

金ナノ粒子を用いた触媒反応 環境負荷の低減に向けて

石田玉青^{*1)}、春田正毅^{*1)}

1. はじめに

金は自然に酸化されることがなく、化学的に安定であるが故に、化学反応を促進する触媒作用はないとされてきた。しかし、金を直径 10 nm 以下のナノ粒子として卑金属酸化物上に分散・固定化すると、 -70°C のような極低温でも一酸化炭素(CO)を二酸化炭素(CO_2)に酸化できるほどの高い触媒活性を示す。金ナノ粒子触媒は、気相 CO 酸化だけでなく、液相での反応に対しても高い触媒活性を示すことが、近年多数報告されている。化学工業では酸化反応が大きな比率を占めており、酸素を酸化剤として酸化反応を行うことができれば、副生成物は水だけなので、使用済み酸化剤などの廃棄物低減につながる。

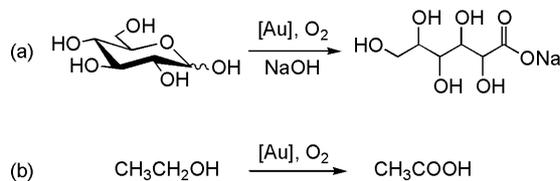


図 1. (a) グルコース酸化、(b) エタノール酸化

金ナノ粒子の触媒活性は金のサイズだけでなく担体の種類によっても大きく変化することから、目的する反応に応じて担体の種類や触媒調製法を選択することが重要である。本発表では、金属酸化物、炭素材料、高分子材料上に金を直径 2-5 nm のナノ粒子として分散・固定化する手法と、金ナノ粒子を用いた触媒反応について紹介する。

2. 実験方法

- (1) 触媒調製 (湿式磨砕混合法): アルミナ(Al_2O_3)と昇華性有機金錯体であるジメチル金アセチルアセトナートにアセトンを少量加え、遊星ボールミルで 30 分磨砕混合した。乾燥後、電気炉で空气中、 300°C で 4 時間焼成した。
- (2) グルコース酸化: 5 wt% のグルコース水溶液に金触媒を加え (Glucose/Au=32,000 mol/mol)、酸素を 100 mL/min でバブリングさせながら、 60°C 、pH 9.0 で反応を行った。グルコースが酸素で酸化されるとグルコン酸が生成し、反応溶液の pH が低下するので、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を滴下しながら、反応中 pH 9.0 を維持した。グルコース反応量を滴下した NaOH 量から求めた。
- (3) エタノール酸化: エタノール水溶液、触媒 (Ethanol/Au=1,400 mol/mol) をオートクレーブに仕込み、酸素を 5 気圧まで加圧した。 120°C で 2 時間攪拌後、触媒を濾過し、炉液をガスクロマトグラフィーで分析した。

3. 結果・考察

酸化物に金ナノ粒子を担持する手法としては、四塩化金酸(HAuCl_4)を用いる析出沈殿法が最も一般的であるが、アルミナなどの絶縁性酸化物担体に対しては湿式磨砕混合法が有効で、平均粒子径 2.6 nm の金ナノ粒子を担持できた。この Au/ Al_2O_3 触媒は、30 分でグルコースが全てグルコン酸に酸化され、非常に高い活性を示した。

エタノールを酸素で酸化させて一段で直接酢酸に変換させる反応では、Au/NiO が酢酸を選択性良く得られた。アルコール酸化では反応を促進させるために塩基を用いる場合が多いが、塩基を用いると生成したカルボン酸ナトリウムを中和してカルボン酸に戻す必要があり、中和の段階で大量の無機塩が副生する。Au/NiO を用いると、塩基を加えずに反応できるので、無機塩を副生せずに酢酸を生成することができ、環境負荷を低減できる。

4. まとめ

目的の反応に適した触媒担体、触媒調製法を選択することで、金ナノ粒子触媒は液相酸素酸化に対して有効な触媒となる。

*1) 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域