

---

「高分散高担持貴金属ナノ粒子触媒による選択的水素化反応」

---

課題番号 12650773

平成12年度～13年度科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者： 村松 淳司

(東北大学多元物質科学研究所)

1. 研究題目「高分散高担持貴金属ナノ粒子触媒による選択的水素化反応」

2. 課題番号 12650773

3. 研究期間

平成12年4月～平成14年3月

4. 研究組織

東北大学素材工学研究所 教授 村松 淳司

5. 研究経費

|        |         |
|--------|---------|
| 平成12年度 | 2,900千円 |
| 平成13年度 | 1,200千円 |
| 合計     | 4,100千円 |

6. 概要

本研究では、まず触媒調製法を確立し、しかるのちに実用触媒としての試験研究を行った。平成12年度は、溶液からの担体粒子への選択的析出手法の確立を目的として、溶液から担体粒子表面に貴金属ナノ粒子 (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) を選択析出させる手法の開発研究を行った。すなわち、まず主に pH 制御によって、各貴金属 (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 酸化物あるいは水酸化物を担体粒子表面上に選択析出させるための前駆錯体を生成させ、次に、担体 (単分散チタニア粒子、ヘマトイト粒子、シリカ粒子など) をよく分散させ経時させることにより、選択的に担体粒子上に各貴金属の (水) 酸化物を析出させた。最後に、水素還元を施して、貴金属ナノ粒子を得た。そこで、平成13年度は12年度実績に基づき、触媒としての応用研究を重点的に行った。まず、CO 水素化触媒として確立するために、水素化活性の比較と向上を行った。つまり、調製した触媒の活性試験として、まず 1-オクテンの水素化反応を行い、水素化速度を比較し、調製法の効果を明らかにした。次に、選択性の比較と向上に関する研究を行った。多孔性担体とは違って、細孔の発達していない担体粒子を用いている長所を考慮に入れて、逐次反応の選択性制御の例として、ベンゼンの水素化によるシクロヘキセンの生成反応についても同様に行い、単分散チタニア粒子上に担持した Pt 触媒の活性・選択性試験を行った。最後に、CO 水素化反応触媒として応用するために、高圧固定床流通式反応器を用いて、CO 水素化反応を行ったところ、含酸素化合物合成に高い活性を有することがわかった。

## 7. 論文等

投稿準備中.

(参考)

学会発表

よく定義された酸化物粒子上への貴金属ナノ粒子の選択析出とその水素化活性  
村松淳司、川崎大生、杉本忠夫  
触媒討論会、2000年

ゲルゾル法によるアンチモン酸鉄ナノ粒子のサイズ・形態制御と触媒活性  
村松淳司、小野昭裕、杉本忠夫  
第54回コロイドおよび界面化学討論会、2001年

単分散酸化物微粒子上へのNi系複合ナノ粒子の選択析出  
村松淳司、砂川洋二、佐藤修彰  
触媒討論会、2001年

# よく定義された酸化物粒子上への貴金属ナノ粒子の選択析出とその水素化活性

むらまつあつし      かわさきひろお      すぎもとただお

(東北大・素材研) ○村松淳司・川崎大生・杉本忠夫

新しい担持触媒調製法として、Selective Deposition法を考案した。20~100 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する単分散微粒子などに、貴金属ナノ粒子を最大20wt%程度選択担持する方法を確立した。また、この手法では貴金属粒子径は担持率に依存せず、20wt%程度の高担持率でも数nm程度のナノ粒子が得られた。

貴金属ナノ粒子・単分散粒子・サイズ制御

## 1. 緒言

高分散貴金属触媒の調製は通常イオン交換法などを用いて行うことが多いが、2nm程度の高分散貴金属超微粒子を得るためには、担持量を数wt%以内にする必要があり、10wt%程度担持することは不可能であった。ところが最近演者らは、ヘマタイト、チタニア、ジルコニア等のよく定義された酸化物微粒子共存下でPt, Pd, Ir, Rh, Ruの貴金属の塩化物塩溶液より、酸化物粒子表面に数nmの貴金属酸化物あるいは水酸化物粒子を選択的に析出させ、水素還元を施すことにより貴金属ナノ粒子を合成する手法、Selective Deposition法を考案した。本発表では貴金属ナノ粒子を種々の単分散微粒子や触媒学会参照触媒ALO-6に担持した触媒を調製したので報告する。

## 2. 実験方法

2 x 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> のPt, Ru, Rh, Pd, Irの塩化物

表 担持Ptナノ粒子触媒の諸物性

| 担体  | 比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 調製法    | 担持量 (wt%) | 粒子サイズ (nm) | 分散度 (H/M) | 1-オクテン転化率 (%) |
|---|--|--------|-----------|------------|-----------|---------------|
| TiO <sub>2</sub> , ellipsoid (anatase)            | 37.5                                   | 本研究    | 3.0       | 1.1        | 0.99      | 11.9          |
|   |  | 本研究    | 18.9      | 1.3        | 0.86      | 35.7          |
|   |  | イオン交換法 | 3.6       | 1.4        | 0.98      | 3.7           |
|   |  | 含浸法    | 20.0      | 6.3        | 0.40      | 9.7           |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ellipsoid (A)* | 136                                    | 本研究    | 22.0      | 2.0        | 0.09      | 4.6           |
| SiO <sub>2</sub> (Stober法単分散粒子)                   | 4.20                                   | 本研究    | 13.6      | 10 - 50    | 0.31      | 5.0           |
| ZrO <sub>2</sub> (B)**                            | 118                                    | 本研究    | 18.0      | 2.4        | 0.86      | 19.4          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>触媒学会参照触媒ALO6    | 156                                    | 本研究    | 18.0      | 1.6        | 0.85      | 52.1          |
|   |  | イオン交換法 | 3.0       | 1.2        | 1.00      | 10.6          |
|   |  | 含浸法    | 18.0      | 4.8        | 0.28      | 21.2          |

1-オクテン水素化反応: 触媒量: 20 mg (還元後)、H<sub>2</sub> flow rate = 50 ml/min, 1-octene = 5 ml (0.032 mol), 溶媒2-PrOH = 50 ml, temp. = 82.4 °C、反応時間1時間。

\*α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ellipsoid (A)は多結晶エリプソイド型ヘマタイト粒子

\*\*ZrO<sub>2</sub> (B)は平滑な面を有するジルコニア粒子

水溶液のpHを7.0程度に調整し、錯体生成が完了するまで室温で24時間静置後、担体粒子(1.6 g dm<sup>-3</sup>)を分散させ、100 °C, 2日間経時することにより各貴金属前駆物質(水酸化物あるいは酸化物 0.5~3 nm)を担体粒子表面上に選択的に析出させる。洗浄・凍結乾燥後、水素還元(250°C)を施すことにより各貴金属微粒子を得た(担持量~20wt%, 1~4 nm)。各触媒は1-オクテンあるいはベンゼンの水素化反応に供し、水素吸着、BET比表面積測定などのキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果と考察

表は、各単分散微粒子あるいは触媒学会参照触媒ALO-6に担持したPt触媒の諸物性であり、本研究の手法によると、TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ALO-6に担持させた場合は18wt%程度の担持率で、1.3~2.4 nmの粒径となり、含浸法に比べて著しく小さく、最大担持量は担体の表面積に依存した。イオン交換法では3.0wt%以上の担持率は不可能であり、本研究の手法により、高担持、高分散触媒が得られたことがわかる。各触媒の水素化速度は担持量と分散度の増加とともに大きくなった。

一方、SiO<sub>2</sub>表面上への選択析出は起こらず単独で存在する大きい粒子となった。また、多結晶型のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では還元後Pt粒子がα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>内に閉じこめられ、水素化活性が低くなった。

# ゲルゾル法によるアンチモン酸鉄ナノ粒子の サイズ・形態制御と触媒活性 (東北大多元研) ○村松 淳司・小野 昭裕・杉本 忠夫

## 1. 緒言

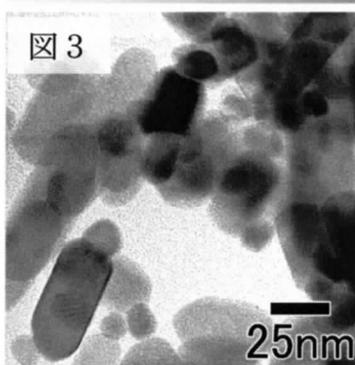
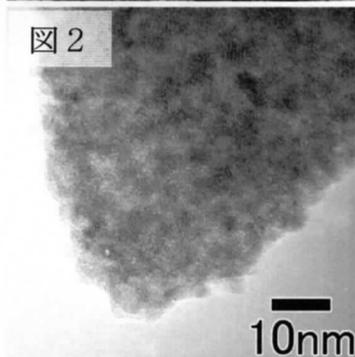
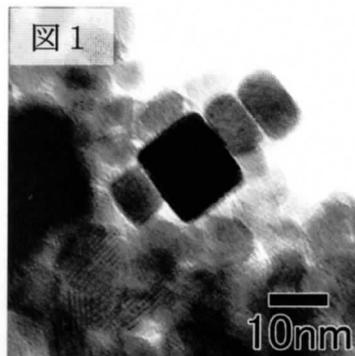
プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリル合成用触媒として、アンチモン酸鉄は高活性触媒として知られているが、その合成法が未だ確立していないため、不純物の生成が問題となって再現性が得られないことから、実用触媒としては未だ使われていない。さらに、酸化活性の結晶面選択性については全く検討されていない。本研究では研究室で開発された濃厚系単分散粒子合成法＝ゲルゾル法を応用して、塩化鉄と五塩化アンチモン混合濃厚溶液からアンチモン酸鉄ナノ粒子を直接合成し、かつその形態制御を試みたので報告する。

## 2. 実験

アンチモン酸鉄ナノ粒子の調製は次のようにおこなった。塩化鉄( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )粉末を二段蒸留水に完全に溶解させ、次に塩化アンチモンを加えて混合溶液とする。最初は懸濁状態であるが、これを室温で1日経時すると黄色透明な水溶液となる。ここに、pH調整用のNaOH水溶液を加えて、水酸化物ゲルを生成させ、pHを4に調整したのち、これをテフロン製オートクレーブに移し、それを予め250℃に熱してあるオープンに入れて、2日間経時した。標準条件の最終濃度は  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Sb}^{5+}]_0 = 0.25 \text{ M}$ 、 $[\text{NaOH}]_0 = 4.0 \text{ M}$  である。形態制御は、トリエタノールアミン等を添加することによりおこなった。触媒の酸化能を調べるために得られた各粒子を、エタノール酸化反応触媒として用い、アセトアルデヒド生成速度で比較した。

## 3. 結果と考察

標準条件で得られた粒子の高分解能TEM写真を図1に示した。4~10nm程度の立方体粒子が生成しており、X線回折測定などからアンチモン酸鉄( $\text{FeSbO}_4$ )であることを確認した。粒子は経時前の複合水酸化物ゲルが溶解しながら、 $\text{FeSbO}_4$ 超微結晶に変換する相転移の後、その $\text{FeSbO}_4$ 超微粒子のオストワルド熟成による粒子成長で生成することがわかった。経時温度が100℃の場合はオストワルド熟成が進まず、図2のような微小粒子にとどまる。また、経時前の初期溶液pHの効果調べたところ、 $\text{pH} < 1$ では、 $\text{Fe}^{3+}$ が溶出するため $\text{FeSbO}_4$ 以外に $\text{Sb}_2\text{O}_5$ が副生し、 $\text{pH} > 6$ では、 $\text{FeSbO}_4$ 以外の複合酸化物あるいは複合水酸化物が副生することがわかった。一方、トリエタノールアミンを添加して形態制御を試み、図3に示すような直方体粒子を得た。これは正方晶系 $\text{FeSbO}_4$ の{100}面にTEOAが強く吸着し、その面の垂直方向の成長が抑制されるためであると考えている。これらの粒子をエタノール酸化触媒として用い、アセトアルデヒド生成速度を単位表面積あたりで比較したところ、図3の直方体粒子が最も活性が高く、次いで図1の立方体粒子、図2の微小球形粒子の順となった。直方体粒子の酸化活性は立方体の3.5倍、球形の10倍となり、従来最も高活性と報告されている触媒と比較しても3倍以上であった。これは触媒活性が結晶面によって異なることを示しており、エタノール酸化では直方体粒子の側面、すなわち{100}面が高い触媒活性をもつものと考えられる。



# 単分散酸化物微粒子上への Ni 系複合ナノ粒子の選択析出

(東北大多元研) <sup>すなわ</sup>砂川 <sup>ようじ</sup>洋二・<sup>さとう</sup>佐藤 <sup>のぶあき</sup>修彰・<sup>むらまつ</sup>村松 <sup>あつし</sup>淳司

液相還元法により単分散チタニア粒子上への Ni あるいは Ni-Zn 複合ナノ粒子の選択析出を行い、高分散高担持率を有するチタニア担持 Ni 系複合ナノ触媒を調製した。

液相還元法・Ni 触媒・ナノ粒子・単分散チタニア

## 1. 緒言

液相還元法によって調製した金属ナノ粒子触媒はその高い触媒活性のために反応中凝集、凝結して失活することが多い。そのため、液相還元法触媒の実用化研究はほとんど進んでいない。一方、演者らは液相還元法により、単独では金属まで還元されない Zn を含んだ、アモルファス Ni-Zn 合金微粒子触媒を用いることにより高い水素化活性を示したことを報告した[1]。本研究では、スピンドル型アナタースタチタニア単分散微粒子を触媒担体として用い、液相還元により担体上に選択的に Ni あるいは Ni-Zn 合金ナノ粒子を析出する新しい触媒調製法を行ったので報告する。

## 2. 実験

触媒担体として用いた、スピンドルチタニア粒子は、杉本らの手法[2]により合成した。粒子サイズは約  $210 \times 40$  nm で、サイズと形状がよく揃った単分散粒子である。このチタニア粒子はアナターサ型単結晶粒子であり、 $43\text{m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する。この担体上への Ni, Ni-Zn ナノ粒子の選択析出により触媒を合成した。すなわち、2-プロパノール中に所定濃度のニッケルアセチルアセトナート ( $\text{Ni}(\text{AA})_2$ ) と亜鉛アセチルアセトナート ( $\text{Zn}(\text{AA})_2$ , Ni 単独系では添加しない) を溶解し、ここに担体のチタニア粒子を入れ、超音波照射 30 分してよく分散させる。担体上への Ni, Zn 出発物質の吸着平衡に至るまでさらに 30 分放置する。この状態ではチタニア粒子は高分散状態であり、沈殿は起こさない。この懸濁液を還流管付フラスコに移し、2-プロパノールの沸点温度にし、窒素を流して溶存気体を置換する。窒素気流中、水素化ホウ素ナトリウムの 2-プロパノール溶液を滴下し、液相還元を開始する ( $[\text{Ni}(\text{AA})_2] = 0.005$  mol/l, Zn/Ni



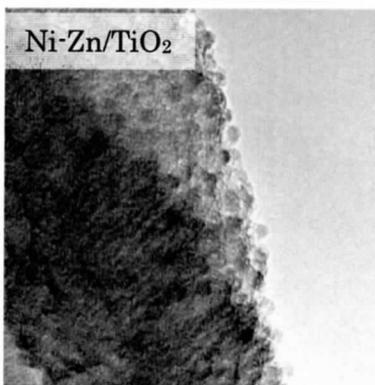
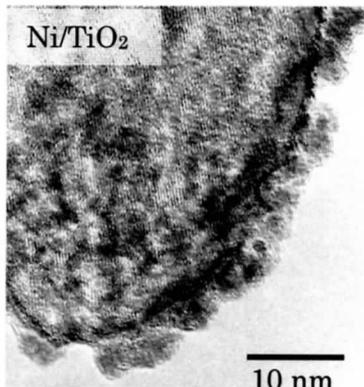
比は任意に変化、 $[\text{NaBH}_4] = 0.0075$  mol/l、チタニア粒子固体濃度 = 2.5 g/l。Ni 金属として、12wt%の担持量)。約 30 分程度で反応は終了する。得られた触媒は、遠心分離後(未反応物など溶解しているものは除かれる)電子顕微鏡観察と ESCA 観察に供した。

## 3. 結果と考察

液相還元法による Ni-Zn 複合ナノ粒子の選択析出反応における、仕込みの Zn/Ni 比の効果調べたところ、Zn/Ni = 0.5 までは、還元反応は進行するがそれ以上ではほとんど進行しなかった。写真は、Ni, Zn ともに収率 100%を得た、Ni(12wt%)/TiO<sub>2</sub> と Ni(12wt%)-Zn (Zn/Ni = 0.1) / TiO<sub>2</sub> 粒子の高分解能電子顕微鏡写真であり、

3~10 nm のナノ粒子がチタニア粒子上に分散していることがわかる。しかも、Zn 添加系の方がよりサイズが小さくなっていた。これらの粒子の ESCA 分析を行ったところ、Ni 単独系では、Ni に対して 24%の B が存在し、Ni-Zn 複合系では、Ni に対して 65%の B が混在していることがわかった。無担持系での知

見[2]から、この液相還元法による Ni 粒子はアモルファスであり、NiB 金属間化合物となっているものと推察される。Zn 添加系で B が多く混在したのは、Zn の還元のための  $\text{NaBH}_4$  が多く消費されたものと推察している。



[1] 村松淳司, 設楽修一, 佐々木弘, 白井進之助: 資源と素材, 106 (1990), 799.

[2] T. Sugimoto, M. Okada, and H. Itoh: J. Colloid Interface Sci. 193 (1997) 140.

## ナノ粒子のサイズ・形態制御と 構造敏感型触媒プロセスへの応用

有機系応用システム研究分野  
村松 淳司

## 講演内容

触媒材料への応用を念頭において

- ◆ ナノ粒子
- ◆ 単分散粒子表面へのナノ粒子の選択析出
  - 液相還元法
  - 選択析出法
- ◆ ナノ酸化物粒子

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

2

## ナノ粒子

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

3

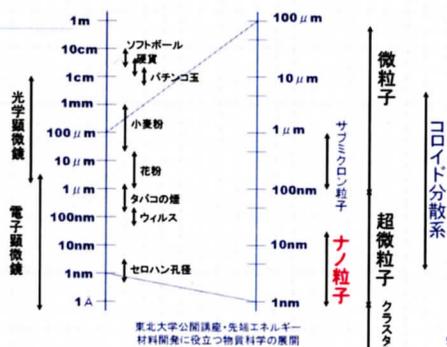
## ナノ粒子

- ◆  $10^9 \text{ m} = 1 \text{ nm}$
- ◆ 10億分の1mの世界
- ◆ 原子が数~十数個集まった素材
- ◆ バルクとは異なる物性が期待される
- ◆ バルク原子数と表面原子数に差がなく、結合不飽和な原子が多く存在する

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

4

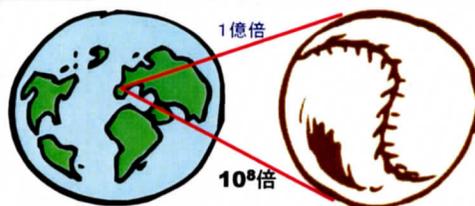
## 粒子系による粒子の分類



東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

5

## 地球とソフトボール

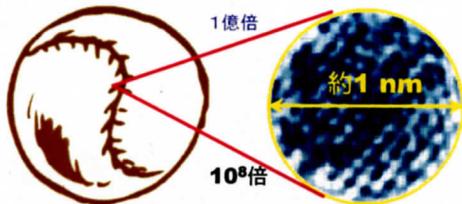


地球上にあるソフトボールを拡大!

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

6

## ソフトボールを拡大



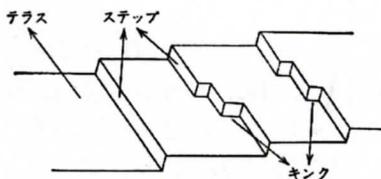
ソフトボールの中を拡大!

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

7

## ナノ粒子と触媒機能

## 表面構造と触媒機能

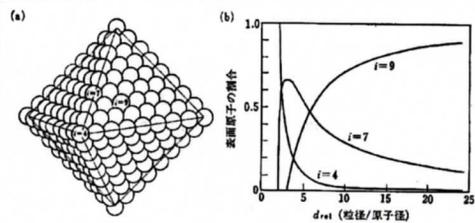


金属単結晶表面上の原子.

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

9

## 表面構造と触媒機能



金属表面原子の構造と数.

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

10

## 構造敏感・構造鈍感

### ● 構造鈍感

- 表面積が大きくなる効果のみ現れる

### ● 構造敏感

- 触媒活性は粒径に依存
  - ・ 粒径が小さいほど大きい
  - ・ 粒径が大きいほど大きい
  - ・ ある粒径で最大となる

| 触媒  | 反応  | 構造敏感 |
|---|---|------|
| Pt/SiO <sub>2</sub>                                     | 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O                            | 鈍感   |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 敏感   |
| Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cyclohexane + H <sub>2</sub> → Cyclohexane                                      | 敏感   |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | Cyclohexane → Benzene + H <sub>2</sub>  | 敏感   |

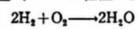
東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

11

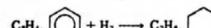
## 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

I 型 (TOF は粒径に依存しない)



Pt/SiO<sub>2</sub><sup>a)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>b)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>d)</sup>

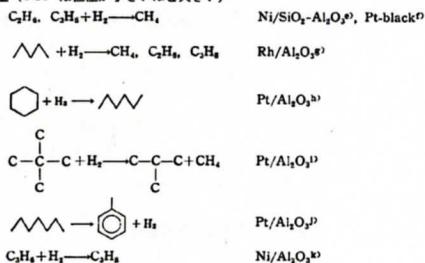
東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

12

### 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



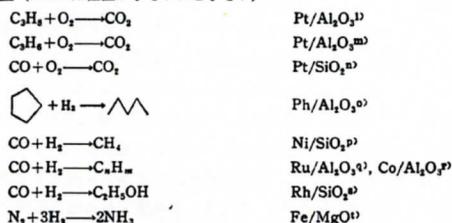
東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

13

### 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



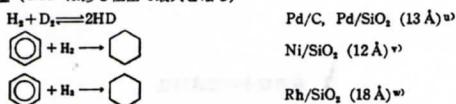
東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

14

### 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

IV型 (TOF はある粒径で最大となる)\*



東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

15

## ナノ粒子の合成法

## ナノ粒子(超微粒子)合成法

- 物理的方法
- 化学的方法
  - 液相法
  - 気相法

| 製法名       | 原理・特徴  |
|-----------|--|
| ガス中蒸発法    | 不活性ガス中で金属を蒸発させ、左よとの衝突により冷却・凝縮させ超微粒子を生成する方法。蒸発源として誘導加熱、抵抗加熱、また高融点物質には、レーザー加熱、アーク加熱、電子ビーム加熱等がある。またハイブリッドプラズマ法は、プラズママグネット、高周波誘導加熱を組み合わせて、高融点プラズマを発生させ、原料粉を導入、気化させる方法で、化合物超微粒子生成に適用している。 |
| スパッタリング法  | 蒸発源のかわりにスパッター現象を利用する。高融点物質及び化合物等の粒子生成に適している。ガス圧が低ければ膜が形成される。   |
| 金属蒸気合成法   | 真空下(10 <sup>-3</sup> Torr以下)で金属を加熱し、蒸発した金属原子を有機溶剤とともに有機溶剤の凝縮点以下に冷却した基板上に共蒸着させ、超微粒子を得る。   |
| 流動油上真空蒸発法 | オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下という極めて粒径の小さな、粒径分布の狭い超微粒子をつくることもできる。   |
| コロイド法     | 高分子界面活性剤を共存させ、アルコール中で貴金属塩を還元条件下で還元すると、高分子に吸着された金属超微粒子がコロイド溶液を形成する。粒径分布が狭い超微粒子を生成できる。   |

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

17

|               |  |   |
|---------------|--|---|
| 方法            | 金属蒸気合成法 <sup>15)</sup>                   | 真空下(10 <sup>-3</sup> Torr以下)で金属を加熱し、蒸発した金属原子を有機溶剤とともに有機溶剤の凝固点以下に冷却した基板上に共蒸着させ、超微粒子を得る。  |
|               | 流動床上真空蒸発法 <sup>21)</sup>                 | オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下という極めて粒径の小さな、粒径分布の狭い超微粒子をつくることもできる。  |
| 化学的方法<br>(液相) | コロイド法 <sup>16)</sup>                     | 高分子界面活性剤を共存させ、アルコール中で貴金属塩を還元条件下で還元すると、高分子に被覆された金属超微粒子がコロイド状態で生成する。粒径が良く揃っていることが特徴である。   |
|               | アルコキシド法 <sup>18)</sup>                   | 金属アルコキシドの加水分解により酸化物超微粒子を得る。周期律表のほとんど全ての元素について適用可能であり複合粒子の作製に適し、BaTiO <sub>3</sub> (50nm程度)、SiO <sub>2</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 等が得られる。 |
| 化学的方法<br>(気相) | 有機金属化合物の熱分解法 <sup>19)</sup>              | 金属カルボニル化合物(Fe(CO) <sub>5</sub> 、Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> )等の熱分解反応により超微粒子を得る。   |
|               | 金属塩化物のH <sub>2</sub> 中還元法 <sup>11)</sup> | 金属塩化物をH <sub>2</sub> 気流中で還元する。  |
|               | 酸化物・含水酸化物の水素中還元法 <sup>17)</sup>          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を水素気流中で数百度に加熱して還元する。現在市販されている磁気テープ用の金属超微粒子は大半がこの方法による。   |

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 19

## ナノ粒子(超微粒子)合成法

- 物理的製法
- 化学的製法
  - 液相法
    - 析出沈殿法など水溶液からの製法
    - 液相還元法**(電解法、無電解法)

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 20

## 液相還元法

- 水溶液あるいは非水溶液系で、溶解あるいは分散している金属化合物を、液相で還元剤を用いて、還元させる方法
- 金属を得るのに比較的簡単な手法

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 21

## ナノ粒子の液相合成の一例



- 液相還元法
  - 金属塩水溶液に還元剤溶液を混合させる
  - 生成粒子は数nmの一次粒子の凝集体
  - 保護コロイドの活用により凝集を防止

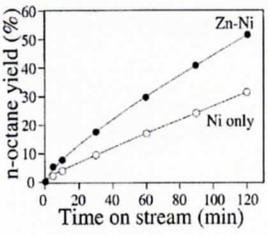
東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 22

## Ni-Znアモルファス合金ナノ微粒子

- 液相還元法
  - ニッケルアセチルアセトネート+酢酸亜鉛混合溶液(2-プロパノール)に、水素化ホウ素ナトリウム溶液を混ぜて、Ni-Znアモルファス合金ナノ粒子を合成。
  - 単独では金属まで還元されないZnをNiの誘起共析現象を利用してNi-Zn合金ナノ粒子を作成
  - Bを含んでいるために、アモルファス
  - サイズは5~10 nm程度

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 23

## Ni-Znアモルファス合金超微粒子



| Time on stream (min) | n-octane yield (%) - Zn-Ni | n-octane yield (%) - Ni only |
|----------------------|----------------------------|------------------------------|
| 0                    | 0                          | 0                            |
| 10                   | ~5                         | ~5                           |
| 20                   | ~15                        | ~10                          |
| 40                   | ~25                        | ~15                          |
| 60                   | ~35                        | ~20                          |
| 80                   | ~45                        | ~25                          |
| 100                  | ~50                        | ~28                          |
| 120                  | ~55                        | ~30                          |

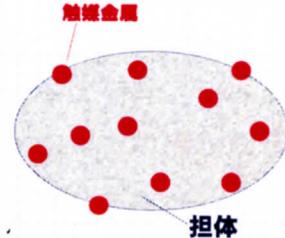
Fig.3 Effect of Zn addition to Ni on the n-octane yield.

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 24

# 単分散粒子表面への ナノ粒子の選択析出

# 担持金属触媒

- 担体物質上に、触媒金属が担持されている
- 担体は粉体か、塊状態である



# 担持金属触媒

- 担体
  - 金属酸化物が多い
  - 細孔が発達しているものが多い
  - 機械的強度に優れている
- 触媒金属
  - 担体上に担持、分散
  - 数nm程度の大きさが理想とされる
  - 実際は5~50nm程度の場合が多い

# 担持金属触媒調製法

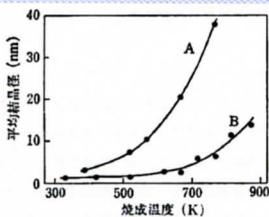
| 担体  | 担体の性質              | 担体に適合する出発原料および担持法   | 備考  |
|---|--------------------|---|---|
| SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ゼオライト | ブレンステッド酸点を有する酸性酸化物 | Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> などのアンモニウム錯塩水溶液からのカチオン交換法  | 溶液は塩基性で使用   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> など   | 両性酸化物              | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> や H <sub>2</sub> PtBr <sub>6</sub> の水溶液からの吸着あるいは配位子交換、Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> のカチオン型の吸着でも可 | アニオン型は酸性溶液中で、カチオン型は塩基性水溶液を用いる。表 4.7 参照<br>H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> の吸着による場合は、共存イオン物に HCl 濃度によって吸着の強さが変化 |
| MgO, CaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 塩基性酸化物             | 水溶液からの担着、有機溶媒からの担持、RuCl <sub>3</sub> の場合などはアセトン、アクリロニトリル溶液にして担持 <sup>†</sup>  | 表 4.7 から、酸性溶液からのアニオンの吸着がよいと思われるが、担体の溶解が著しく前記的には分散度は低い   |

<sup>†</sup> L. L. Murrell, D. J. C. Yates, *Proceedings of the Second International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve, 1978*, (B. Delmon et al. ed.), Elsevier (1979)

# 調製法と分散度の関係

分散度とは、触媒金属の表面/バルク比を通常指す。

分散度は、通常、触媒金属の平均粒径に比例する。



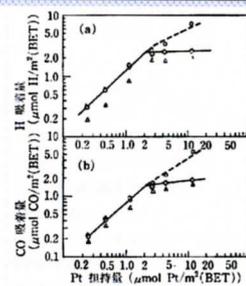
調製法と Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒の分散度および熱安定性。Pt 2.5 wt%, Davison 70 シリカゲル。A: 含浸法, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; B: イオン交換法, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>。焼成温度は還元処理前の温度。荒井弘通, 表面, 17, 680 (1979)

# 調製法と分散度の関係

H<sub>2</sub>, CO吸着量は表面原子数に比例する。

H<sub>2</sub>, CO吸着量が多い  
↓  
活性表面積が大きい

右の図の例では、Pt担持量が一定以上になると表面積が変わらなくなる  
→ 金属粒径が大きくなる



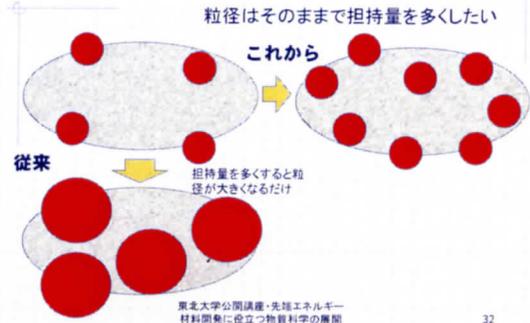
Pt/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の (a) H<sub>2</sub> および CO (b) の吸着量と Pt の担持率。○: 水溶液中 300°C, 2h; △: 水溶液中 500°C, 2h; ▲: 水溶液中 750°C, 2h; ◇: 懸液中 500°C, 5h。H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, Jr., *J. Catal.*, 59, 367 (1979)

## 分散度(金属粒径)の制御

- ◆ 従来の触媒調製法の問題点
  - 分散度を大きくする(=粒径を小さくする)には、担持量を少なくせざるを得ない
  - 理想とされる数nmにするには、たとえばPtの場合、担持量を3~5%程度に制限せざるを得ない。
  - 触媒全体の活性は、一般に、担持量に比例するので、担持量を多くしたい。

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開

31



東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開

32

## 担持触媒(工業触媒)の限界

- ◆ 再現性
  - 同じ方法で調製した触媒の活性、選択性の違いや安定性の問題
- ◆ 逐次反応による選択性の低下
  - 細孔が発達し、生成物が出口まで出てくる間に逐次反応を受ける可能性がある
- ◆ 細孔閉塞
  - 出口で閉塞が起ると、急激な活性低下に
- ◆ 高担持量・高分散性の両立は無理

## 単分散粒子表面への ナノ粒子の選択析出

~全く新しい担持触媒調製法の開発研究~  
(多元研の取り組み)

**単分散粒子=担体**  
**ナノ粒子=触媒金属**

## 単分散粒子の合成

- ◆ 従来法
  - 粒子の凝集を防止するために、希薄溶液で行われていた
- ◆ ゲルゾル法(単分散粒子多量合成法)
  - 杉本らが開発
  - 核生成と成長の分離、成長する粒子間の凝集防止
    - ・ リザーバーと凝集防止用ゲル網の付与

## 単分散粒子合成のための一般的指針

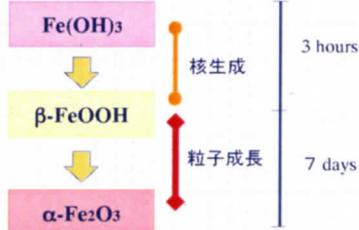
- ◆ 1. 核生成と粒子成長の分離
- ◆ 2. 粒子間凝集の防止
- ◆ 3. モノマーの留保

(T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, 65 (1987).)

その1つの解決策:

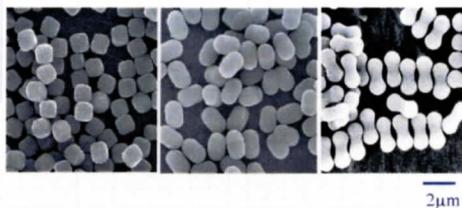
## ゲルゾル法

単分散ヘマタイト粒子調製



ゲルゾル法による

## 単分散ヘマタイト粒子の合成



## 単分散ヘマタイト粒子への 金属Niナノ粒子の選択析出

- ◆ 単分散ヘマタイト粒子を担体として使用
  - Well-defined素材の使用
    - ・ 触媒設計が容易になる
- ◆ 液相還元法で選択析出
  - 水素化ホウ素ナトリウム as 還元剤
  - ニッケル塩溶解2-プロパノール中に単分散ヘマタイト粒子を分散させ、還元剤を入れて、ニッケル還元を行う

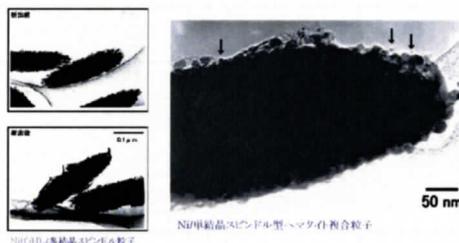
## 単分散ヘマタイト粒子への 金属Niナノ粒子の選択析出

- ◆ Ni粒子を高分散させてしっかり固定
- ◆ Ni粒子の凝集を防止
- ◆ ヘマタイト形状の効果
  - Ni粒子のサイズが劇的に変わる
  - 平滑面を有するヘマタイト粒子
    - ・ Ni粒子が触媒反応中に焼結 → 触媒担体に不適
- ◆ 問題点
  - Ni粒子サイズ制御、担持量制御など

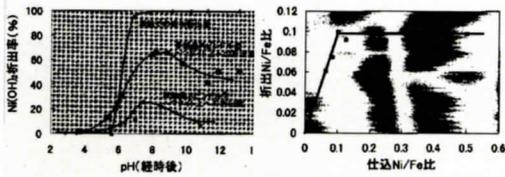
## 単分散ヘマタイト粒子への 金属Niナノ粒子の選択析出

- まず、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を選択析出
  - サイズ制御、面選択性を制御可能
- 次に、これを金属Niへ還元
  - 担持量を固定できる

## Ni / スピンドル型ヘマタイト



## Ni /スピンドル型ヘマタイト



スピンドル型ヘマタイト粒子へのNi(OH)<sub>2</sub>析出率の経時後のpH依存性。Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 2x10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1x10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>, 100 °C, 24 hrs

Ni(OH)<sub>2</sub>/多結晶スピンドル型ヘマタイト複合粒子の担持Ni量の効果。α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1x10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>, 経時後pH=8 (経時前pH=10), 100 °C, 24 hours

## Ni /スピンドル型ヘマタイト

表1 1-オクタンの水素化反応活性の比較

| ヘマタイト               | BET 比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )<br>(サイズ μm) | 担持 Ni 量 Ni/Fe モル比 (wt%) | オクタン STY mol h <sup>-1</sup> kg-cat <sup>-1</sup> | オクタン STY mol h <sup>-1</sup> mol-Ni <sup>-1</sup> | 転化率 % |
|---------------------|--|-------------------------|---|---|-------|
| 単結晶スピンドル型 c 軸方向に成長  | 19 (0.45 x 0.13)                                       | 0.030 (2.2)             | 1.03  | 9.79  | 1.53  |
| 多結晶スピンドル型 c 軸方向に成長  | 106 (0.40 x 0.08)                                      | 0.096 (7.9)             | 10.04   | 33.92   | 5.30  |
| 単結晶擬立方体型 (012)に囲まれる | 32 (0.23)  | 0.026 (1.9)             | 1.67  | 10.43   | 1.63  |
| 多結晶擬立方体型 (012)に囲まれる | 38 (0.21)  | 0.041 (3.0)             | 4.19  | 16.53   | 2.59  |
| 単結晶平板型 主平面が c 面     | 8.5 (主平面 2.05)   | 0.010 (0.73)            | 0.10  | 1.60  | 0.25  |
| シラカゲル               | 159  | 10 wt%担持                | 1.02  | 1.73  | 0.27  |

溶媒=1-propanol 100 ml, 反応温度=83°C, 1-octene=3.2x10<sup>-2</sup> mol, H<sub>2</sub>=50 ml/min-STP, 常圧, 触媒量=Ni 5 mmol (一定, 担持量を変化させている) ≈ 約 280 mg, 反応時間=1 時間。

## Ni /スピンドル型ヘマタイト

表2 CO 水素化によるアルコール合成

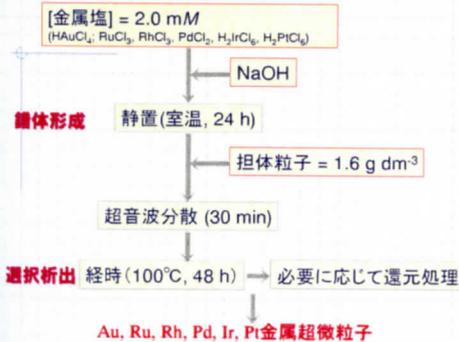
| K 添加      | CO 転化率 (%) | 選択率 (C-atom%) |         |                 |                  |                 |
|-----------|------------|---------------|---------|-----------------|------------------|-----------------|
|           |            | MeOH          | EtOH 以上 | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> + | CO <sub>2</sub> |
| no        | 10.02      | 4.3           | 1.4     | 49.7            | 34.1             | 10.5            |
| K/Ni =0.1 | 8.35       | 4.0           | 2.4     | 27.9            | 57.2             | 8.5             |
| K/Ni =0.1 | 1.95       | 41.7          | 26.9    | 10.7            | 12.3             | 8.4             |

300°C, 1.1 MPa, W/F=12.4 g h/mol (H<sub>2</sub>/CO=2), Ni(7.0wt%)/多結晶スピンドル型ヘマタイト

## 選択析出法

- ◆ 貴金属水溶液中の錯体制御
  - pHを制御して、水酸化物錯体を選択的に合成
  - たとえば、Pt(OH)<sub>2</sub>錯体
- ◆ 100°C2日経時一前駆体生成
  - 前駆体=水酸化物
- ◆ 還元処理により貴金属ナノ粒子が生成
- ◆ 担持量=最大20wt%, サイズ ~1nm

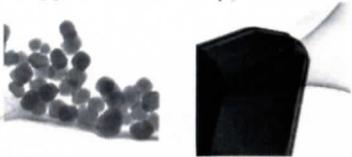
## Selective Deposition法



α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多結晶エリブソイド α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶エリブソイド



α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶擬立方体 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶平板



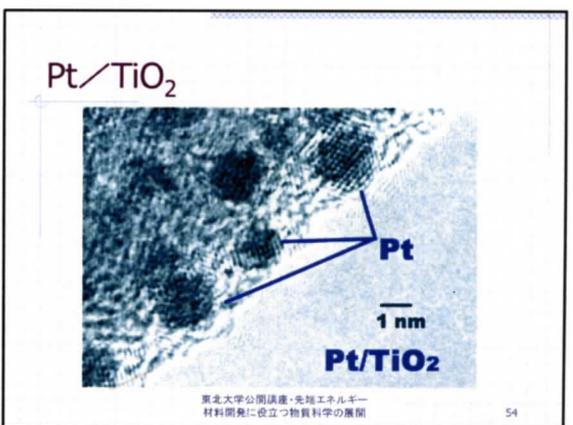
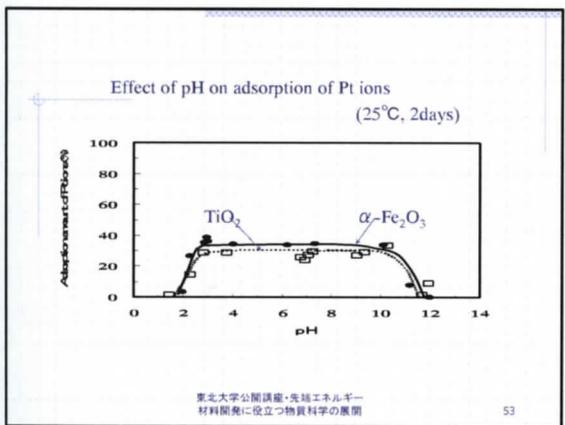
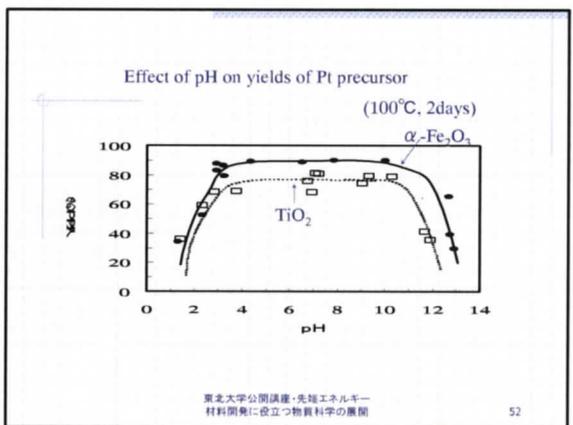
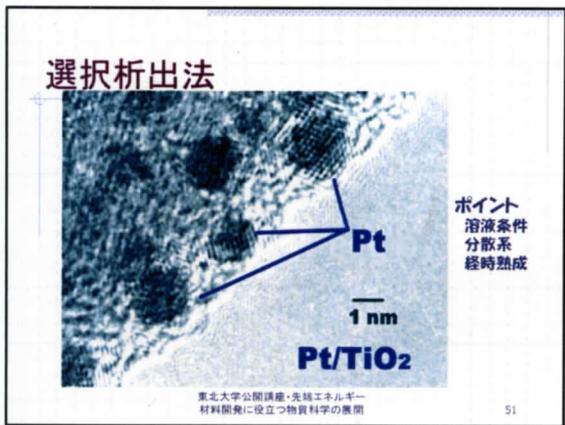
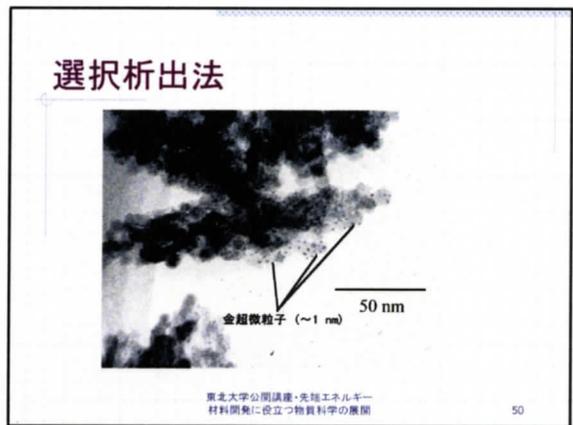
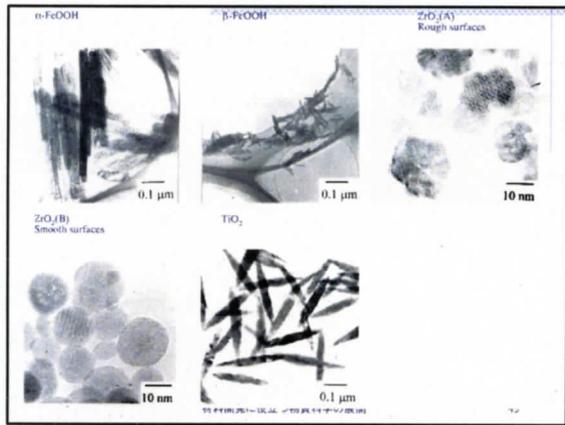
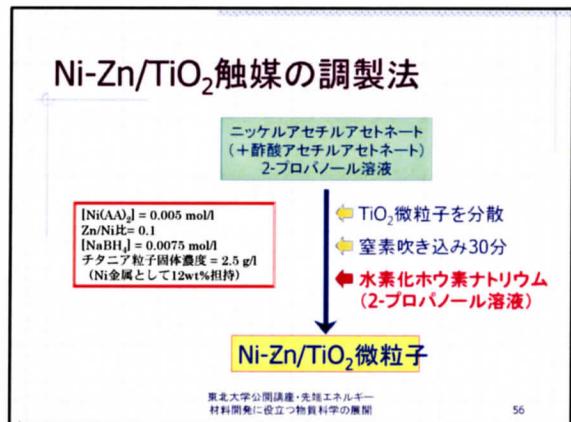


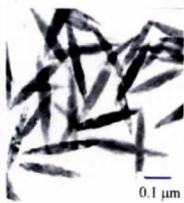
表 担持 Pt ナノ粒子触媒の諸物性

| 担体  | 比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 調製法    | 担持量 (wt%) | 粒子サイズ (nm) | 分散度 (H/M) | 1-オクテン 転化率 (%) |
|---|--|--------|-----------|------------|-----------|----------------|
| TiO <sub>2</sub> ellipsoid (anatase)            | 37.5                                   | 本研究    | 3.0       | 1.1        | 0.99      | 11.9           |
|   |  | 本研究    | 18.9      | 1.3        | 0.86      | 35.7           |
|   |  | イオン交換法 | 3.6       | 1.4        | 0.98      | 3.7            |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ellipsoid (A)* | 136                                    | 本研究    | 20.0      | 6.3        | 0.40      | 9.7            |
| SiO <sub>2</sub> (Stober 担持分散粒子)                | 4.20                                   | 本研究    | 13.6      | 10・50      | 0.31      | 5.0            |
| ZrO <sub>2</sub> (B)**                          | 118                                    | 本研究    | 18.0      | 2.4        | 0.86      | 19.4           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 156                                    | 本研究    | 18.0      | 1.6        | 0.85      | 52.1           |
|   |  | イオン交換法 | 3.0       | 1.2        | 1.00      | 10.6           |
|   |  | 含浸法    | 18.0      | 4.8        | 0.28      | 21.2           |

東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 55



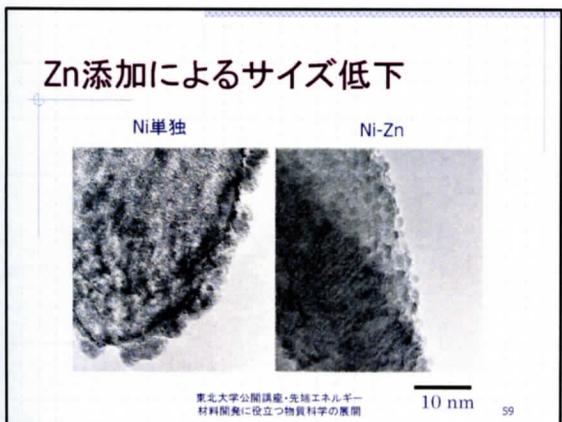
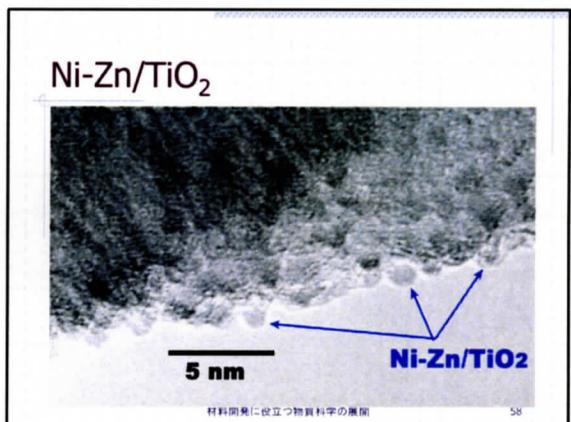
### TiO<sub>2</sub>微粒子



0.1 μm

- 単結晶アナタース型TiO<sub>2</sub>
- 調製方法
  - ゲルソール法(Sugimotoら)による
- 単分散微粒子
  - サイズ、形態、構造等が均一な微粒子
  - よく定義された担体: 43m<sup>2</sup>/g

T. Sugimoto, M. Okada, and H. Itoh: J. Colloid Interface Sci. 193 (1997) 14  
 東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 57



### ESCA測定の結果

- Ni-Zn/TiO<sub>2</sub>のNiは金属状態であり、Ni単独と比較するとやや低エネルギー側にシフトし、安定化しているものと推測される。
- Znは金属よりもややカチオニックな状態にある。
- Bを含有している

|    | Ni/TiO <sub>2</sub> | Ni-Zn/TiO <sub>2</sub> |
|----|---------------------|------------------------|
| B  | 26.7%               | 39.4%                  |
| Ni | 73.3%               | 55.1%                  |
| Zn | -                   | 5.6%                   |

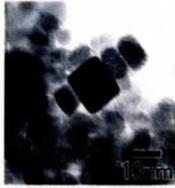
東北大学公開講座・先端エネルギー材料開発に役立つ物質科学の展開 60

## 1-オクテンの水素化活性

- ◆ 83°Cにおける1-オクテンの水素化活性
  - 1-オクタン + 水素 → オクタン
- ◆ Ni-Zn/TiO<sub>2</sub>は、Ni/TiO<sub>2</sub>単独よりも4.0倍、無担持Ni-Znよりも2.9倍程度、水素化活性が高かった。

## ナノ酸化物粒子

## アンチモン酸鉄ナノ粒子



○アンチモン酸鉄 (FeSbO<sub>4</sub>)は高活性高選択性酸化触媒

○用途: エタノールからのアセトアルデヒド合成触媒  
メタノールのアンモニア酸化触媒  
プロピレンのアンモ酸化触媒 etc



より活性なアンチモン酸鉄 (FeSbO<sub>4</sub>)触媒を  
合成することが求められている

### ○従来の調製法

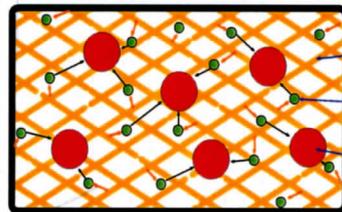
- ① 酸化鉄と酸化アンチモン粉末を混ぜて1000°Cで焼成
- ② 酸化アンチモン(III)にアンモニウム鉄クエン酸塩を蒸発、乾燥させたあと500°Cで仮焼
- ③ FeSbO<sub>4</sub>を共沈させ、900°Cで仮焼

問題点: アンチモン酸鉄以外の副生成物も共に生成  
: サイズ、形状が全く制御されていない

本研究の目的  
ゲルゾル法によりFeCl<sub>3</sub>+SbCl<sub>5</sub>から直接、  
形態制御したアンチモン酸鉄ナノ粒子の合成

### The Gel-Sol Method

The gel acts as a protective matrix against the coagulation of the growing particles as well as a reservoir of precursor ion.



Gel network

Monomer

Growing particle



### 《触媒反応結果》

| サンプル名                 | 形状・サイズ         | アスペクト比 | 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | アセトアルデヒドへの酸化率 (%) | 単位表面積当たりの活性 |
|-----------------------|----------------|--------|--------------------------|-------------------|-------------|
| 無添加100°C              | 球形1~2nm        | -      | 151.2                    | 26.9              | 1.2         |
| 無添加250°C              | 立方体4~5nm       | -      | 62.1                     | 31.9              | 3.4         |
| TEOA 0.075M, 250°C    | 立方体5~25 x 7 nm | 1.31   | 1.84                     | 27.1              | 24.1        |
| TEOA 0.10M, 250°C     | 立方体5~30 x 7 nm | 2.11   | 31.2                     | 55.0              | 11.7        |
| TEOA 0.15M, 250°C     | 立方体5~30x11nm   | 1.51   | 29.4                     | 9.9               | 2.2         |
| 従来法高活性触媒 <sup>①</sup> |                |        | 40.5                     | 21.0              | 3.5         |

① 単位表面積当たりの活性はPt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触化率 (5%) / 比表面積 (m<sup>2</sup>/g) (0.11g/g=触媒重量)

② Fe/SiO<sub>2</sub> を比較し、無添加で250°Cで反応してFe-SiO<sub>2</sub> とする触媒

#### ○形態制御効果

アスペクト比が大きいほど、活性が大きい  
→ {100}面の酸化活性が高い

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

73

### 有機系応用システム研究分野

- ナノ粒子合成技術や、種々の粒子表面の解析と制御の技術、および単分散粒子の調製と機構解明のための理論と手法を生かし、実験と理論の両面から、より高機能のナノレベルの粒子設計を軸に、粒子表面のより精密な制御と表面特性の本質を解明する研究を推進。

東北大学公開講座・先端エネルギー  
材料開発に役立つ物質科学の展開

74

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。