(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/038504 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/52 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *C07C 51/235* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07C 59/105* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073521

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 2 日(02.09.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-194006 2012 年 9 月 4 日(04.09.2012) JP

(71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 櫻井 宏昭(SAKURAI, Hiroaki); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 古賀 健司(KOGA, Kenji); 〒3058561 茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内 Ibaraki (JP). 木内 正人(KIUCHI, Masato); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山田 威一郎, 外(YAMADA, Iichiro et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

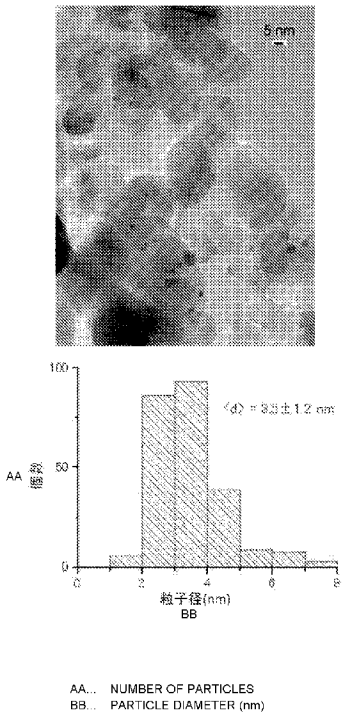
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: CATALYST SUPPORTING BODY LOADED WITH GOLD NANOPARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 金ナノ粒子を担持してなる触媒担持体及びその製造方法

[図3]



AA... NUMBER OF PARTICLES
BB... PARTICLE DIAMETER (nm)

(57) **Abstract**: [Problem] The main problem addressed by the present invention is to provide a catalyst supporting body which is loaded with gold nanoparticles and has excellent catalytic activity. [Solution] The above-mentioned problem can be solved by a catalyst supporting body which is obtained by loading a carrier that has a reducing power with gold nanoparticles that have an average particle diameter of 100 nm or less and preferably contain particles having diameters of 5 nm or less. The present invention also provides a method for producing the catalyst supporting body.

(57) 要約: 【課題】優れた触媒活性を有する、金ナノ粒子が担持された触媒担持体を提供することを主な課題とする。 【解決手段】前記課題は、還元力を有する担体に、平均粒子径が１００ｎｍ以下であり、より好ましくは５ｎｍ以下の粒子が含まれる金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体により解決される。本発明は、当該触媒担持体の製造方法も併せて提供する。

WO 2014/038504 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

金ナノ粒子を担持してなる触媒担持体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高い触媒活性を有する、金ナノ粒子を担持してなる触媒担持体、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金をナノ粒子として担体表面に担持させた金ナノ粒子触媒について、様々な分野への応用が検討されている。このような触媒においては、微細な（例えば平均粒子径が１０ｎｍ以下）金ナノ粒子を担体表面に密着させることで触媒性能を向上させることができると考えられている。このため、優れた触媒性能を発揮させるための調製方法が種々検討されてきた。

[0003] 従来より、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を触媒成分として担体に担持させるため、含浸法（例えば、非特許文献１，２を参照）が採用されている。例えば、含浸法により担体上に白金粒子を担持させる場合、塩化白金酸の溶液に担体を含浸させた後、溶媒を除去して担体表面に塩化白金酸を分散担持させ、更に焼成還元することにより白金の微細粒子が担持された担体が得られる。しかし、含浸法を利用しても金（Ａｕ）を微細粒子として担体上に担持させることはできず、高活性な触媒は得られなかった。そこでこの問題を解決するため、金ナノ粒子を担持させることができ、且つ高活性な金触媒を得る方法として共沈法や析出沈殿法が開発された（例えば非特許文献１～３を参照）。これらの方法によれば、塩基性または両性の金属酸化物の表面に金をナノ粒子として担持させることができ、ＣＯ酸化反応における特異的な低温活性や各種の有機合成反応に他の貴金属触媒にない特徴を有することから、新たな可能性を有する触媒として注目されている。

[0004] 一方、触媒成分を担持させるための好適な担体として活性炭やカーボンブラック等の炭素材料が広く使用されている。これらの炭素材料は、表面積が

大きく、各種物質の吸着力に優れ、強い酸塩基条件下でも安定であるなど、優れた特徴を有している。例えば、燃料電池の電極触媒としてＰｔ／ＣやＰｔ－Ｒｕ／Ｃ触媒が多く使用されており、これはカーボンブラックの表面に大量の貴金属を高分散担持することにより得られる触媒である。また、各種貴金属を活性炭に担持したＰｔ／Ｃ、Ｐｄ／Ｃ、Ｒｈ／Ｃなどが液相有機合成用の触媒として有用であることが知られている。

[0005] しかし、金ナノ粒子を炭素材料の表面に担持させる目的において、前述の析出沈殿担持法は全く適用できない。これは水溶液中の金イオンが炭素の持つ強い還元性のために粗大な金粒子にまで容易に還元されるためと指摘されている（非特許文献２）。このため、Ａｕ／Ｃ触媒の研究においては、予め液相で金コロイドを調製してから炭素と混合して表面に固定化するコロイド固定化法が採用されている場合が多く、その他にも真空蒸着法、金エチレンジアミン錯体を用いる析出還元法、ジメチル金アセチルアセトナト錯体固相混合法等の様々な方法（例えば、非特許文献１～４を参照）が開発されている。しかし、これらの方法により炭素表面に金ナノ粒子を担持できたとしても、表面への金ナノ粒子の密着性が良好でなかったり、ＰＶＰ等の保護コロイドが残留して所望の触媒活性が得られなかったり、製造装置、材料コスト、処理方法等の点で種々の問題が指摘されていた。

[0006] また、グラファイトやカーボンナノチューブ等の炭素材料にＡｇ、Ｐｄ、Ａｕのナノ粒子を担持する方法が発されている（非特許文献５）。この方法は酢酸銀等の酢酸金属塩の粉末と炭素材料の粉末を、ボールミルを用いて粉砕混合し、熱伝導性の優れた炭素等の材料の表面で（摩擦によると思われる）メカノケミカルな機構で酢酸塩を熱分解し、金属（例えばＡｇ等）をナノ粒子として担持させる方法である。しかし、この方法は酢酸金属塩と炭素材料の粉砕混合であるため、両者は粉末状である必要があり、粒状や繊維状の活性炭には適用できない。また、粉砕混合する条件としては摩擦による熱発生の効率を高めるために乾燥条件に限定されている。更に、いずれの貴金属粒子を担持した炭素材料においても、触媒として応用した例は示されていな

い。また、粉砕混合の際の酢酸塩の熱分解が完全でなければ貴金属粒子の生成が十分に行われず、更に残留する酢酸イオン等有機物のため高い触媒活性を得ることができないと予想される。

[0007] また、担体として金属酸化物を用い、その還元力を利用して貴金属の担持を行う方法も報告されている。例えば、酸化チタン等の光触媒としての機能により発現する表面での還元力を利用して塩化白金酸からＰｔに還元して表面に担持する方法が挙げられ、光析出法と呼ばれている。しかしながら、この方法を利用して金属酸化物に金を担持させるには紫外線の照射が必要であり、５ｎｍ以上の比較的粗大な金粒子が生成しやすいことが指摘されている（非特許文献２）。

[0008] これまでに本発明者らは、酢酸金コロイド分散液を塩基性条件下で沸騰還流させることによって金を完全に溶解させた溶液に担体を含浸させ、金微粒子を担持させる方法を開発し（例えば、非特許文献６を参照）、酸性酸化物を含めた析出沈殿法よりも広い範囲の酸化物への金ナノ粒子の担持を可能にした。そこで、本発明者らは、活性炭のような還元力を有する担体に対してもこの方法で金の微粒子を担持させようと試みた。しかし、このような方法で得られた触媒は、グルコース酸化反応に対する触媒活性が認められるものの、金を担持させることによる活性の向上は十分ではなく、更に高活性の触媒担持体の製造方法を検討することが必要であった。

[0009] 金ナノ粒子が担持された触媒は、グルコースのグルコン酸への酸素酸化反応などの各種液相反応に高い活性及び選択性を示すことが報告されており、これらの合成プロセス用の触媒としても期待されているため、金ナノ粒子が担持されてなる、優れた触媒活性を有する触媒担持体、及び当該触媒担持体を得る方法が求められていた。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1：武井孝、金ナノテクノロジー　ーその基礎と応用ー　第９章、春田正毅 監修、シーエムシー出版、ｐ．１１６－１２６（２００９）

非特許文献2：Ｇ．　Ｃ．　Ｂｏｎｄ，　Ｃ．　Ｌｏｕｉｓ，　Ｄ．　Ｔ．　Ｔｈｏｍｐｓｏｎ，　Ｃａｔａｌｙｓｉｓ　ｂｙ　Ｇｏｌｄ　（Ｃｈａｐｔｅｒ　４），　Ｉｍｐｅｒｉａｌ　Ｃｏｌｌｅｇｅ　Ｐｒｅｓｓ，　Ｌｏｎｄｏｎ，　ｐｐ．７２－１２０　（２００６）

非特許文献3：春田正毅、金ナノテクノロジー　ーその基礎と応用ー　第８章、春田正毅 監修、シーエムシー出版、ｐ．１０７－１１５（２００９）

非特許文献4：石田玉青、金ナノテクノロジー　ーその基礎と応用ー　第１０章、春田正毅 監修、シーエムシー出版、ｐ．１２７－１３４（２００９）

非特許文献5：Ｙｉ　Ｌｉｎら、Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ　２００９，１１３，　１４８５８－１４８６２．

非特許文献6：櫻井宏昭、古賀健司、竹内孝江、木内正人、第１０８回触媒討論会Ａ予稿集，３Ｆ０９　（２０１１）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持され、優れた触媒活性を有する触媒担持体及びその製造方法を提供することを主な課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、酢酸金を水に分散させた酢酸金コロイド分散液に活性炭の粉末を添加してしばらく撹拌すると、上澄みは完全に透明になって金イオンが検出されなくなることを見出した。これは、活性炭に金が担持されたためと予測された。更に、本発明者らは、前記酢酸金コロイド分散液から活性炭粉末を濾別し、水洗、乾燥を行った後、グルコース酸化反応における触媒活性を測定した。その結果、このような方法により得られた金／活性炭触媒は、非常に高い触媒活性を有していることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて更に研究を重ねた結果完成されたものである。即ち、本発明は下記態様の触媒担持体及びその製造方法を提供する。

[0013] 項１．還元力を有する担体に、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体。

項２．前記金ナノ粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以下である、項１に記載の触媒担持体。

項３．前記還元力を有する担体が多孔質材料である、項１又は２に記載の触媒担持体。

項４．前記還元力を有する担体が炭素材料又は金属酸化物である、項１～３のいずれかに記載の触媒担持体。

項５．前記還元力を有する担体が、粉状活性炭、繊維状活性炭、酸化チタン、酸化コバルト、及び酸化マンガンからなる群より選択される少なくとも１種である、項１～４のいずれかに記載の触媒担持体。

項６．平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体を製造する方法であって、水の存在下で金カルボキシラートと還元力を有する担体を接触させる工程を含む、前記方法。

項７．下記工程を含む、項６に記載の方法：

（ｉ）金カルボキシラートを水に分散させて金カルボキシラートのコロイド分散液を調製する工程；

（ｉｉ）前記工程（ｉ）で得られた金カルボキシラートのコロイド分散液に還元力を有する担体を接触させて金ナノ粒子を担持させる工程。

項８．前記工程（ｉｉ）において、金カルボキシラートのコロイド分散液に更に還元剤を添加する、項７に記載の方法。

項９．前記工程（ｉｉ）において、金カルボキシラートのコロイド分散液に更に保護コロイドを添加する、項７又は８に記載の方法。

項１０．前記金カルボキシラートが酢酸金である、項６～９のいずれかに記載の方法。

発明の効果

[0014] 本発明により提供される触媒担持体は、還元力を有する担体上に金ナノ粒子が担持されており、優れた触媒活性を有する。また、本発明による前記触

媒担持体の製造方法によれば、従来法よりも簡便に優れた触媒活性を有する金ナノ粒子が担持された触媒担持体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例１～５及び比較例１～３による触媒担持体の調製方法を表すフローチャートである。

[図2]実施例１により調製された金／活性炭の粉末Ｘ線回折の結果である。

[図3]実施例８により調製された金／酸化チタンの透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真および金ナノ粒子のサイズ分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] １．金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体

本発明の触媒担持体は、還元力を有する担体に、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなることを特徴とする。

[0017] 本発明の触媒担持体は、触媒作用を発揮する成分として金（Ａｕ）ナノ粒子を担持する。本発明において金ナノ粒子の平均粒子径は１００ｎｍ以下であり、好ましくは８０ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以下、更に好ましくは１０ｎｍ以下、特に好ましくは５ｎｍ以下が挙げられる。

[0018] 本明細書において、担体として後述する炭素材料を使用する場合、平均粒子径は体積平均粒子径を指す。ここで、体積平均粒子径とは粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）からシェラーの式（測定条件及び算出方法は後述する実施例において具体的に示す）により求めた平均粒子径（厳密には結晶子径）を指すものとする。

[0019] 一方、後述する金属酸化物を担体として用いた場合、平均粒子径は個数平均粒子径を指す。ここで、個数平均粒子径は、ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）での観察により得られたサイズ分布から求められる値である。

[0020] また、平均粒子径が１０ｎｍ、特に５ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されている触媒を用いた場合、粒径の減少に伴いグルコース酸化反応及び一酸化炭素酸化反応において急激に活性が高くなることが報告されていることから（例えば、大橋弘範、金ナノテクノロジーーその基礎と応用ー第８章、春田正

毅 監修、シーエムシー出版、ｐ．２２０－２３４（２００９）；Ｈｉｒｏｋｏ Ｏｋａｔｓｕら，Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ａ：Ｇｅｎｅｒａｌ，３６９（２００９）ｐ．８－１４を参照）、グルコース酸化反応又は一酸化炭素酸化反応を利用することによって担持されている金ナノ粒子の平均粒子径を推測することができる。グルコース酸化反応の触媒活性（反応速度：ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$）の算出においては、金ナノ粒子が担持された触媒担持体を用いて、グルコースを酸化してグルコン酸を生成し、生成したグルコン酸を水酸化ナトリウムで中和した際の滴下量（ｍｏｌｓ$^{-1}$）から、グルコン酸の生成速度を反応時間（ｓ）当たりとして測定することができる（ｍｏｌｓ$^{-1}$）。また、一酸化炭素酸化反応の触媒活性（反応速度：ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$）の算出においては、金ナノ粒子が担持された触媒担持体を用いて、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素を生成し、ＣＯ濃度とCO_2濃度との分析値からＣＯ転化率を計算し、この値から反応速度を算出することができる。グルコース酸化反応の条件及び一酸化炭素酸化反応の条件及び触媒活性（反応速度：ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$）の算出方法は、後述する試験例１及び２においてそれぞれ具体的に記載される。また、各試験例の反応条件より算出された１０ｎｍ以下の金の粒径に対応する担持Ａｕ量当たりの反応速度（ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$）が試験例１及び２に具体的に示される。即ち、試験例１に示される条件によりグルコース酸化反応を行った場合、反応速度が１ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$以上であれば担持される金ナノ粒子の粒子径が１０ｎｍ以下であると推定される。また、試験例２に示される条件により一酸化炭素酸化反応を行った場合、反応速度が０．００５３ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$以上であれば担持される金ナノ粒子の粒子径が１０ｎｍ以下であると推定される。

[0021] また、本発明において、触媒担持体に担持される金ナノ粒子の個数は、所望の触媒活性が得られる限り特に限定されないが、例えば、平均粒子径が１０ｎｍ以下、好ましくは５ｎｍ以下の大きさの金ナノ粒子が、担体の表面積１００００ｎｍ^2（１００ｎｍ四方）あたりに平均５個以上、好ましくは１０

個以上の密度が挙げられる。担持される金ナノ粒子の密度は、ＴＥＭで観察を行って一定面積中に存在する金ナノ粒子の個数を計測することにより求められる。

[0022] また、平均粒子径が１０ｎｍ以下、好ましくは５ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持される個数割合についても、所望の触媒活性が得られる限り特に限定されないが、例えば、平均粒子径が１０ｎｍ以下、好ましくは５ｎｍ以下の大きさの金ナノ粒子が個数割合で１０％以上、好ましくは３０％以上、更に好ましくは５０％以上が挙げられる。個数割合についてもＴＥＭによる観察より、一定面中に存在する金の粒子に占める平均粒子径が１０ｎｍ以下（又は５ｎｍ以下）の粒子が占める割合を算出することにより求められる。

[0023] 本発明において還元力を有する担体は、後述する金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体の製造方法において、金カルボキシラートのコロイド分散液に接触した際に金（ＩＩＩ）イオンに対する電子供与体としてはたらく。即ち、本発明において還元力を有する担体とは、金カルボキシラートのコロイド分散液中に微量に溶解している金（ＩＩＩ）イオンを担体表面で０価の金属金に還元すると同時に担持させることができる担体を指す。

[0024] また、本発明において使用される還元力を有する担体としては、例えば、炭素材料、金属酸化物等が挙げられる。更に、炭素材料として具体的には、活性炭、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、グラファイト等が例示される。また、金属酸化物としては、酸化チタン（TiO_2）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化タングステン（WO_3）等の光触媒機能を持つ金属酸化物；四酸化三コバルト（Co_3O_4）、四酸化三鉄（Fe_3O_4）、一酸化マンガン（ＭｎＯ）、酸化第一銅（Cu_2O）、酸化第二鉄マンガン（マンガンフェライト：$MnFe_2O_4$）等に示されるような、Ａｕ（ＩＩＩ）イオンとの反応によって容易に酸化される遷移金属イオンであるＣｏ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｃｕ（Ｉ）等の低原子価イオンを有する金属酸化物等が挙げられる。これらの担体を１種単独で、又は２種以上を組合せて使用することができる。

[0025] 本発明において使用される光触媒機能を持つ金属酸化物とは、光を照射することにより触媒作用を示す酸化物である。例えば、酸化チタン等の電子が光で励起されると、比較的還元力の強い電子と非常に酸化力の強い正孔が生成し、表面に吸着した化学物質に対して酸化還元反応をおこすことができる。本発明においては、金の３価イオンを０価の金属金に還元する作用を利用して金属酸化物上に金属金を担持させる。一般に光触媒において照射する光としては、可視光でも良いが紫外線を照射した方が反応は非常に速くなる。しかし、本発明においては、紫外線を照射すると還元反応が急激に進みすぎて却って金粒子が粗大になってしまうおそれがあり、室内光であっても充分な効果が得られる。

[0026] 本発明において使用される低原子価イオンを有する金属酸化物とは、高原子価に酸化されやすい低原子価の遷移金属イオンを含む酸化物である。低原子価の遷移金属イオンとしては、具体的にはＣｕ（Ｉ）、Ｔｉ（ＩＩ）、Ｖ（ＩＩ），Ｃｒ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）などを例示することができる。例えば、低原子価の遷移金属イオンがＣｕ（Ｉ）の場合、Ａｕ（ＩＩＩ）との接触することによってＡｕ（０）に還元すると同時に、Ｃｕ（Ｉ）自身はＣｕ（ＩＩ）に酸化される。これらの低原子価の遷移金属イオンを含む酸化物としては、Cu_2O等の単純酸化物であってもよく、Fe_3O_4等の混合原子価の酸化物（即ち、Ｆｅ（ＩＩ）とＦｅ（ＩＩＩ）の両方のイオンを含む）であってもよく、更に$MnFe_2O_4$等の複合酸化物（即ち、Ｍｎ（ＩＩ）とＦｅ（ＩＩＩ）の両方のイオンを含む）であってもよい。また、例えば、市販の二酸化マンガンは、一般にMnO_2と表記されるが、実際には不定比化合物であり、MnO_x（ｘ＝１．９３～２．００）程度の組成を持つ。このため、市販の二酸化マンガンは、４価よりも低原子価のマンガンを含んでいる。本発明において使用される低原子価イオンを有する金属酸化物は、このような実質的に低原子価イオンを有する酸化物であってもよい。

[0027] また、本発明において前記担体は、金ナノ粒子を多量に担持できることか

ら多孔質材料であることが好ましい。多孔質材料としては、表面積を１m^2／ｇ程度以上有するものであれば特に限定はされず、例えば、活性炭や一次粒子が５０ｎｍ程度以下の金属酸化物が挙げられ、具体的には活性炭、酸化チタン、酸化コバルト、酸化マンガンなどが好適なものとして例示される。

[0028] 本発明において担体として好適に使用される活性炭は、安価であり且つ驚異的な比表面積を有していることから、前述の金ナノ粒子を効率よく担持させることができる。また、活性炭（炭素）は一般に還元作用を持つ物質としても知られている。

[0029] 活性炭は、一般に、炭素物質を賦活処理して製造される。炭素物質としては、例えば、木材、おがくず、木炭、ヤシ殻、セルロース系繊維、合成樹脂（例えばフェノール樹脂）、メソフェーズピッチ、ピッチコークス、石油コークス、石炭コークス、ニードルコークス、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。また、賦活処理としては、炭素物質の表面に細孔を形成させて比表面積及び細孔容積を大きくするためのガス賦活処理（例えば、水蒸気賦活処理）又は薬品賦活処理が通常採用される。これらの賦活処理の方法、条件等については従来公知であり、本発明においてはいずれの賦活処理により製造された活性炭でも使用することができる。本発明において担体として使用される活性炭は、上記いずれの原料（炭素物質）及び賦活処理方法により得られたものであってもよい。

[0030] 活性炭の吸着能を決定する要因としては、非表面積、細孔容積、活性炭の表面化学特性等が挙げられる。本発明において担体として使用される活性炭の比表面積は、少なくとも金ナノ粒子を担持することができ且つ所望の触媒活性を発揮できる程度であれば特に限定されないが、例えば、２００m^2／ｇ以上、好ましくは５００m^2／ｇ以上、更に好ましくは１０００m^2／ｇ以上が挙げられる。また、比表面積の上限値は特に限定されるものではないが、一般的に入手可能な活性炭の比表面積の上限である３３００m^2／ｇ程度が挙げられる。ここで、活性炭の比表面積は窒素吸着等温線を測定するＢＥＴ法により求められる値である。

[0031] また、本発明において担体として使用される活性炭の細孔容積についても特に限定されないが、例えば、０．１ｃｍ^3／ｇ以上、好ましくは０．１～２ｃｍ^3／ｇ、更に好ましくは０．５～１．５ｃｍ^3／ｇが挙げられる。ここで、活性炭の細孔容積は窒素吸着法により測定される値である。

[0032] 更に、本発明において使用される活性炭として、表面酸化処理や化学薬品の添着によって、表面官能基の種類や量が変化した活性炭を使用することもできる。表面官能基としては、カルボキシル基、カルボニル基、フェノール型ヒドロキシル基（－ＯＨ）等が挙げられる。より具体的には、硝酸を用いた液相酸化処理では表面にカルボキシル基が形成される。また、オゾンによる気相酸化処理ではカルボキシル基やカルボニル基が形成される。また、空気による気相酸化ではフェノール型ヒドロキシル基が形成される。その他の表面官能基の導入や修飾についても公知の方法に従って処理することにより行うことができる。

[0033] 本発明の触媒担持体に使用される担体の形状としては特に限定されず、担体の種類、触媒担持体の用途等に応じて適宜選択可能であるが、例えば粉末状、粒状、ペレット状、繊維状等の形状で用いることができる。本発明においては粉末状又は繊維状の担体が好ましいものとして例示される。

[0034] 例えば、粉末状の担体を使用する場合、その粒子の大きさは金ナノ粒子を担持することができる限り特に限定されないが、ＪＩＳ　Ｚ８８０１に規定される標準篩を用いて、例えば公称目開き３００μｍを通過する粒度のもの、好ましくは公称目開き１２５μｍを通過する粒度のものが挙げられる。

[0035] 本発明の触媒担持体において、好適な担体としてより具体的には粉状活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭（活性炭素繊維）、酸化チタン、酸化コバルト、酸化マンガン等が例示され、より好ましくは粉状活性炭、繊維状活性炭、酸化チタン、酸化コバルト、酸化マンガンが挙げられる。

[0036] 繊維状活性炭（或いは、活性炭素繊維ＡＣＦと呼ばれることもある）は、活性炭の１種ではあるが繊維径が１～３０μｍ、平均繊維長さが数ｍｍ以上の繊維形態を保ったまま、その表面に吸着に適した細孔を多数有している。

従って、繊維状活性炭は、フィルター状の吸着材および触媒として用いる場合に特に有用であり、本発明の触媒担持体においても、繊維状の形状を保ったまま表面に金ナノ粒子の担持させることができる。

[0037] また、本発明の触媒担持体は、支持体上に固定化された担体上に金ナノ粒子を担持させた態様としてもよい。支持体については、本発明の触媒担持体を固定化することができるものであれば特に限定されず、例えば、平板上、ブロック状、繊維状、網状、ビーズ状、ハニカム状等が挙げられる。支持体の材質についても特に限定されず、金ナノ粒子を担持させる際の条件や触媒する反応の条件下において安定なものであればよく、例えば、各種セラミックを使用することができる。

[0038] 上記担体として使用される物質は、その製法によっては塩化物イオンを多量に含む場合もある。その場合には、予め熱水洗浄などを行うことにより、できるだけ塩化物イオンを除去しておくことが望ましい。これは調製中に塩化物イオンが共存すると金ナノ粒子が凝集粗大化する可能性があるためである。また、担体として使用される物質の金カルボキシラート液中での分散性を高めるため、必要に応じて微粉化して用いてもよい。

[0039] 本発明の触媒担持体における金ナノ粒子の担持量（即ち金の担持量）としては、例えば０．０００１～５０重量％、好ましくは０．００１～１０重量％、より好ましくは０．０５～５重量％、更に好ましくは０．０５～１．５重量％が挙げられる。このような範囲で金ナノ粒子を担持させることにより、より一層優れた触媒作用を発揮させることができる。

[0040] 前記触媒活性成分である金ナノ粒子を、還元力を有する担体に担持させる方法は下記「２．金ナノ粒子を担持されてなる触媒担持体の調製方法」において詳述される。

[0041] 本発明の触媒担持体は、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されていると共に、優れた触媒活性を有している。このような触媒担持体は、例えば一酸化炭素酸化除去等の室内空気浄化；ＮＯｘ低減等の大気環境保全；水素中の一酸化炭素選択酸化等の燃料電池関連反応；プロピレンからの

プロピレンオキサイド合成反応等の化学プロセス用反応等の従来金ナノ粒子触媒が利用されている各種の分野において有効に利用され得る。

[0042] ２．金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体の調製方法

本発明は、水の存在下で金カルボキシラートと還元力を有する担体を接触させる工程を含む、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体を製造する方法を提供する。

[0043] 本発明は、より好ましくは、下記工程を含む、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体の製造方法を提供する。

（ｉ）金カルボキシラートを水に分散させて金カルボキシラートのコロイド分散液を調製する工程；

（ｉｉ）前記工程（ｉ）で得られた金カルボキシラートのコロイド分散液に還元力を有する担体を接触させて金ナノ粒子を担持させる工程。

[0044] 工程（ｉ）

本工程（ｉ）において金ナノ粒子の供給源として使用される金カルボキシラートとしては、カルボキシル化された金、好ましくはカルボキシル化された３価の金を指す。金カルボキシラートは、水に分散されると一部が下記一般式（ａ）により示される陰イオンと金イオン（Au^{3+}）とに分かれて溶解する。即ち、本発明の製造方法において調製される金カルボキシラートのコロイド分散液は、溶媒（水）中に金ナノコロイド粒子と、溶解した金カルボキシラート、溶解した金カルボキシラートから解離した金イオン及び下記一般式（ａ）で表わされる陰イオンを含んでいる。

$R-COO^-$ （ａ）

（式中、Ｒは、水素原子、炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を示す）

本明細書において、この一般式（ａ）で表わされる陰イオンを「カルボキシラート（ｃａｒｂｏｘｙｌａｔｅ）」と呼ぶ。

[0045] 式中、Ｒは水素又は炭素数１～４、好ましくは１～２、更に好ましくは１の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を示す。具体的なアルキル基としては、メ

チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基が挙げられる。上記一般式（ａ）で表わされる陰イオンとして好ましくは、酢酸イオン（CH_3COO^-）が挙げられる。

[0046] 金カルボキシラートとして、具体的には、Ａｕ（$CH_3COO)_3$、Ａｕ（$C_2H_5COO)_3$、Ａｕ（$HCOO)_3$等が例示される。金カルボキシラートには、塩基性塩であるＡｕ（ＯＨ）（$CH_3COO)_2$、Ａｕ（ＯＨ）$_2$（CH_3COO）等が含まれていても良い。金カルボキシラートとして、これらの中から１種を単独で、又は２種以上を組合せて用いてもよい。これらの金カルボキシラートの中でも入手が容易で水に対して適度な溶解度を有するという観点から、好ましくは酢酸金（Ａｕ（$CH_3COO)_3$）が挙げられる。金カルボキシラートを金ナノ粒子の供給源として使用することにより、触媒毒となるハロゲン（特に塩素）の残留等を懸念する必要がない。

[0047] 本発明の製造方法において金カルボキシラートが分散される溶媒としては水が使用される。ここで、水としては、特に限定されないが、蒸留水、イオン交換水（脱イオン水）、脱イオン蒸留水、精製水、純水、超純水など塩素等の不純物を含まない水を用いることが望ましい。

[0048] 本工程（ｉ）において、金カルボキシラートを水に分散させる方法としては、粉体を水中に分散させるために通常使用される方法から適宜選択することができるが、例えば、マグネチックスターラー、タッチミキサー、超音波洗浄機等が挙げられる。また、これらの装置を組合せて使用してもよい。分散させる際の条件としては特に限定されないが、例えば超音波洗浄機による処理（６０秒）、タッチミキサー（２４０ｒｐｍ、１０秒）等が例示される。このような処理を複数回（例えば１～２０回、好ましくは５～１０回）繰り返し行ってもよい。また、分散の際の温度も特に限定されないが、例えば０～８０℃、好ましくは０～６０℃、更に好ましくは１０～４０℃が挙げられる。

[0049] 金カルボキシラートコロイド分散液中に含まれる金カルボキシラートの量

は、目的とする触媒担持体を得るために必要な濃度である限り特に限定されないが、コロイド分散液の安定性の観点から、金属金換算で通常１×１０$^{-4}$～２０重量％、好ましくは１×１０$^{-3}$～１０重量％、更に好ましくは１×１０$^{-3}$～５重量％が挙げられる。このような濃度範囲となるように金カルボキシラートの水への分散量を調整すればよい。

[0050] コロイド分散液のｐＨは、金カルボキシラートが均一に分散され得る限り特に限定されないが、必要に応じて、例えばｐＨ１～８、好ましくはｐＨ２～８、更に好ましくはｐＨ２～７の範囲に調整してもよい。

[0051] コロイド分散液のｐＨを前記範囲に調整するため、従来公知のｐＨ調整剤を使用することができる。ｐＨ調整剤として具体的には、塩酸、酢酸、硫酸、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等が例示される。

[0052] また、分散液には、必要に応じて保護コロイドを添加してもよい。保護コロイドとしては、従来公知のものから適宜選択され得るが、例えば、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ゼラチン、デンプン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、グルタチオン等が挙げられ、これらの中でも好ましくはポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースが挙げられ、更に好ましくはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールが挙げられる。これらの保護コロイドを１種単独で、又は２種以上を含んでもよい。

[0053] これらの保護コロイドは、本発明の効果を損なわない範囲において変性、修飾等が加えられたものであってもよい。また、保護コロイドとしてポリマーを使用する場合、その分子量は本発明の効果が奏される限り特に限定されず、例えばポリビニルピロリドンであれば、具体的にはキシダ化学製ＰＶＰＫ－１５（平均分子量１万）、Ｋ－３０（平均分子量４万）、Ｋ－９０（平均分子量３６万）等を使用することができる。

[0054] 保護コロイドの添加量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されな

いが、例えば金カルボキシラートのコロイド分散液に対して０．０１～５０重量％、好ましくは０．１～２０重量％が挙げられる。

[0055] 更に、分散液には、還元剤を添加してもよい。還元剤としては、従来公知のものから適宜選択することが可能であるが、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、エチレングリコール等の１級水酸基を有するアルコール；２－プロパノール、２－ブタノール等の２級水酸基を有するアルコール；グリセリン等の１級及び２級水酸基の両方を有するアルコール；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド；グルコース、フルクトース、グリセルアルデヒド、ラクトース、アラビノース、マルトース等の糖類；クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸アンモニウム、タンニン酸、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム等の有機酸及びその塩；水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素及びその塩；ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン等のヒドラジン及びその塩が挙げられる。これらの還元剤を１種単独で、又は２種以上を含んでもよい。これらの還元剤の中でも好ましくは１級水酸基及び／又は２級水酸基を有するアルコール、有機酸塩が挙げられ、更に好ましくはエタノール、メタノール、クエン酸マグネシウム等が挙げられる。

[0056] また、保護コロイドの種類によっては還元剤として使用できるものがある。上述される保護コロイドのうち、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ゼラチン、デンプン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等については還元剤としても使用することができ、これらの中でも好ましくはポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースが挙げられ、より安定な金カルボキシラートのコロイド分散液が得られることからポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコールが更に好ましいものとして例示される。

[0057] 還元剤の添加量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、例えば金カルボキシラートのコロイド分散液に対して０．０１～９０重量％、好ましくは０．１～６０重量％が挙げられる。本発明において還元剤を使用する場合には、還元剤によって金カルボキシラートが金属金に完全に還元される前に担体を添加する必要があり、還元剤と担体を同時に金カルボキシラートコロイド分散液に添加することが好ましい。還元剤を併用することによって、更に効率よく金ナノ粒子を担体上に担持させることができ、多量の金担持量を実現することができる。

[0058] 金カルボキシラートがコロイド状態に分散していることは、溶液を試験管等に採取し、横から光を当てるとチンダル現象を示すことにより確認できる。

[0059] 工程（ｉｉ）

本工程（ｉｉ）においては、前記工程（ｉ）で得られた金カルボキシラートのコロイド分散液に還元力を有する担体を接触させて、当該担体に金ナノ粒子を担持させる。

[0060] 金カルボキシラートコロイド分散液に還元力を有する担体を接触させる方法は特に限定されず、担体の体積に対して過剰量の分散液を用いて該用液中に担体を接触させる方法、ｉｎｃｉｐｉｅｎｔ　ｗｅｔｎｅｓｓ法と呼ばれる一種の含浸法と同様に担体の細孔容積に見合う量の溶液を担体に滴下させて接触させる方法等が例示される。

[0061] 還元力を有する担体を前記金カルボキシラートのコロイド分散液に接触させる際の担体の量とは、前述される触媒担持体における金属金の担持量及びコロイド分散液中の金の濃度に基づいて適宜調整され得るが、例えば金属金１重量部に対して１～１００００重量部、好ましくは１０～１００００重量部、更に好ましくは２０～１０００重量部が挙げられる。

[0062] 担体とコロイド分散液を接触させる際、必要に応じて撹拌を行ってもよい。また、含浸の際の温度も特に限定されないが、例えば１～８０℃、好ましくは５～６０℃、更に好ましくは１０～６０℃が挙げられる。

[0063] また、本発明の方法の他の態様として、前記工程（ｉ）及び（ｉｉ）を同時に行うこともできる。例えば、金カルボキシラート（好ましくは粉末状の金カルボキシラート）と担体とを混合し、水を添加してスラリー状またはペースト状にした後、混練する。この操作により金カルボキシラートを水に分散する目的と、金カルボキシラートと担体の接触を促進する目的の両者を同時に達成することができる。

[0064] 前記工程（ｉ）及び（ｉｉ）を同時に行う場合、金カルボキシラートの量は、目的とする触媒担持体を得るために必要な濃度である限り特に限定されないが、金属金換算で通常１×１０$^{-4}$～９０重量％、好ましくは１×１０$^{-3}$～８０重量％、更に好ましくは１×１０$^{-3}$～５０重量％が挙げられる。このような量となるように金カルボキシラートと混合する水の量を調整すればよい。

[0065] 金カルボキシラートの粉末と担体を混合、混錬する方法は、両者が接触して担体上に金属金のナノ粒子が担持され得る限り特に限定されないが、例えば、金カルボキシラート、水、担体を乳鉢に入れ、乳棒ですり潰すことによって行うことができる。また、金カルボキシラート、水、担体等の材料をミキサー等に入れて撹拌、混合してもよい。

[0066] これらの処理によって担体、担体表面に担持された金ナノ粒子、カルボキシラート陰イオン及び水が共存する状態となるので、そのまま乾燥等を行って水を除去すれば金ナノ粒子担持体を得ることができる。水の除去方法としては特に限定されず、例えば、濾過等の従来公知の方法を採用すればよい。乾燥の方法も特に限定されず、乾燥温度としては例えば１０～１５０℃程度が挙げられる。水の除去と乾燥を同時に行うために、減圧乾燥、凍結乾燥などの操作を行っても良い。

[0067] しかし、カルボキシラート陰イオンが表面に残留すると触媒活性を妨げるおそれがあることから、必要に応じてカルボキシラート陰イオンを除去してもよい。カルボキシラート陰イオンの除去方法としては、乾燥した後に空気中で熱処理（例えば１００～４００℃で１０～３００分間）することによって燃焼除去する方法、乾燥する前に水洗する方法等が挙げられる。水洗によ

りカルボキシラート陰イオンを除去する場合、例えば、吸引濾過機を用いて濾紙上で水（好ましくは脱イオン水又は脱イオン蒸留水）をかけながら洗浄する方法、遠心分離機を用いて沈殿と水を分離しながら洗浄する方法等が挙げられる。また、触媒担持体が粉末状である場合には、ビーカー等の容器に触媒担持体粉末と水（好ましくは脱イオン水）を入れて上澄み液を入れ替えながら洗浄するデカンテーション法を採用することができる。

[0068] 本発明の限定的な解釈を望むものではないが、本発明の方法において、金カルボキシラートが分散された分散液中には、金カルボキシラートの大部分はそのままの状態で分散していると考えられる。例えば、金の供給源として酢酸金Ａｕ（$CH_3COO)_3$を使用した場合、（ａ）酢酸金コロイド粒子Ａｕ（$CH_3COO)_3$（溶解しきれない粒子であり、コロイド微粒子として水中に分散する。これは分散液が茶色になることから予測できる。）；（ｂ）溶解しているが解離していない酢酸金Ａｕ（$CH_3COO)_3$（酢酸金の溶解度は10^{-5}ｍｏｌ／Ｌ程度（例えば、非特許文献２を参照）であり、これよりも微量の酢酸金は水に溶解すると考えられる。）；（ｃ）溶解した酢酸金から解離した金イオンAu^{3+}；（ｄ）解離した金イオンと同時に生成する酢酸イオン３CH_3COO^-が共存していると考えられる。

[0069] 即ち、金カルボキシラートを水に分散させると一部は水に溶解し、残りの部分はコロイドとして水に分散しており、平衡状態（酢酸金の場合：Ａｕ（$OCOCH_3)_3 \Leftrightarrow Au^{3+} + 3CH_3COO^-$）にあると予想される。これに還元力を有する担体を接触させることによってイオンとして溶解している金がごく微量ずつ還元されて担体上に担持されるため粗大粒子が形成されにくく、極めて微細な金ナノ粒子が担持させることができると考えられる。そして、還元によって溶解している金イオンがなくなると、溶液平衡により金カルボキシラートから微量に金イオンが溶解することを繰り返して、金カルボキシラート分散液中の金イオン濃度が常に低く保たれると考えられる。

[0070] また、本発明の方法によれば、担体が有している還元力によって担体表面で金カルボシラートから金属金へと還元し、同時に担体上に担持されるため

、従来法のように金属金を還元するために高温で熱処理を行うことを必要とせず、より簡便に担体上に金ナノ粒子を担持させることができる。

実施例

[0071] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0072] [試験例１：金／活性炭の触媒担持体の調製、及び得られた触媒担持体を用いたグルコース酸化反応]

実施例１．（担持量１重量％の金／活性炭の調製）

[触媒の調製]

水５０ｍＬに酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末９．６ｍｇを加え、超音波洗浄機（ＵＳ－２Ｒ、アズワン製）を用いて分散させて薄茶色の分散液を得た。超音波洗浄機の運転時間としては、上記濃度条件の場合５秒で充分であった。これに容器の横からＬＥＤライトの光を当てるとチンダル現象が見られることから真の水溶液ではなく茶色のコロイド分散液となっていることが確認された。

[0073] この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、ヤシ殻を原料とし、水蒸気賦活法による製造品である活性炭粉末（和光純薬製粒状活性炭、製品番号０３４－０２１２５を乳鉢で粉砕し、ＪＩＳ　Ｚ８８０１に規定される公称目開き１２５μｍの標準篩を通過した活性炭素粉末）５００ｍｇを加え一晩攪拌した。攪拌を止めると徐々に活性炭粉末が沈殿し上澄み液は透明になり、金が活性炭表面に担持されたものと考えられた。その後、活性炭粉末を吸引濾過・水洗し、乾燥機に入れ６０℃で乾燥して金担持量１重量％に相当する金／活性炭の触媒担持体を得た。なお、試験例１において水は脱イオン蒸留水を使用した。

[0074] 活性炭に金ナノ粒子が担持されたことは粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により確認した。ＸＲＤ装置としてマックサイエンス製ＭＸＰ１８を用い、Ｘ線としてＣｕＫα、４０ｋＶ、２００ｍＡ、薄膜法、θ＝２°固定の条件に設定した。試料基板としてＭｇＯ（１００）無反射板を用いてエタノールで分

散した試料粉末を塗布乾燥した後測定を行い、得られた結果を図２に示す。活性炭の非晶質カーボン由来のハロー（ブロードなピーク）が、２５°、４４°、７９°付近にみられ、これに重なって金属金の（１１１）、（２００）、（２２０）等の回折線が明確に観察されることから金属金が担持されていることが確認された。このうち、Ａｕ（１１１）回折線の半値幅から以下のシェラーの式により金の体積平均粒子径を計算した。

Ｄ＝Ｋλ／（Ｂcosθ）

Ｄ：結晶子の大きさ（体積平均粒子径に相当）

Ｋ：シェラー定数（上記式ではＫ＝０．８４９を用いた）

λ：ＣｕＫαＸ線の波長０．１５４ｎｍ

Ｂ：回折線幅（上記式ではＡｕ（１１１）の実測半値幅である０．４６°から装置幅の０．２８°を差し引いた０．１８°を用いた）

θ：Ａｕ（１１１）のブラッグ角１９．１°

上記式から、Ｄ＝４４．３ｎｍと計算され、これを活性炭上に担持された金ナノ粒子の体積平均粒子径とみなすことができる。

[0075] ［グルコース酸化反応］

上記した方法で得られた触媒担持体を用いて、水中でのグルコース酸化反応を行った。グルコース酸化反応では、触媒成分として担持されている金のサイズが小さくなければ触媒活性が発現されず、反応が進行しない。従って、グルコース酸化反応によりグルコン酸が生成されれば、サイズの小さい金粒子が担持されていると予測することができる。

[0076] まず、グルコース６．０ｇを水１０４ｍＬに溶解し、６０℃に加熱した。１５００ｒｐｍで激しく攪拌しながら酸素を１２０ｍＬ／ｍｉｎでバブリングし、１ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液をスポイトで滴下してｐＨを９．５に調節した。溶液ｐＨの安定を確認した後、水中での触媒の分散性を高めるため乳鉢で粉砕し微粉状態にした触媒担持体の粉末２０ｍｇを水１０ｍＬに分散し、この分散液をグルコース溶液中に投入し反応を開始した。反応条件としてグルコース濃度は５重量％、金：グルコースのモル比は１：３

２０００に相当する。反応中、水溶液のｐＨを９．５±０．１の範囲に保持するようｐＨコントローラー（東興化学ＴＤＰ－５１）で制御しつつ１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液を自動滴下した。

[0077] グルコースの酸化生成物であるグルコン酸は１：１のモル比で水酸化ナトリウムにより中和されることから、水酸化ナトリウムの滴下量（ｍｏｌｓ$^{-1}$）からグルコン酸の生成速度を反応時間（ｓ）当たりとして測定できる（ｍｏｌｓ$^{-1}$）。触媒成分として金属金を用いた場合には生成物はグルコン酸のみとみなせることから、グルコン酸の生成速度はグルコースの反応速度に等しい。これを触媒量（ｇ）または、触媒中に含まれる金属金量（ｍｏｌ）で除することで、次の２種類の反応速度を算出した。

[0078] $R_1 = R_g / W_{cat}$

R_1：触媒重量当たりのグルコース反応速度（ｍｏｌ h^{-1} g^{-1}）

R_g：グルコース生成速度（ｍｏｌ h^{-1}）

$W_{cat.}$：触媒重量（ｇ）

$R_2 = R_g / M_{Au}$

R_2：触媒中の金属金（Ａｕ）１モル数当たりのグルコース反応速度（ｍｏｌ s^{-1} mol^{-1}）

R_g：グルコース生成速度（ｍｏｌ s^{-1}）

M_{Au}：触媒中のＡｕモル数（ｍｏｌ）

[0079] 本実施例１の触媒担持体を用いてグルコース酸化反応を行った結果算出されたグルコース酸化反応速度を下表１に示す。なお、以下実施例２～５、ならびに比較例１～３においても同様の条件でグルコース酸化反応を行い、グルコース酸化反応速度を算出した。

[0080] 実施例２．（酢酸金分散液と活性炭の接触時間の検討）

酢酸金分散液に、活性炭粉末を添加した後の撹拌時間を１０分とした他は、実施例１と同じ条件で調製を行い金担持量１重量％に相当する金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコース酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。結果より、酢酸金

分散液と活性炭粉末の接触時間は一晩の必要なく、１０分間でも充分な効果の得られることが示された。

[0081] 実施例３．（酢酸金分散液と活性炭の乳鉢によるスラリー状態での湿式混練）

実施例１に記載される活性炭粉末５００ｍｇと酢酸金の粉末９．６ｍｇをメノウ乳鉢にとり水を１０滴加え、メノウ乳棒ですり潰すことによりスラリー状態で混合を行った。５分間すり潰しを続けると徐々に乾いてきたため、更に水を１０滴加えて５分間すり潰した。この後直ちに水を加えて吸引濾過・水洗を行い、６０℃で乾燥して金担持量１重量％に相当する金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコース酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。結果より、粉末状の担体の場合には、スラリー状で混練することによっても活性の高い触媒が調製できることが示された。

[0082] 実施例４（担持量０．１重量％の金／活性炭の調製）

水５５ｍＬに酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末１０．９ｍｇを加え、実施例１と同様に分散させて茶色のコロイド分散液を得た。分散液の５ｍＬを分取して、水を加え全量が５０ｍＬとなるよう希釈した。次に、実施例１で担体として使用されたものと同じ活性炭粉末５００ｍｇを添加して一晩撹拌し、吸引濾過・水洗し、室温で乾燥して担持量０．１重量％の金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコース酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。

[0083] 実施例５（担持量１重量％の金／活性炭素繊維の調製）

実施例１と同様にして酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末９．６ｍｇを水５０mLに分散させた。次に、予め熱水で洗浄した繊維状活性炭（クラレケミカル製ＦＲ１５）５００ｍｇを添加した。振とう機を用いて一晩撹拌し、吸引濾過・水洗し、室温で乾燥して担持量１重量％の金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコー

ス酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。

[0084] 比較例１．（金コロイド調製後に担体と接触させることにより触媒担持体を調製）

実施例１と同様にして酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末１０．５ｍｇを水１０mLに分散させた。マグネチックスターラーで撹拌しながら、エタノール１０mLを加え、約６０℃で１０分間加熱したところ、酢酸金中の金イオンがエタノールにより全て還元され赤色の金コロイドが生成した。加熱を止め室温に戻した後、水３０mLを加え、全量を５０mLとした。

[0085] 次に、実施例１で担体として使用されたものと同じ活性炭粉末５００ｍｇを添加して一晩撹拌し、吸引濾過・水洗し、６０℃で乾燥して金担持量１重量％に相当する金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコース酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。

[0086] 比較例２．（金原料として中和した塩化金酸を使用）

酢酸金の代わりに塩化金酸四水和物（キシダ化学）の結晶を電子天秤で秤量し、所定量の水に溶解して調製した塩化金酸（$HAuCl_4$）の０．１ｍｏｌ／Ｌ水溶液０．２６ｍＬを用いる他は、実施例１と同様の条件で溶液を調製した。調製時の塩化金酸水溶液の液色は黄色（通常の塩化金酸水溶液の液色）でチンダル現象も観察されず塩化金酸は完全に溶けて真の溶液となっていた。この塩化金酸水溶液を６０℃に加熱してＮａＯＨを滴下しｐＨ７．８の［Ａｕ（ＯＨ）$_3$Ｃｌ］$^-$の透明溶液を得た。これに、実施例１で担体として使用されたものと同じ活性炭粉末（５００ｍｇ）を添加し、実施例１と同じ条件で一晩撹拌して濾過、水洗の後、乾燥させて金担持量１重量％に相当する金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコース酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。

[0087] 比較例３（塩化金酸から担持量０．１重量％の金／活性炭の調製）

比較例２で使用されたもの同じ０．１ｍｏｌ／Ｌ塩化金酸水溶液を脱イオン蒸留水で１／１００に希釈して１ｍｍｏｌ／Ｌ塩化金酸水溶液を得た。この溶液を脱イオン蒸留水５０ｍＬに加え、次に、実施例１で担体として使用されたものと同じ活性炭粉末５００ｍｇを添加して一晩撹拌し、吸引濾過・水洗し、室温で乾燥して担持量０．１重量％の金／活性炭の触媒担持体を得た。得られた触媒担持体を、グルコース酸化反応の触媒として使用した。グルコース酸化反応速度を下表１に示す。

[0088] 以上のうち実施例１～５及び比較例１～３の調製方法を、フローチャートにより図１に示す。

[0089] 実施例１～５及び比較例１～３において調製された触媒担持体を用いてグルコース酸化反応を行った結果算出されたグルコース酸化反応速度を下表１に示す。

[0090] [表1]

	触媒	金原料	Au 担持量	グルコース酸化反応速度(60℃)	
			（重量%）	R_1 mol h^{-1} g 触媒$^{-1}$	R_2 mol s^{-1} molAu^{-1}
実施例１	Au/活性炭	酢酸金	1.0	0.99	5.41
実施例２	Au/活性炭	酢酸金	1.0	1.29	7.08
実施例３	Au/活性炭	酢酸金	1.0	1.42	7.79
実施例４	Au/活性炭	酢酸金	0.1	0.22	11.9
実施例５	Au/活性炭素繊維	酢酸金	1.0	0.11	0.60
比較例１	Au/活性炭	金コロイド	1.1	0.04	0.19
比較例２	Au/活性炭	塩化金酸	1.0	0.09	0.51
比較例３	Au/活性炭	塩化金酸	0.1	0.00	0.02

[0091] 表１に示されるように、本発明の方法により調製された実施例１～３の金／活性炭の触媒担持体は、同じ１重量％の仕込み量で調製した比較例１又は２と比べていずれもグルコース酸化速度が高く、グルコースの酸化反応に対する触媒活性が高いことが示された。特に、比較例１では液相での金コロイドの成長が完結した状態（即ち金属金に還元されている状態）で担体を加えるため、微細な金粒子（例えば平均粒子径が１０ｎｍ以下）がほとんど含まれないため活性が低くなると思われる。また、比較例２では溶液中での金イオン濃度が高い状態で、担体と接触するため微細な金粒子（例えば平均粒子

径が１０ｎｍ以下）が生成しにくく、塩化物イオンも共存するため高い活性が得られなかったものと考えられる。

[0092] 本試験例１において採用されるグルコース酸化反応の条件は、Ｈｉｒｏｋｏ Ｏｋａｔｓｕら，Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ａ：Ｇｅｎａｒａｌ，３６９（２００９）８－１４．に記載される反応条件と同様である。即ち、Ｈｉｒｏｋｏ Ｏｋａｔｓｕらによる試験では、各種カーボン材料にＡｕを担持した触媒によるグルコース酸化反応は、グルコース／金のモル比が１６０００～３２０００、反応温度６０℃、ｐＨ９．５の条件で実施されている。また、当該文献には、担持された金の粒径と金の担持量当たりの反応速度の関係が示されており、触媒担持体中に含まれる金属金１モルあたりの触媒活性が１ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$以上の場合に担持されている金の平均粒子径が１０ｎｍ以下になっているものと推測することができるとされている。従って、本試験例においてR_2が１ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$以上の場合は平均粒子径が１０ｎｍ以下の粒子が多数存在することを示すものと推測される。

[0093] 一方、ＸＲＤ測定により、実施例１の触媒担持体に担持されている金ナノ粒子の体積平均粒子径は４４．３ｎｍであることが示されている。しかし、ＸＲＤ測定によって計測される平均粒子径は、たとえ微量でも粗大な粒子のピークが支配的になるため微細な粒子がマスキングされてしまうことがある。ここで、グルコース酸化反応により算出された反応速度に基づくと、実施例１の触媒担持体は、少数の数１０ｎｍの比較的大きな金ナノ粒子と多数の１０ｎｍ以下の金ナノ粒子の混在状況になっているものと推定される。また、実施例２～４についても、R_2の値より１０ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されていると推定される。

[0094] 金の仕込み量を０．１％に減らした場合、本発明の方法による実施例４は金のモル数当たりの反応速度が著しく高くなった。これに対し、塩化金酸から調製した比較例３では非常に低い活性であり、微細な金粒子は殆ど生成していないものと考えられる。

[0095] また、活性炭素繊維を用いた実施例５では実施例１～４に比べやや活性は低いものの、比較例３と比べると明らかに高い活性を有しており、本発明の方法で粉末以外の形態の炭素材料にも１０ｎｍ以下の微細な平均粒子径を含む金ナノ粒子の担持が可能であることが示された。

[0096] ［試験例２．金／酸化チタン触媒の調製及び得られた触媒担持体を用いた一酸化炭素（ＣＯ）酸化反応］

実施例６．（金／酸化チタン触媒担持体の調製）

［触媒担持体の調製］

水５０ｍＬに酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末９．６ｍｇを加え、実施例１と同様にして酢酸金コロイドの分散液を得た。

[0097] この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、酸化チタン（日本アエロジル、Ｐ２５）の白色粉末５００ｍｇを加え一晩攪拌した。懸濁液は最初白っぽい薄茶色であったが、３時間後にほぼ白色となった。そのまま攪拌を続け、２４時間後に攪拌を止めたがこの時点では薄紫色になっていた。この色は析出沈殿法により酸化チタン表面に３ｎｍ程度の金ナノ粒子を担持した場合の発色とほぼ同じであり、酢酸金コロイドから金ナノ粒子が担持できたことが示唆された。濾過、水洗の後、乾燥させて金担持量１．０重量％に相当する金／酸化チタンの触媒担持体を得た。本試験例２において水として脱イオン蒸留水
を使用した。

[0098] ［一酸化炭素酸化反応］

得られた触媒について、固定床流通反応装置（大倉理研（現ヘンミ計算尺株式会社）製）を用いて室温（２５℃）における一酸化炭素の酸化反応を行い、触媒活性を評価した。内径６ｍｍの石英反応管に、２０ｍｇの担持体粉末を０．５ｇの石英砂と混合して充填した。この反応管に、ＣＯ（１％）＋O_2（２０％）＋Ｈｅ（バランスガス）の混合ガスを１００ｍＬ／ｍｉｎで流通させ、反応管出口のガスを光音響分析計（ＰＡＳ）（ＬｕｍａＳｅｎｓｅ

Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）で分析した。反応開始後３０分にはＣＯ及びCO_2の濃度が安定したので、以下の手順により分析値からＣＯ転化率を計算し、反応速度に換算した値を表２に示す。

[0099] $Y_{CO2}=(C_{CO2}/Ci_{CO})\times 100$

Y_{CO2}：ＣＯのCO_2への転化率（％）

C_{CO2}：反応管出口のCO_2濃度（％）

Ci_{CO}：反応管入口のＣＯ濃度（１％）

$Fi_{CO}=Fa\times(Ci_{CO}/100)$

$=2.68\times10^{-3}mol\ h^{-1}$

$=7.44\times10^{-7}mol\ s^{-1}$

Fi_{CO}：反応管入口のＣＯ流量

Ｆａ：反応管入口の全ガス流量

（１００ｍＬ／ｍｉｎ、モル換算０．２６８ｍｏｌ／ｈ）

Ci_{CO}：反応管入口のＣＯ濃度（１％）

$R_{CO}=Fi_{CO}\times(Y_{CO2}/100)$

R_{CO}：ＣＯ反応速度（$mol\ h^{-1}$または$mol\ s^{-1}$）

Y_{CO2}：ＣＯのCO_2への転化率（％）

$R_1=R_{CO}/W_{cat}$

R_1：触媒重量当たりのＣＯ反応速度（$mol\ h^{-1}\ g^{-1}$）

R_{CO}：ＣＯ反応速度（$mol\ h^{-1}$）

$W_{cat.}$：触媒重量（ｇ）

$R_2=R_{CO}/M_{Au}$

R_2：触媒中の金属金（Ａｕ）１モル数当たりのＣＯ反応速度

（$mol\ s^{-1}\ mol^{-1}$）

R_{CO}：ＣＯ反応速度（$mol\ s^{-1}$）

M_{Au}：触媒中のＡｕモル数（ｍｏｌ）

[0100] 実施例７．（還元剤を使用した金／酸化チタン触媒担持体の調製）

水２５ｍＬに酢酸金［$Au(CH_3COO)_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の

茶色粉末９．６ｍｇを加え、実施例１と同様にして酢酸金コロイドの分散液を得た。

[0101] この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、酸化チタン（日本アエロジル、Ｐ２５）の白色粉末５００ｍｇを加え、直ちにエタノール２５ｍＬを加えた。懸濁液は最初白っぽい薄茶色であったが、４０分後には薄紫色（実施例５で１日撹拌後と同様の色）となり、１時間で撹拌を止めた。この間、比較例１と同様の赤色金コロイドの生成は全く見られなかった。濾過、水洗の後、乾燥させて金担持量１．０重量％に相当する金／酸化チタンの触媒担持体を得た。実施例６で示したのと同様の方法でＣＯ酸化反応速度を測定した結果を表２に示す。

[0102] 前記比較例１のようにエタノールを還元剤として液相で酢酸金を完全に還元し、金コロイドとした後に担体を加えると実施例１に比べて触媒活性がほとんど失われてしまうのに対して、本実施例のように酢酸金コロイド分散液の状態でエタノール還元剤を添加すると実施例６と比べても触媒活性を大きく損ねることなく、しかも非常に短時間に担体表面への担持を完了することができた。

[0103] 実施例８．（還元剤及び保護コロイドを使用した金／酸化チタン触媒担持体の調製）

水５０ｍＬに酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末１９．５ｍｇを加え、更に保護コロイドとしてＰＶＰ５６５ｍｇを加え実施例１と同様にして酢酸金コロイドの分散液を得た。

[0104] この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、酸化チタン（日本アエロジル、Ｐ２５）の白色粉末５００ｍｇを加え、還元剤としてクエン酸マグネシウム３２．１ｍｇを加えた。懸濁液は最初白っぽい薄茶色であったが、一晩撹拌後には薄紫色がかったグレーとなった。撹拌を止めると、速やかに沈殿が生じ、上澄み液は完全に透明であった。濾過の際の水の通りも良好で実施例６に比べ短時間で水洗を行うことができた。沈殿物を乾燥した後、３５０℃で３０分焼成を行い、薄紫色の金／酸化チタンの触媒担持体を得

た。酸溶解／ＩＣＰ－ＡＥＳ分析（誘導結合プラズマ発光分光分析装置を使用）により求めた金属金の実測担持量は１．２重量％で、原料仕込み量から計算される１．０重量％と比べ金の減少がないことから仕込みの金属金はほぼ全量が酸化チタン表面に担持されたものと考えられる。

[0105] 図３に得られた金／酸化チタンの透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真とＴＥＭ写真に基づく金ナノ粒子のサイズ分布を示す。金ナノ粒子の個数平均サイズは３．５ｎｍであり、１０ｎｍ以上の大きな粒子の共存は認められなかった。実施例６と同様にして一酸化炭素の酸化反応に対する触媒活性を評価した結果を表２に示す。本実施例８で得られた触媒担持体は、実施例６のものよりも更に高い触媒活性を有していた。

[0106] 比較例４（金原料として塩化金酸を使用）

酢酸金に代えて塩化金酸を使用し、前記実施例６と同様の方法により触媒担持体を調製した。まず、水５０ｍＬに塩化金酸の０．１ｍｏｌ／Ｌ水溶液を０．２６ｍＬを加え、薄黄色の水溶液を得た。

[0107] この水溶液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、酸化チタン（日本アエロジル、Ｐ２５）の白色粉末５００ｍｇを加え２４時間攪拌した。懸濁液の色は最初の黄色がかった乳白色から変化せず、表面での還元が起こらなかったことが示唆された。濾過、水洗の後、室温で乾燥させて乳白色の触媒担持体を得た。仕込み値での金担持量は１．０重量％に相当する。

[0108] [表2]

	触媒	金原料	還元剤	Au 担持量	CO 酸化反応速度（室温）	
				（重量％）	R_1 mol h^{-1} g 触媒$^{-1}$	R_2 mol s^{-1} molAu^{-1}
実施例６	Au/酸化ﾁﾀﾝ	酢酸金	無し	1.0	0.0084	0.046
実施例７	Au/酸化ﾁﾀﾝ	酢酸金	ｴﾀﾉｰﾙ	1.0	0.0058	0.032
実施例８	Au/酸化ﾁﾀﾝ	酢酸金	ｸｴﾝ酸ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	1.0	0.024	0.13
比較例４	Au/酸化ﾁﾀﾝ	塩化金酸	無し	1.0	0.00071	0.0039

[0109] 表２に示されるように、担体として酸化チタンを使用した場合でも活性炭を担体とした場合と同様に高い触媒活性を有する金ナノ粒子触媒担持体を得ることができた。

[0110] ここで、大橋弘範、金ナノテクノロジーーその基礎と応用ー第８章、春田正毅 監修、シーエムシー出版、ｐ．２２０－２３４（２００９）によると、金／酸化チタン触媒について反応温度０℃でのＣＯ酸化における金の粒径とＴＯＦ（Ｔｕｒｎ　Ｏｖｅｒ　Ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ：担体表面に担持された金（Ａｕ）粒子の表面原子１個当たりの反応速度）の関係が示されている。当該文献に記載される一酸化炭素酸化反応において使用された酸化チタンおよび反応ガスであるＣＯ濃度（１％）及びO_2濃度（２０％）は本発明実施例と同じである。

[0111] また、ＴＯＦは、触媒重量当たりの反応速度、触媒中に含まれる金の担持量、金の平均粒径が分かれば計算することができる。当該文献には、金の粒径が１０ｎｍのＴＯＦは約０．０１５S^{-1}であり、１０ｎｍの球形Ａｕ粒子では表面に露出しているＡｕ原子は全Ａｕ粒子の約１０％である。このことから逆算すると、担持されたＡｕ１モル当たりの反応速度は０．００１５ｍｏｌs^{-1}ｍｏｌAu^{-1}に相当する。当該文献における反応温度は０℃であり、Ａｕ／酸化チタンの室温以下での活性化エネルギーとして報告されている３４ｋＪ／ｍｏｌの値を用いて２５℃での反応速度に換算すると０．００５３ｍｏｌs^{-1}ｍｏｌAu^{-1}になる。即ち、本試験例２において採用された反応条件においては０．００５３ｍｏｌs^{-1}ｍｏｌAu^{-1}以上の反応速度である場合に担持されている金の平均粒子径が１０ｎｍ以下になっているものと推測することができる。

[0112] このことから、実施例６～８の触媒担持体に担持されている金ナノ粒子は、１０ｎｍ以下の平均粒径を有すると推測される。また、実際に実施例８についてはＴＥＭのサイズ分布から平均粒径３．５ｎｍと確認されている。一方、比較例４については、R_2が０．００５３ｍｏｌs^{-1}ｍｏｌAu^{-1}よりも小さいことから、Ａｕの平均粒径は１０ｎｍよりも大きいと推測される。

[0113] 以上より、本発明によれば、酸化チタンを担体として用いた場合も平均粒子径が１０ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持された触媒担持体が得られることが示された。

[0114] ［試験例３．金／酸化コバルト、金／酸化マンガン触媒の調製及び得られた触媒担持体を用いた一酸化炭素（ＣＯ）酸化反応］

実施例９．（金／酸化コバルト触媒担持体の調製）

触媒担持体の調製に用いた酸化コバルトの粉末は、沈殿法により調製した。硝酸コバルトの水溶液に中和等量の１．２倍量の炭酸ナトリウムを加えて、水酸化コバルトを沈殿させた。この沈殿を水洗、ろ過、乾燥の後、電気炉にて４００℃で４時間焼成を行い、酸化コバルトの黒色粉末を得た。水５０ｍＬに酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末１０ｍｇを加え、実施例１と同様にして酢酸金コロイドの分散液を得た。この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、酸化コバルトの粉末５００ｍｇを加え一晩攪拌した。撹拌を止めても沈殿が沈降しないため、ＰＦＡ製の遠沈管に移し、遠心分離機で４０００ｒｐｍの回転数で１０分間回転した。遠沈管の中に泥状に沈殿した部分を残して上部の希薄な懸濁液を捨てた。捨てた分と同量の水を加えて１回目と同条件で２回目の遠心分離を行った。この操作を合計４回繰り返して沈殿を洗浄した。沈殿を室温で乾燥させて金担持量１．０重量％に相当する金／酸化コバルトの触媒担持体を得た。本試験例３において水として脱イオン蒸留水を使用した。実施例６で示したのと同様の方法でＣＯ酸化反応速度を測定した結果を表３に示す。

[0115] 比較例５（金を担持しない酸化コバルトを使用）

実施例９と同様に調製した酸化コバルト粉末に金を担持することなしにそのまま触媒として用いた。実施例６で示したのと同様の方法でＣＯ酸化反応速度を測定した結果を表３に示す。

[0116] 実施例１０．（金／酸化マンガン触媒担持体の調製）

水５０ｍＬに酢酸金［Ａｕ（CH_3COO）$_3$，Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ製］の茶色粉末１０ｍｇを加え、実施例１と同様にして酢酸金コロイドの分散液を得た。この分散液をマグネチックスターラーで攪拌しながら、二酸化マンガン（キシダ化学製有機元素分析用の粒状二酸化マンガンを乳鉢で粉砕し、ＪＩＳ　Ｚ８８０１に規定される公称目開き１２５μｍの標準篩を通過した二

酸化マンガン粉末）の粉末５００ｍｇを加え一晩攪拌した。攪拌を止めると徐々に二酸化マンガン粉末が沈殿し上澄み液は透明になり、金が二酸化マンガン表面に担持されたものと考えられた。その後、二酸化マンガン粉末を吸引濾過・水洗し、室温で乾燥して金担持量１重量％に相当する金／酸化マンガンの触媒担持体を得た。

[0117] 比較例５（金を担持しない酸化コバルトを使用）

実施例９と同様に調製した酸化コバルト粉末に金を担持することなしにそのまま触媒として用いた。実施例６で示したのと同様の方法でＣＯ酸化反応速度を測定した結果を表３に示す。

[0118] [表3]

	触媒	金原料	Au 担持量	CO 酸化反応速度（室温）	
			重量%	R_1	R_2
				mol h^{-1} g 触媒$^{-1}$	mol s^{-1}molAu^{-1}
実施例９	Au/酸化マンガン	酢酸金	1.0	0.0041	0.023
実施例１０	Au/酸化コバルト	酢酸金	1.0	0.0145	0.080
比較例５	酸化マンガン		0	0.0000	
比較例６	酸化コバルト		0	0.0014	

[0119] 表３に示されるように、担体として酸化マンガンや酸化コバルト等の低原子価の遷移金属イオンを含む酸化物を用いた場合にも、本発明の方法で金を担持することにより、高い触媒活性を有する金ナノ粒子担持体を得ることができた。酸化マンガンでは、金を担持しない場合には、室温でのＣＯ酸化活性は観測されなかった。酸化コバルトでは、乾燥状態であれば金の担持がなくとも室温でのＣＯ酸化活性を示すことが知られている。しかし、本発明の方法で金を担持することにより、ＣＯ酸化活性は、触媒重量当たりで１０倍以上に高くなっている。更に、実施例９，１０共にR_2の値は、０．００５３ｍｏｌｓ$^{-1}$ｍｏｌＡｕ$^{-1}$よりも大きいことから、Ａｕの平均粒径は１０ｎｍよりも小さいと推測される。

請求の範囲

[請求項1] 還元力を有する担体に、平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体。

[請求項2] 前記金ナノ粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以下である、請求項１に記載の触媒担持体。

[請求項3] 前記還元力を有する担体が多孔質材料である、請求項１又は２に記載の触媒担持体。

[請求項4] 前記還元力を有する担体が炭素材料又は金属酸化物である、請求項１～３のいずれかに記載の触媒担持体。

[請求項5] 前記還元力を有する担体が、粉状活性炭、繊維状活性炭、酸化チタン、酸化コバルト、及び酸化マンガンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～４のいずれかに記載の触媒担持体。

[請求項6] 平均粒子径が１００ｎｍ以下の金ナノ粒子が担持されてなる触媒担持体を製造する方法であって、水の存在下で金カルボキシラートと還元力を有する担体を接触させる工程を含む、前記方法。

[請求項7] 下記工程を含む、請求項６に記載の方法：

（ｉ）金カルボキシラートを水に分散させて金カルボキシラートのコロイド分散液を調製する工程；

（ｉｉ）前記工程（ｉ）で得られた金カルボキシラートのコロイド分散液に還元力を有する担体を接触させて金ナノ粒子を担持させる工程。

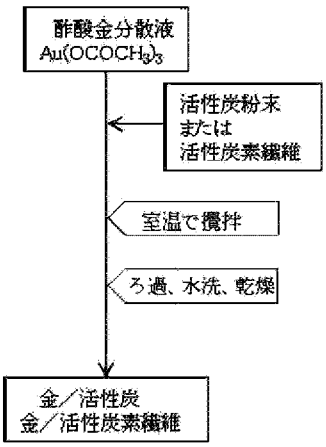
[請求項8] 前記工程（ｉｉ）において、金カルボキシラートのコロイド分散液に更に還元剤を添加する、請求項７に記載の方法。

[請求項9] 前記工程（ｉｉ）において、金カルボキシラートのコロイド分散液に更に保護コロイドを添加する、請求項７又は８に記載の方法。

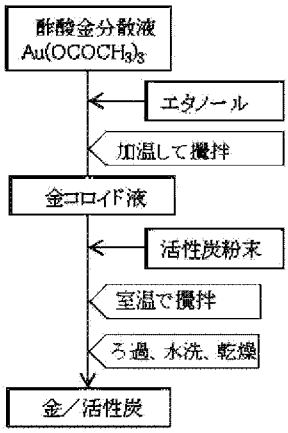
[請求項10] 前記金カルボキシラートが酢酸金である、請求項６～９のいずれかに記載の方法。

[図1]

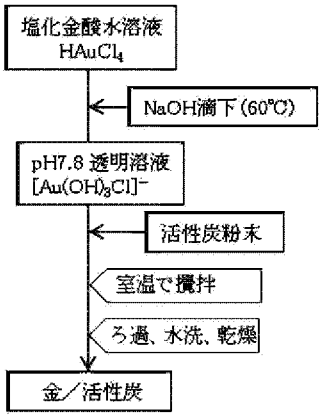
実施例1～5



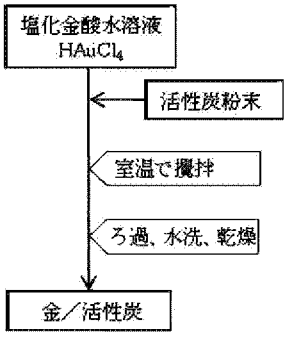
比較例1



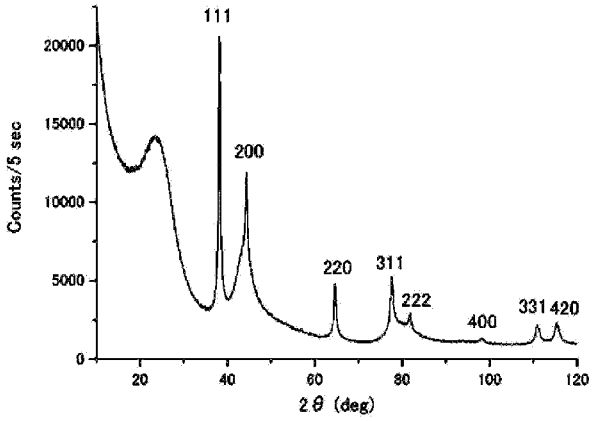
比較例2



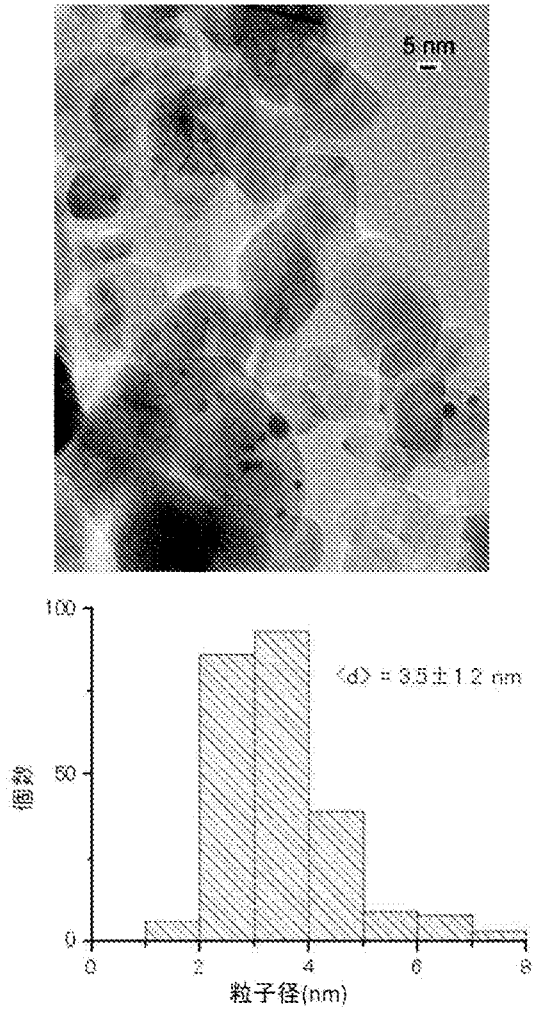
比較例3



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/073521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/52(2006.01)i, *B01D53/94*(2006.01)i, *B01J37/02*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n, *C07C51/235*(2006.01)n, *C07C59/105*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J23/52, B01D53/94, B01J37/02, C07B61/00, C07C51/235, C07C59/105

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-514962 A (Celanese Chemicals Europe GmbH), 18 September 2001 (18.09.2001), claims 1, 2, 4, 9, 11, 14; paragraphs [0023] to [0027], [0035], [0036], [0045], [0087] to [0089], [0094], [0109] & US 2003/0187294 A1 & EP 1015108 A & WO 1999/008791 A1 & DE 19734974 A & ES 2159963 T & CA 2297651 A	1-10
X A	JP 2009-220017 A (Tokyo Metropolitan University), 01 October 2009 (01.10.2009), claim 10; paragraphs [0033], [0048] (Family: none)	1-5 6-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 October, 2013 (04.10.13)	15 October, 2013 (15.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７３５２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/52(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07C51/235(2006.01)n, C07C59/105(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/52, B01D53/94, B01J37/02, C07B61/00, C07C51/235, C07C59/105

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-514962 A（セラニーズ・ケミカルズ・ヨーロッパ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング）2001.09.18, 請求項１，２，４，９，１１，１４、【００２３】～【００２７】、【００３５】、【００３６】、【００４５】、【００８７】～【００８９】、【００９４】、【０１０９】 & US 2003/0187294 A1 & EP 1015108 A & WO 1999/008791 A1 & DE 19734974 A & ES 2159963 T & CA 2297651 A	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．１０．２０１３	１５．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４７６０
森坂　英昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-220017 A（公立大学法人首都大学東京）2009.10.01，請求項１０、【００３３】、【００４８】（ファミリーなし）	1-5
A		6-10