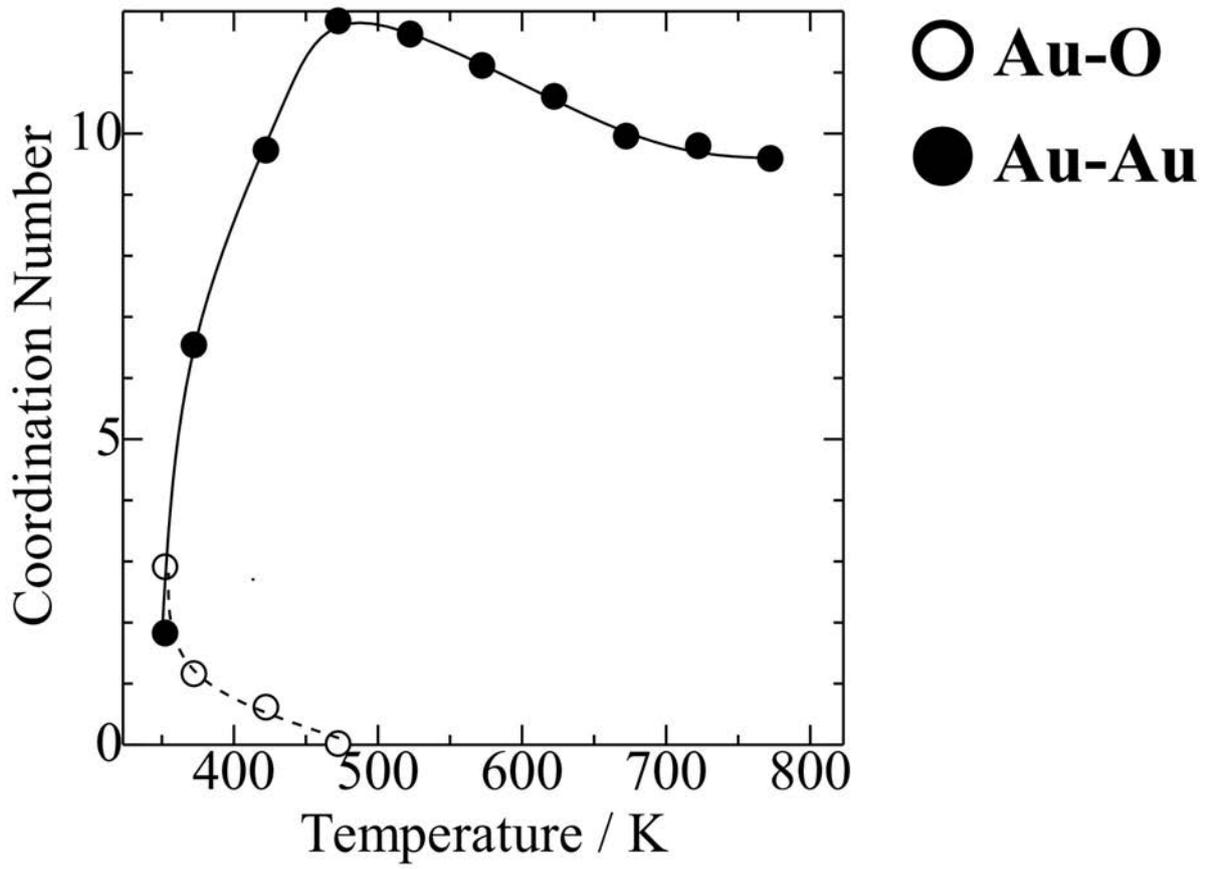


XANES

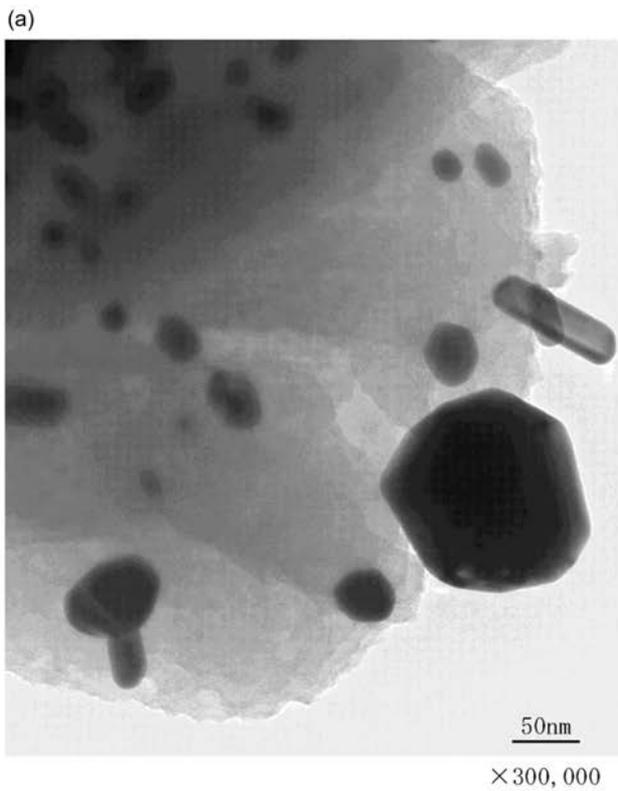


EXAFS

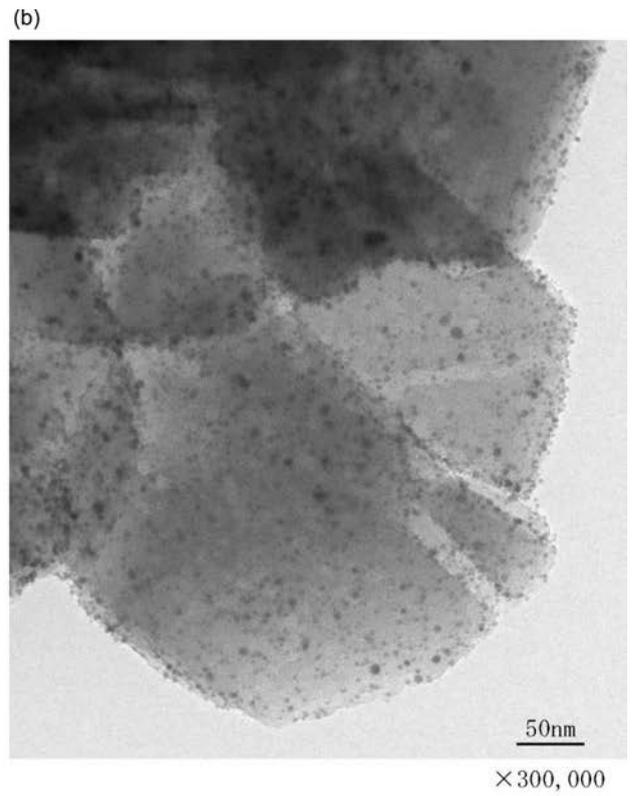
【 図 2 】



【 図 3 】

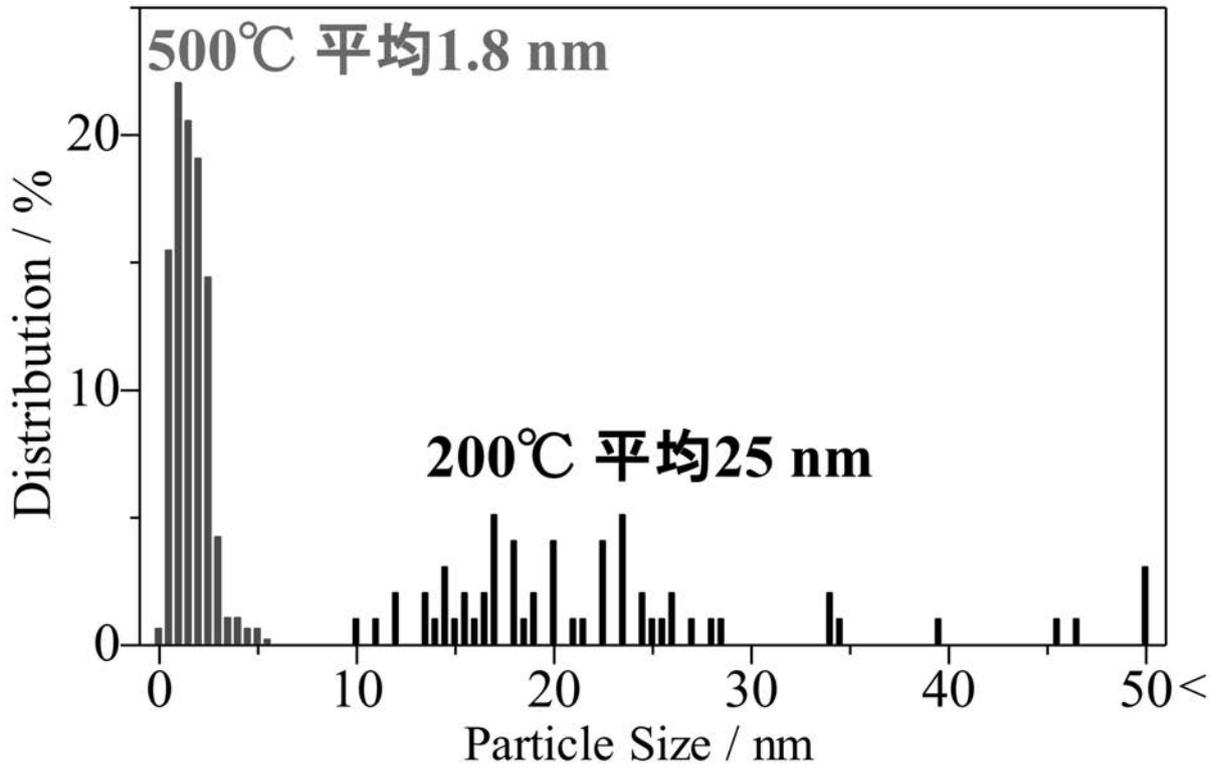


200°C



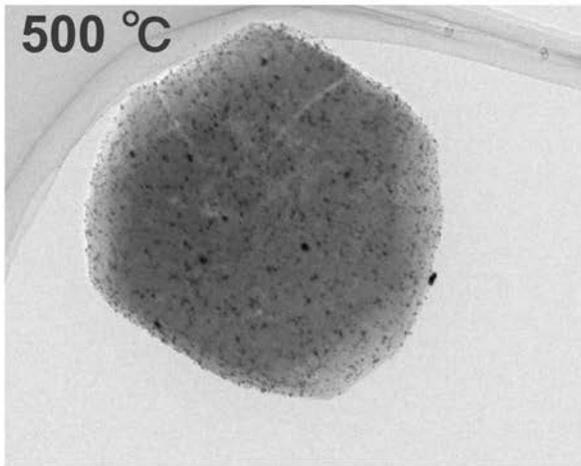
500°C

【 図 4 】

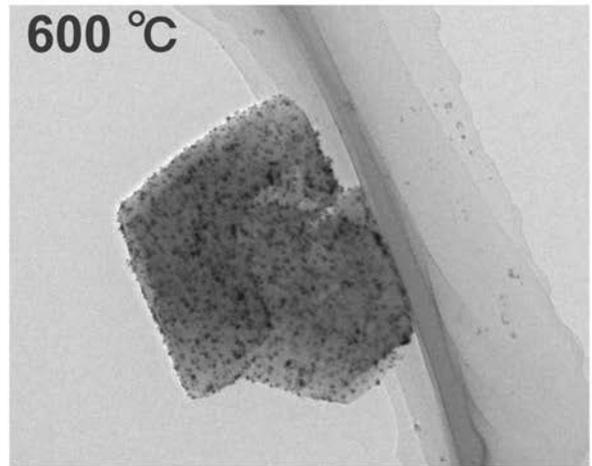


【 図 5 】

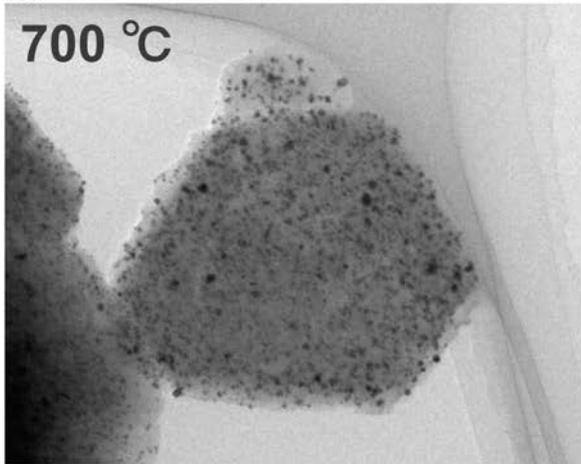
(a)



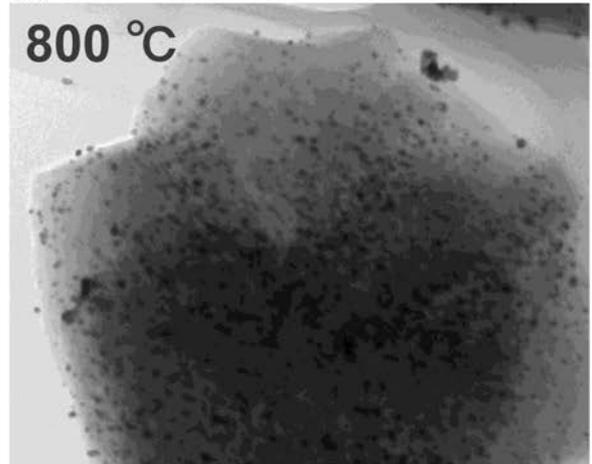
(b)



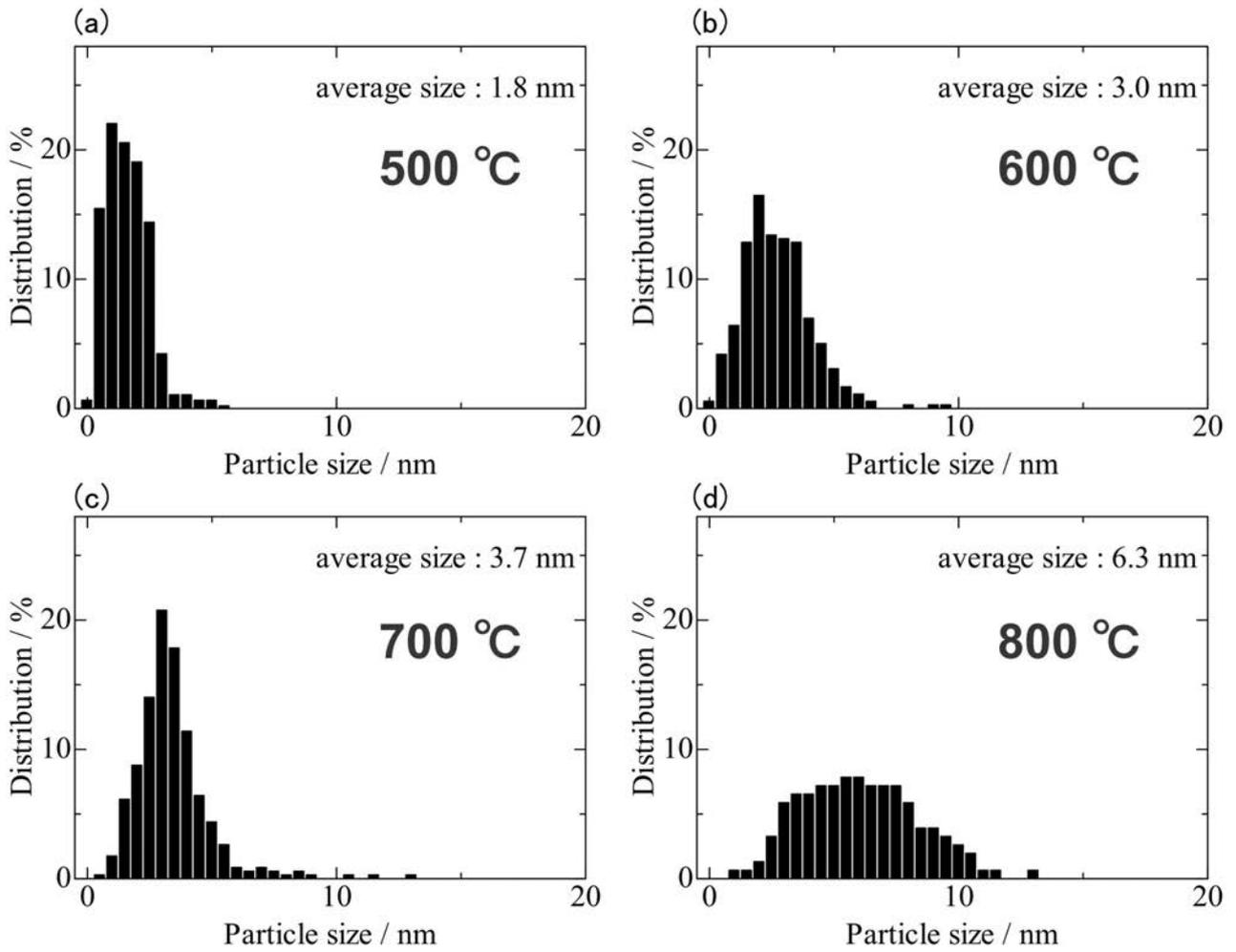
(c)



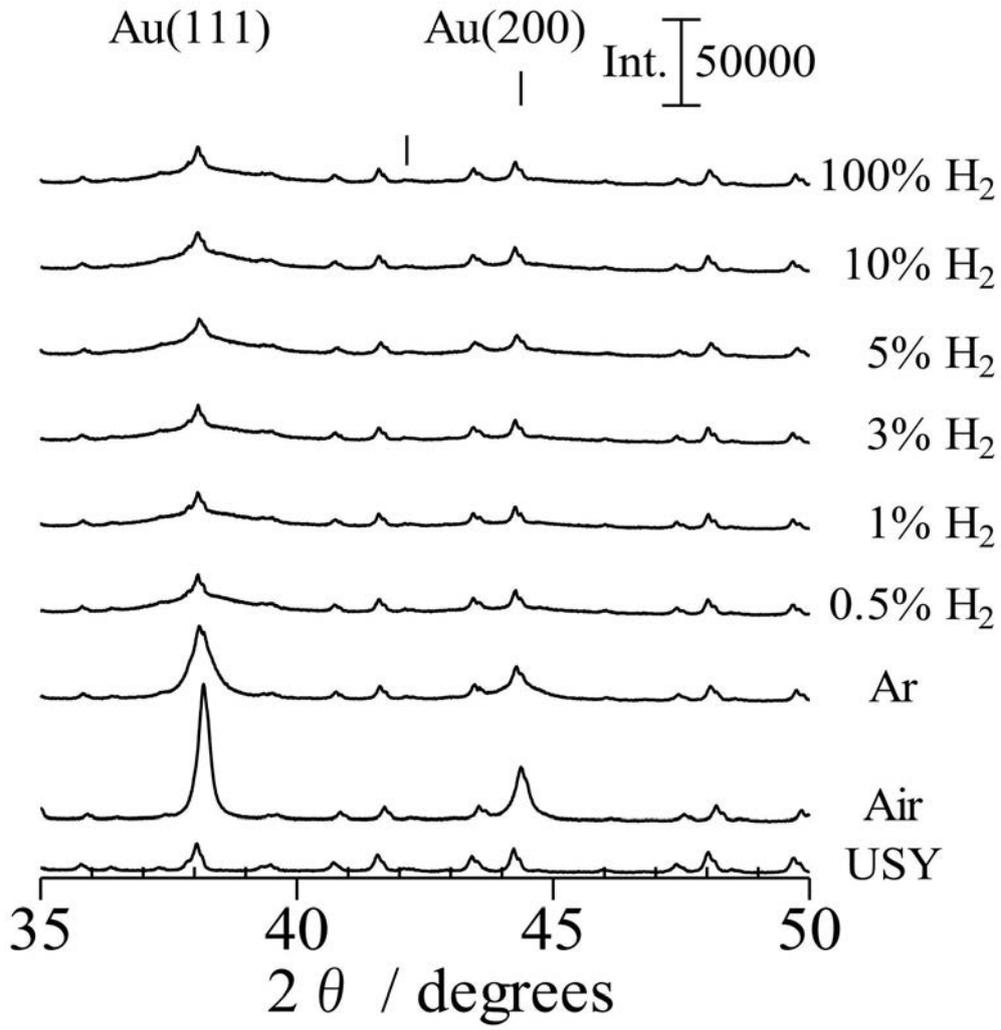
(d)



【 図 6 】

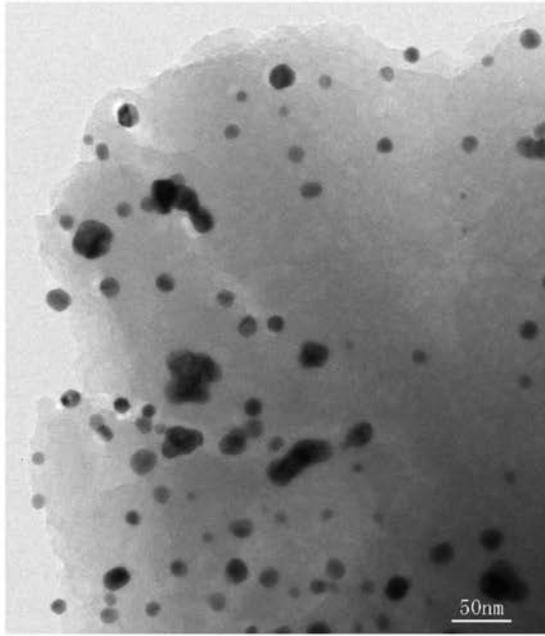


【 図 7 】



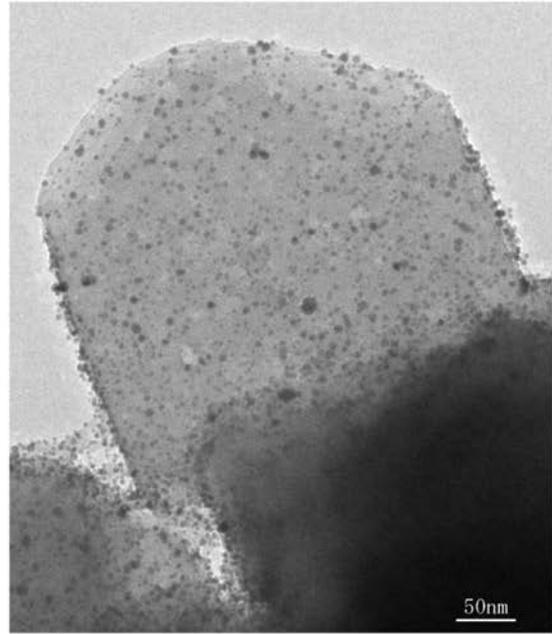
【 図 8 】

(a)



×300,000

(b)

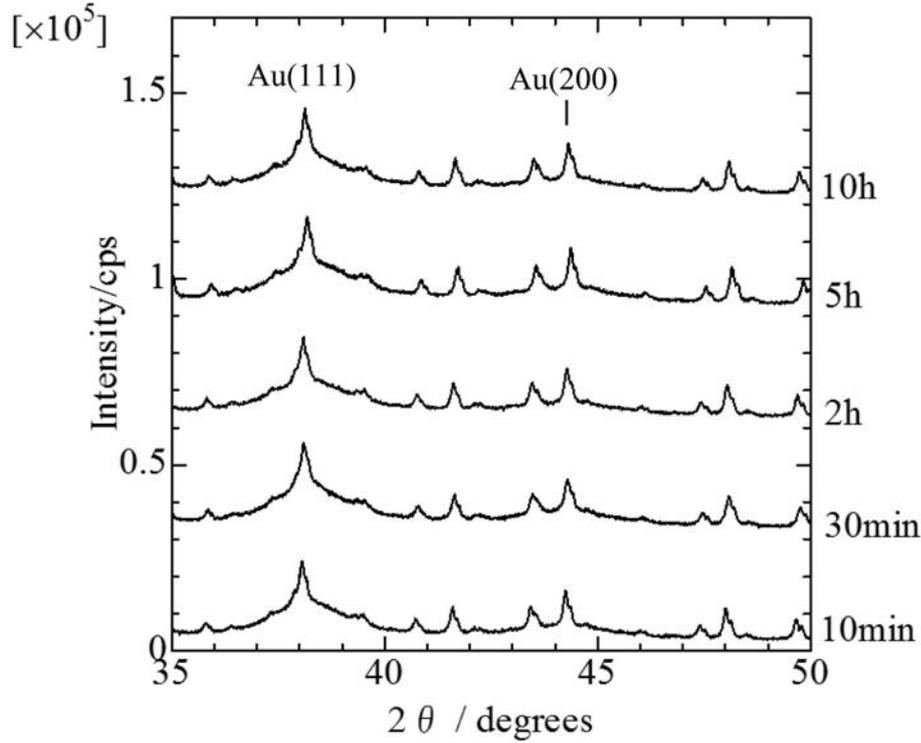


×300,000

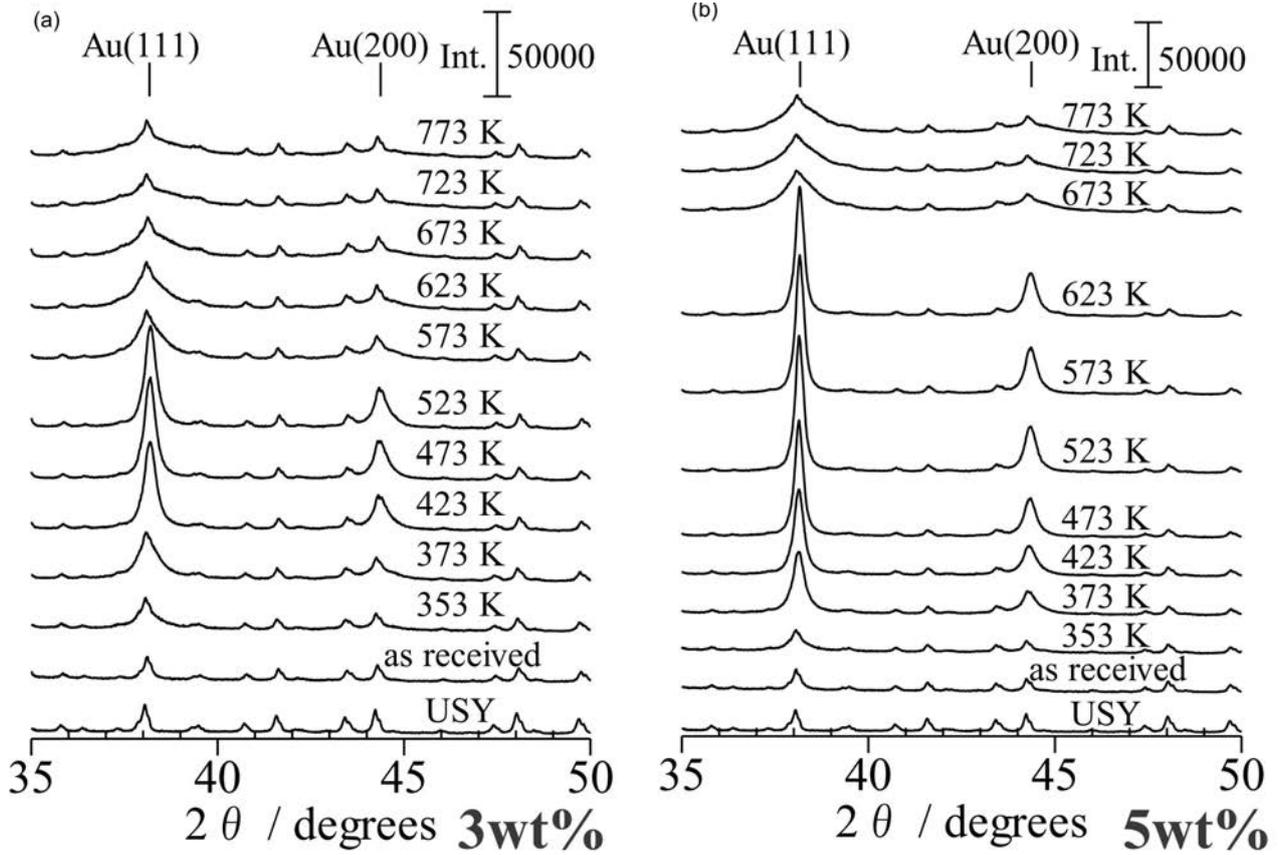
Ar流通下, 500°C焼成

0.5% H_2 還元

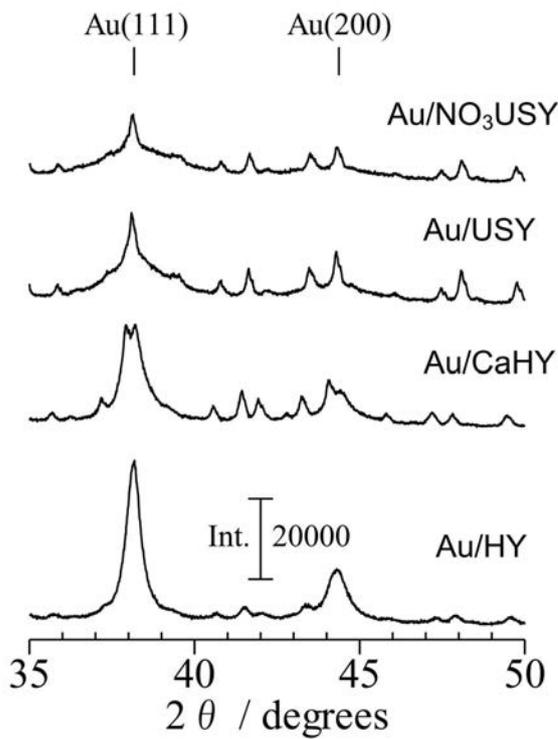
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



酸強度

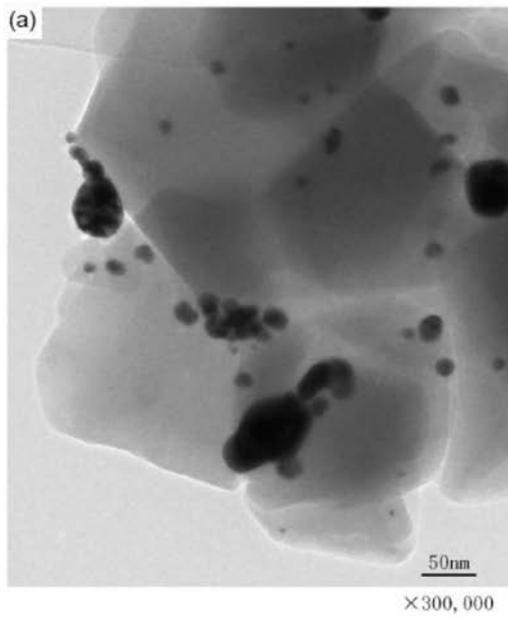
157 kJmol⁻¹

140 kJmol⁻¹

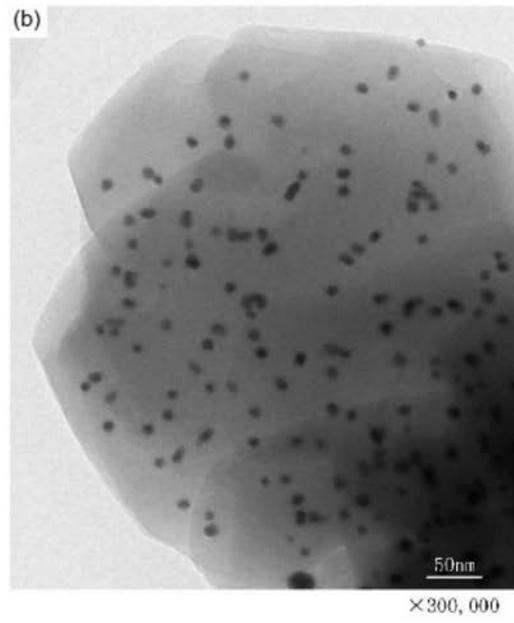
122 kJmol⁻¹

109 kJmol⁻¹

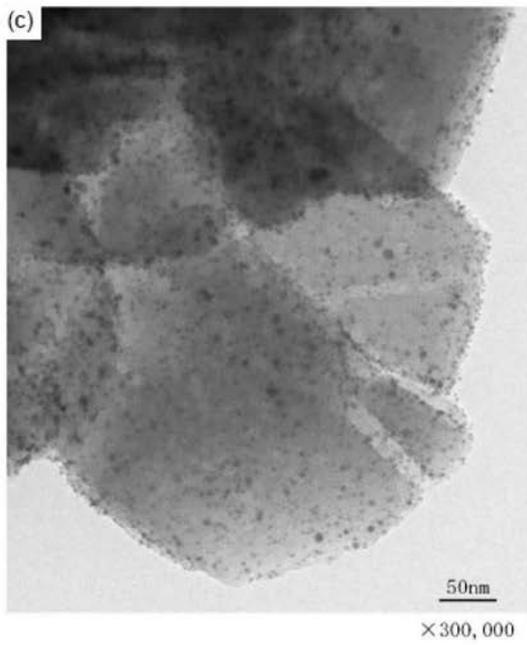
【 図 1 2 】



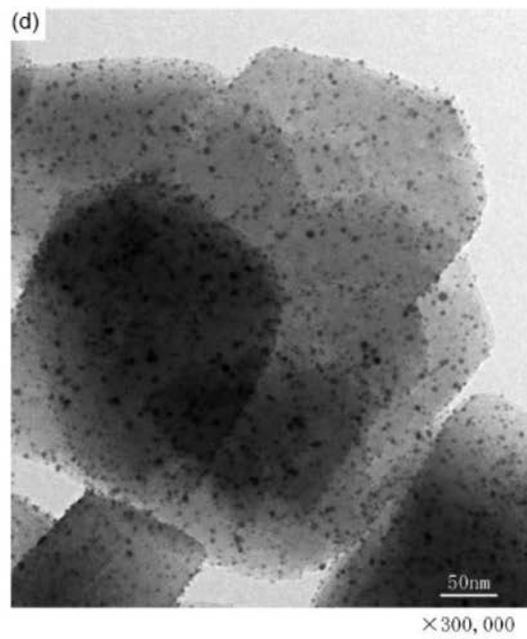
Au/HY



Au/CaHY

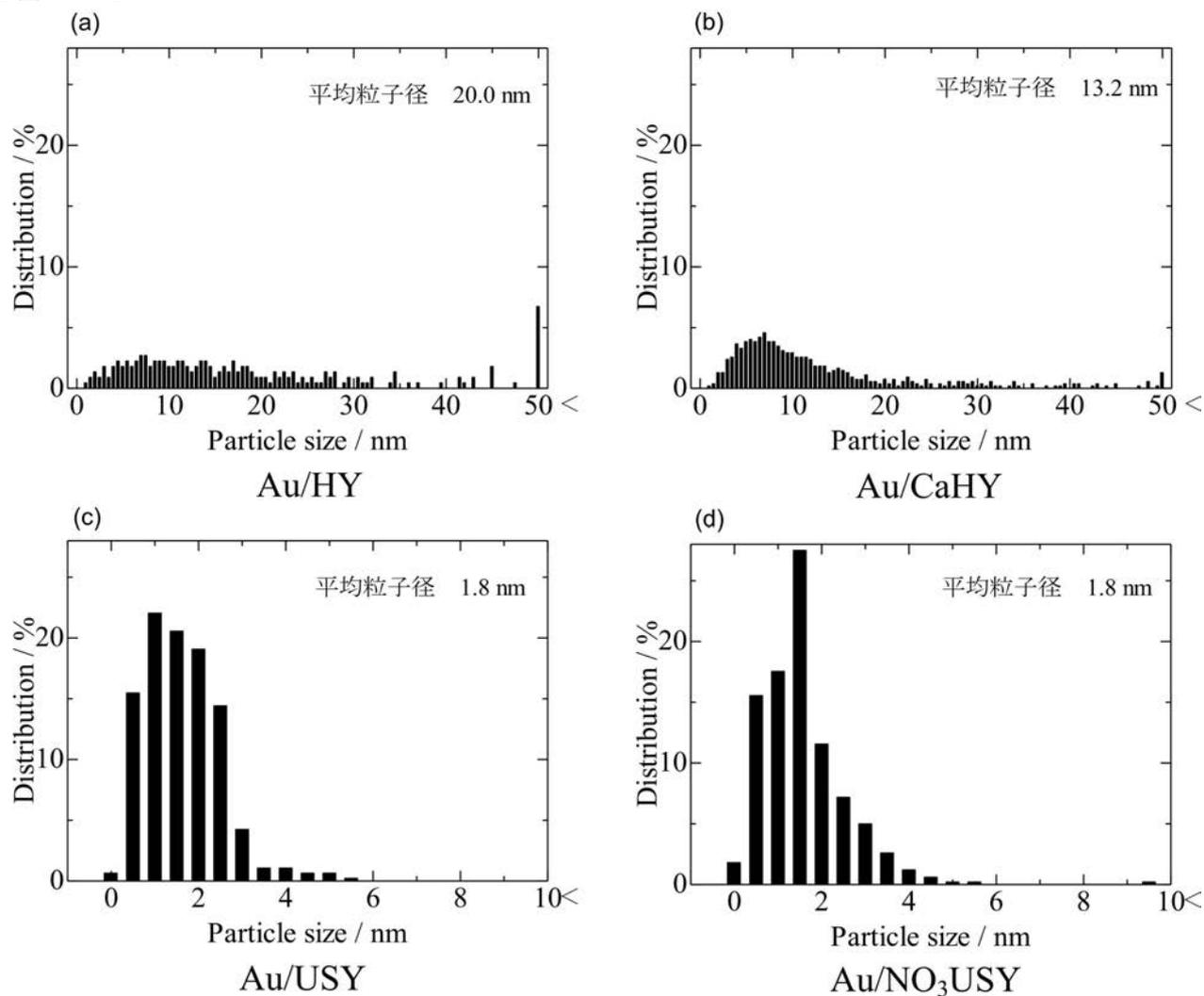


Au/USY

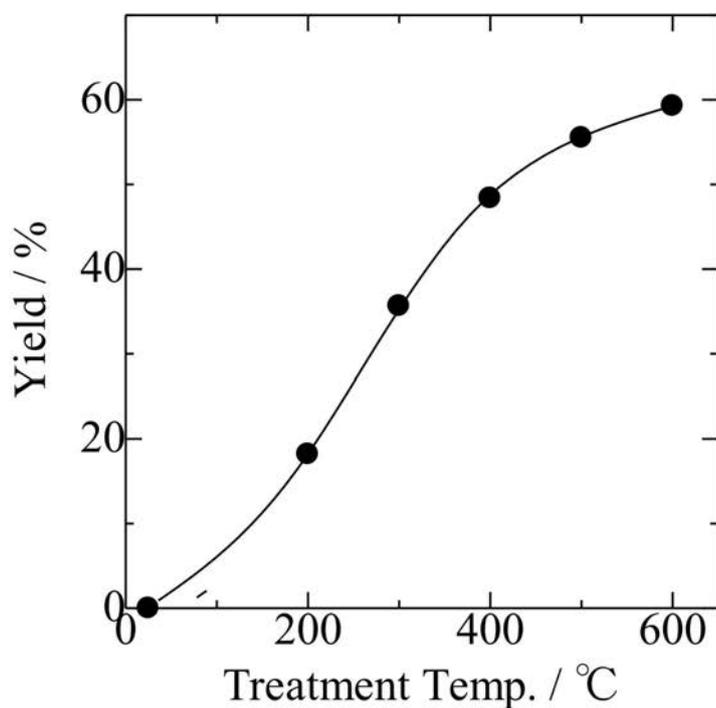


Au/NO₃USY

【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フェニルボロン酸: 0.25 mmol

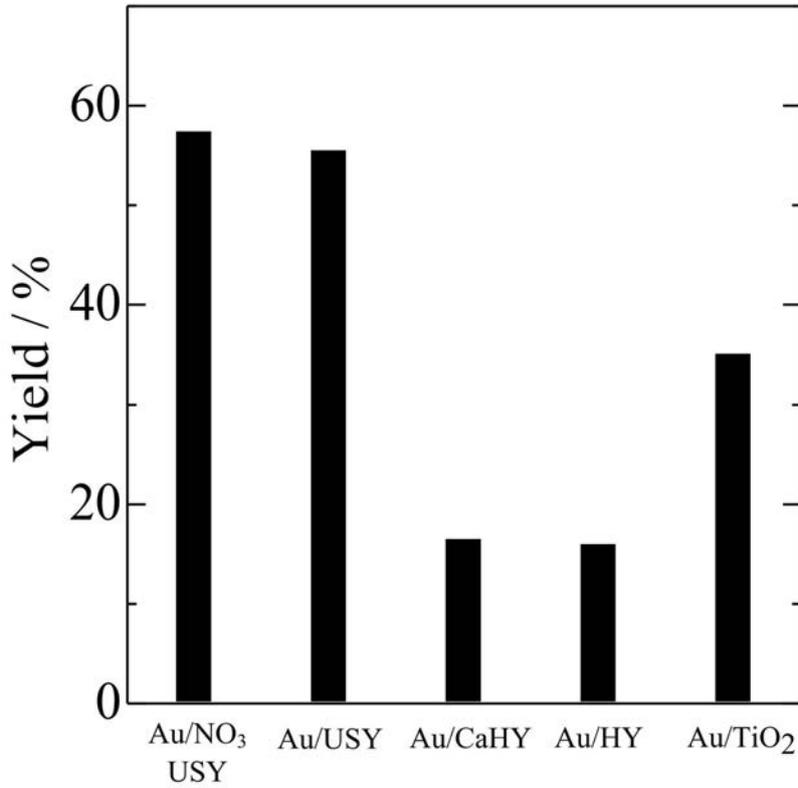
溶媒: 水

触媒: 16.6 mg

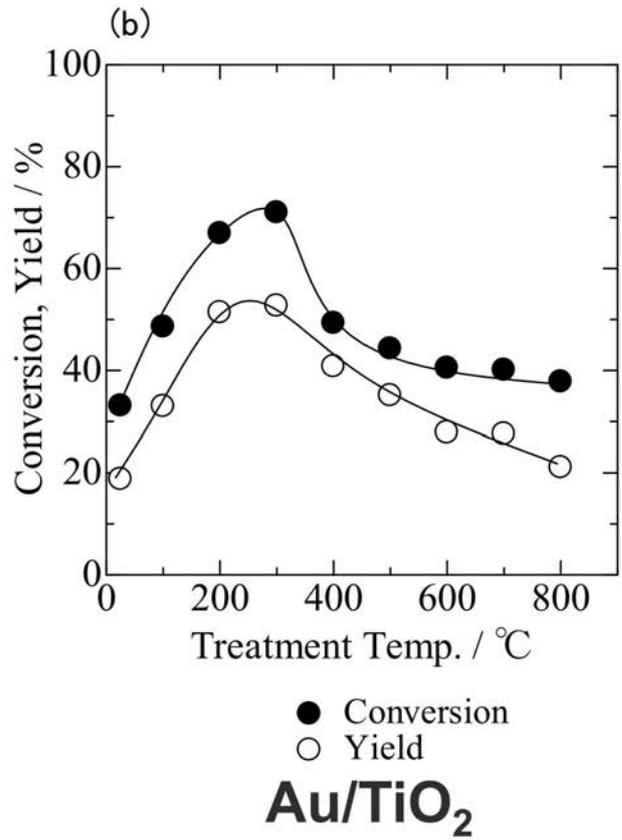
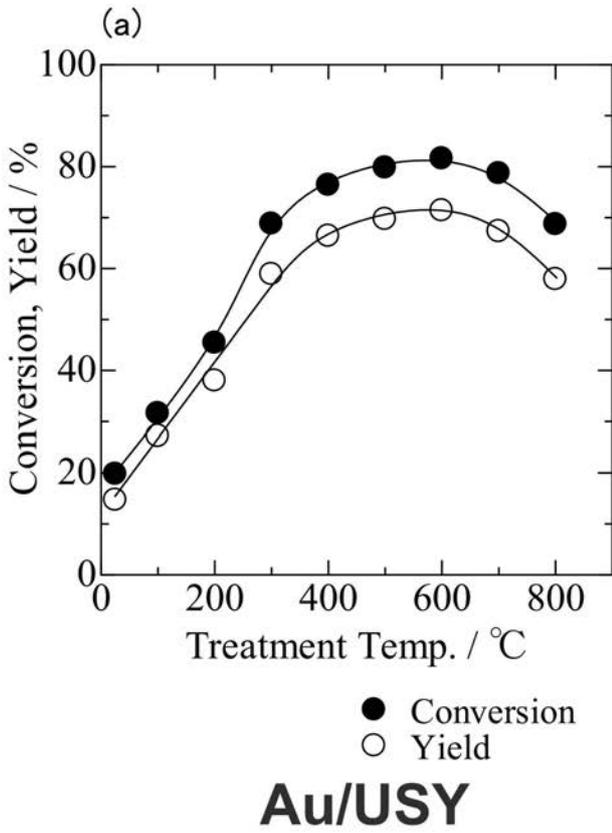
温度: 27 °C (室温)

時間: 30分

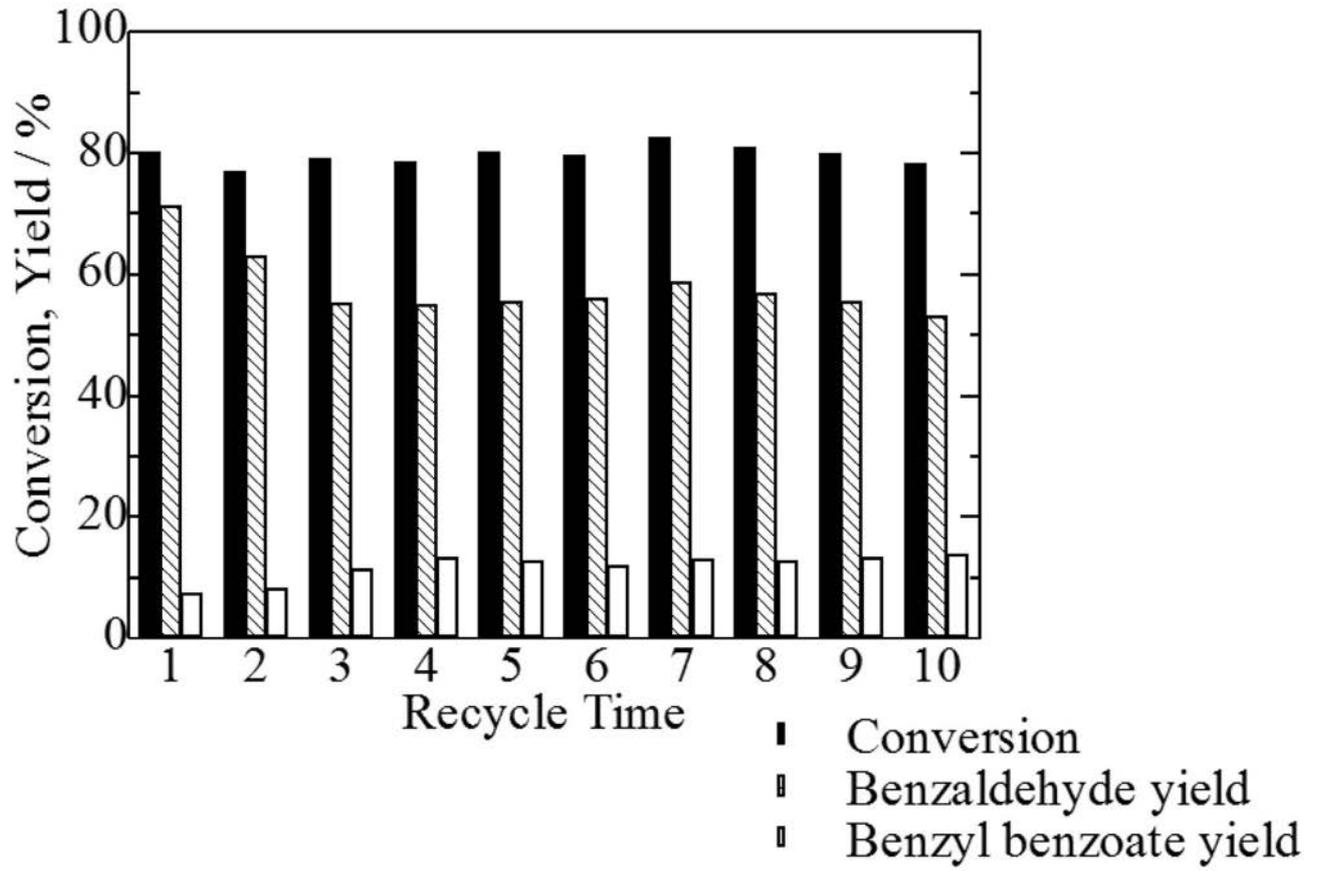
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【図 17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 J 37/08 (2006.01)		B 0 1 J 37/08		
B 2 2 F 1/00 (2006.01)		B 2 2 F 1/00	K	

(72)発明者 小山 哲矢

鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地 国立大学法人鳥取大学内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA07A BA07B BA45A BB01C BB02A BB02B BB20C
BC33A BC33B BC33C BD01C BD12C CB07 CB25 DA05 EB18X EB18Y
EB19 FA02 FB14 FB30 FB44 FC02 FC04 FC07 ZA05A ZA05B
ZC08 ZD01 ZD06
4K017 AA03 BA02 CA08 DA09 EH18 EJ01 FB03 FB05 FB06 FB11
4K018 BA01 BB05 BD10