新触媒調製法

「液相還元選択析出法」

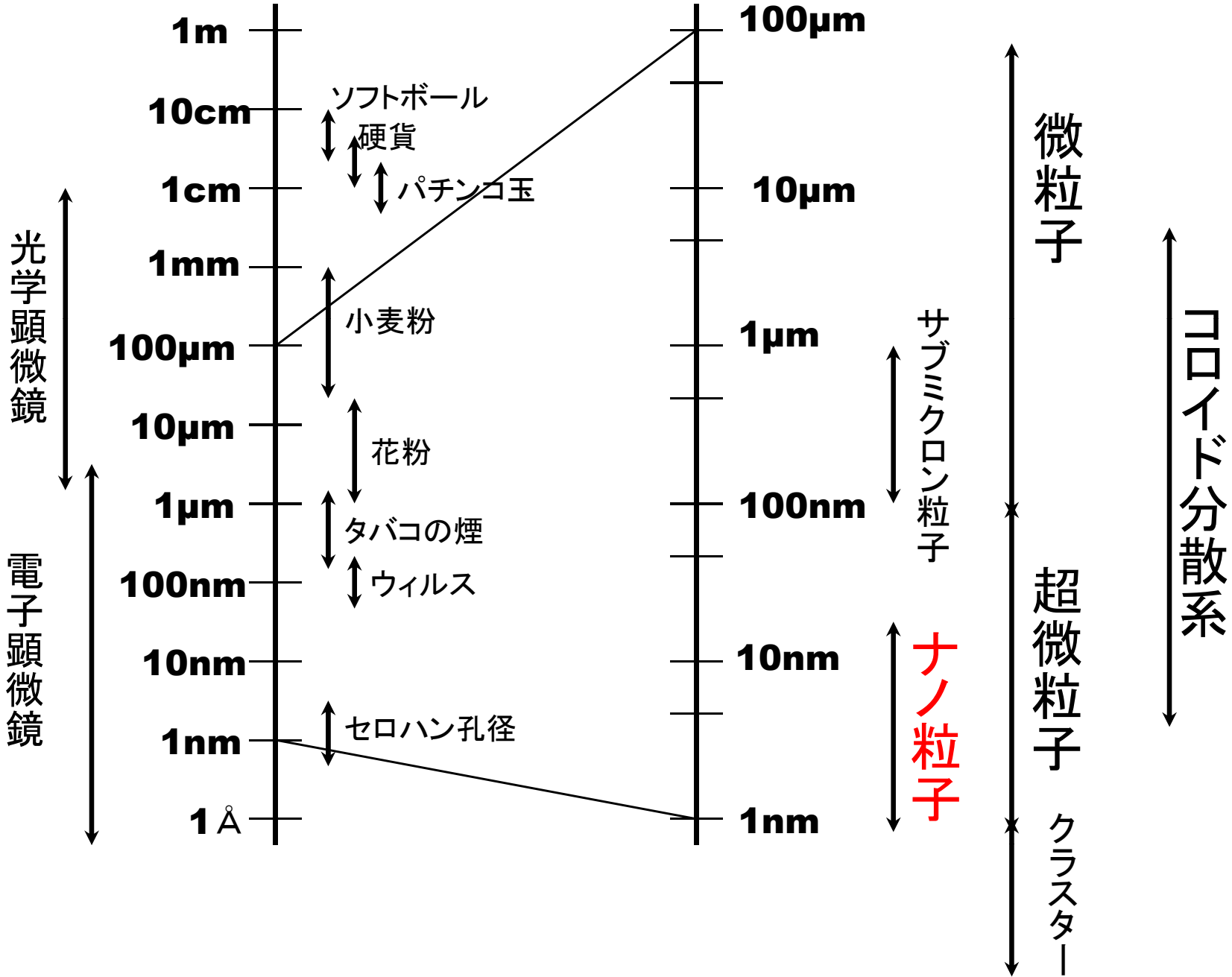
東北大学多元物質科学研究所
多元ナノ材料研究センター
村松　淳司

http://www.tagen.tohoku.ac.jp/
mura@tagen.tohoku.ac.jp

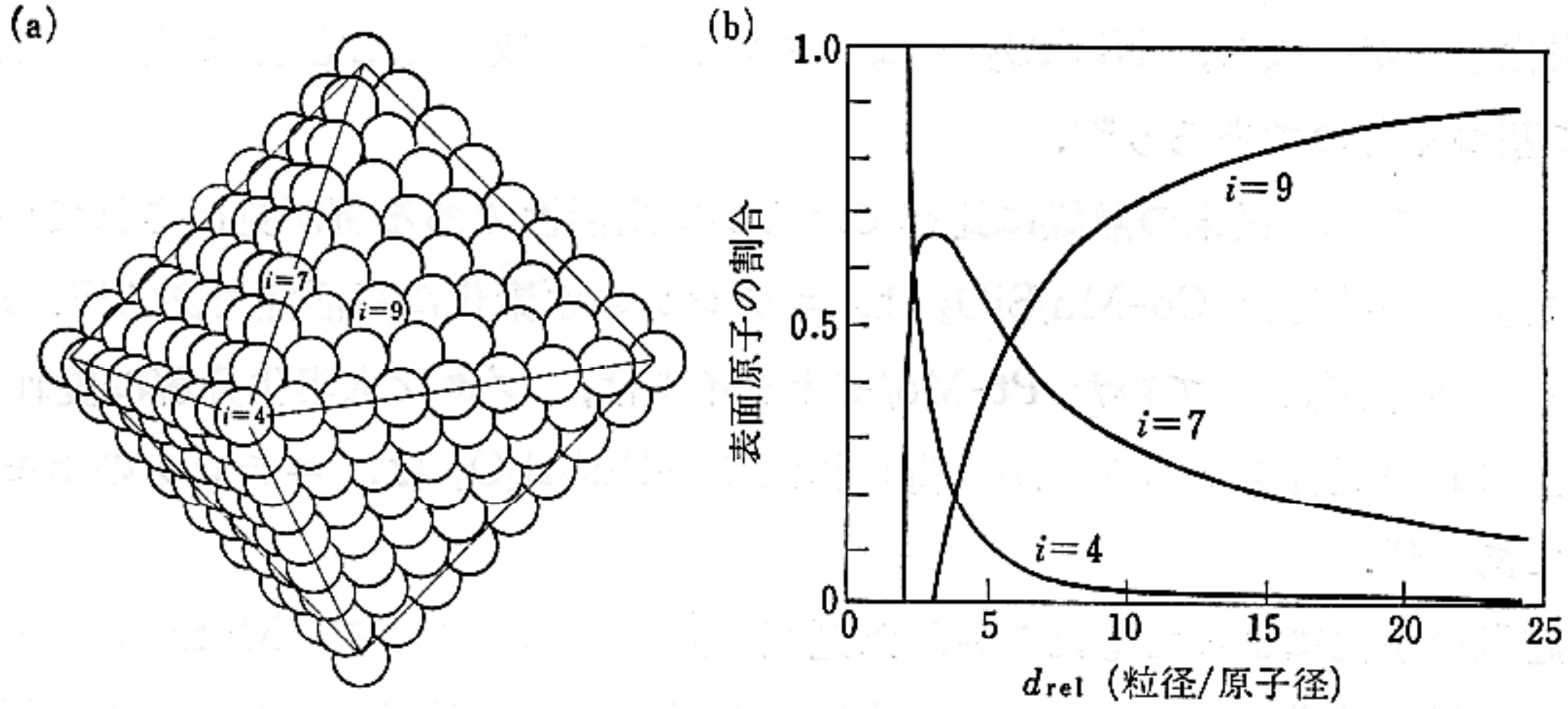
ナノ粒子

- 10^{-9} m ＝ 1 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

粒子径による粒子の分類



表面構造と触媒機能



金属表面原子の構造と数.

比表面積の計算

$$A_S = 4\pi r^2, \qquad V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{比表面積} = \frac{A_S}{Vd} = \frac{3}{rd}$$

(dは比重)

内容

「液相還元選択析出法」

- Niナノ粒子合成
- ナノ粒子合成を利用した新規触媒調製法
  - 選択析出法
  - 液相還元選択析出法

Niナノ粒子合成

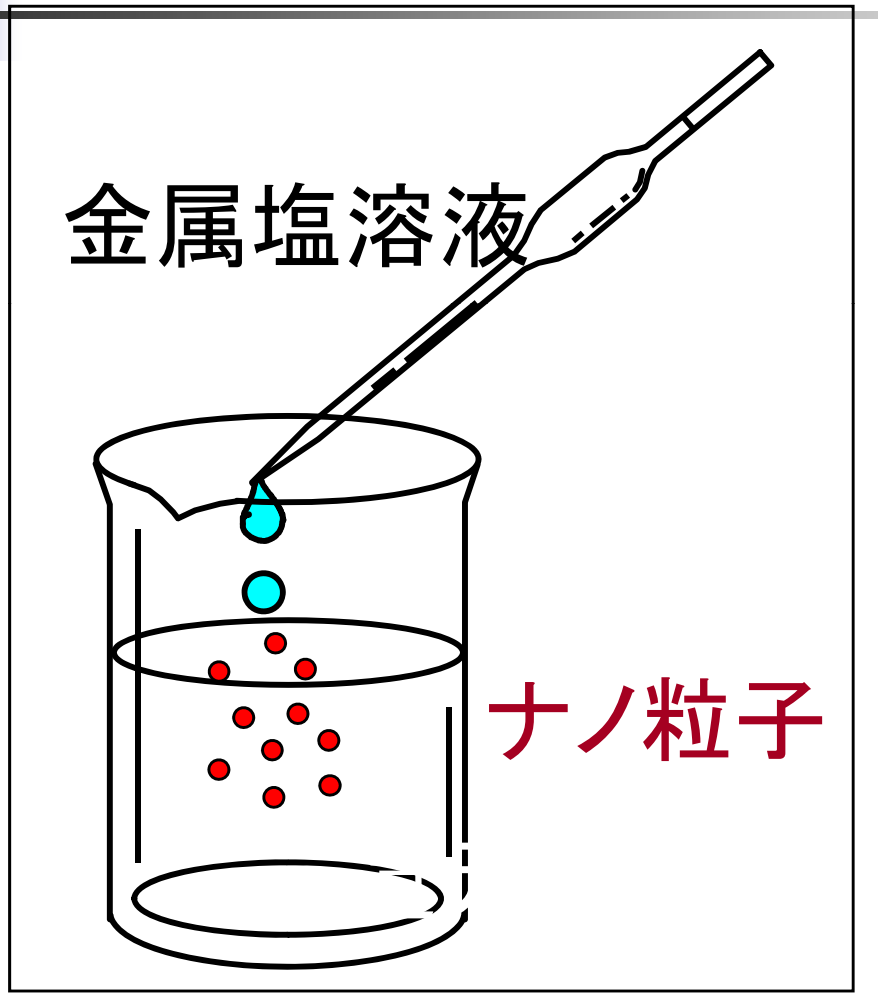
ナノ粒子（超微粒子）合成法

- 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）

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

ナノ粒子の液相合成の一例



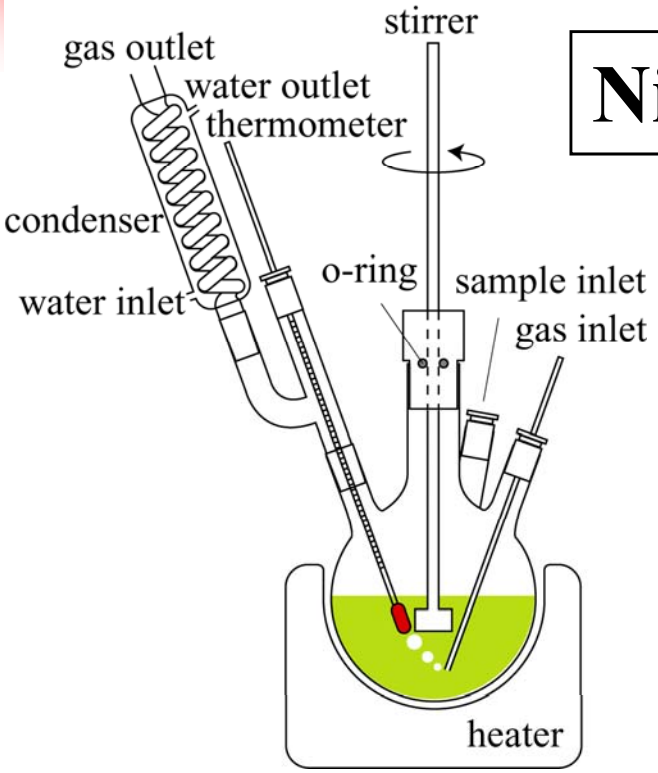
- 液相還元法
  - 金属塩水溶液に還元剤溶液を混合させる
  - 生成粒子は数nmの一次粒子の凝集体
  - 保護コロイドの活用により凝集を防止

Ni-Zn系ナノ粒子

- 液相還元法
  - ニッケルアセチルアセトネート＋亜鉛アセチルアセトネート混合溶液(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ナノ粒子を合成。
  - BOxを含有
  - サイズは5～10 nm程度

- 資源と素材, 118, p.211-216 (2002)
- 高橋英志、村松淳司、松原英一郎、早稲田嘉夫

合成法



Schematic drawing
of the reaction vessel

$Ni(AA)_2$+$Zn(AA)_2$ 2-propanol 40ml

AA=$CH_3COCHCOCH_3$

N_2 gas flow (30min, 82℃)

10ml of $1.0x10^{-1}$ mol/l $NaBH_4$

$Ni^{2+} + BH_4^- \rightarrow Ni + B^{3+} + 2H_2$

Ni-based nanoparticles

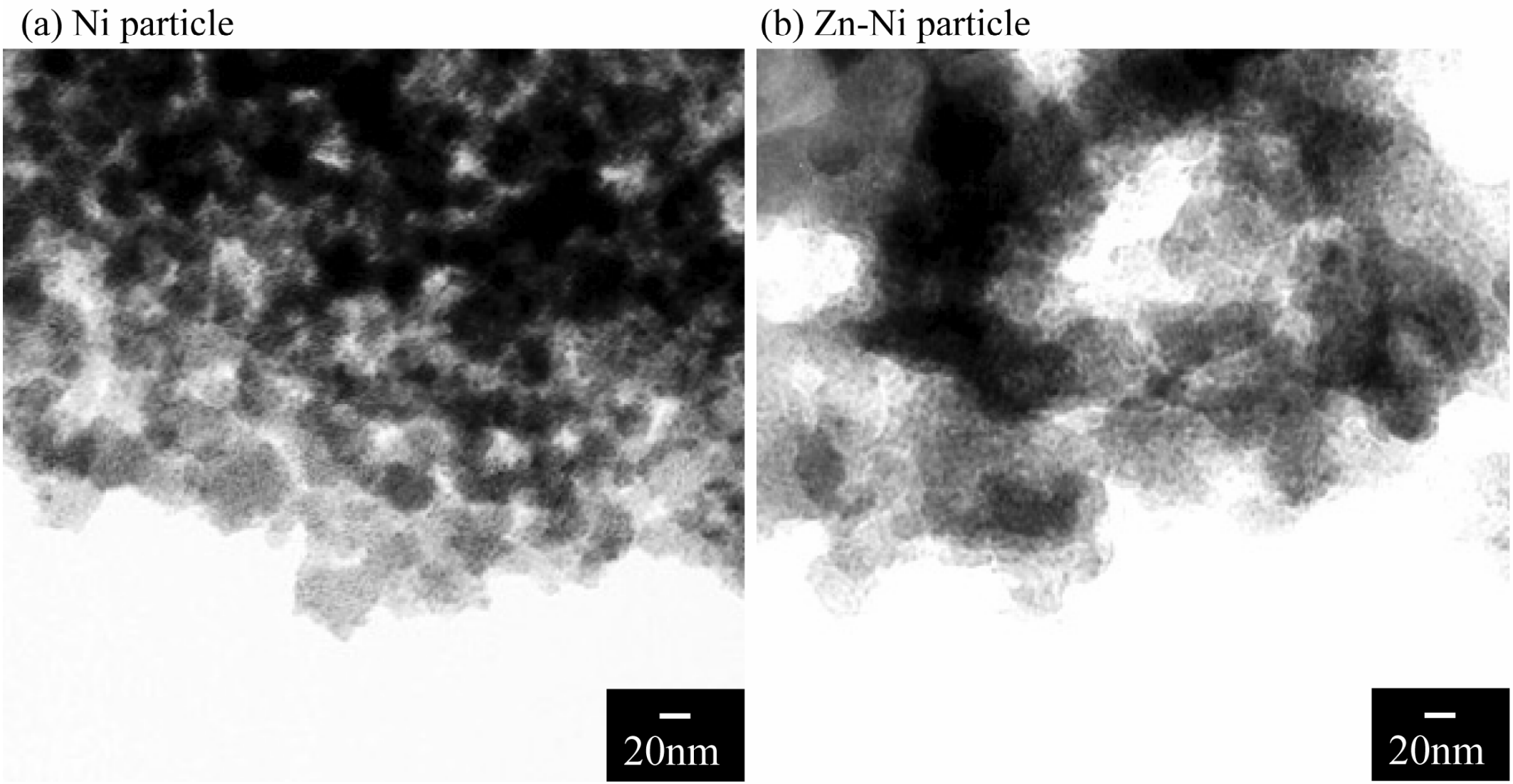


Fig.2 TEM image of (a)Ni particle prepared by 5.0×10^{-3}mol/l Ni and (b)Zn-Ni particle prepared by 5.0×10^{-3}mol/l Ni +5.0×10^{-3}mol/lZn.

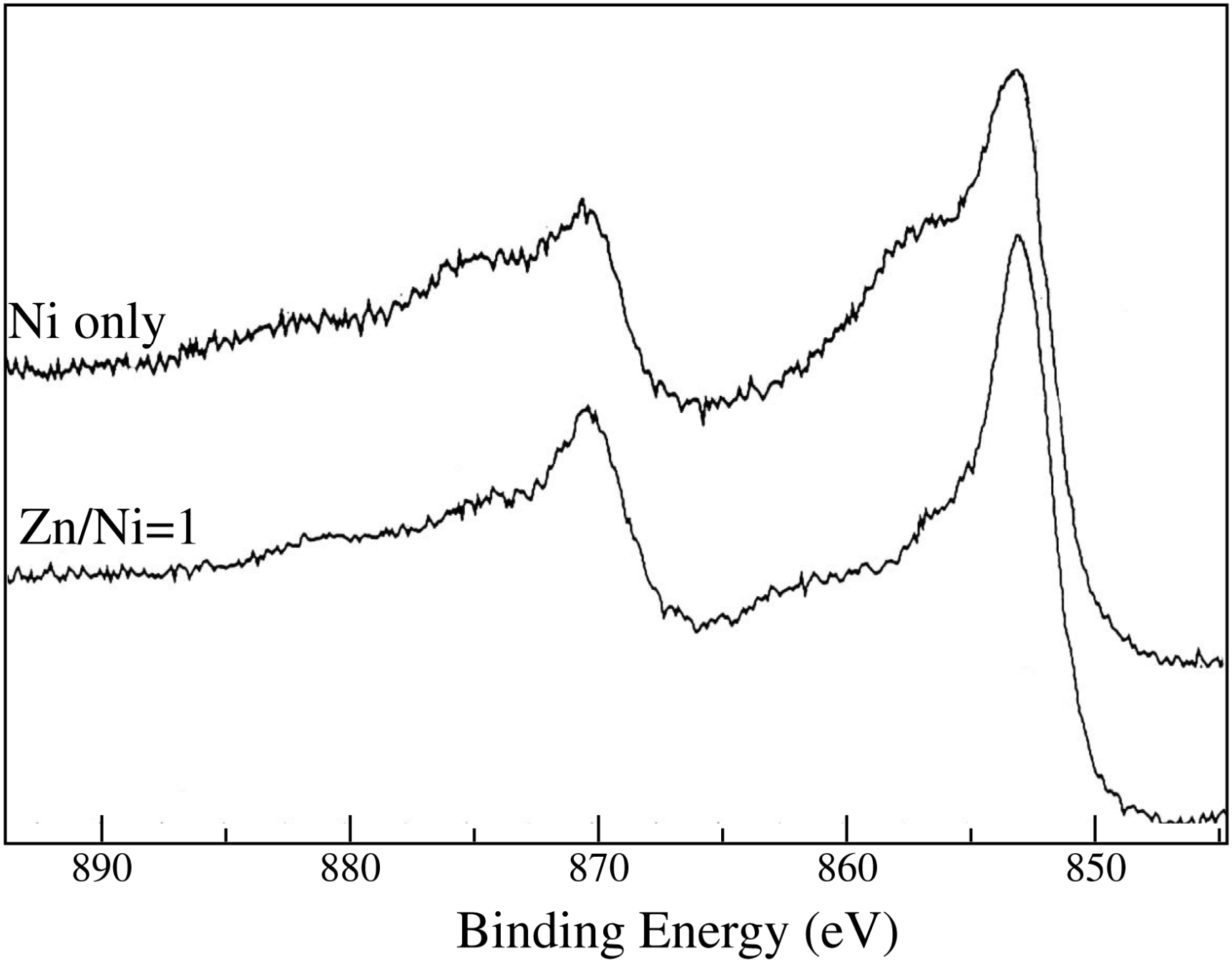
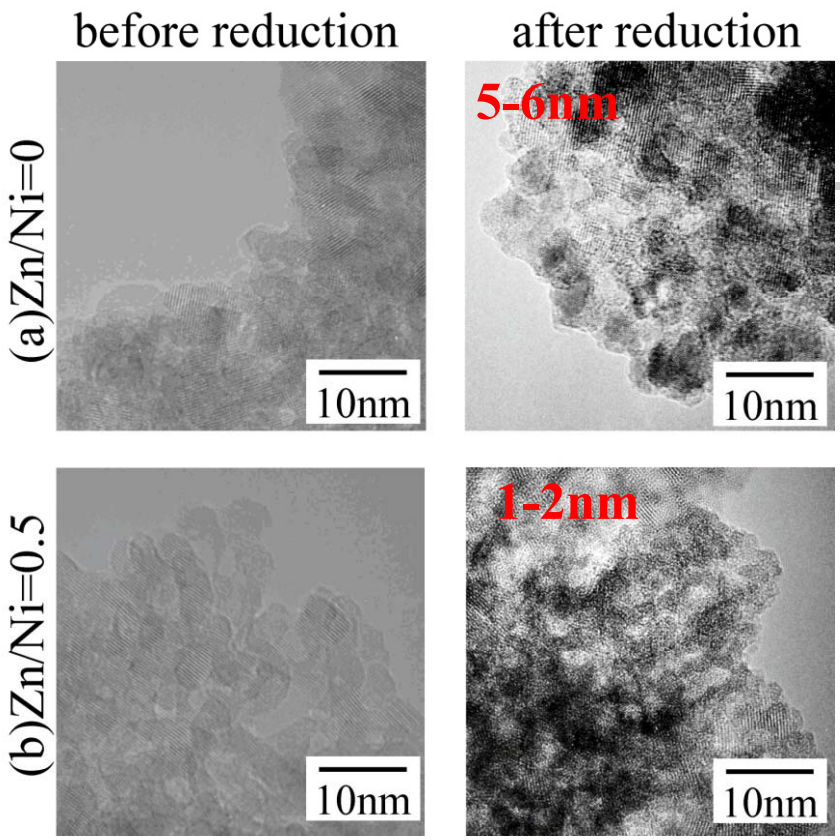


Fig.6 XPS spectrum of the Ni particle and Zn-Ni particle. [4]



Valence

Ni → metallic (surface :oxide)

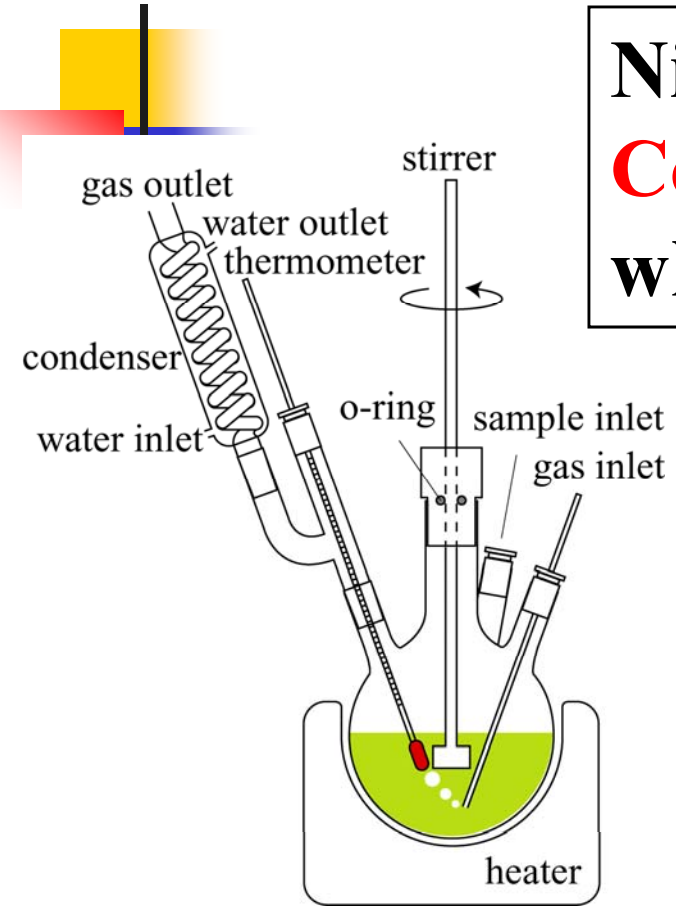
Zn, B → oxide

Effect of Zn

Zn addition→ restrict the growth

× NiZn "alloy" nanoparticles

Synthesis procedure



Schematic drawing
of the reaction vessel

$Ni(AA)_2$+$Co(AA)_2$ 2-propanol 40ml

Co:Ni=0:2, 1:2, 2:2, 2:1and 2:0

where "2" denotes $2.5x10^{-4}$mol

$AA=CH_3COCHCOCH_3$

N_2 gas flow (30min, 82℃)

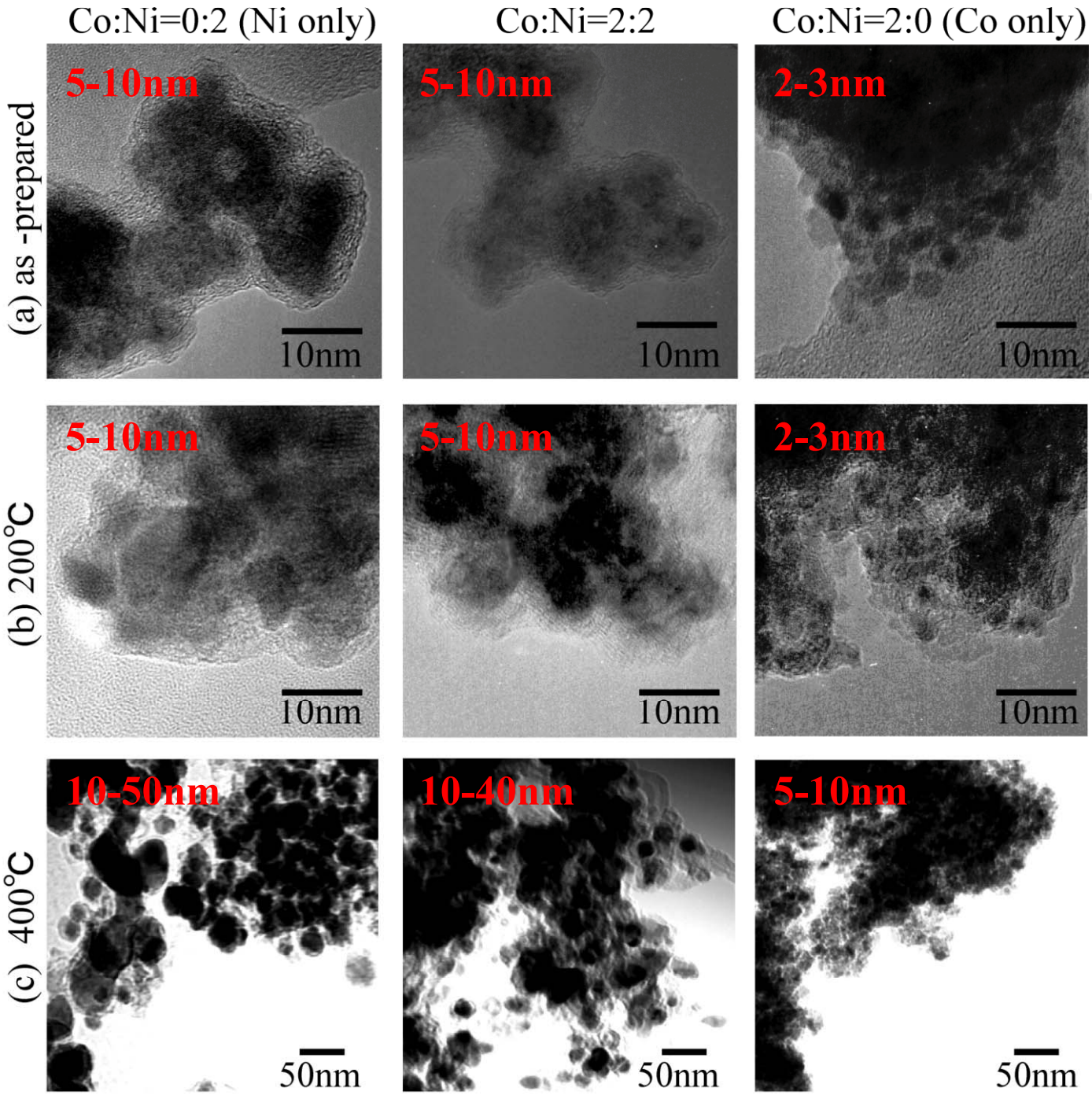
10ml of $1.0x10^{-1}$ mol/l $NaBH_4$

$$Ni^{2+} + Co^{2+} + BH_4^- \rightarrow NiCo + B^{3+} + 2H_2$$

Synthesized materials

Heat treatment : 200℃～ 400℃

HR-TEM images of as-prepared and heated particles

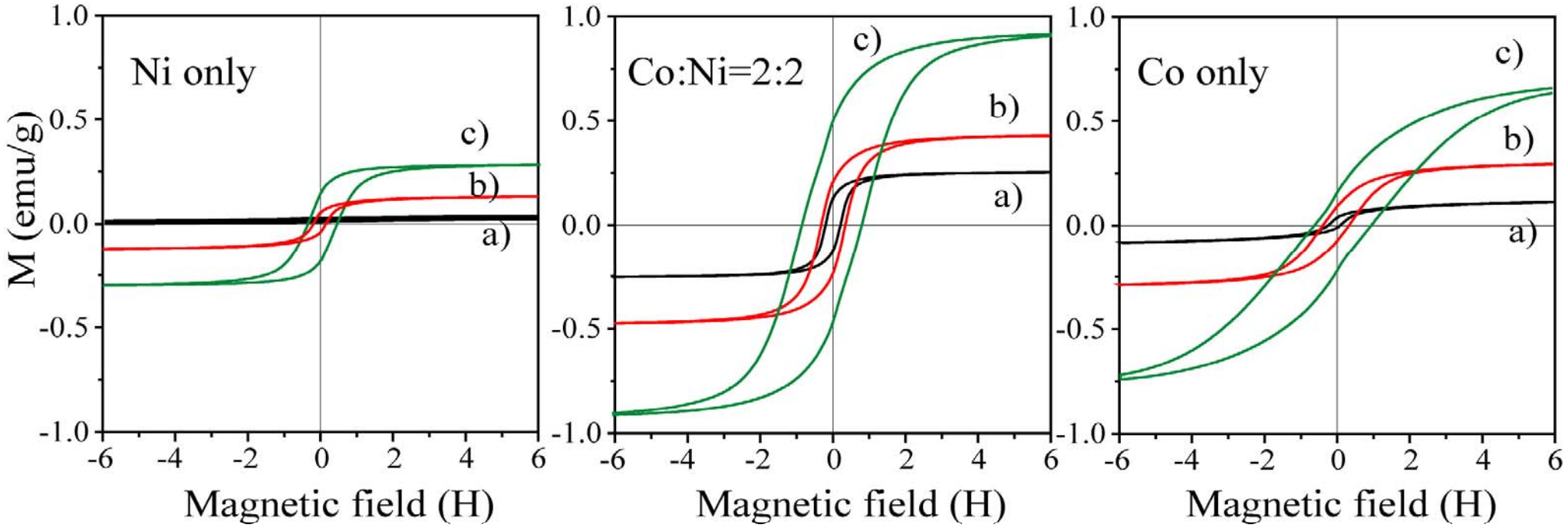


Particle size

almost same (200℃)

increased (400℃)

Magnetic properties of CoNi alloy nanoparticles



Magnetic properties of CoNi alloy nanoparticles

→ 44.9 emu g^{-1} after crystallization (200℃, 5-10nm)

→ 100.0 emu g^{-1} after sintering (400℃, 10-40nm)

(a) as-prepared

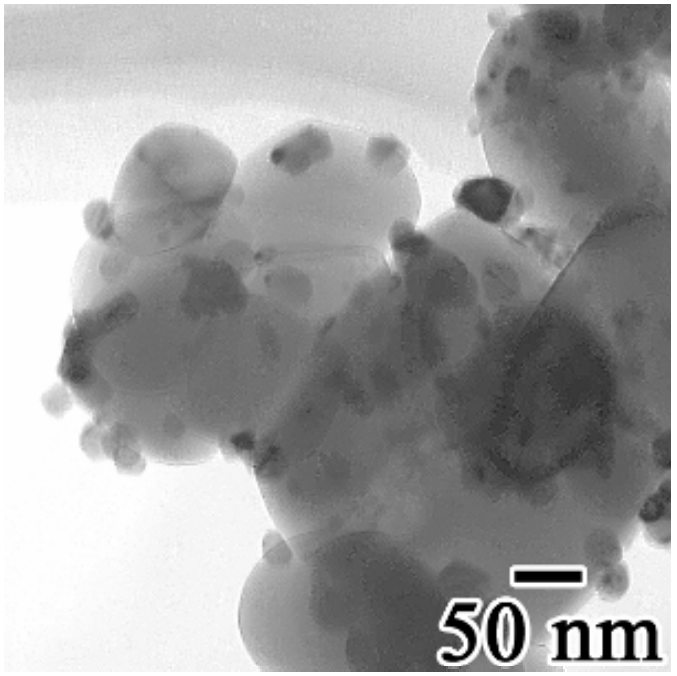
(b) Heat treated at 200℃

(c) Heat treated at 400℃

It is to be noted that the magnetization of CoNi alloy nanoparticles synthesized and heat treated at 200℃ was almost the same as that of bulk Ni metal (c.a.50emu/g) in spite of only 5-10nm diameter.

粒子表面へのナノ粒子の選択析出

触媒調製手法 1



10wt%Ni/TiO_2 impregnation

含浸法

金属塩の水溶液中に担体を浸漬した後、
水分を蒸発して得られた乾固物を焼成、水素還元.

担体とは化学結合を伴わない

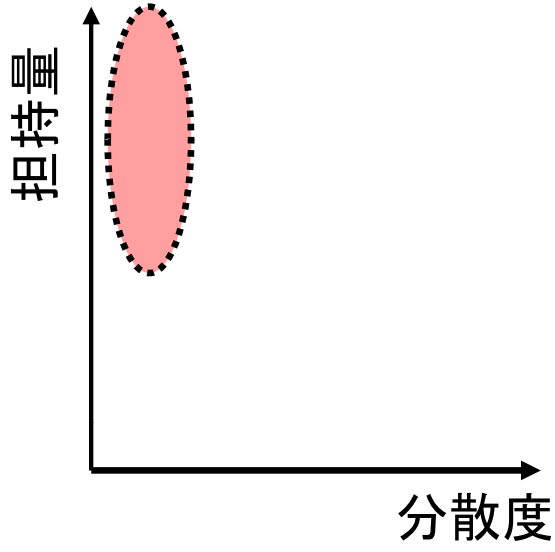
共沈法

触媒金属と金属酸化物担体の原料となるそれぞれの金属塩を水溶液とし、これをアルカリ水溶液に加えることで水酸化物・炭酸塩を得る.
その後水洗、乾燥、焼成、水素還元.

いずれも含浸液の濃度と量で担持量自由に調節

担体の相互作用が弱く高分散（ナノ粒子化）しない

均一な高分散触媒
の調製に不向き



触媒調製手法 2

イオン交換法

金属カチオンまたは錯体アニオンを表面水酸基やイオン交換能を有する担体表面のH^+，OH^-およびカチオンと、イオン交換した後、水洗したものを乾燥、焼成、水素還元.

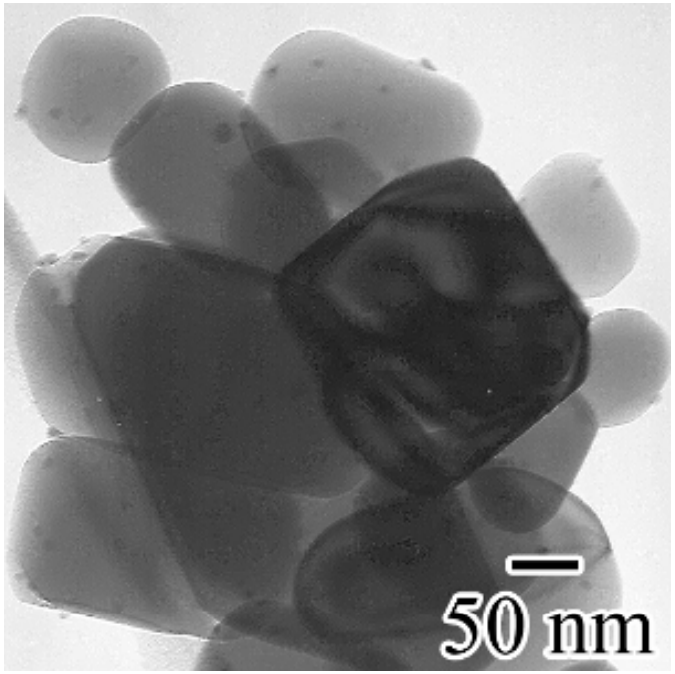
平衡吸着法

金属塩の水溶液中に担体を浸漬した後、担体表面に吸着されなかった金属成分をろ過により除去した後、焼成、水素還元.

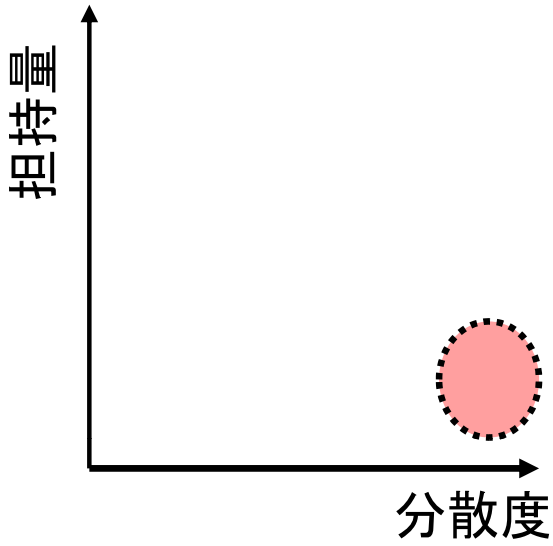
高分散金属触媒，高価な白金族触媒に有効

担持量の制御は不可能

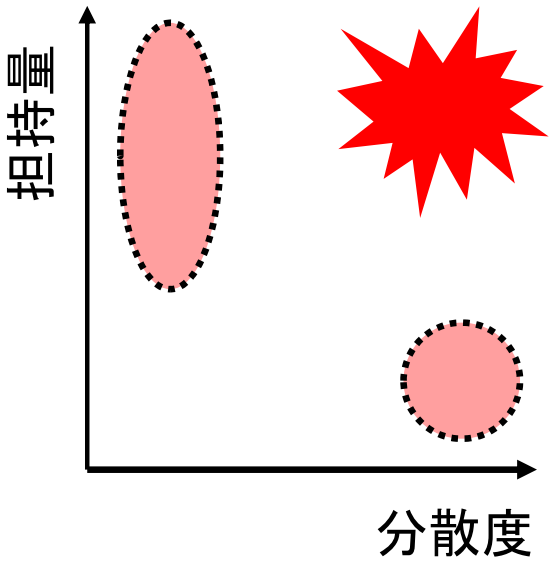
担持量は吸着量に依存
制御が困難



Ni/TiO_2 adsorption



既存触媒調製法の問題点



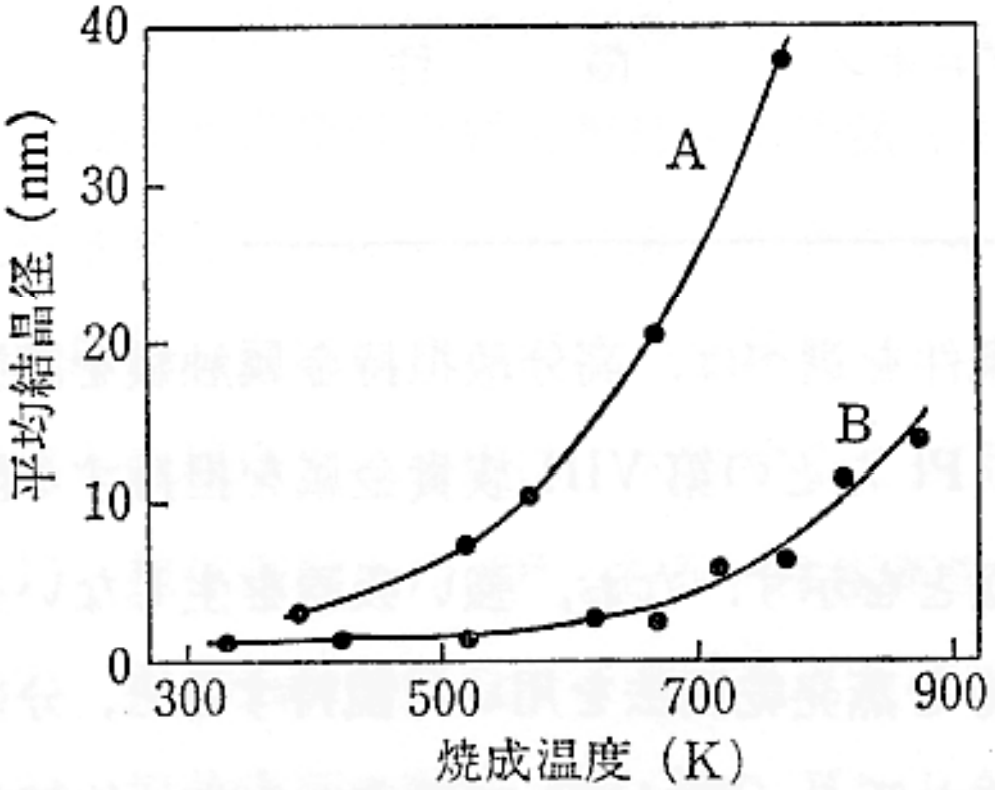
担体表面に触媒金属を吸着or析出
↓
気相で水素還元
↓
粒子成長

- 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。

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。



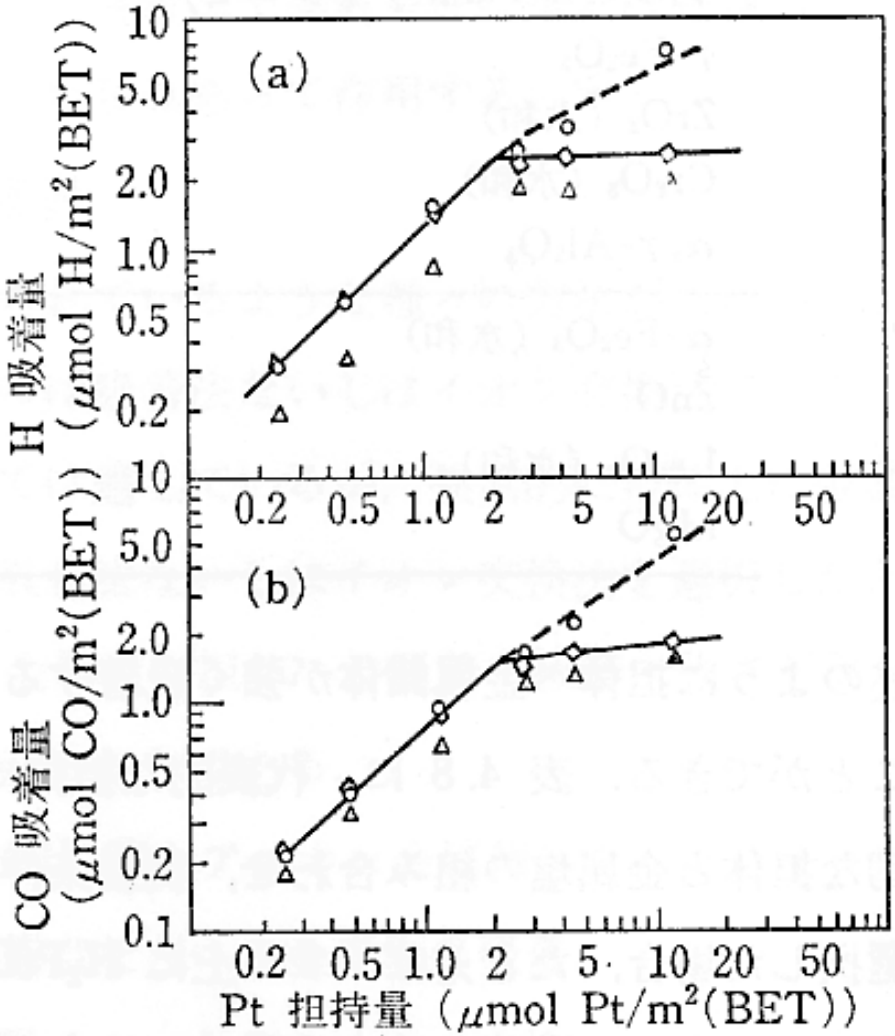
調製法と Pt/SiO_2 触媒の分散度および熱安定性．Pt 2.5 wt%，Davison 70 シリカゲル，A：含浸法，H_2PtCl_6，B：イオン交換法，$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$，焼成温度は還元処理前の温度．
荒井弘通，表面，17，680（1979）

調製法と分散度の関係

H, CO吸着量は表面原子数に比例する。

H, CO吸着量が大きい
↓
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

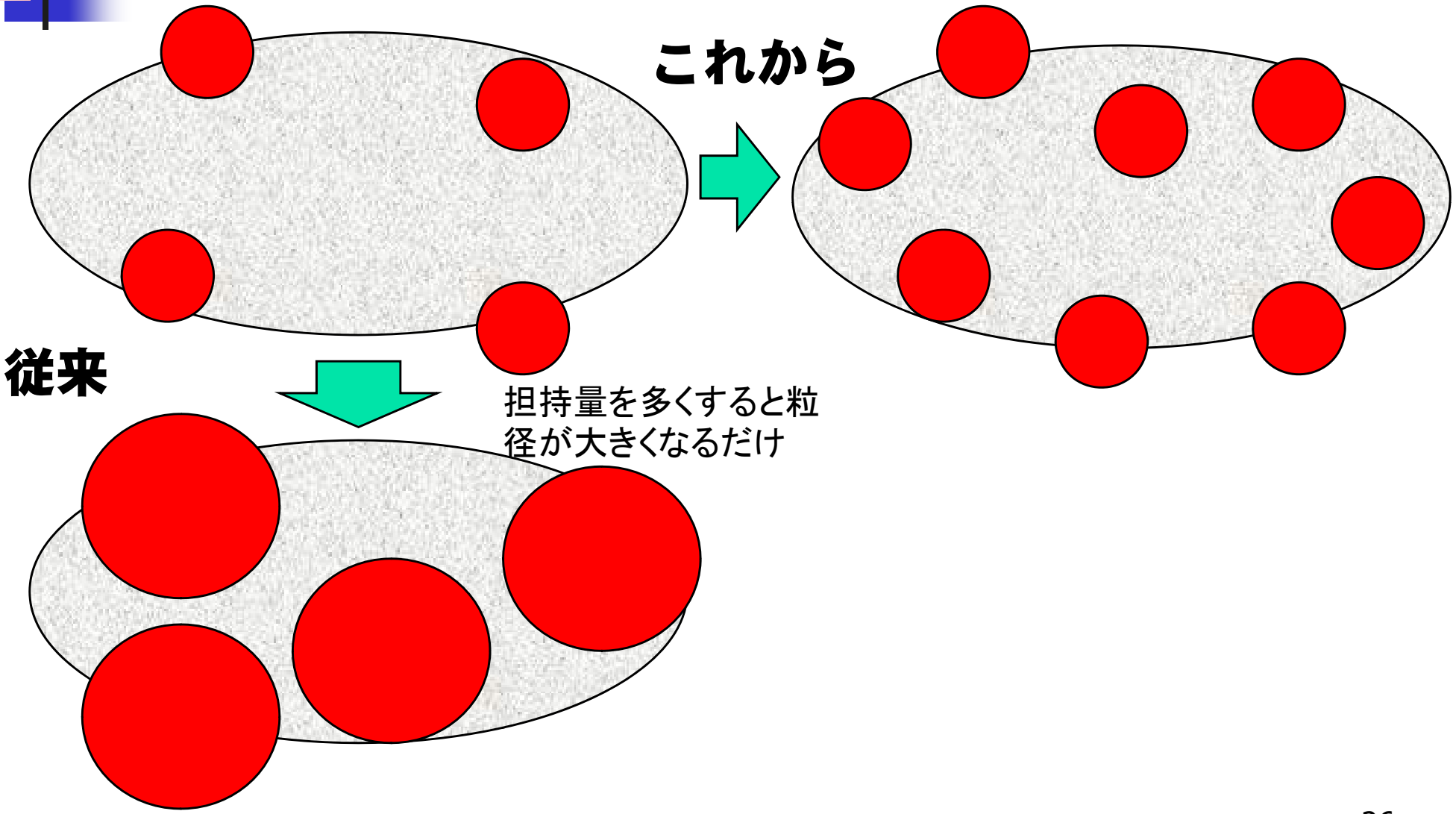


$Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 上の H(a) および CO (b) の吸着量と Pt の担持率. ○：水素中 300℃, 2 h, △：水素中500℃, 2 h, ▲：水素中 750℃, 2 h, ◇：酸素中 500℃, 5 h.
H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, Jr., *J. Catal.*, 59, 367 (1979)

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。

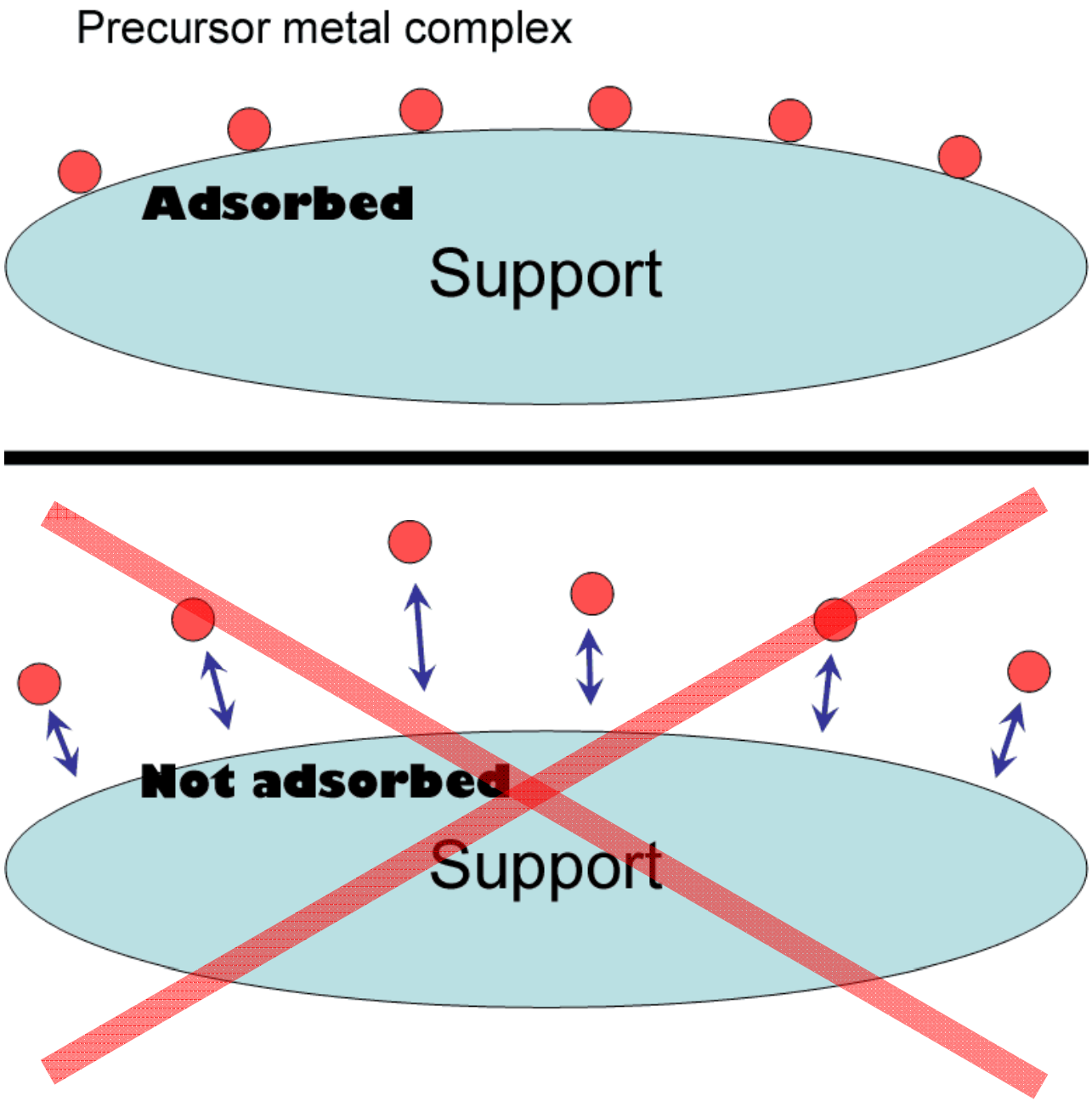
粒径はそのままで担持量を多くしたい



新しい調製法開発の指針

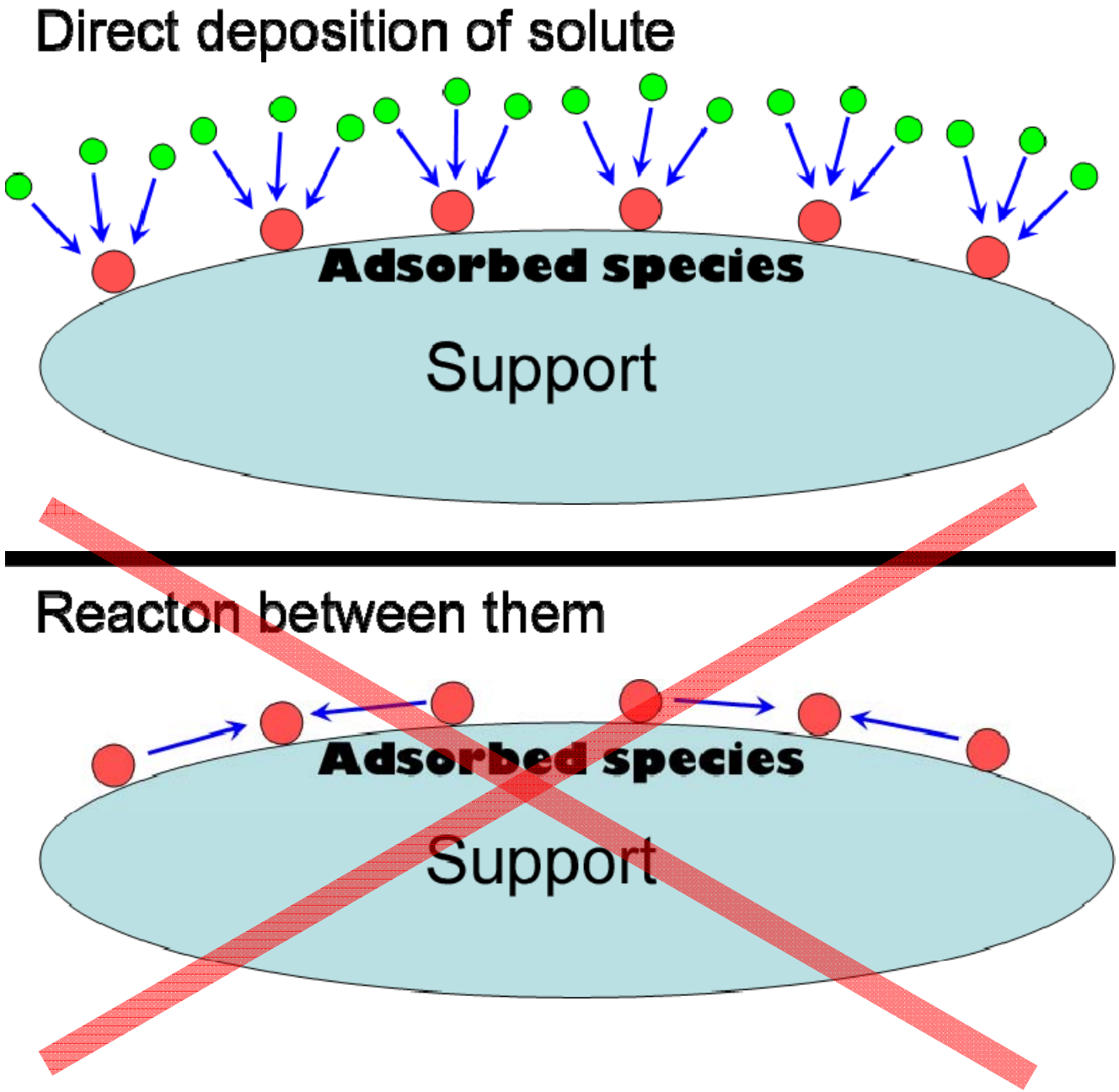
- 1) 担体に吸着しかつ還元反応制御可能な前駆金属錯体の選択
  - 温度や濃度等のパラメータで容易に制御可能な錯体）
- 2) 前駆錯体の吸着→不均一核生成→溶液から直接析出による成長
- 3) 溶液仕込み量による担持量制御

コンセプト　～溶液中～



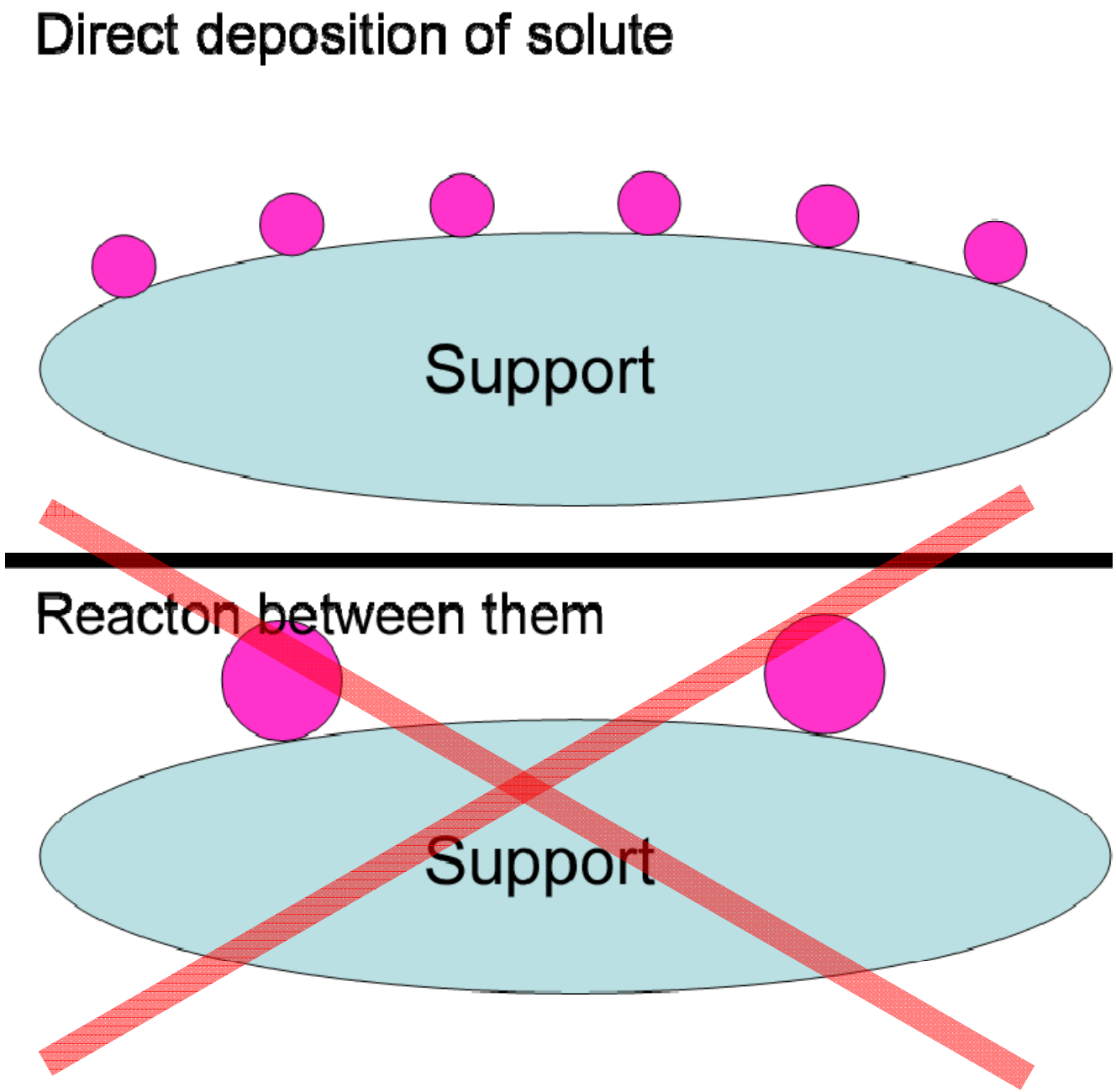
- 担体に吸着しうる金属錯体を設計する
- 吸着できる環境を整える
  - 温度、溶媒、pHなど

コンセプト　～核生成と成長～



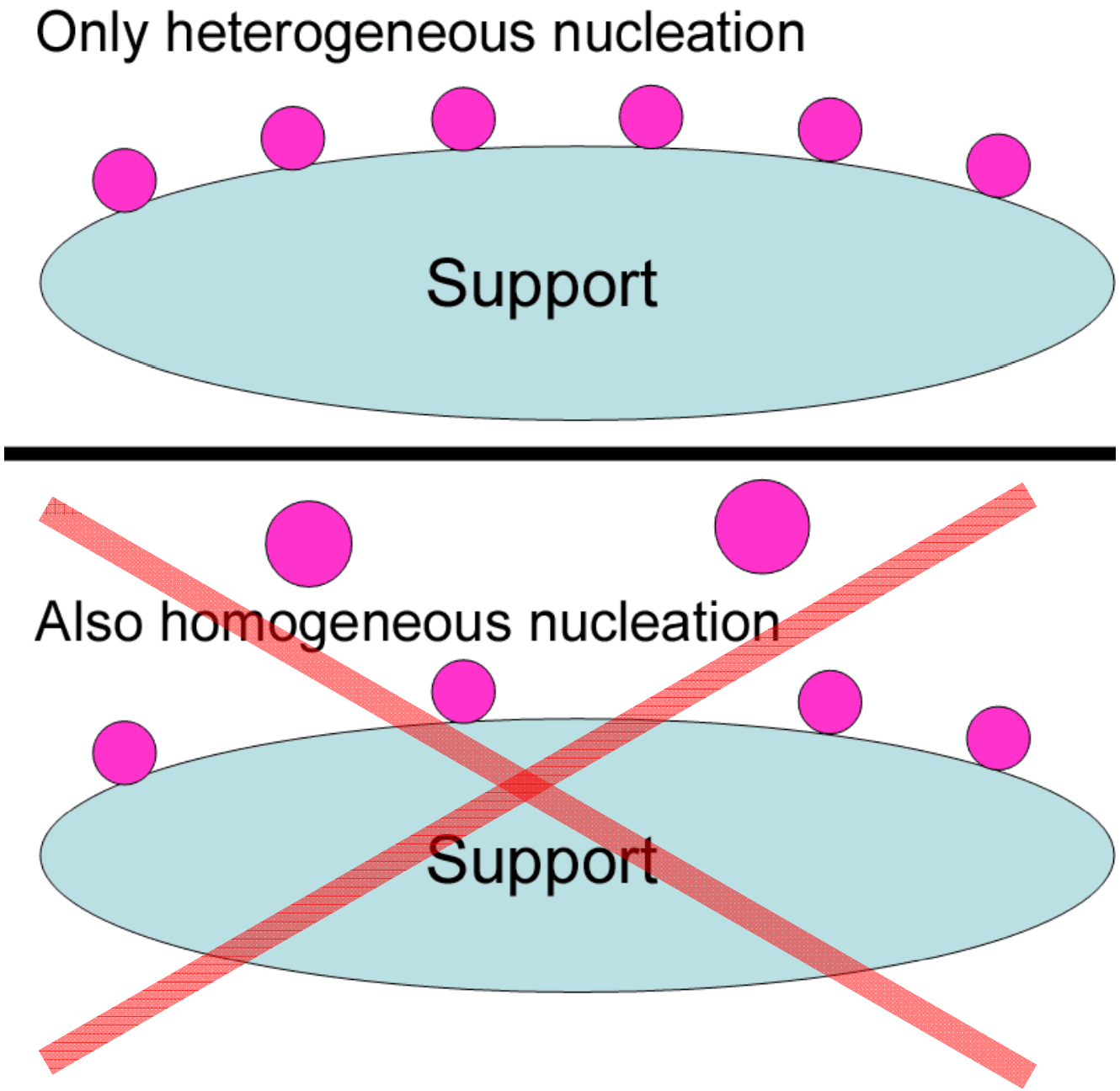
- 核生成は吸着物を中心に
- 物質の供給は溶液から
- 吸着物同士の凝集･凝結による核生成、成長を防止する
  - 担持率低下を招く

コンセプト　～核生成と成長～



- 溶液からの直接析出のみのルートにする
- 凝集･凝結の防止
  - サイズ制御できなくなる

コンセプト　～核生成と成長～



- 不均一核生成のみ起こさせる
- 均一核生成は防止する
  - 通常、均一核生成の方が高い過飽和度を要求するので、安定核サイズが大きくなる

均一核生成

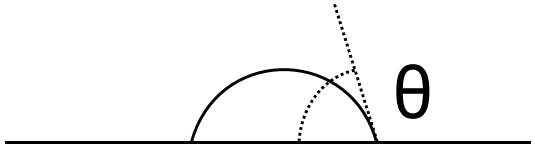
溶液中に*n*モルの溶質が析出し半径rの結晶相(固相)が生成したとき（均一核生成）の自由エネルギー変化Δ*G*(*n*)は

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - n\Delta\mu$$

*γ*は液固界面エネルギー、Δ*μ*は1 molあたりの自由エネルギー、Δ*μ*は過飽和度の関数であり過飽和度が大きくなるとΔ*μ*はも大きくなる。析出する結晶相を球形とすれば、結晶相のモル体積を*v*として次のように書ける。

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - \left(4\pi r^3 \Delta\mu\right)/3v$$

不均一核生成



溶質と平面の濡れ角を*θ*、曲率半径を*r*とすれば、析出に伴うエネルギー変化ΔG'(r)

$$\Delta G'(r) = \left\{4\pi r^2 \gamma - \left(4\pi r^3 \Delta\mu\right)/3v\right\} \times f(\theta)$$

$$f(\theta) = \left\{(1-\cos\theta)\left(2-\cos\theta-\cos^2\theta\right)\right\}/4$$

$$\therefore 0 \le f(\theta) \le 1$$

rで微分して0に等しいとし、$\Delta G(r)$が極大をとるrの値を臨界半径(臨界曲率半径)といいr^*で表す。

$$r^* = 2\gamma v / \Delta\mu$$

別の言い方では、安定核のサイズ。

臨界曲率半径がr^*であるならば、その時の析出核の体積は、それぞれ

均一核生成　$(4\pi/3)\times(r^*)^3$

不均一核生成　$(4\pi/3)\times(r^*)^3\times f(\theta)$

となり、常に不均一核の方が体積は小さい

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度Jは

$$J_{\text{homo}} = N_A \exp\left(-\Delta G(r^*)/\mathrm{R}T\right)$$

$$J_{\text{hetero}} = N_C \exp\left(-\Delta G'(r^*)/\mathrm{R}T\right)$$

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度の比は

$$N_A \cong N_C$$

$$\therefore J_{\text{homo}} / J_{\text{hetero}} = \exp\left[-\Delta G(r^*)\{1 - f(\theta)\}\right]/\mathrm{R}T$$

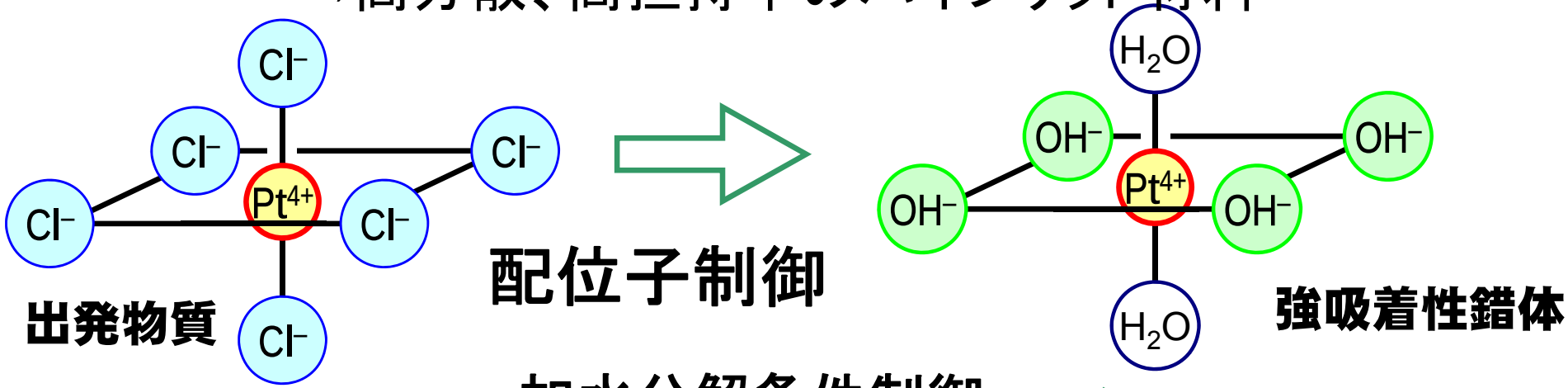
となり、常に1より小さい。すなわち、不均一核生成の方が速度論的にも有利なのである。

粒子表面へのナノ粒子の選択析出

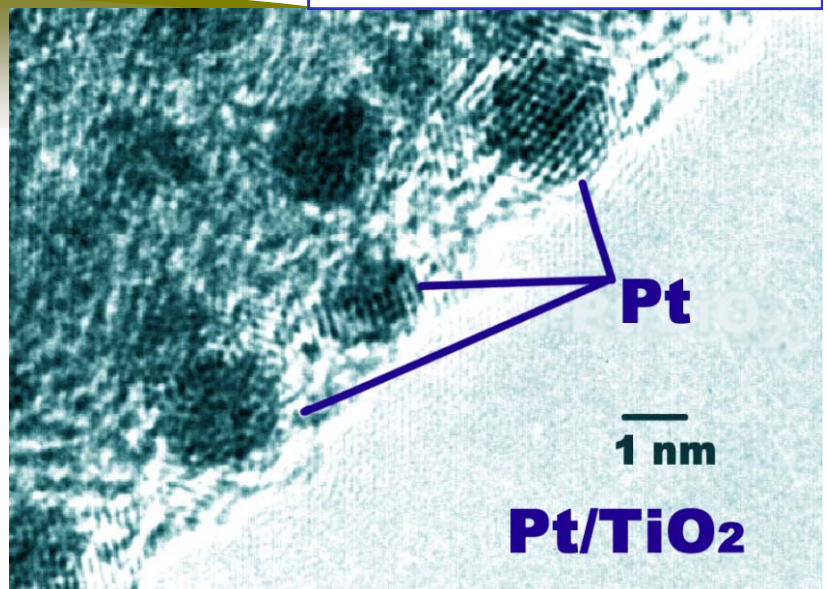
貴金属ナノ粒子の選択析出・成長

選択析出法によるPtナノ粒子の合成

よく定義された担体表面へのPtナノ粒子の選択析出
→高分散、高担持率のハイブリッド材料



0.5～1.0 nm, 20 wt%担持



このあと、穏和な条件で還元処理すると
Pt金属ナノ粒子が生成

- ナノ粒子が凝集することがなく高分散状態を維持
- 被服率＝20～30%→高担持率
- 下地との強い化学結合→高安定性

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、$Pt(OH)_4$錯体
- 100℃2日経時→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

選択析出法

[金属塩] = 2.0 m*M*
($HAuCl_4$; $RuCl_3$, $RhCl_3$, $PdCl_2$, H_2IrCl_6, H_2PtCl_6)

Selective Deposition

NaOH

錯体形成

静置(室温, 24 h)

配位子交換に1日かかる

担体粒子 = 1.6 g dm^{-3}

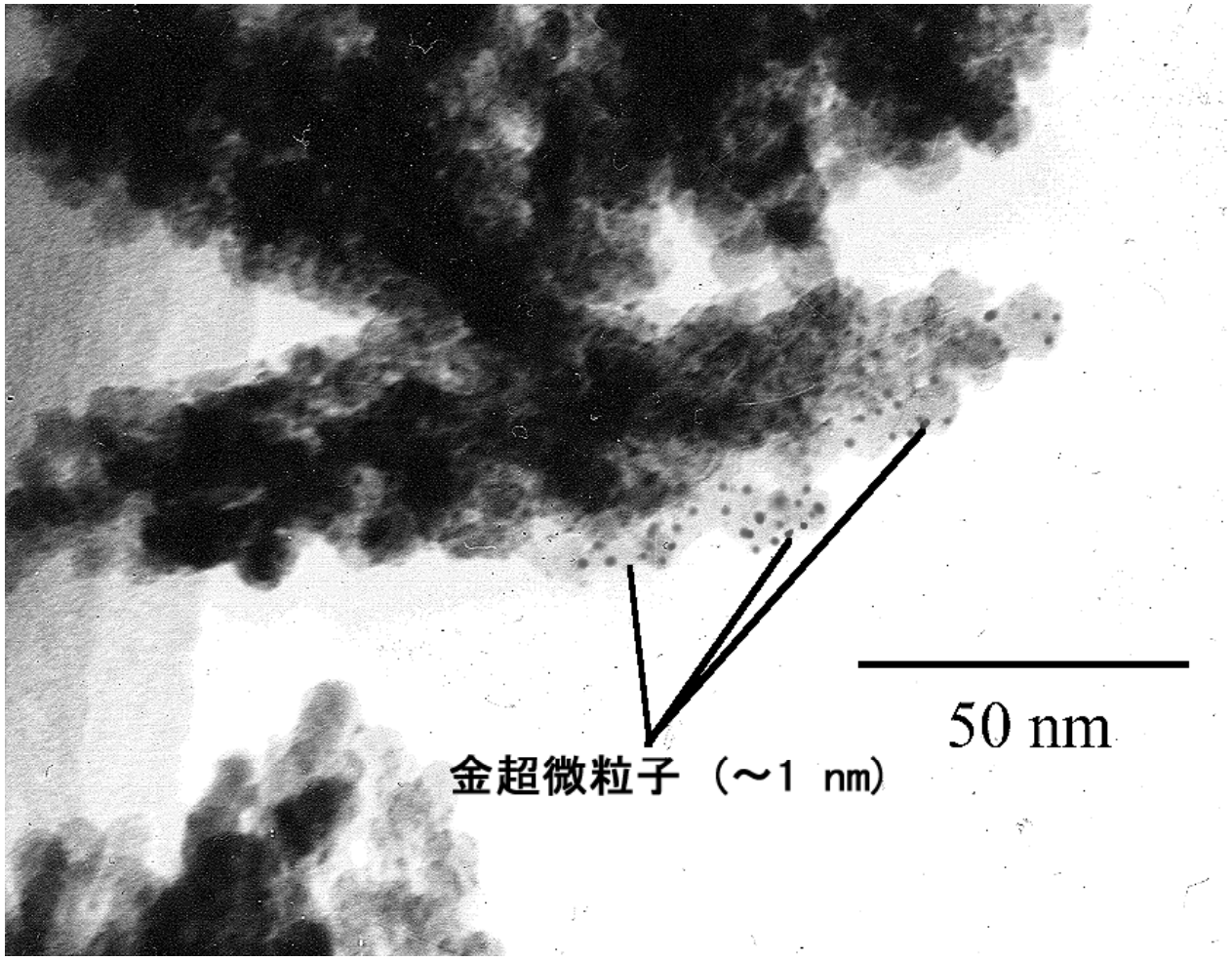
超音波分散 (30 min)

選択析出

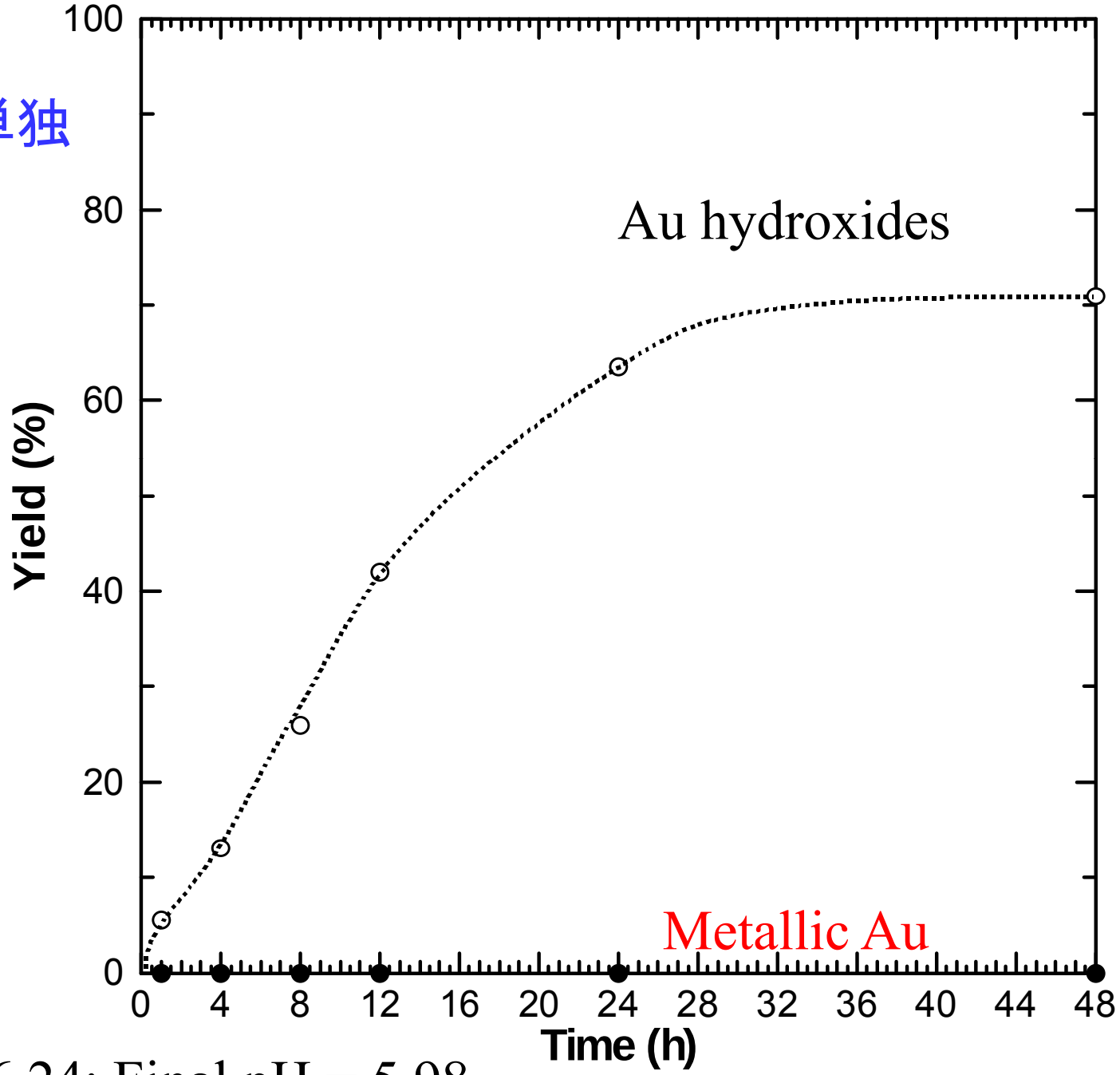
経時(100℃, 48 h) → 必要に応じて還元処理

Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt金属超微粒子

担体＝多結晶エリプソイド型ヘマタイト

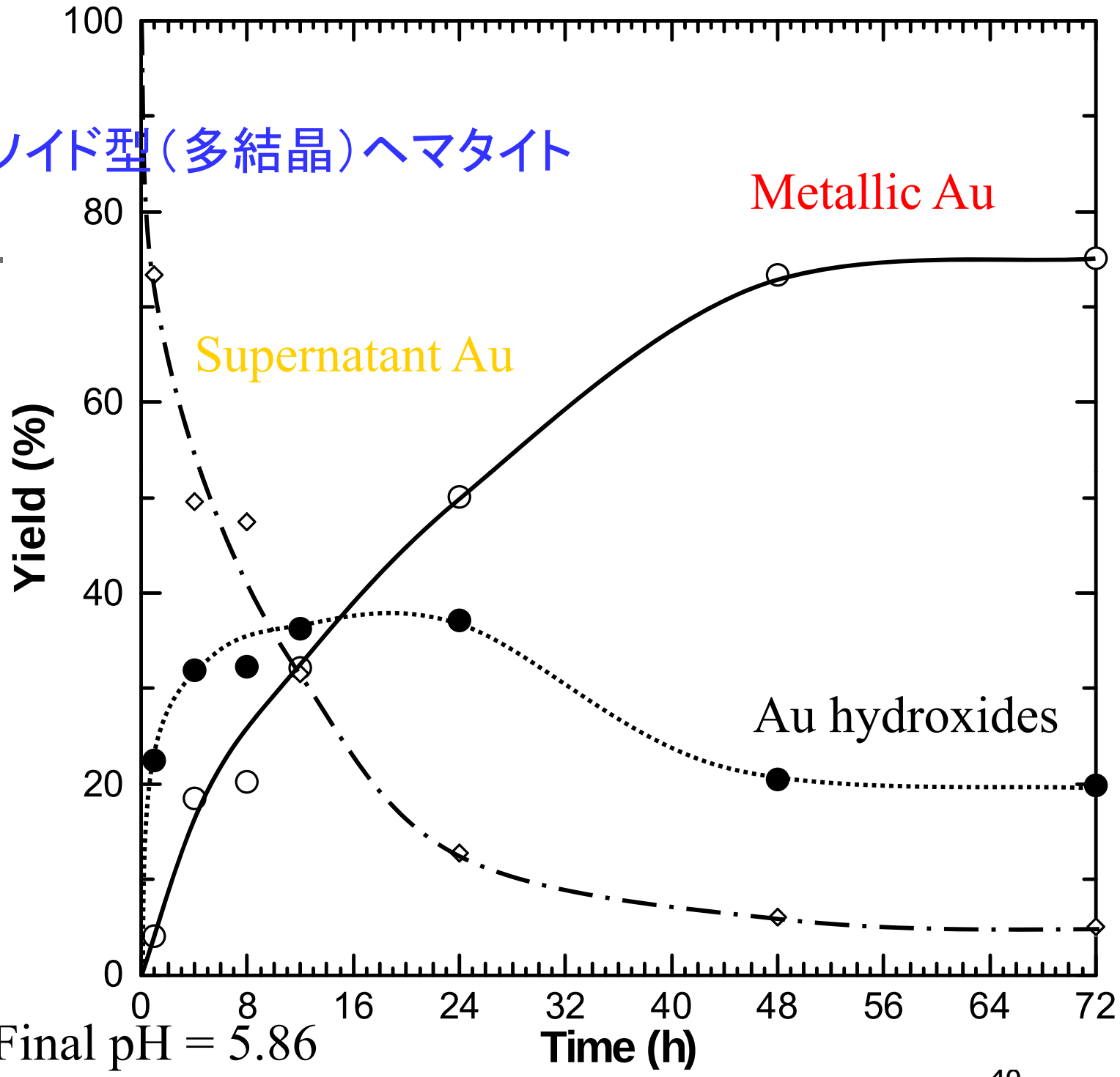


Au单独



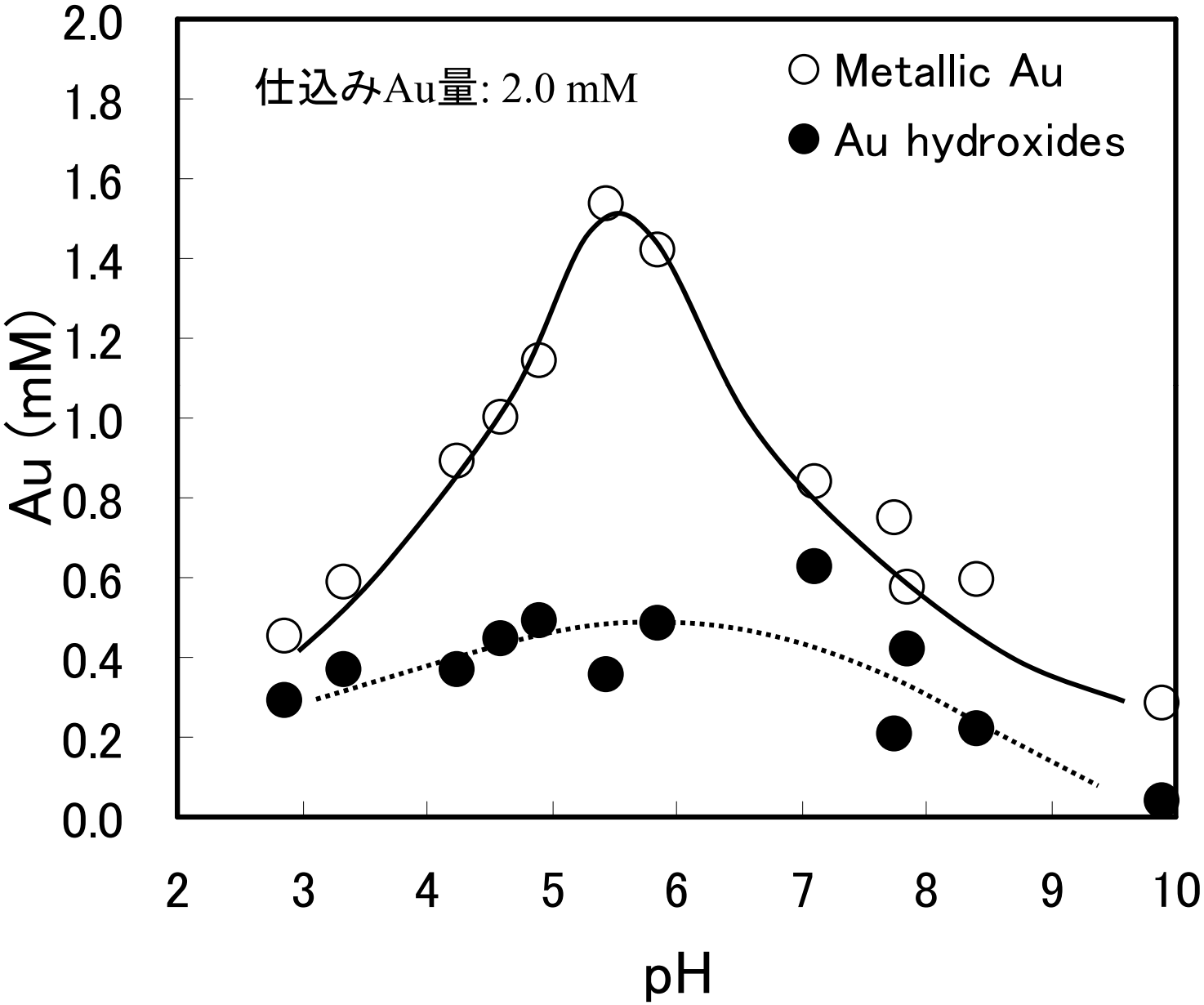
Initial pH = 6.24; Final pH = 5.98

Au/エリプソイド型（多結晶）ヘマタイト



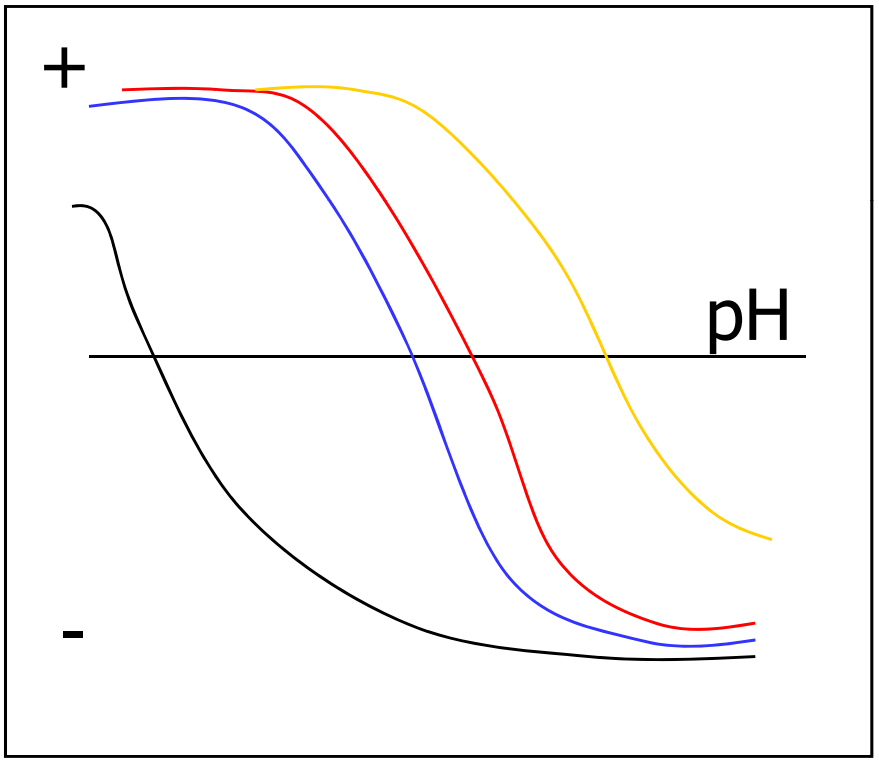
Initial pH = 5.98; Final pH = 5.86

Au析出量へのpH効果

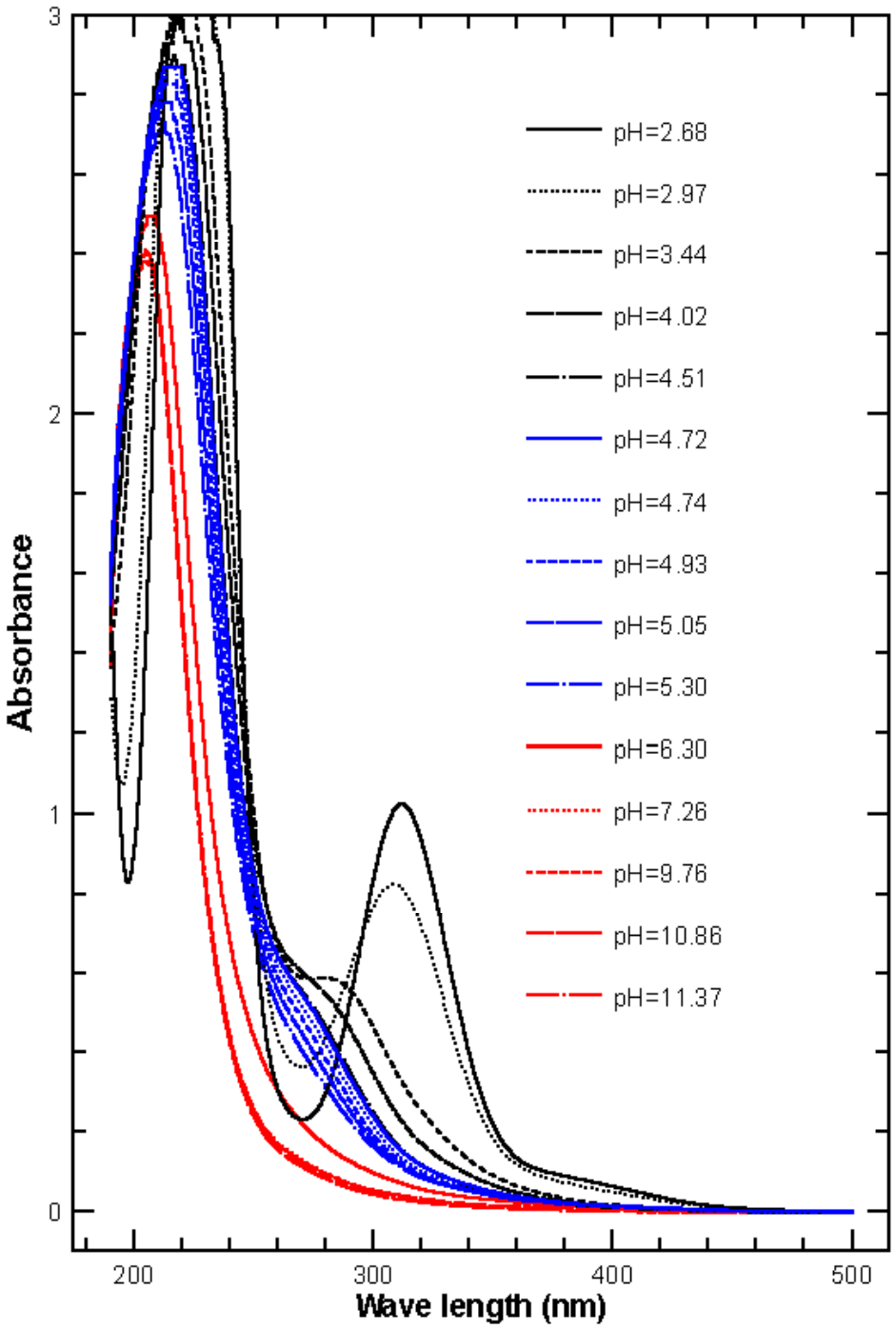


担体の等電点

- SiO_2　2～3
- TiO_2　6～8
- Fe_2O_3　6～8
- ZrO_2　7～9
- Al_2O_3　7～9
- MgO　9～11



結晶面、構造等によって変化する



塩化金酸溶液の種々のpHにおけるUVスペクトル

↓

強いpH依存性

pH>7で、スペクトルに変化なし

pH≦6

$$HAuCl_4 \rightarrow AuCl_4^- + 4H^+$$

$$HAuCl_4 + 4OH^- \rightarrow Au(OH)_3 + 4Cl^- + H_2O$$

pH～6

$$HAuCl_4 + 4OH^- \rightarrow Au(OH)_3 + 4Cl^- + H_2O$$

pH≧7

$$HAuCl_4 + 5OH^- \rightarrow Au(OH)_4^- + 4Cl^- + H_2O$$

ヘマタイトがないと還元しない

→　ヘマタイトがAuの還元反応対して触媒的な役割を演じている

還元反応

1. 発生するガスを分析すると酸素（ガスクロ）
2. その発生量は下記の反応式に匹敵した

$$4Au(OH)_3 \rightarrow 4Au + 6H_2O + 3O_2$$

［反応機構］

$Au(OH)_3$がまず吸着。次に、ヘマタイト上で$Au(OH)_3$がのOH^-イオンよりAu^{3+}イオンへ電子移動が起こり、金属Auになると考えられる。

Auの還元機構

Table 2. Produced metallic Au deposited on hematite particles and oxygen in various forms in a concentrated system

Reduced product	Oxidized products			
Au	ClO^-	ClO_3^-	ClO_4^-	O_2^-
1.25×10^{-2}	2.88×10^{-4}	4.64×10^{-3}	3.33×10^{-4}	1.31×10^{-3}

(mol dm^{-3})

Initial conditions:

$[HAuCl_4] = 2.0 \times 10^{-2}$ *M*, NaOH = 8.0×10^{-2} *M*, pH = 6.55

$[\alpha\text{-}Fe_2O_3] = 2.0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} (polycrystalline ellipsoids)

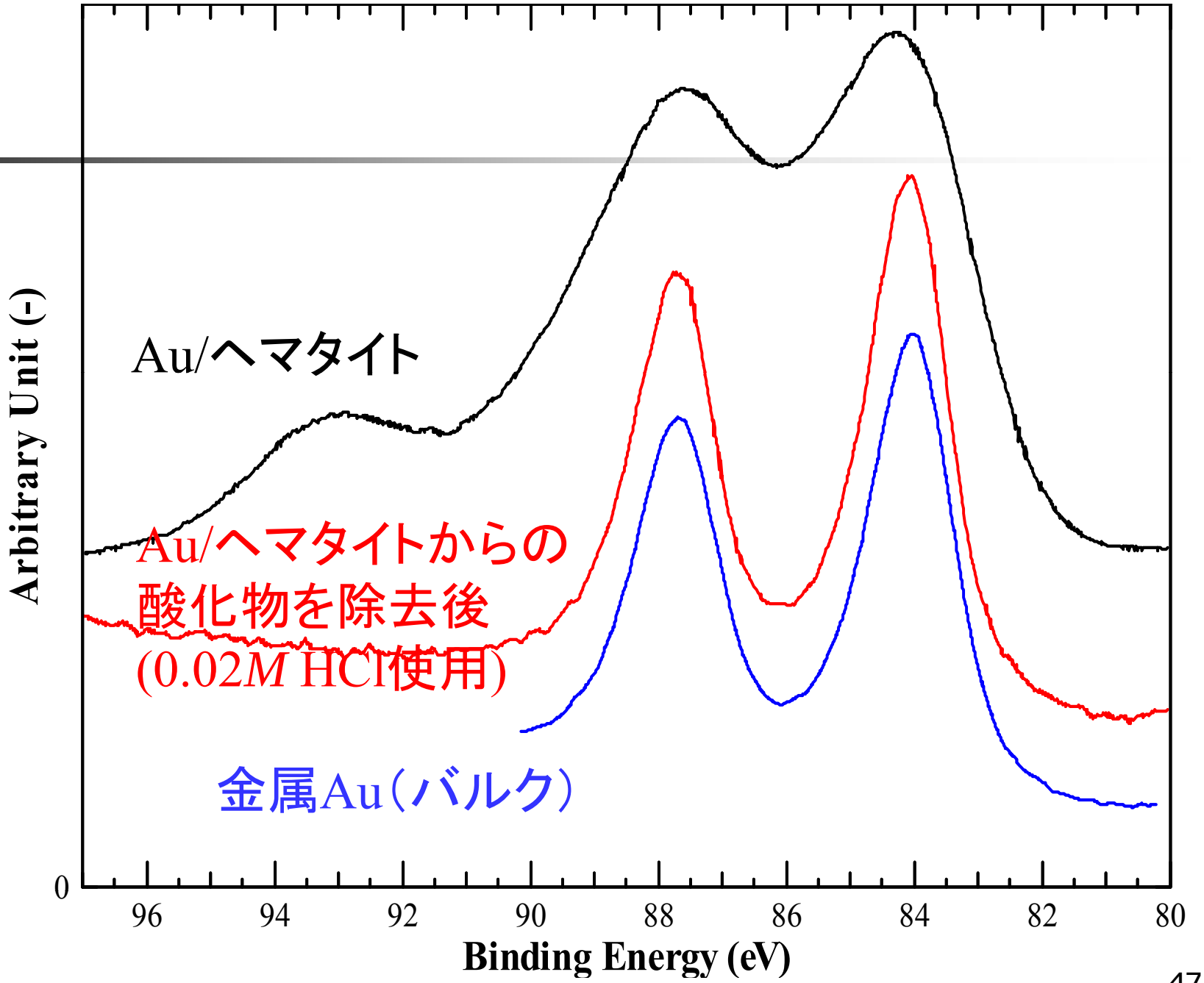
100 ℃, 72 h

理論比=1

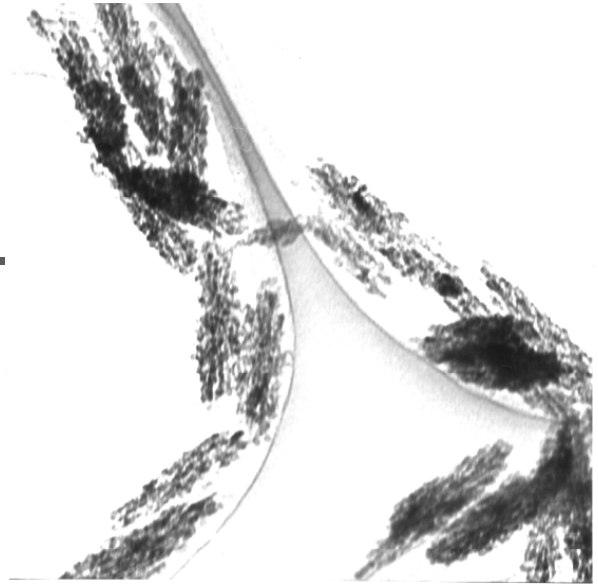
$$\frac{2[O]_{total}}{3[Au^0]} = \frac{2}{3} \times \frac{[ClO^-] + 3[ClO_3^-] + 4[ClO_3^-] + 2[O_2]}{[Au^0]} = 0.969$$

$$Au(OH)_3 \rightarrow Au^0 + \frac{3}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \quad \Delta G^\circ = -318\,kJ/mol$$

Au/ヘマタイトのESCAパターン



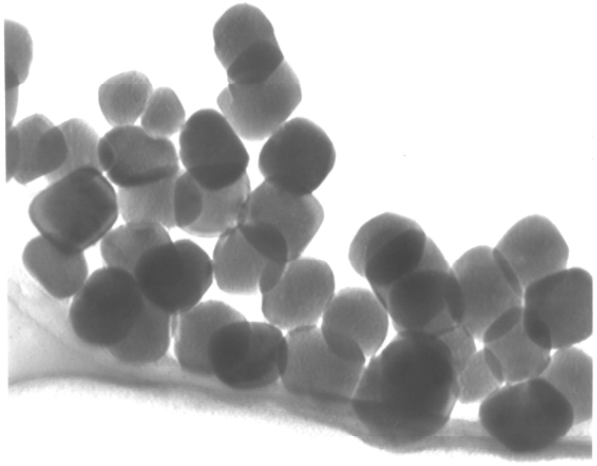
α-Fe_2O_3 多結晶エリプソイド



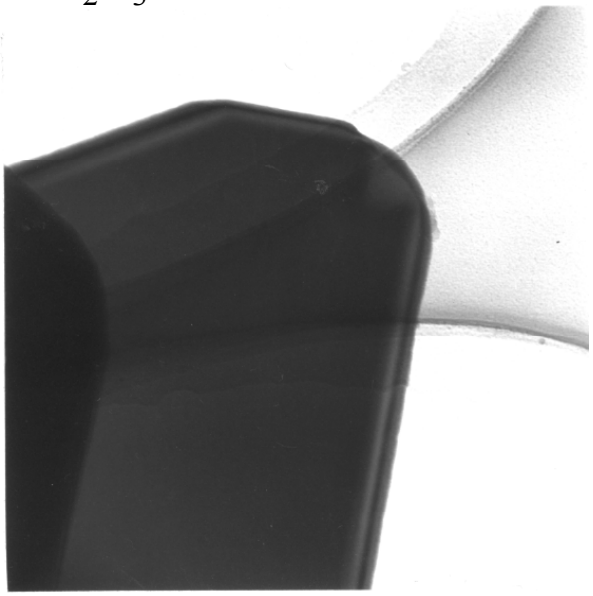
α-Fe_2O_3 単結晶エリプソイド

0.1 μm

α-Fe_2O_3 単結晶擬似立方体



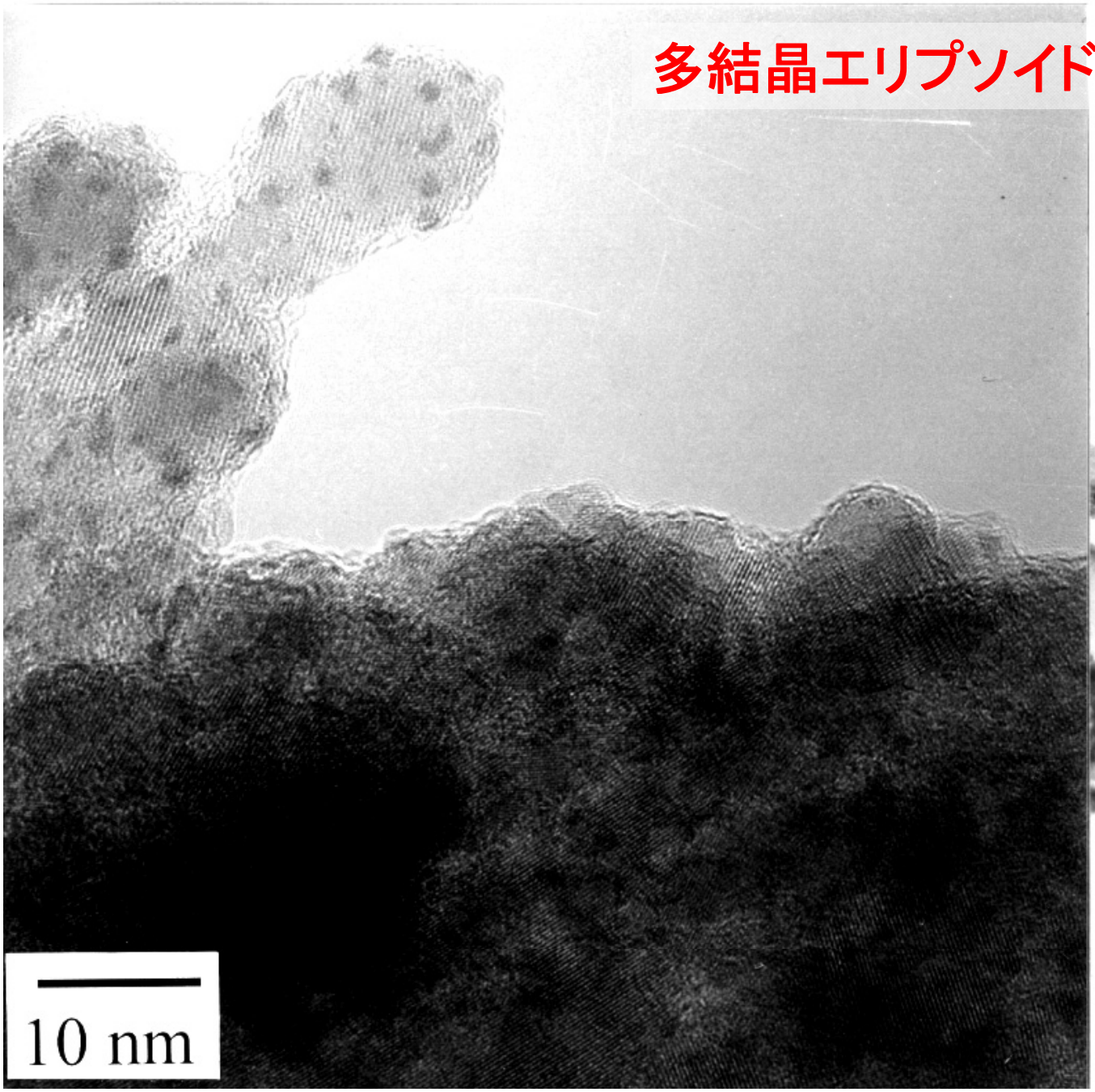
α-Fe_2O_3 単結晶平板

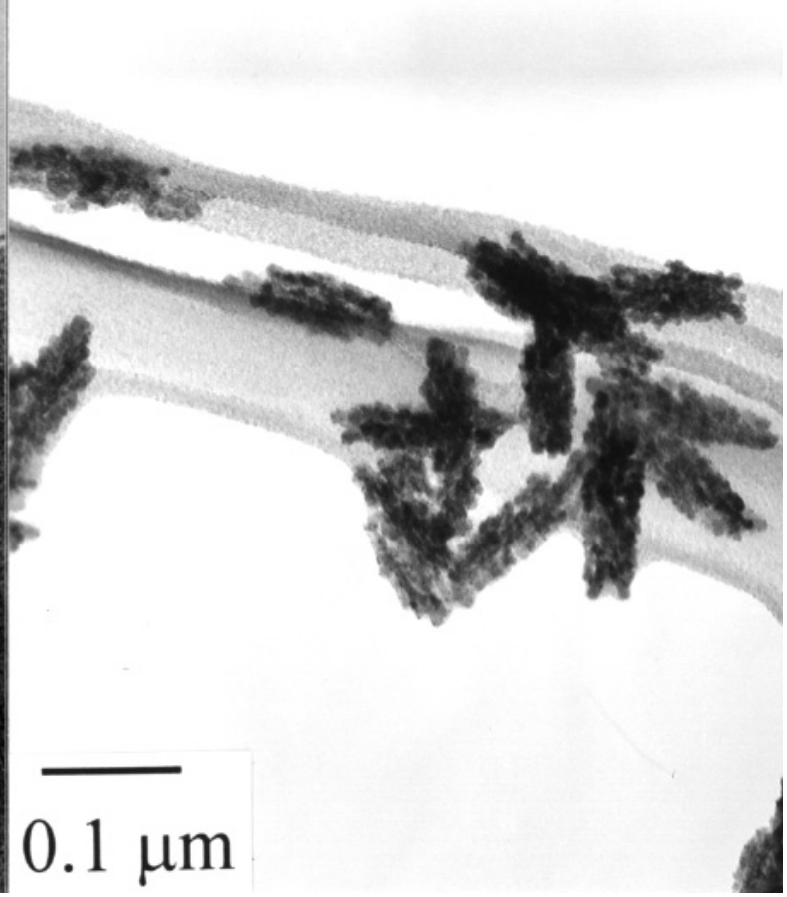


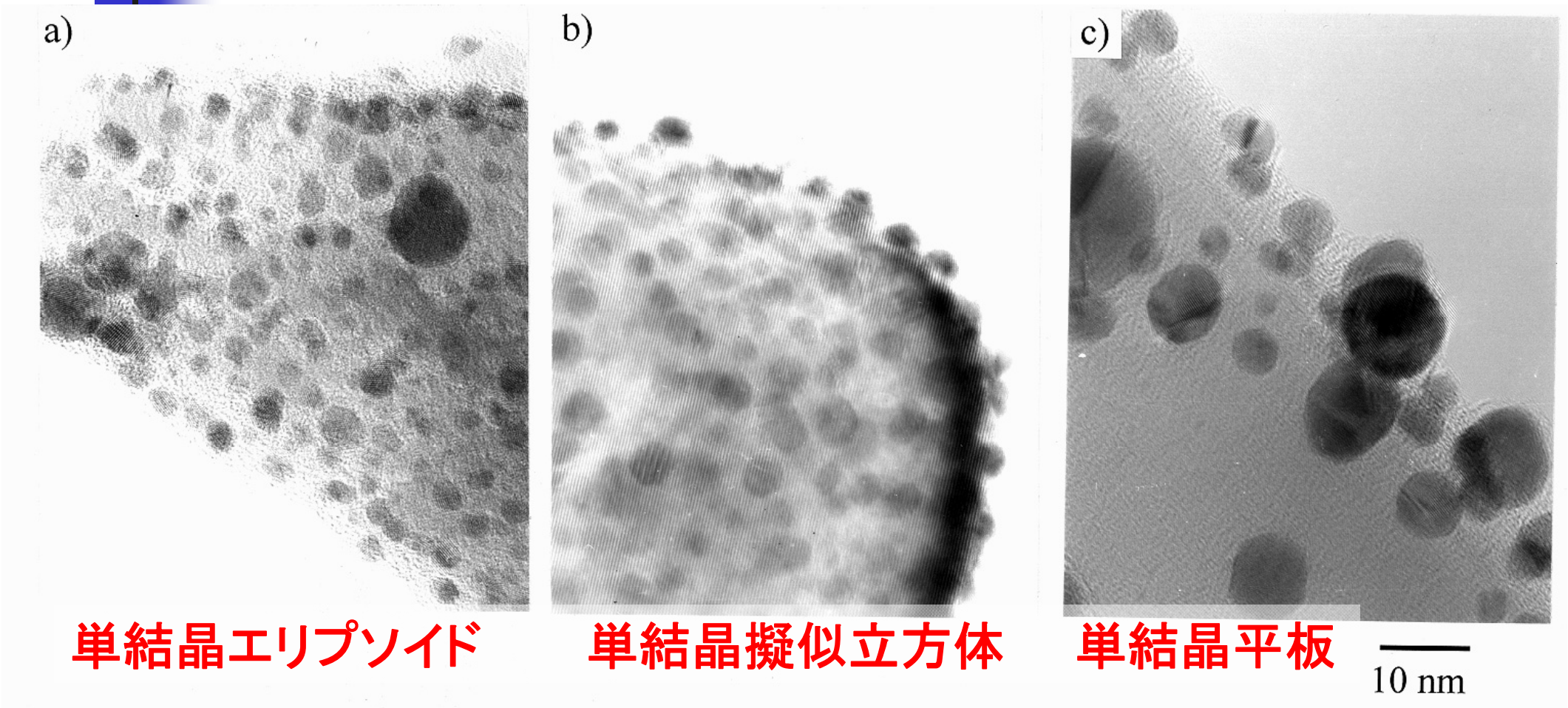
用いる担体の一例（ヘマタイトのみ）

Table 1 Used Support Particles

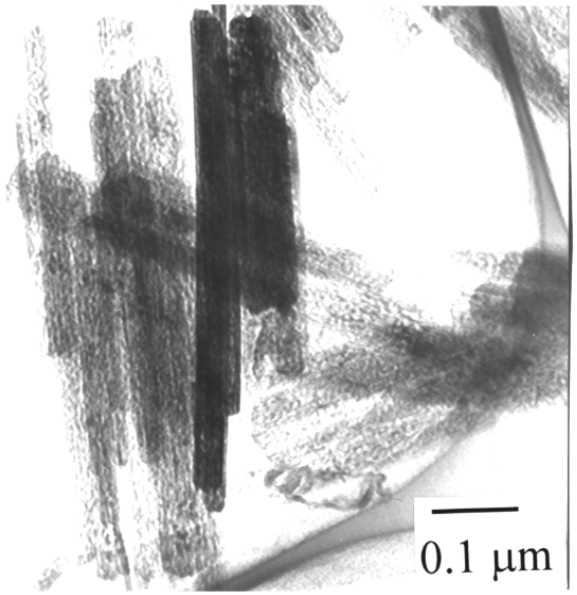
Support Particles	Size (μm)	Structure	BET Surface Area (m^2/g)
α–Fe_2O_3, ellipsoids (A)	0.20 × 0.038	polycrystal	136
α–Fe_2O_3, ellipsoids (B)	0.46 × 0.10	single crystal	21.8
α–Fe_2O_3, cubes	0.09	single crystal	15.9
α–Fe_2O_3, platelets	13.3 × 1.5	single crystal	0.70
α–FeOOH, needles	0.50 × 0.020	single crystal	41.0
β–FeOOH, needles	0.25 × 0.012	single crystal	112
ZrO_2 (A), spheres (rough surfaces)	0.015	single crystal	153
ZrO_2 (B), spheres (smooth surfaces)	0.015	single crystal	118
TiO_2, ellipsoids	0.35 × 0.045	single crystal	43.0


多結晶エリプソイド
10 nm

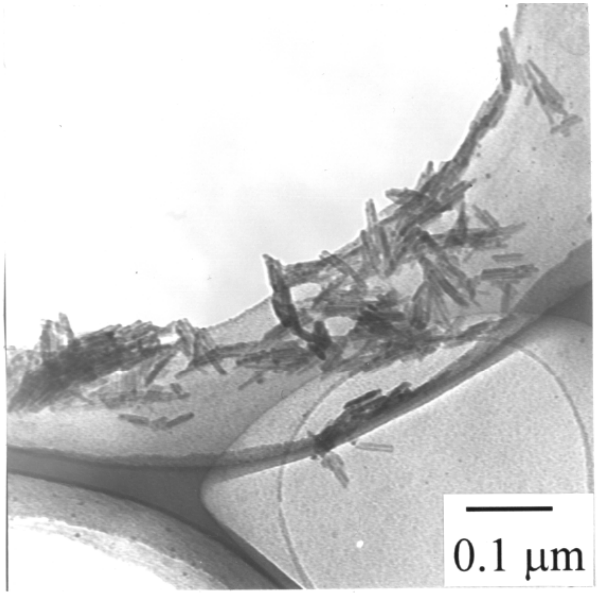

0.1 μm


a)
b)
c)
単結晶エリプソイド
単結晶擬似立方体
単結晶平板
10 nm

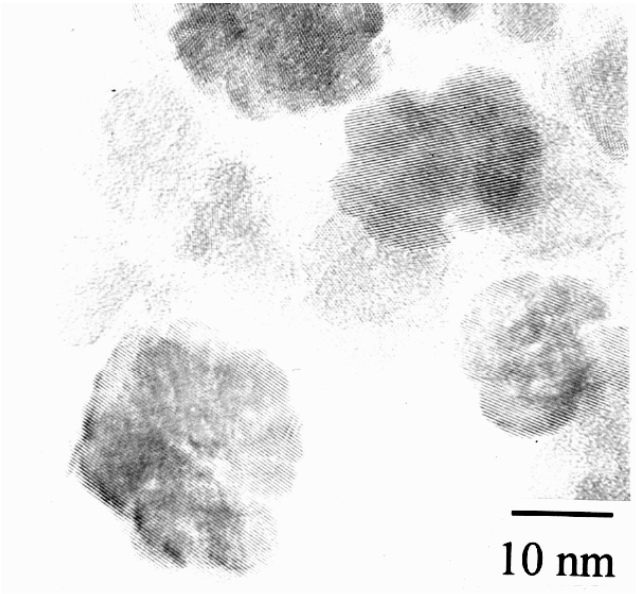
α-FeOOH



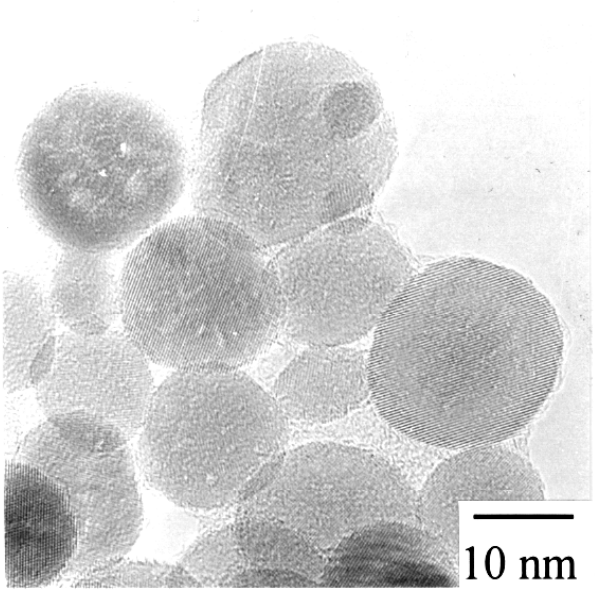
β-FeOOH



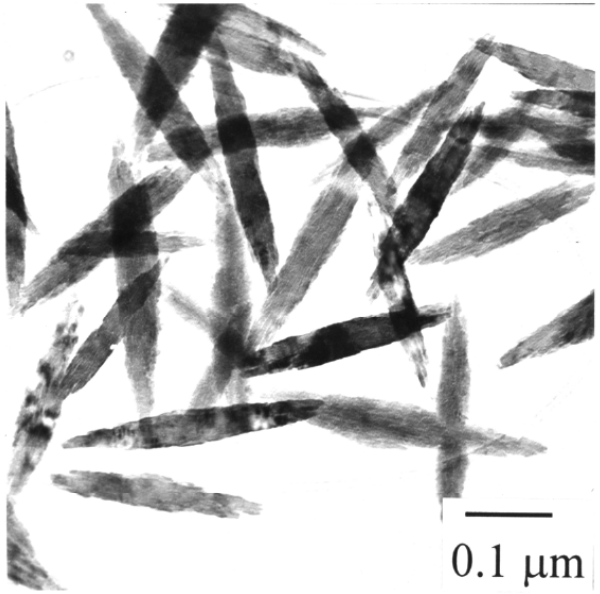
ZrO_2(A)
Rough surfaces



ZrO_2(B)
Smooth surfaces



TiO_2



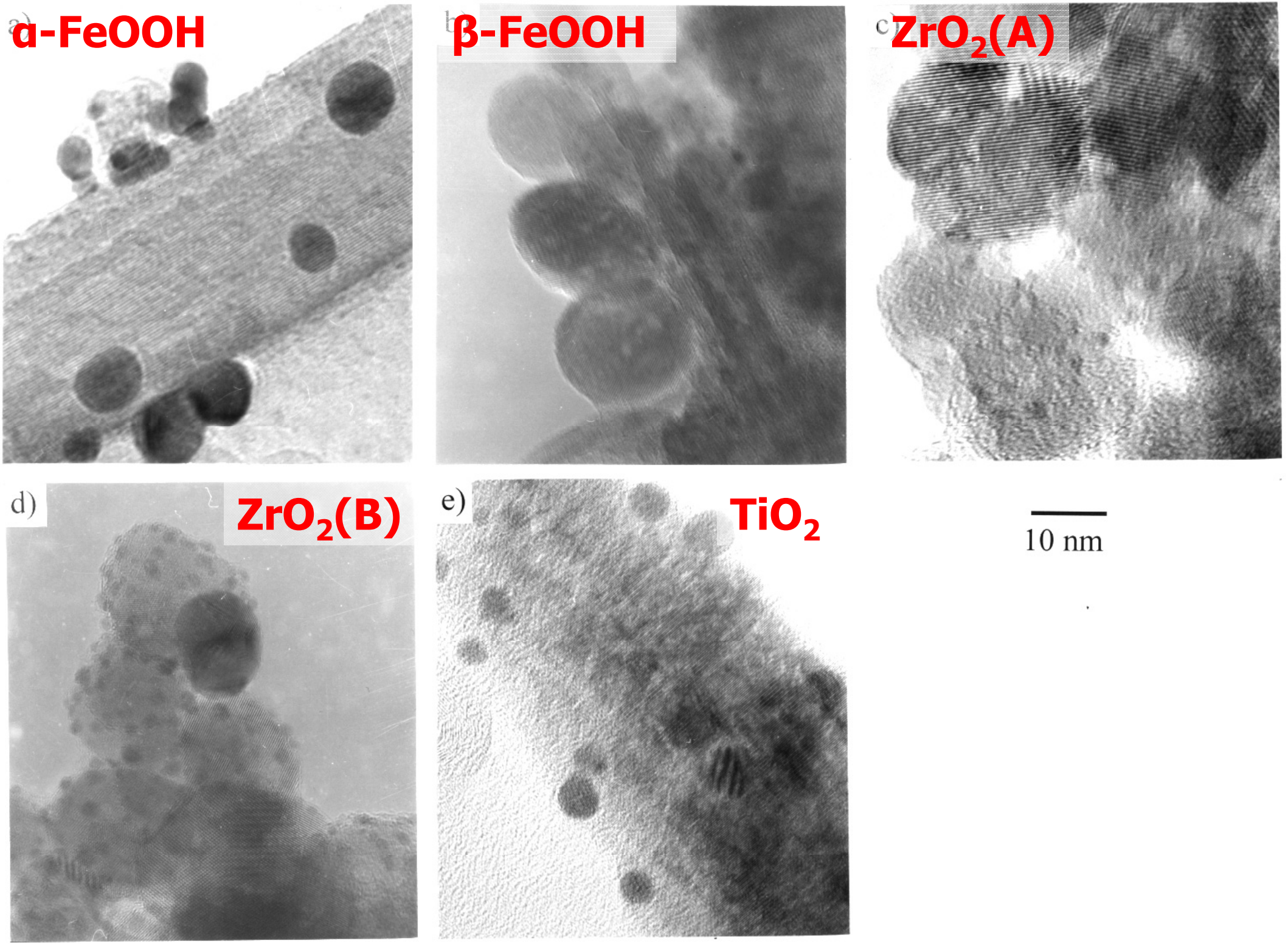
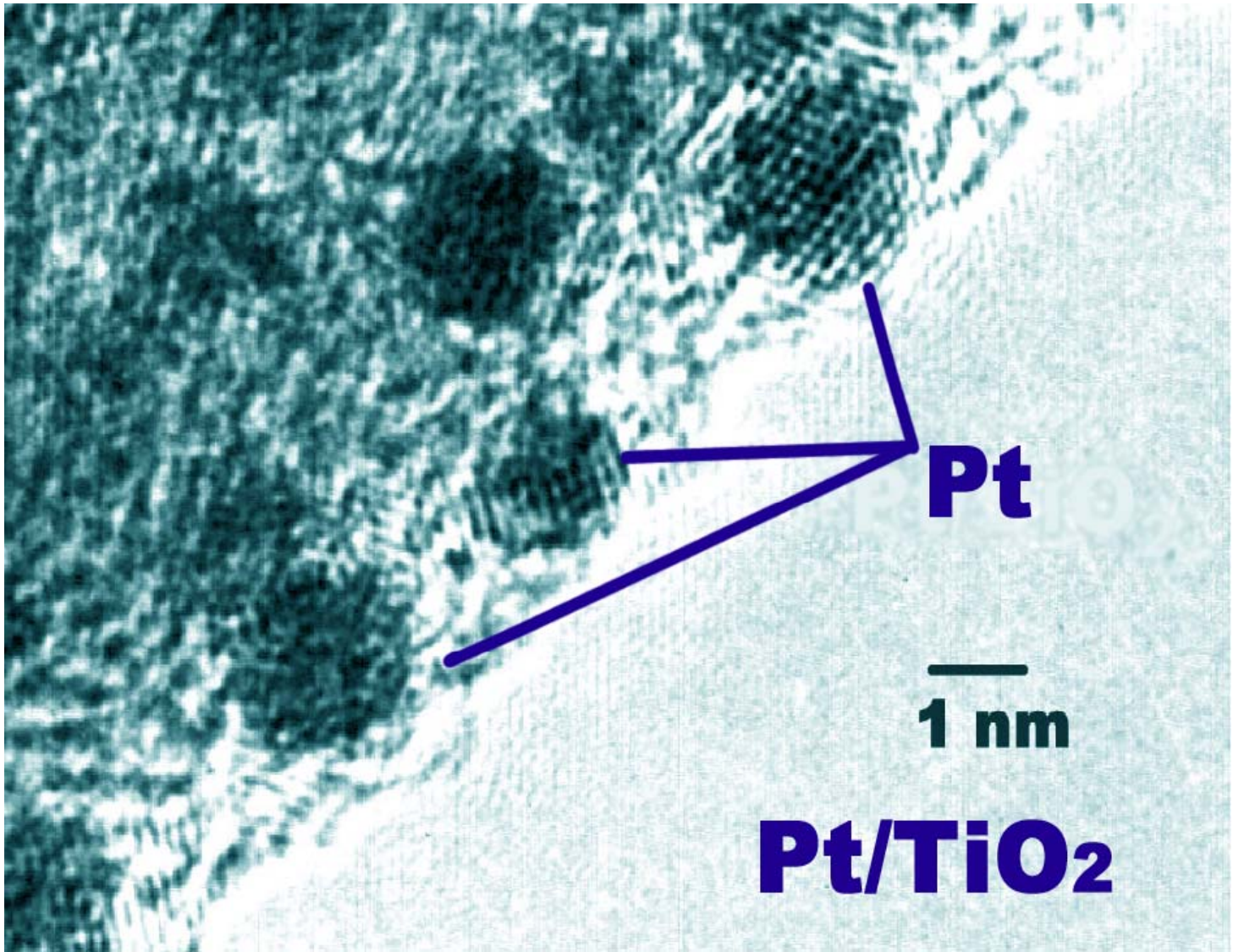

α-FeOOH
β-FeOOH
ZrO2(A)
d)
ZrO2(B)
e)
TiO2
10 nm

Table 3. Deposited amounts of Au(OH)3 and Au^0 and the mean size of Au^0 particles

Support Particles	Size (μm)	Structure	Deposited amount (mol %)		Particle size of Au (nm)
			$Au(OH)_3$	Au^0	
α–Fe_2O_3, ellipsoids (A)	0.20 × 0.038	polycrystal	19.9	75.1	1 – 2
α–Fe_2O_3, ellipsoids (B)	0.46 × 0.10	single crystal	13.8	60.6	2 – 5
α–Fe_2O_3, cubes	0.09	single crystal	10.5	74.7	3 – 5
α–Fe_2O_3, platelets	13.3 × 1.5	single crystal	74.3	8.5	5 – 15
α–FeOOH, needles	0.50 × 0.020	single crystal	18.8	67.6	5 – 15
β–FeOOH, needles	0.25 × 0.012	single crystal	10.3	62.7	5 – 20
ZrO_2 (A), spheres (rough surfaces)	0.015	single crystal	0.6	99.0	0.2 - 1
ZrO_2 (B), spheres (smooth surfaces)	0.015	single crystal	2.8	95.1	1 – 3
TiO_2, ellipsoids	0.35 × 0.045	single crystal	15.8	54.8	2 – 5

選択析出法

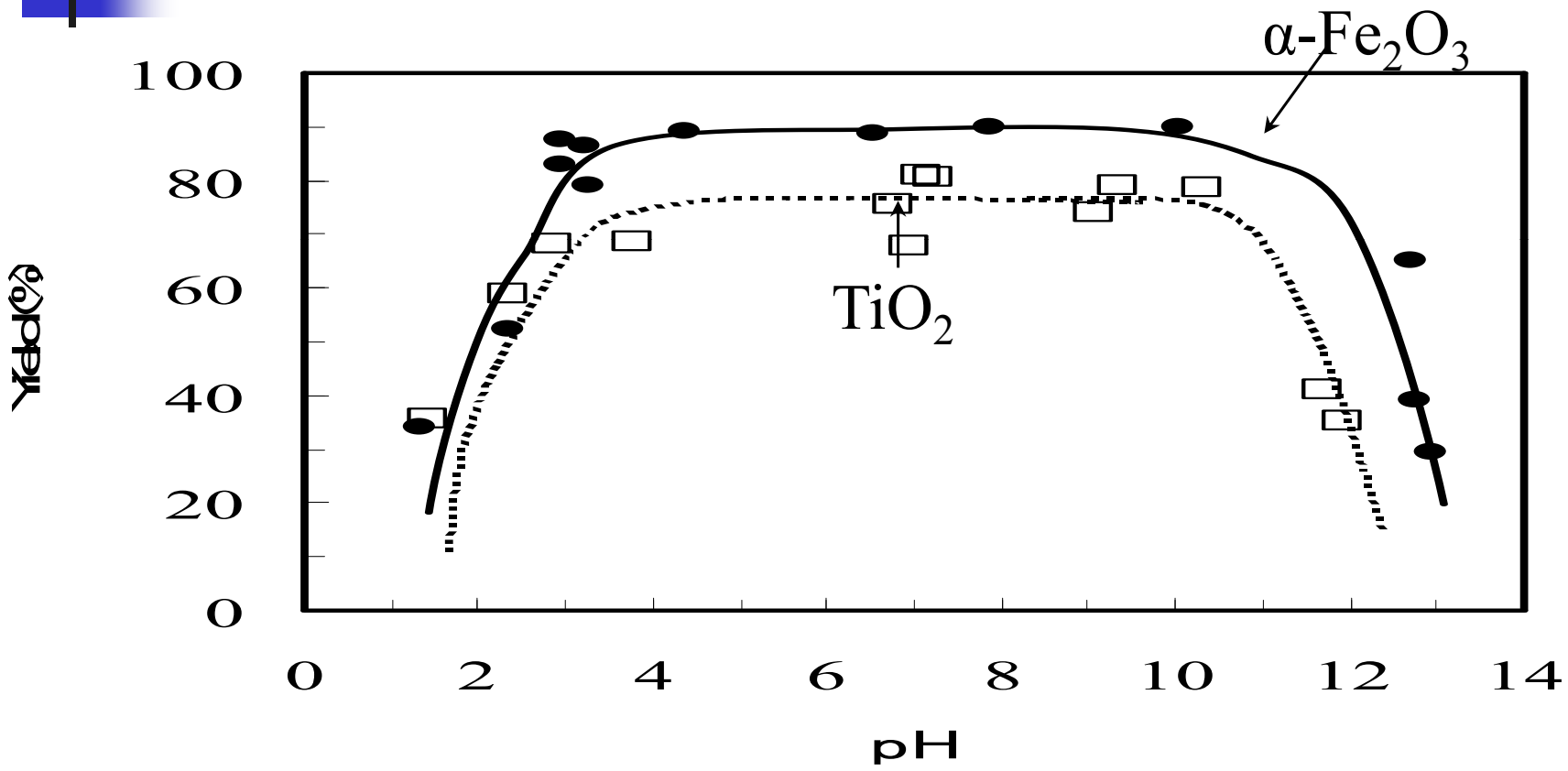


ポイント

- 溶液条件
- 分散系
- 経時熟成

Effect of pH on yields of Pt precursor

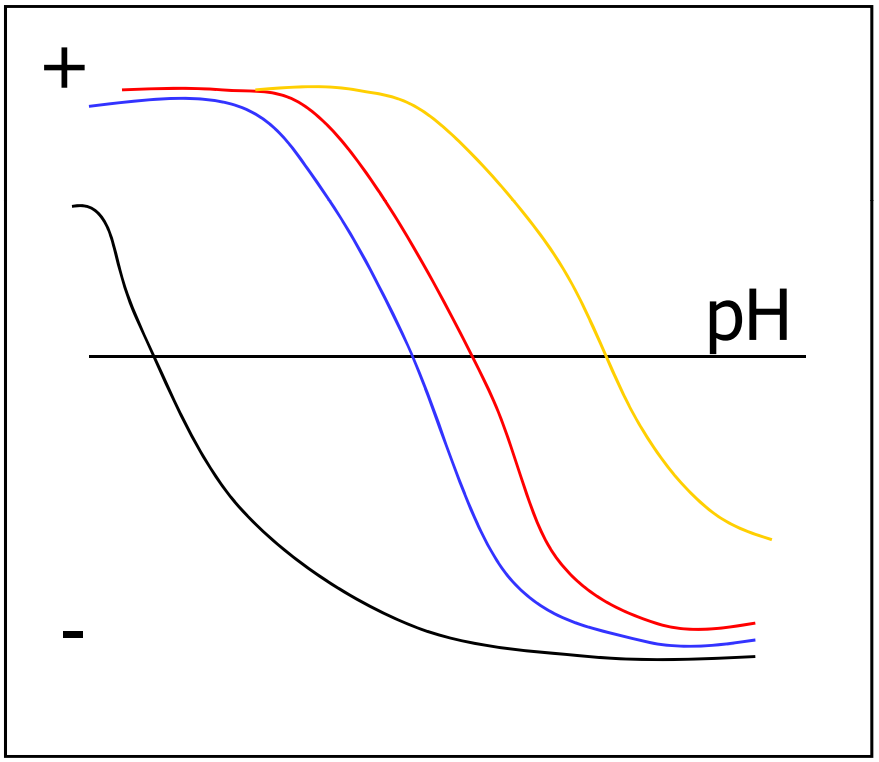
(100℃, 2days)



$[Pt(Cl)_6]^{2-} > [Pt(OH)_4(H_2O)_2]^0 > [Pt(OH)_6]^{2-}$

担体の等電点

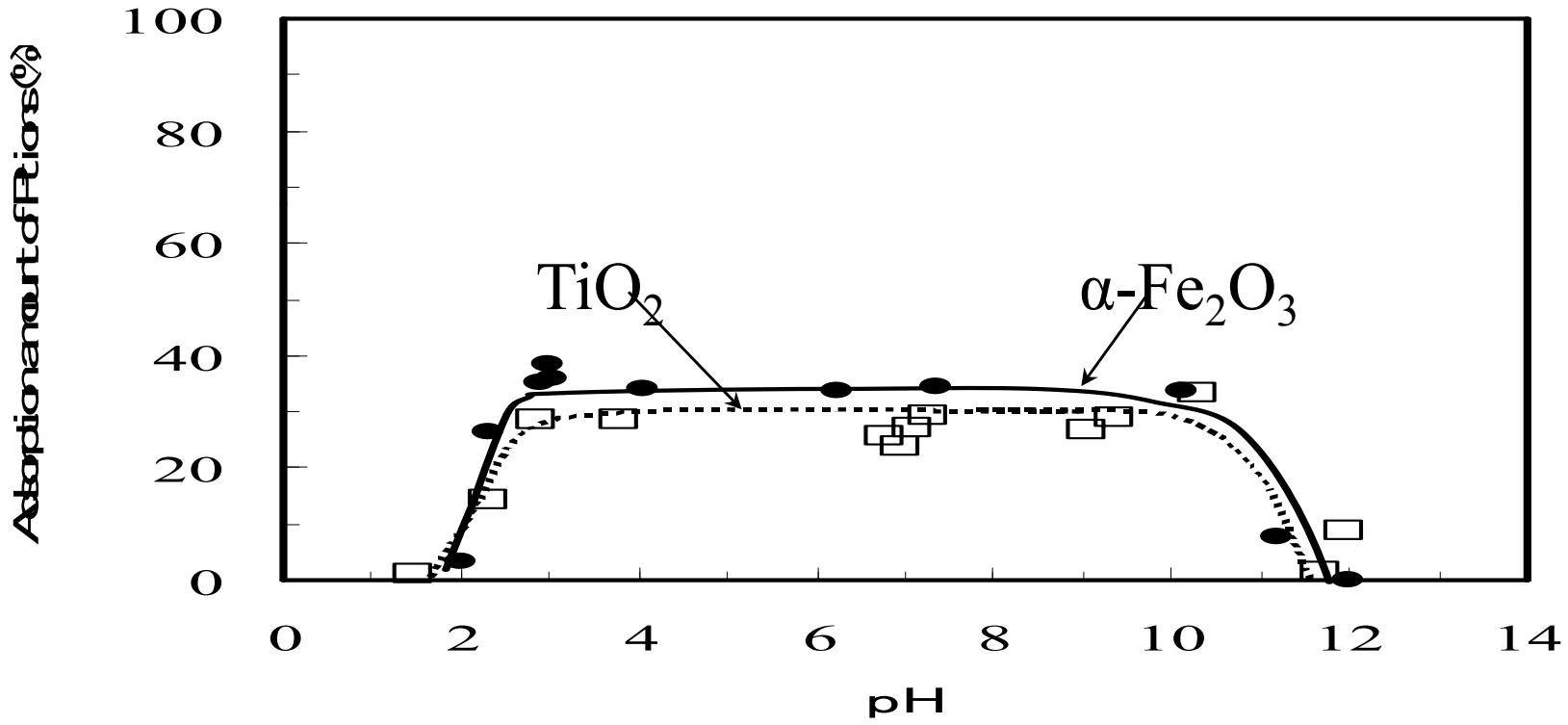
- SiO_2　2～3
- TiO_2　6～8
- Fe_2O_3　6～8
- ZrO_2　7～9
- Al_2O_3　7～9
- MgO　9～11



結晶面、構造等によって変化する

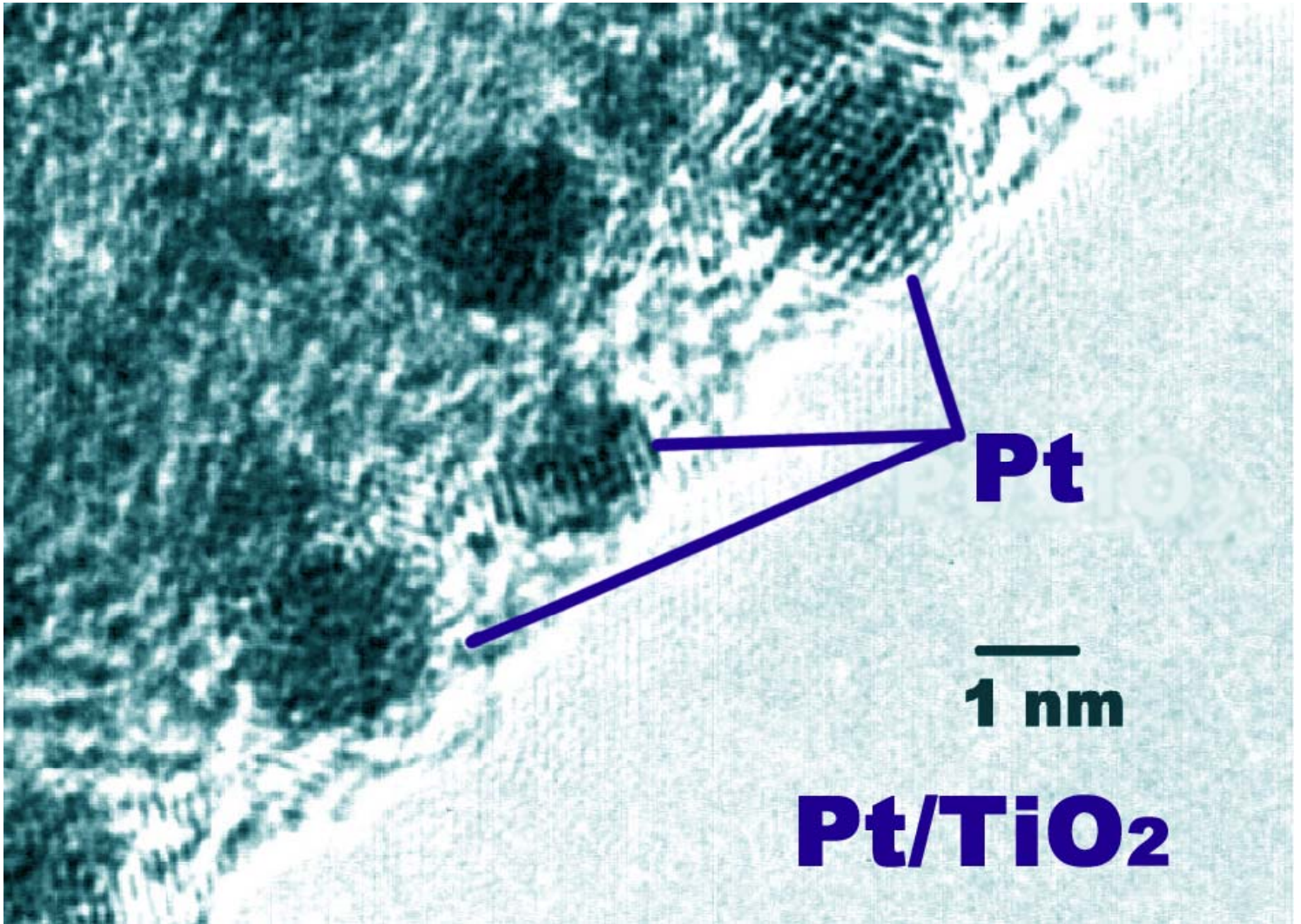
Effect of pH on adsorption of Pt ions

(25℃, 2days)



室温の場合は単なる吸着と、多少の水酸化物析出で終了
→　そのため担持量が非常に低くなる

Pt/TiO_2



選択析出（Selective Deposition）法

表　担持Ptナノ粒子触媒の諸物性

担体	比表面積 ($m^2\ g^{-1}$)	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_2, ellipsoid (anatase)	37.5	*選択析出法*	3.0	1.1	0.99	11.9
		選択析出法	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_2O_3, ellipsoid (A)*	136	*選択析出法*	22.0	2.0	0.09	4.6
SiO_2 (Stober法単分散粒子)	4.20	*選択析出法*	13.6	10 - 50	0.31	5.0
ZrO_2 (B)**	118	*選択析出法*	18.0	2.4	0.86	19.4
Al_2O_3 触媒学会参照触媒ALO6	156	*選択析出法*	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

シリカにはつきにくい
表面電荷に依存している

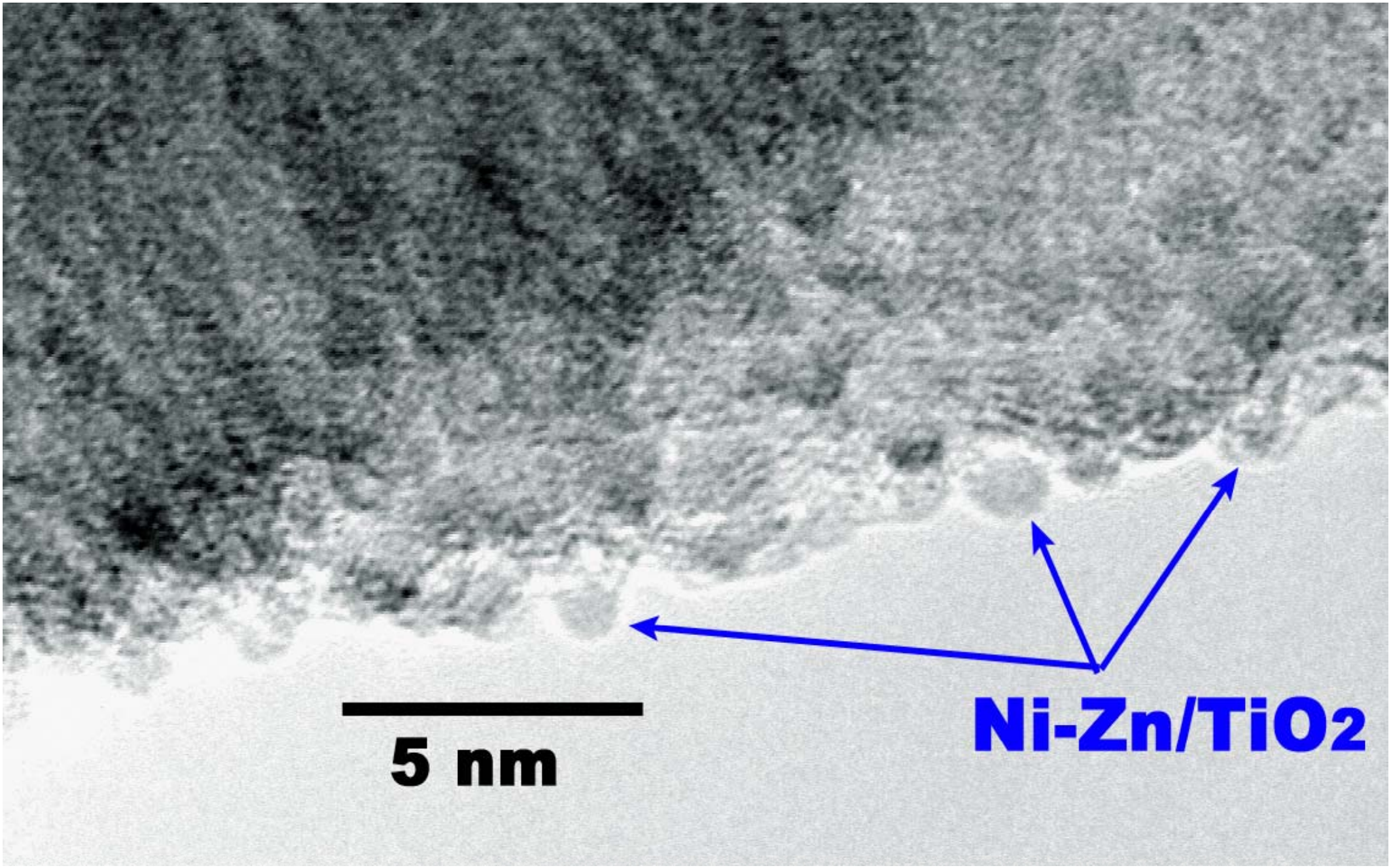
これをニッケルに応用するには障壁が多い

担体表面への
ナノ粒子の液相還元選択析出法

Ni-Zn系ナノ粒子を種々の担体に担持

選択析出法と液相還元選択析出法の比較

項目	選択析出法	液相還元選択析出法
反応	加水分解 → 酸化物 （金属にするには水素還元必要）	還元 → 金属
適用金属	貴金属 （貴金属以外はナノ粒子にならない）	金属一般
適用担体	前駆体が吸着できる担体 （溶媒によく分散する必要がある）	前駆体が吸着できる担体 （溶媒によく分散する必要がある）
溶媒	水のみ	水、非水溶媒
前駆体	金属錯体	金属錯体
核生成	不均一核生成 （溶液からの直接析出）	不均一核生成 （溶液からの直接析出）
粒子成長	溶液からの直接析出	溶液からの直接析出
担持率	仕込み組成ベース （最大値は担体の表面積に依存）	仕込み組成ベース （最大値は担体の表面積に依存）
粒子径	生成する不均一核生成数に依存 （貴金属粒子は数nm以下）	生成する不均一核生成数に依存
特記事項	基本的に貴金属触媒限定 それ以外では析出する酸化物が大きく成長してしまう	金属一般に適用可能 ・金属が直接析出するので、凝集・凝結の可能性がある水素還元（熱処理）不要 ・触媒調製法の中で、唯一、1段（複数のステップなし）で担持金属触媒が得られる方法


5 nm
Ni-Zn/TiO2

単分散チタニア粒子への金属Niナノ粒子の選択析出

- 単分散チタニア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

Ni-ZnO/TiO_2触媒の調製法

ニッケルアセチルアセトネート
（＋酢酸アセチルアセトネート）
2-プロパノール溶液

$[Ni(AA)_2]$ = 0.005 mol/l
Zn/Ni比= 0.1
$[NaBH_4]$ = 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%担持）

⇦ TiO_2微粒子を分散

⇦ 窒素吹き込み30分

⇦ 水素化ホウ素ナトリウム
（2-プロパノール溶液）

Ni-ZnO/TiO_2微粒子

Ni-ZnO/TiO_2触媒の調製法

ニッケルアセチルアセトネート（Ni(AA)$_2$）
（＋亜鉛アセチルアセトネート）
2-プロパノール溶液40ml

$[Ni(AA)_2]$ = 0.005 mol/l
Zn/Ni比を調節
$[NaBH_4]$ = 0.0075 mol/l
TiO_2粒子固体濃度 = 2.5 g/l
(Ni金属として12wt%担持)

TiO_2微粒子を分散

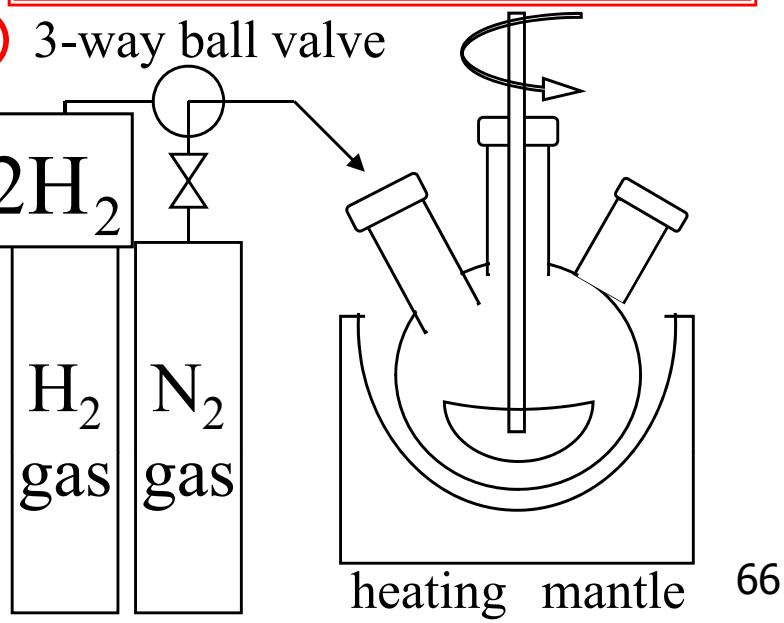
窒素吹き込み30分

水素化ホウ素ナトリウム
（2-プロパノール溶液10ml）

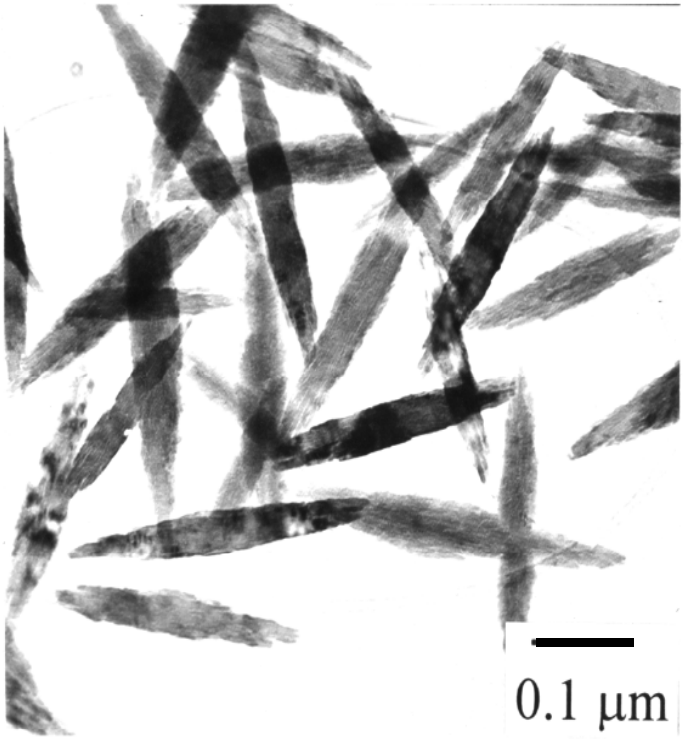
$$2Ni^{2+} + BH_4^- \rightarrow 2Ni + B^{3+} + 2H_2$$

Ni^{2+}が還元されH$^-$が酸化される

Ni-ZnO/TiO_2微粒子
(2-プロパノール溶液50ml)



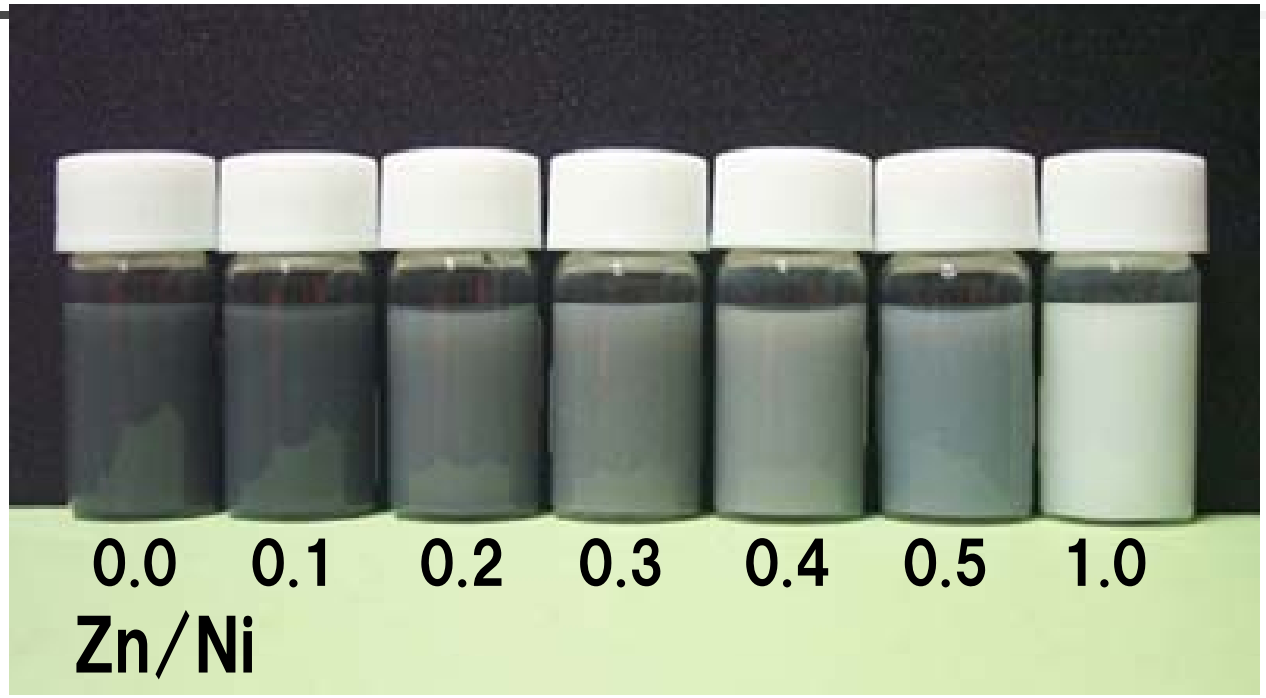
TiO_2微粒子



- 単結晶アナターゼ型TiO_2
- 調製方法
  - ゲルーゾル法合成
- 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^2/g

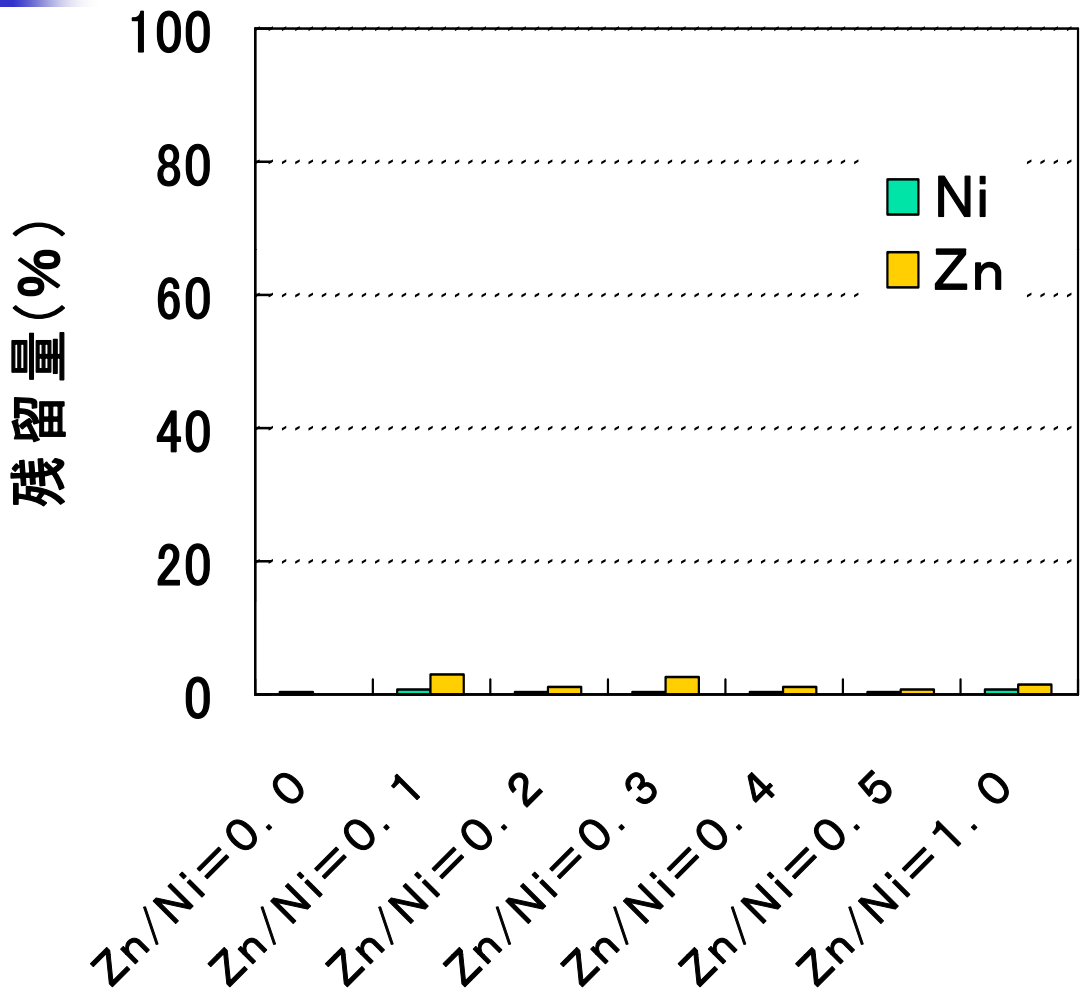
T. Sugimoto, M. Okada, and H. Itoh: J. Colloid Interface Sci. 193 (1997) 140

調製した試料



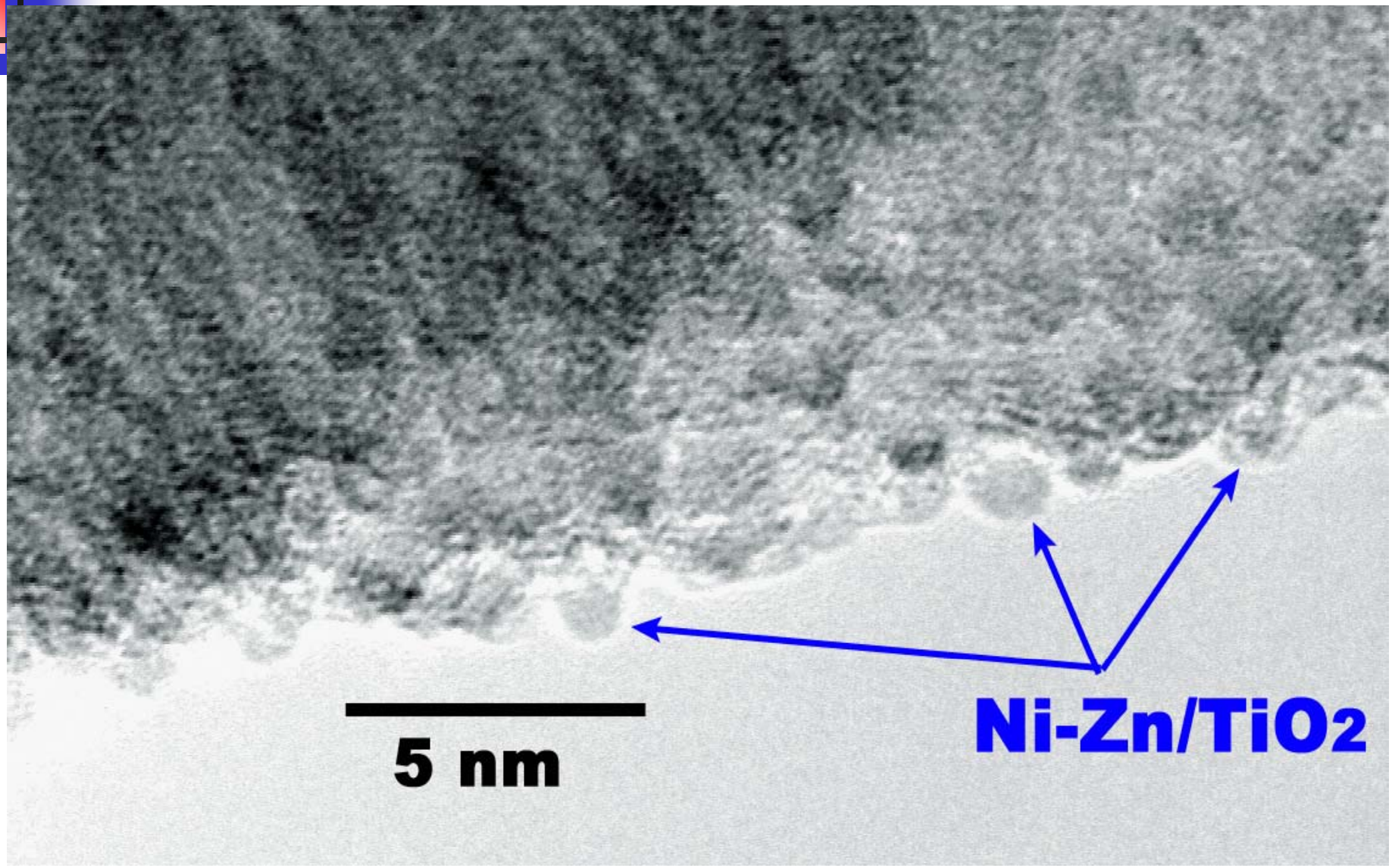
Zn量によって金属の還元のされ方が異なる

Ni-ZnO/TiO_2微粒子調製後のろ液中の残留金属(ICP分析)



97%以上の金属が何らかの形で消費され、溶液内にはほとんど残っていない

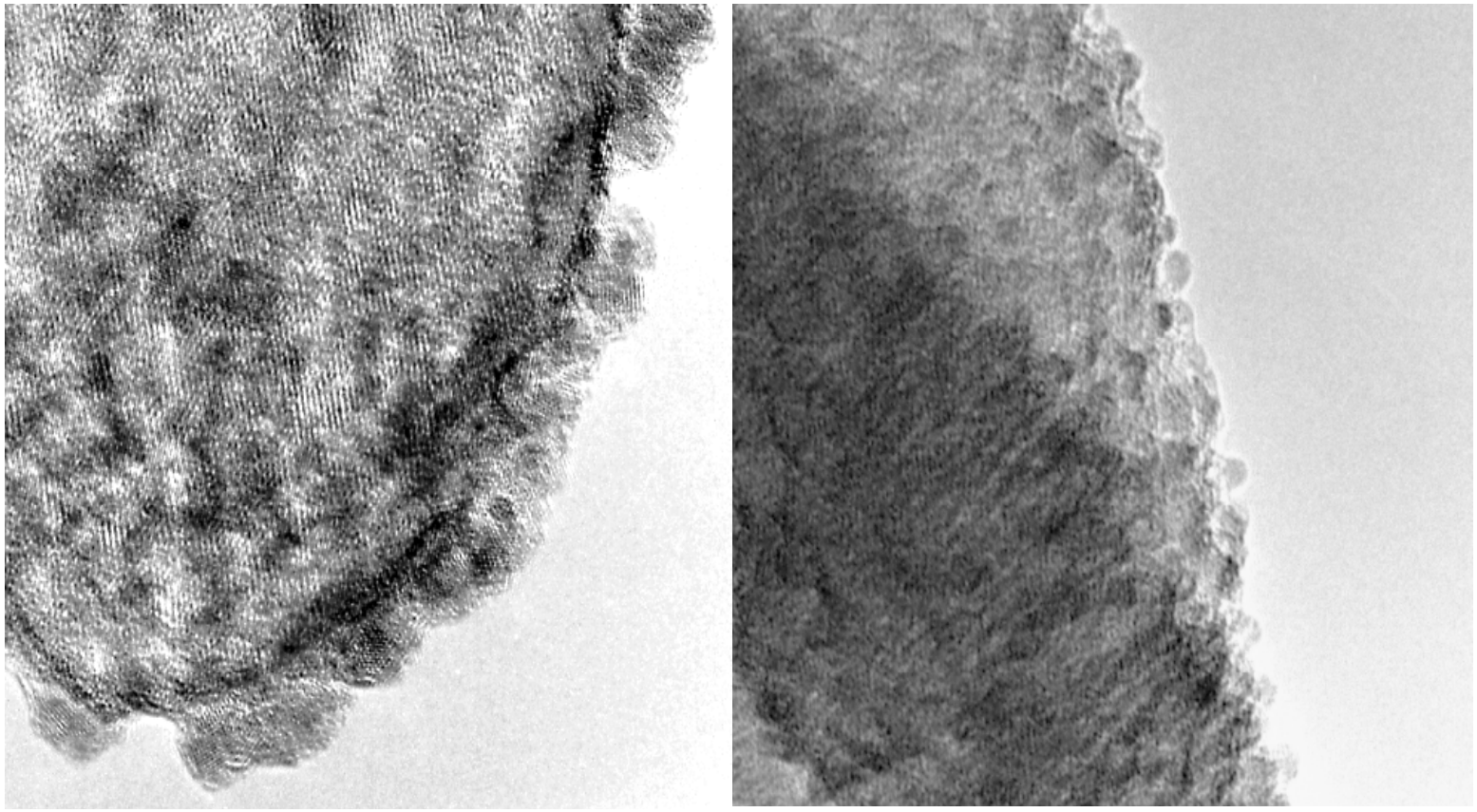
Ni-ZnO/TiO_2 (Zn/Ni=0.1)



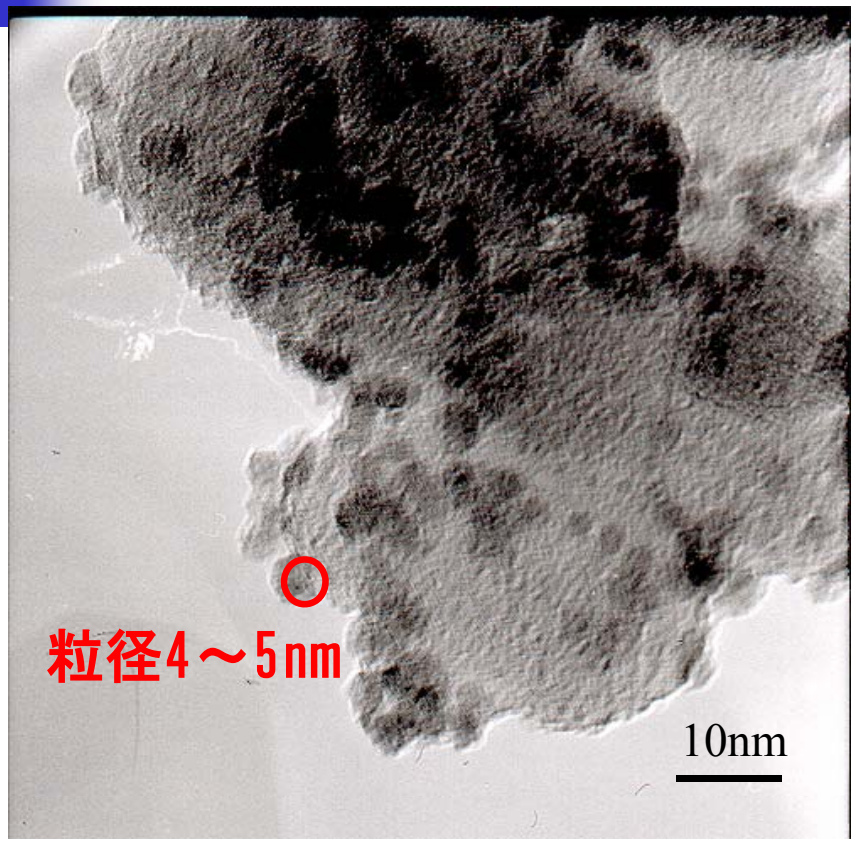
Zn添加によるサイズ低下

Ni単独

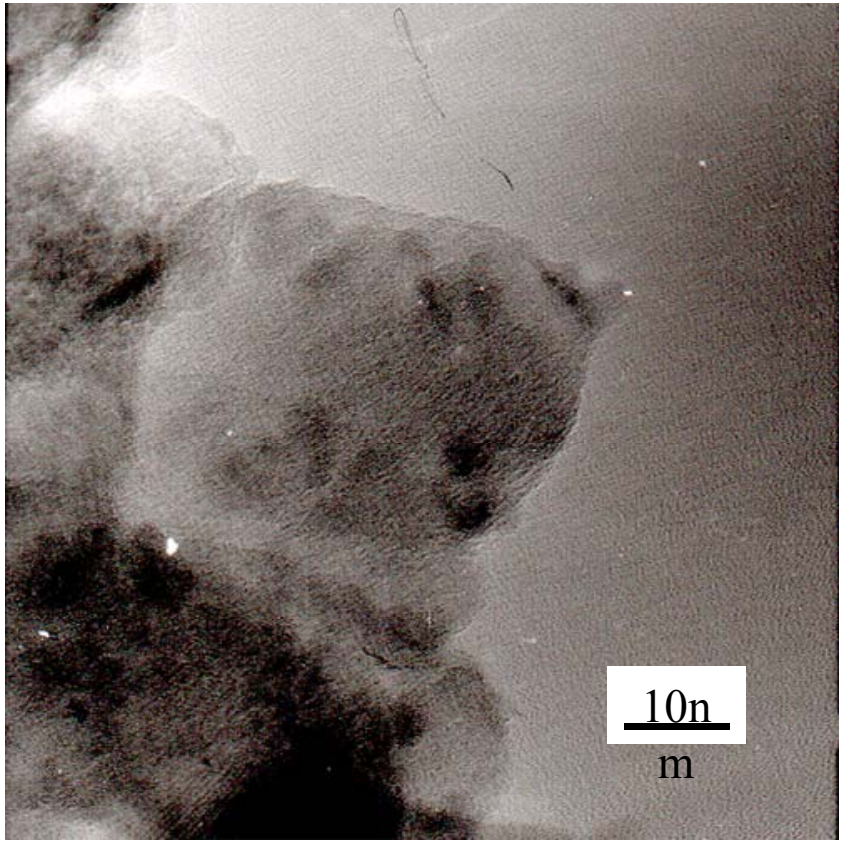
Ni-Zn (Zn/Ni=0.1)



TiO_2担持Ni-Znナノ粒子のTEM観察(2)



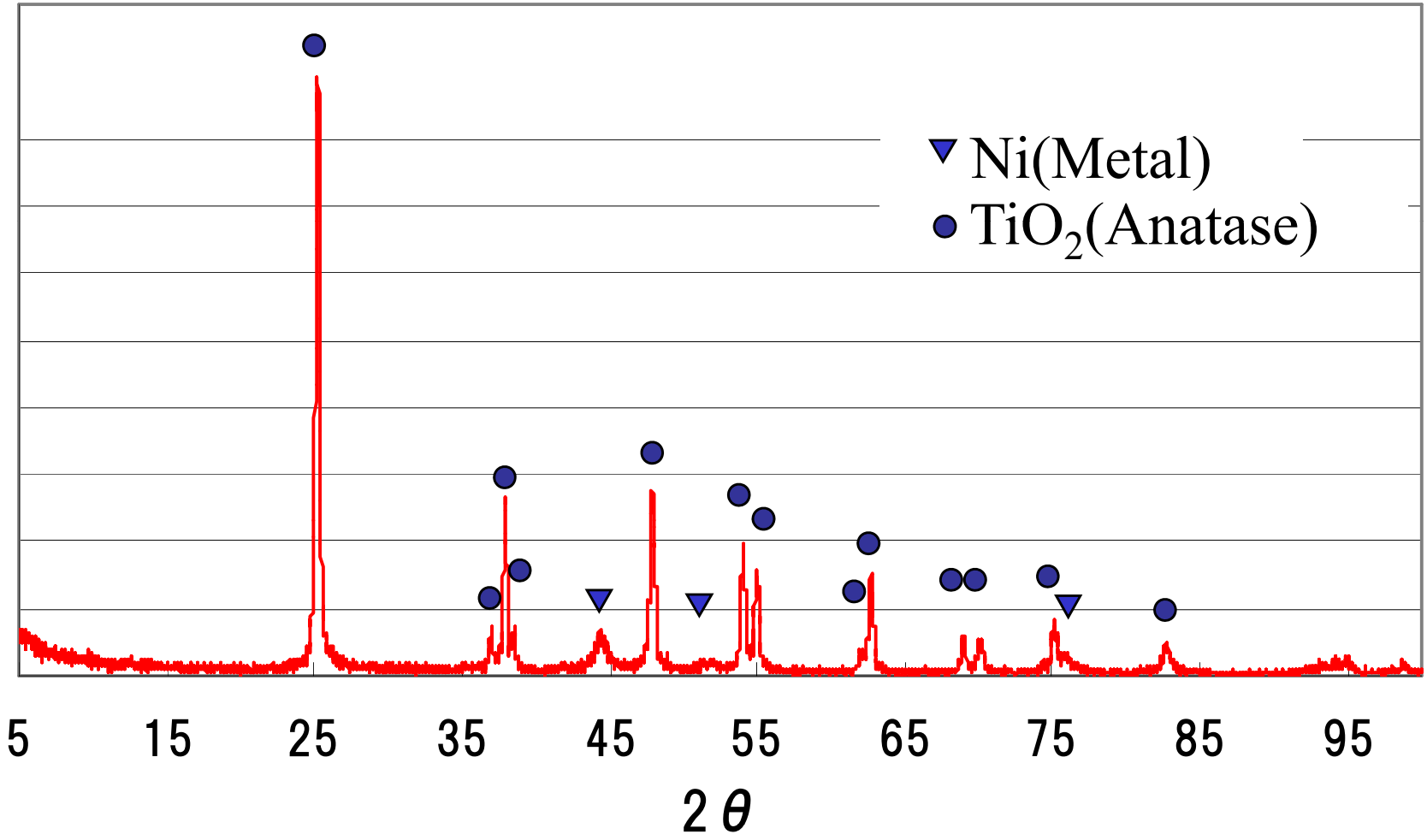
Zn/Ni=0.2



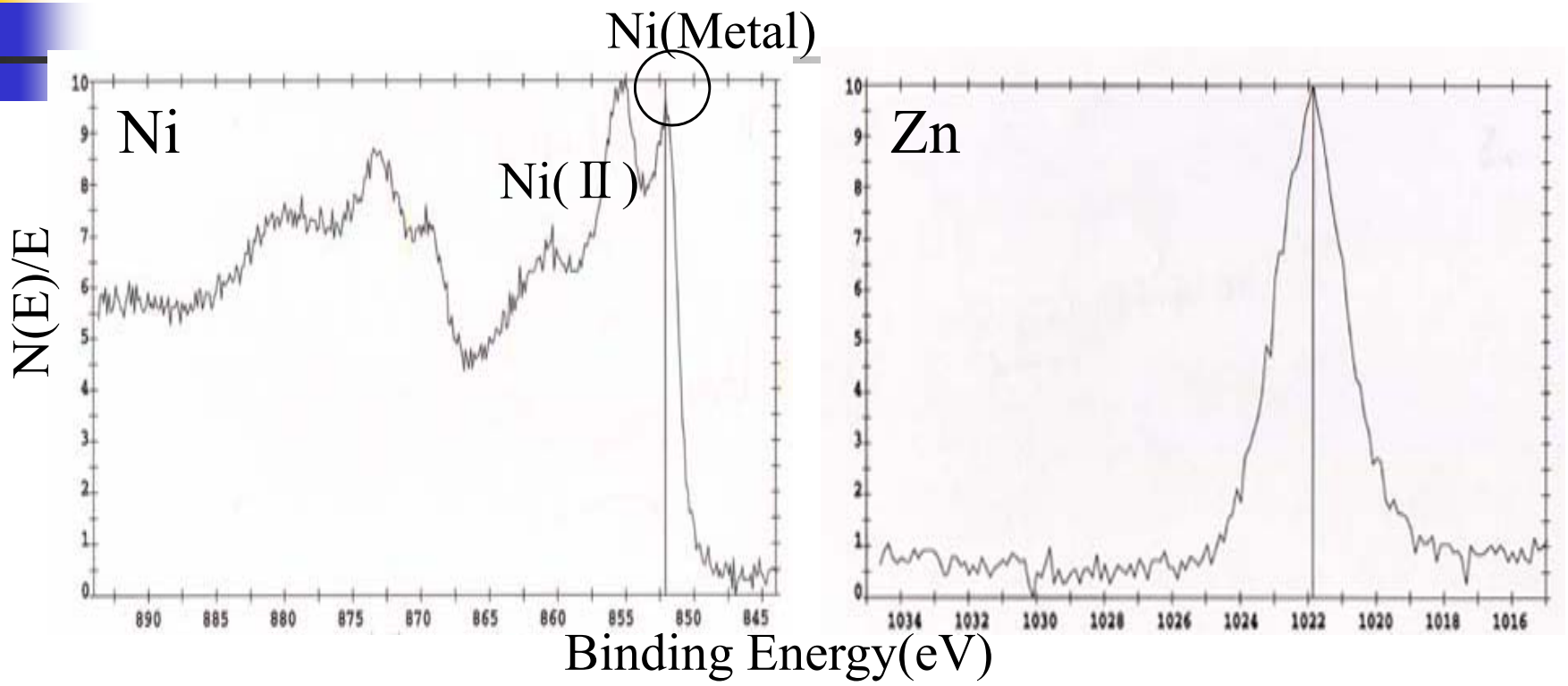
Zn/Ni=1.0

Zn/Ni＝0.2のXRD分析

500℃で1h 熱処理・結晶化



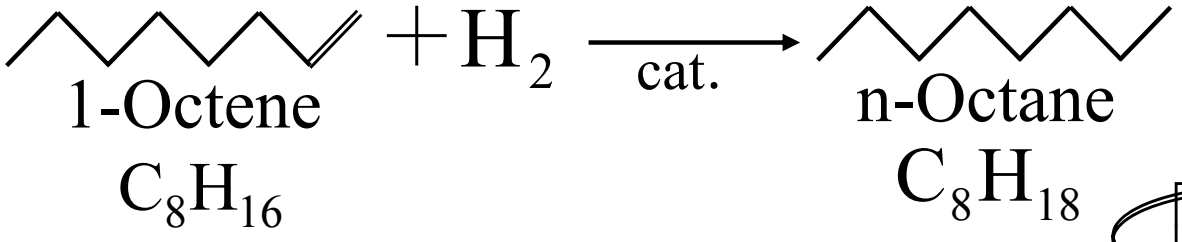
ESCA測定の結果(Zn/Ni=0.2)



- Ni：酸化状態0価と2価
- Znは同定できない
- Bを含有

	Ni/TiO_2	$Ni\text{-}Zn/TiO_2$
B	26.7%	39.4%
Ni	73.3%	55.1%
Zn	—	5.6%

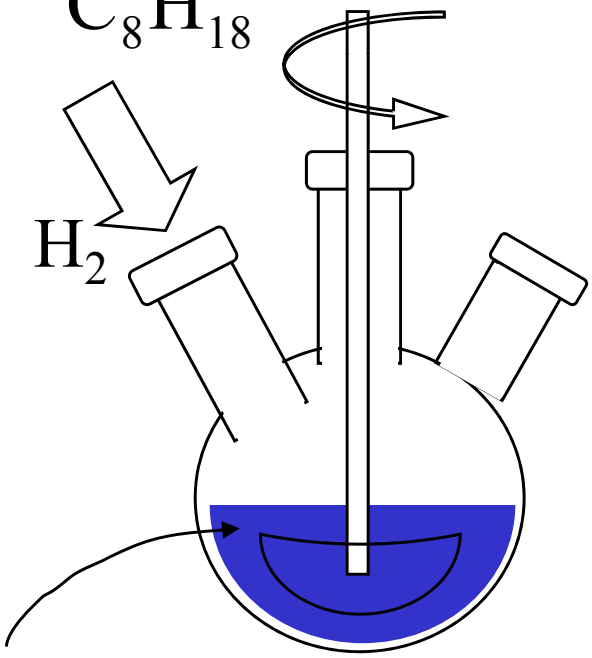
1-オクテンの水素化反応



空気による失活を防ぐため、窒素雰囲気下で調製後引き続き1−オクテンの水素化を行う

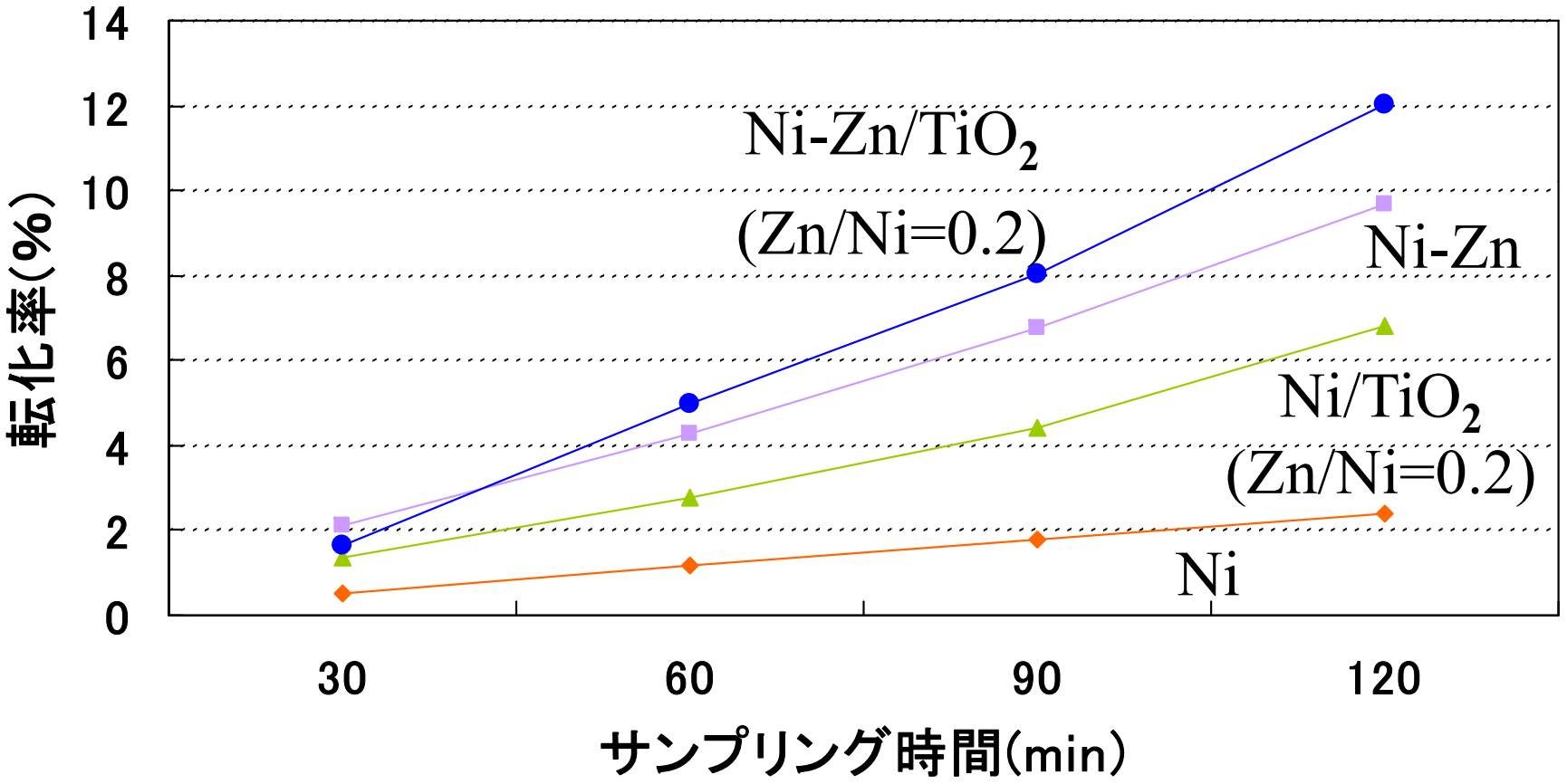
- 1-オクテン= 5cm^3
- 水素流量 = 5.0×10^{-2}mol/h

サンプリングは30分毎に4回



Ni-Zn/TiO_2 in 2-propanol(50ml)
＋1-Octene

1-オクテンの水素化活性(1)



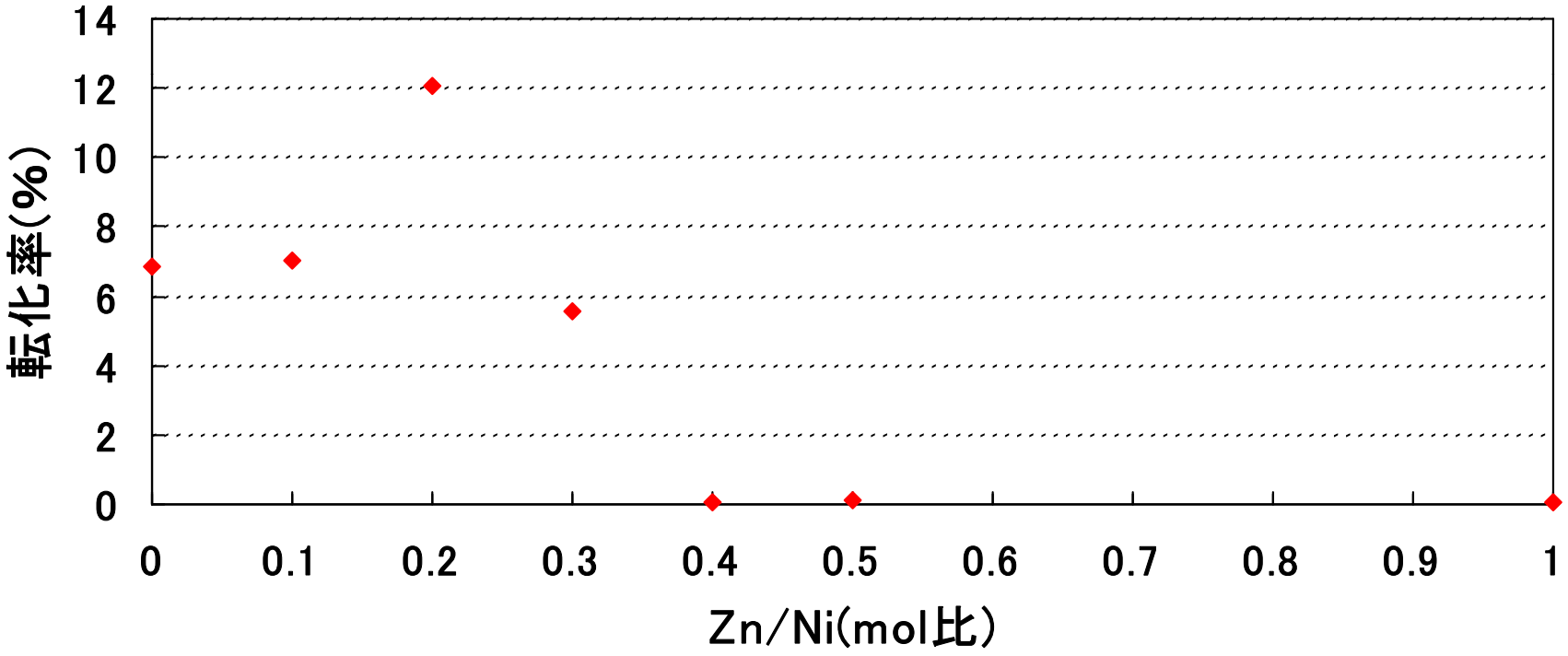
1-オクテンの水素化活性

- 83℃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_2は、Ni/TiO_2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。

1-オクテンの水素化活性(2)

Ni-Zn/TiO_2系におけるZn量と転化率の関係
（120分後）



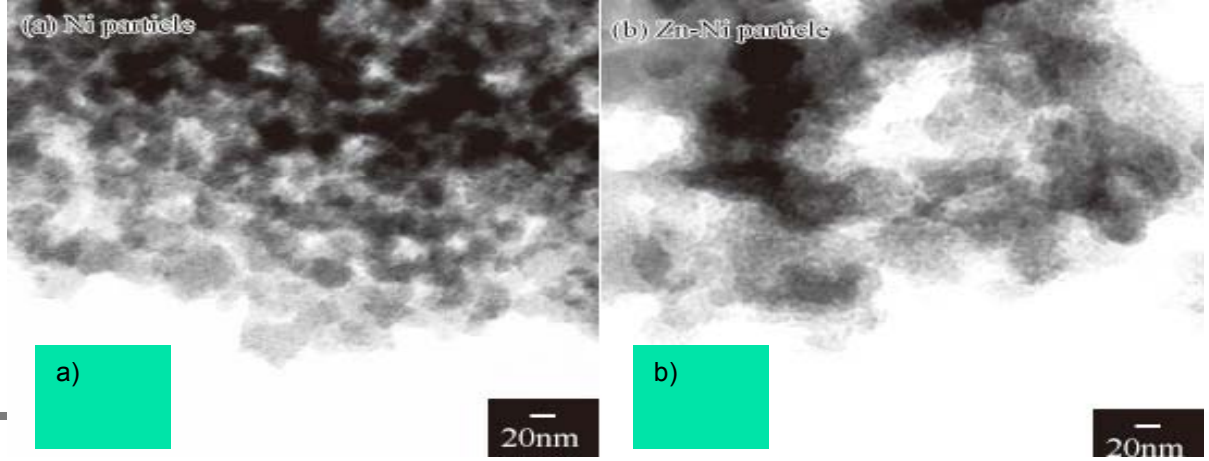


Fig.2a HR-TEM photos. a) Ni and b) Ni-Zn (Zn/Ni=1.0).

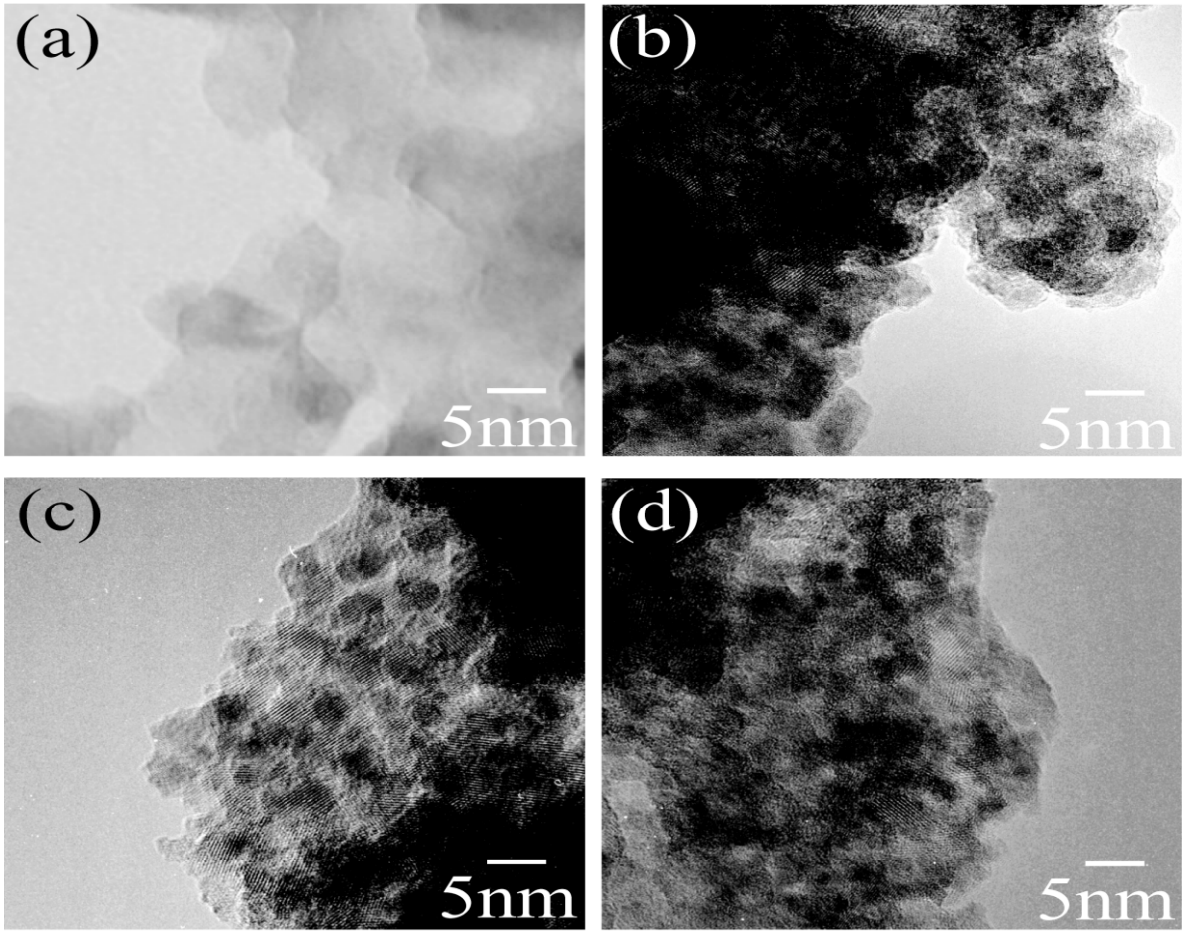


Fig.2b HR-TEM photos. a) TiO_2, b) Ni/TiO_2,
c) Ni-Zn/TiO_2 (Zn/Ni=0.2), d) Ni-Zn/TiO_2 (Zn/Ni=1.0).

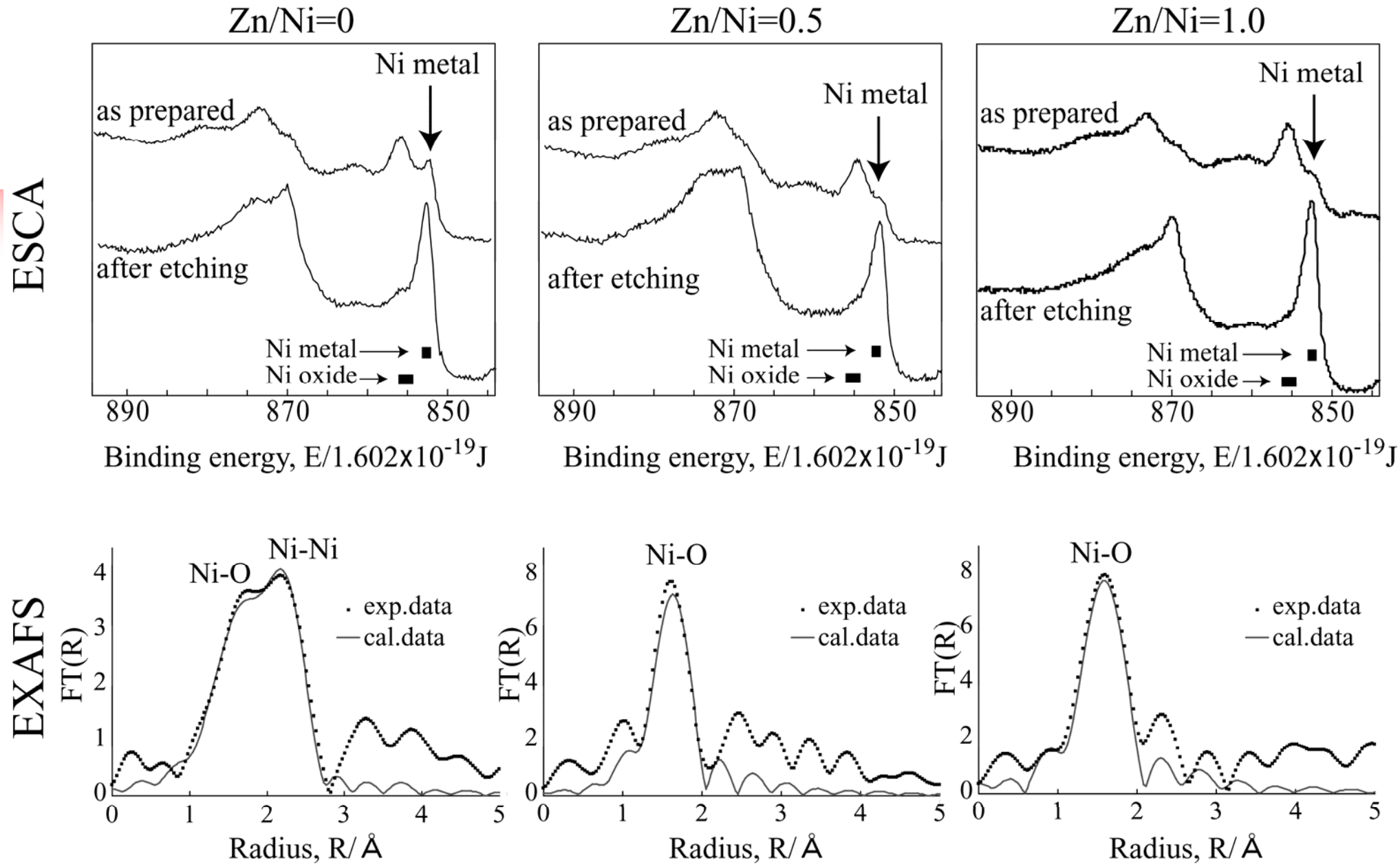


Fig.3 ESCA spectra for the Ni $2p_{3/2}$ region before and after etching and EXAFS profiles at Ni k-edge of Ni-Zn/TiO_2 nanocomposite prepared at Zn/Ni=0, 0.5 and 1.0.

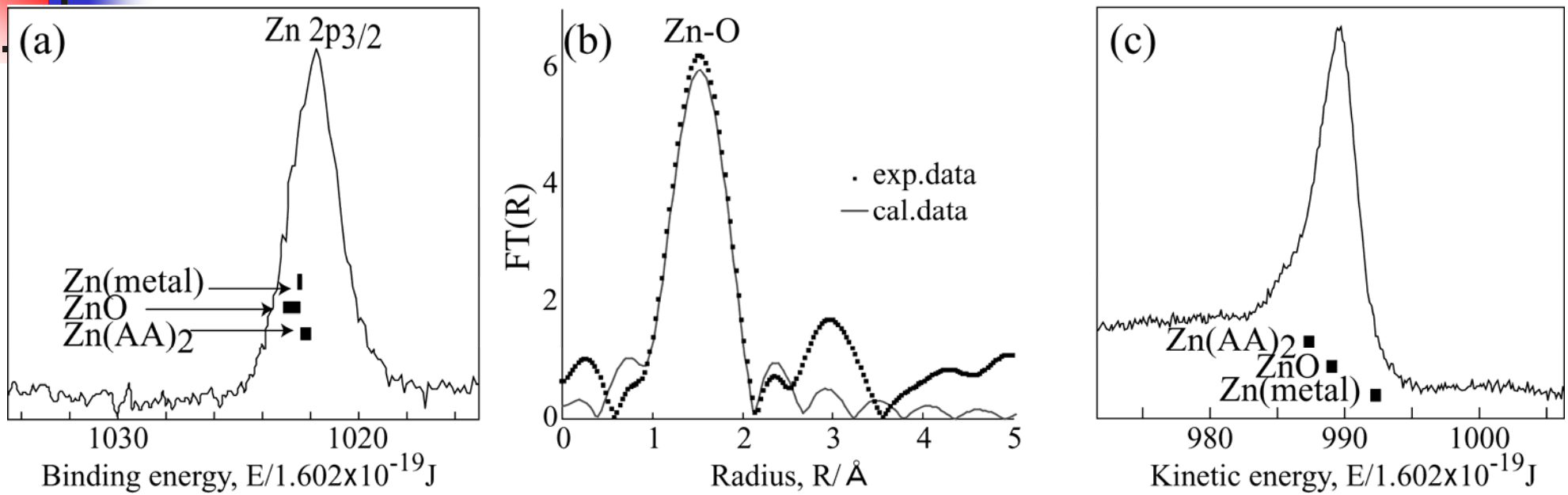


Fig.4 (a) ESCA spectrum for the Zn 2p3/2 region, (b)EXAFS profile at Zn k-edge and (c) Auger spectrum of Zn LMM region in the case of Zn/Ni=1.0.

粒子生成機構

- (1) Ni及びZn錯体がTiO_2表面に吸着する.
- (2) TiO_2表面上の$Ni(AA)_2$が$NaBH_4$と反応し核生成サイトとなる. (Zn添加：$Ni(AA)_2$吸着量が増加→核生成サイト数増加）
- (3) 核生成サイトからナノ粒子が成長する. ($Zn(AA)_2$：Ni近傍で加水分解→ナノ粒子の成長を抑制)
- (4) 還元反応及び加水分解反応はTiO_2表面上のみ起こり，Ni金属ナノ粒子が成長するが，Zn添加は成長機構に関与しない.

選択析出法と液相還元選択析出法の比較

項目	選択析出法	液相還元選択析出法
反応	加水分解 → 酸化物 （金属にするには水素還元必要）	還元 → 金属
適用金属	貴金属 （貴金属以外はナノ粒子にならない）	金属一般
適用担体	前駆体が吸着できる担体 （溶媒によく分散する必要がある）	前駆体が吸着できる担体 （溶媒によく分散する必要がある）
溶媒	水のみ	水、非水溶媒
前駆体	金属錯体	金属錯体
核生成	不均一核生成 （溶液からの直接析出）	不均一核生成 （溶液からの直接析出）
粒子成長	溶液からの直接析出	溶液からの直接析出
担持率	仕込み組成ベース （最大値は担体の表面積に依存）	仕込み組成ベース （最大値は担体の表面積に依存）
粒子径	生成する不均一核生成数に依存 （貴金属粒子は数nm以下）	生成する不均一核生成数に依存
特記事項	基本的に貴金属触媒限定 それ以外では析出する酸化物が大きく成長してしまう	金属一般に適用可能 ・金属が直接析出するので、凝集・凝結の可能性がある水素還元（熱処理）不要 ・触媒調製法の中で、唯一、1段（複数のステップなし）で担持金属触媒が得られる方法

Niナノ粒子の液相還元選択析出法

生成機構と熱安定性

Synthesis procedure

$Ni(acac)_2$
$Zn(acac)_2$

2-propanol

ultrasonication

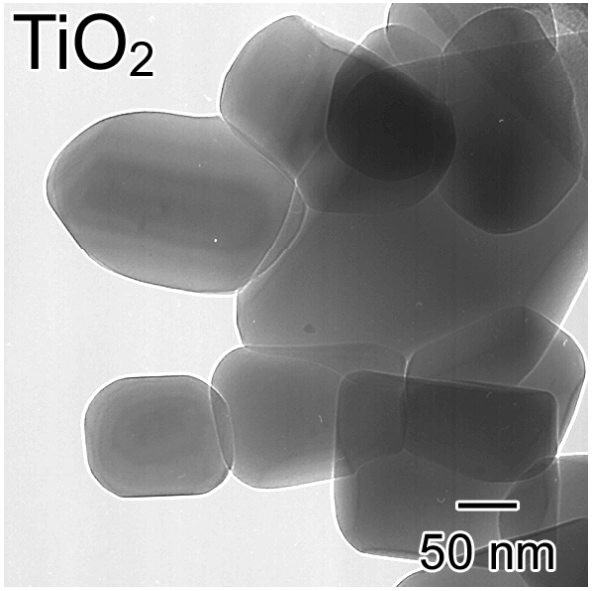
$NaBH_4$
+ 2-propanol
82 °C

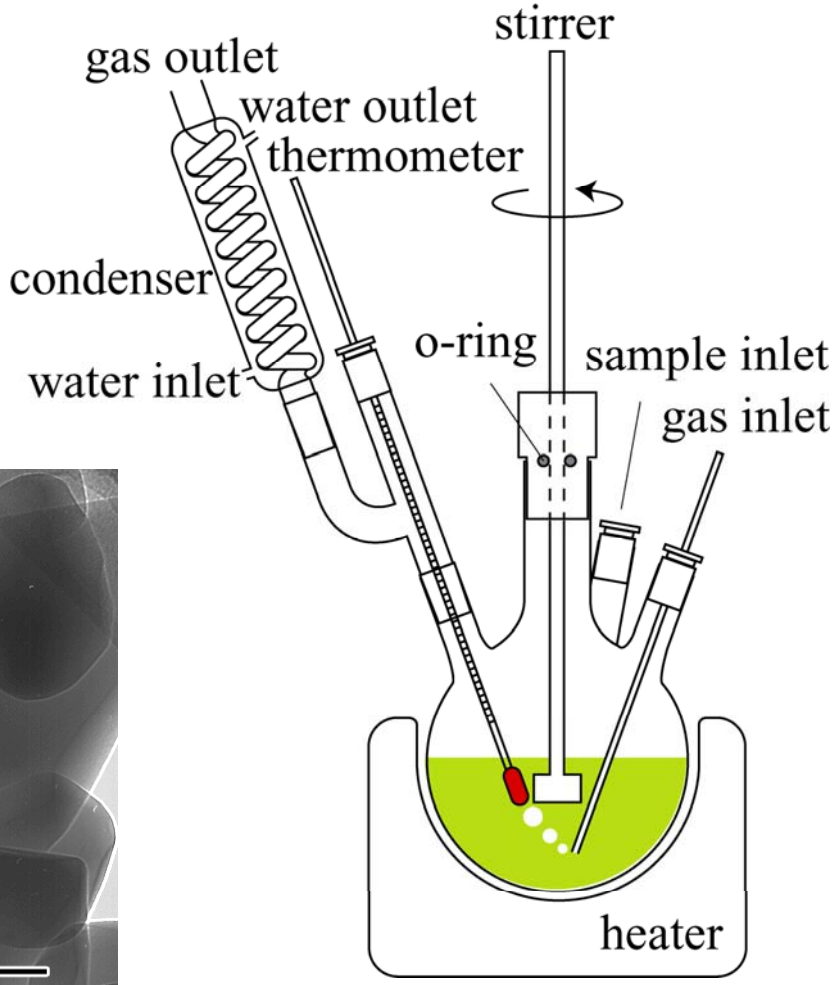
$Ni(-Zn)/TiO_2$

characterization
(XRD, XPS, TEM)

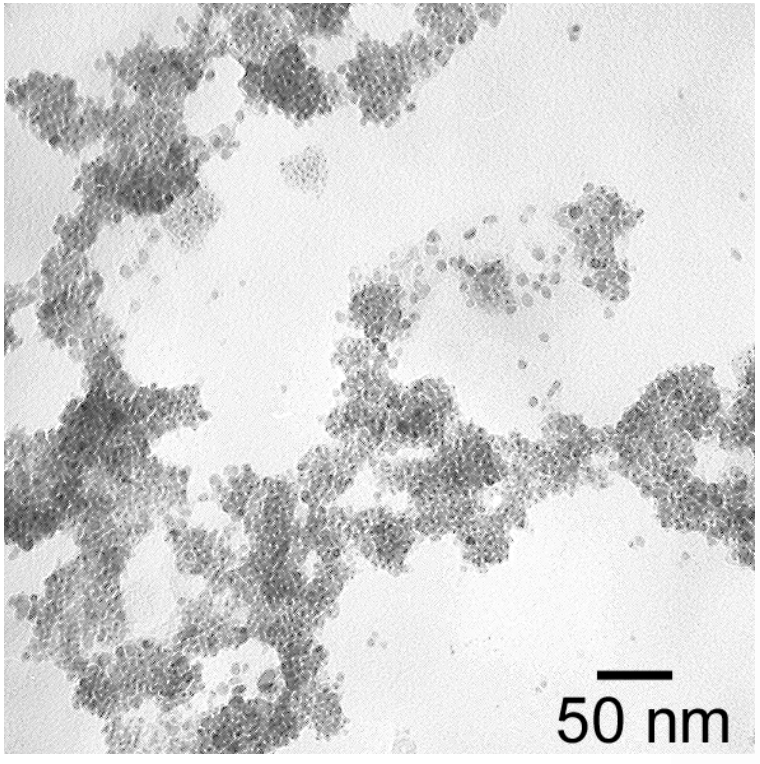
catalytic reaction
(1-octene hydrogenation)

Anatase, 9.5 $m^2\ g^{-1}$

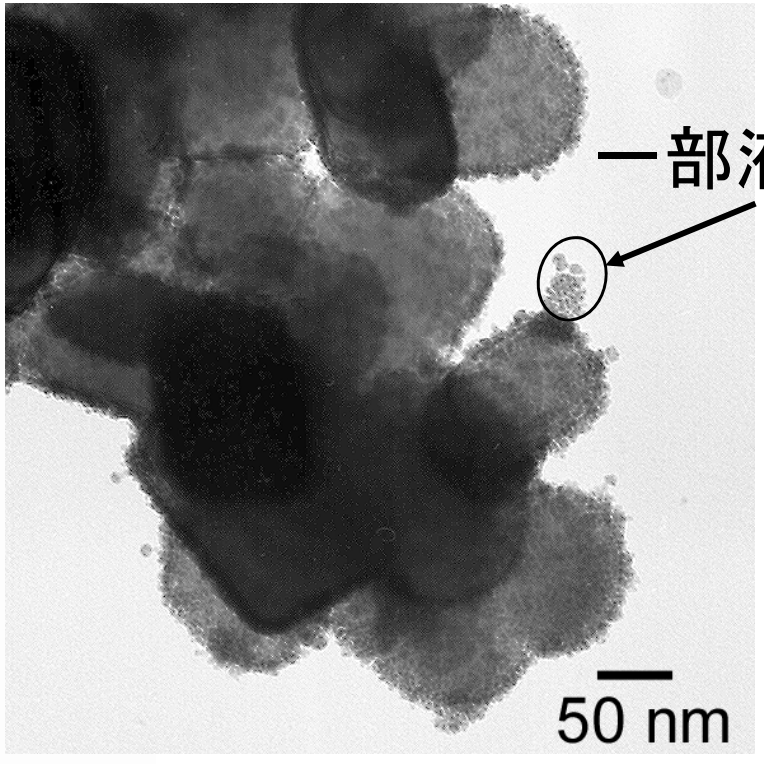




TEM image of as-prepared materials



Ni nanoparticles

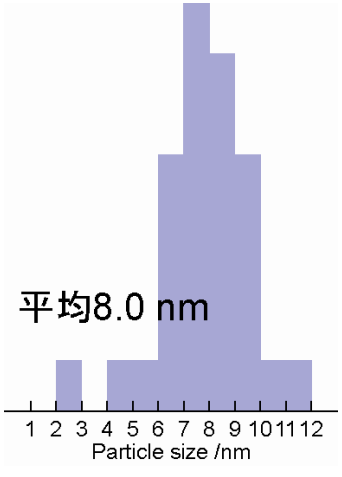


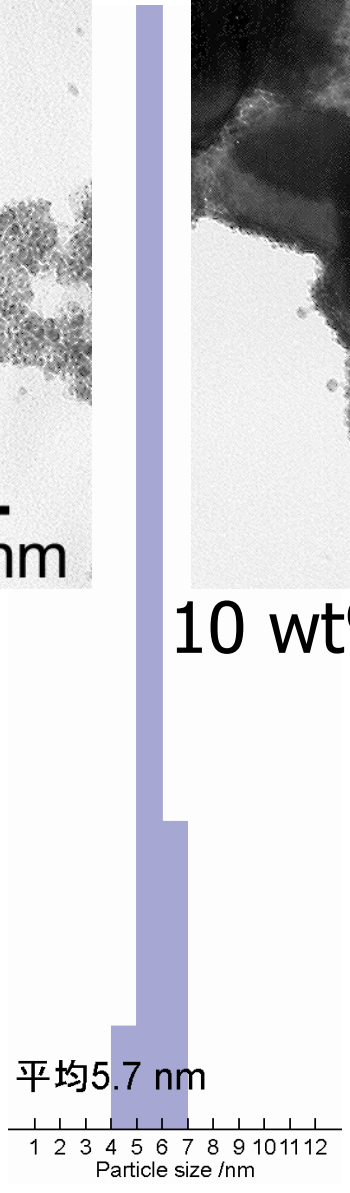
10 wt%Ni/TiO_2

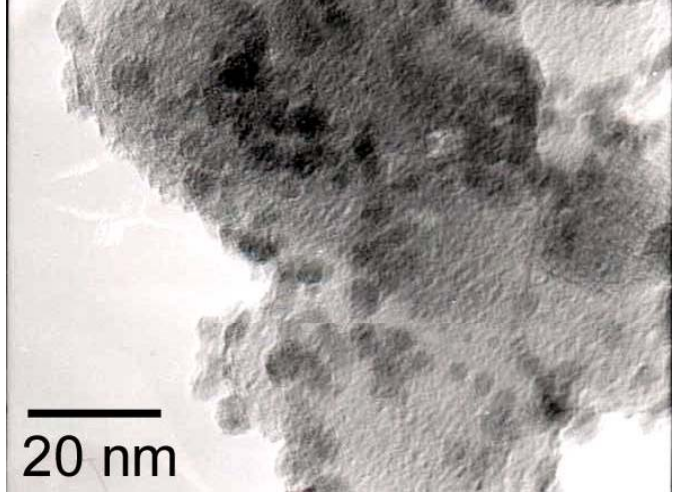
一部液相での析出

担体表面積
9.5 $m^2 \cdot g^{-1}$

300 $m^2 \cdot g^{-1}$



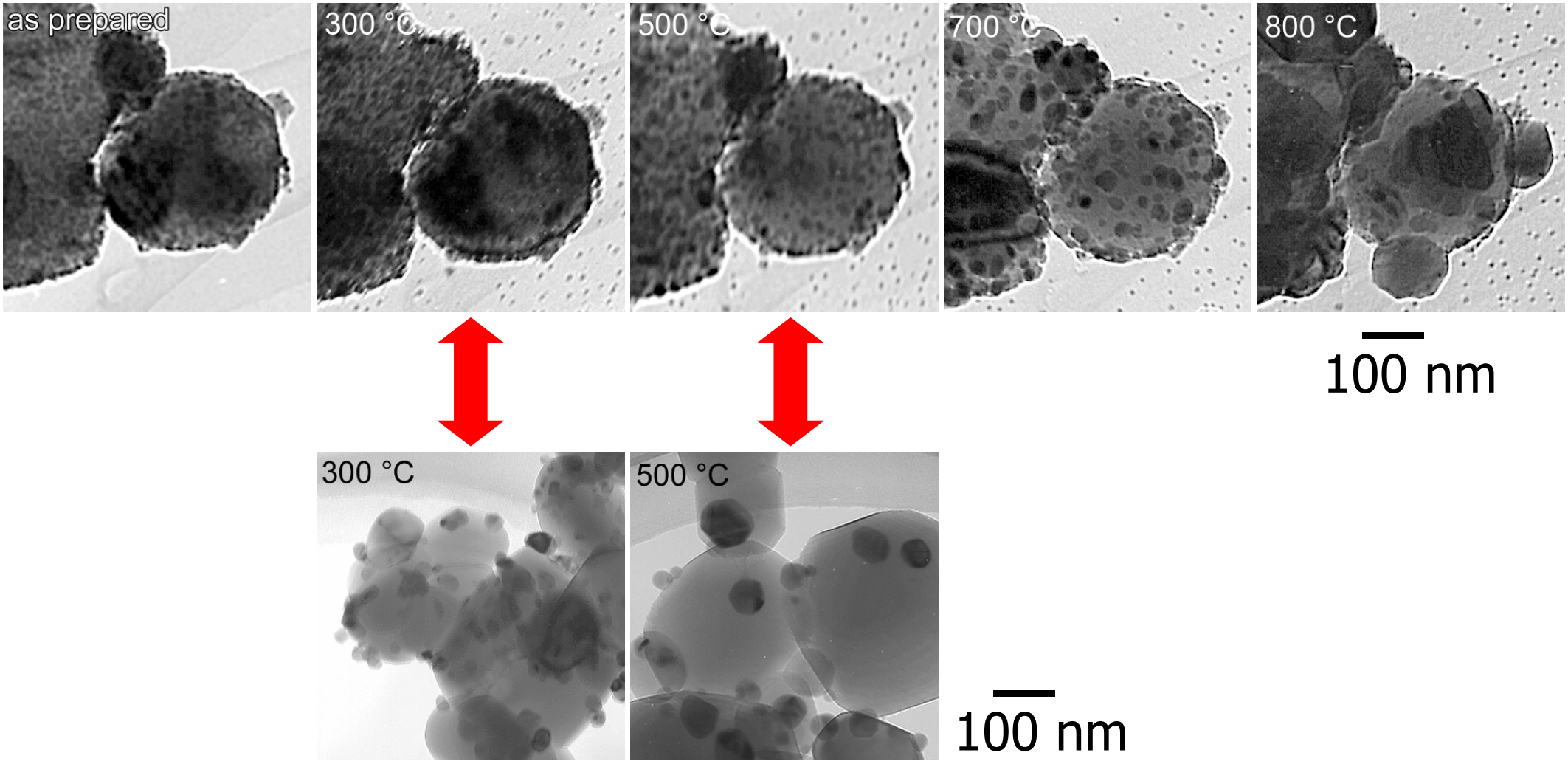




TEM image

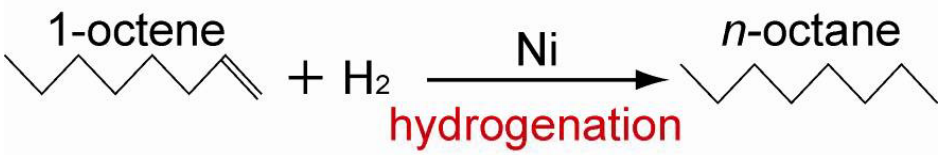
500 ºCまで熱的に安定

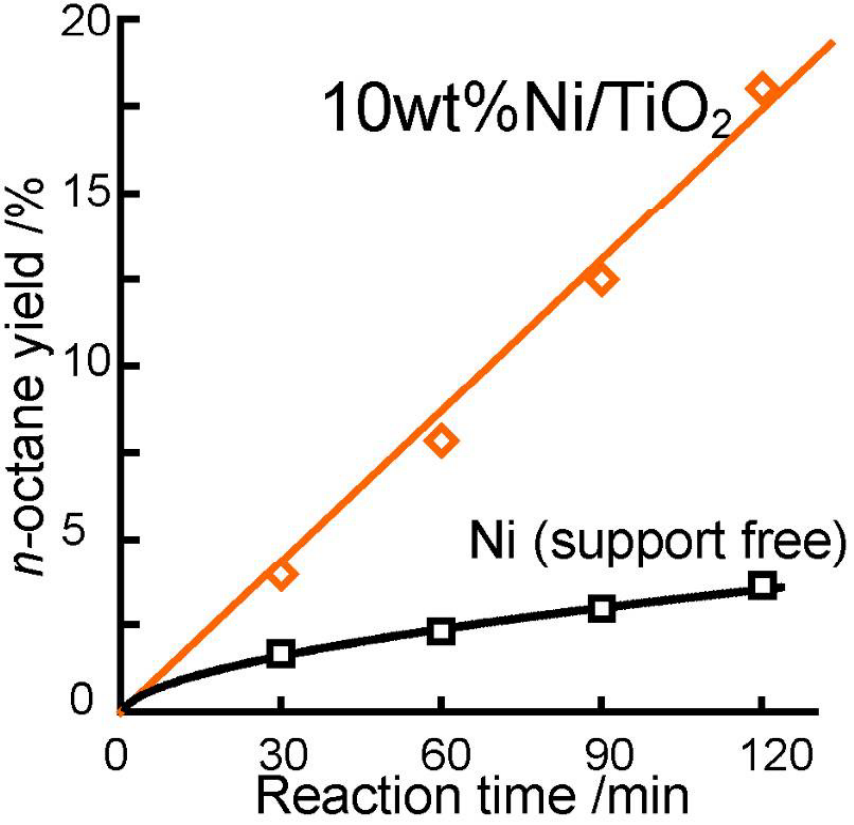
10 wt%Ni/TiO_2 *in-situ* observation (heat treatment)

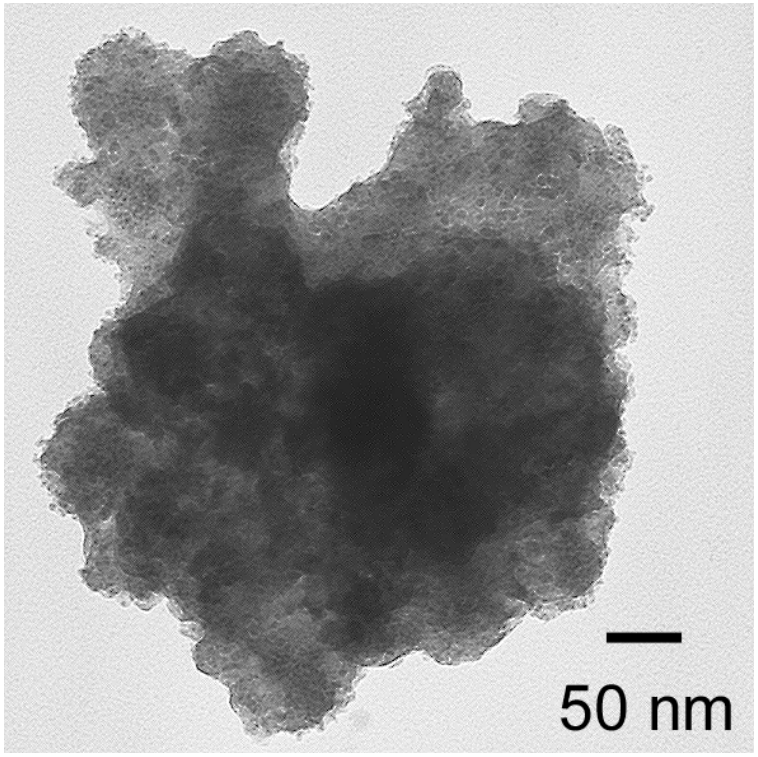


10 wt%Ni/TiO_2 by impregnation method

1-octene hydrogenation





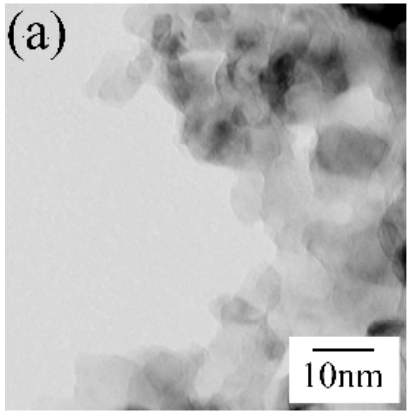


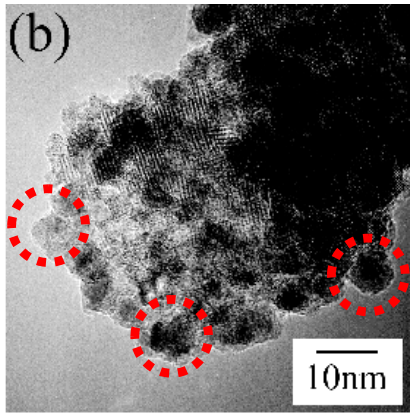
10 wt%Ni/TiO_2 after reaction

82 ºC, 2 h. Ni 2.5×10^{-3} mol, 1-octene 5 ml, H_2 50 mmol h^{-1}.
2-propanol 50 ml as solvent.

Zn添加効果

TiO_2



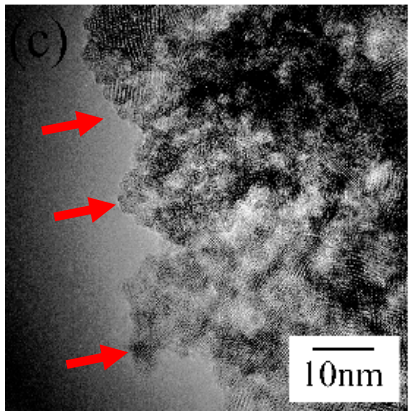


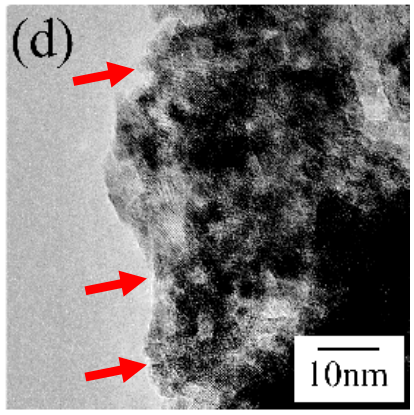
$10\%Ni/TiO_2$

ca 6 nm

$10\%Ni\text{-}5\%Zn/TiO_2$

ca 1 nm





$10\%Ni\text{-}10\%Zn/TiO_2$

ca 1 nm

Znは Ni粒子サイズを
小さくする効果
↓
触媒活性向上

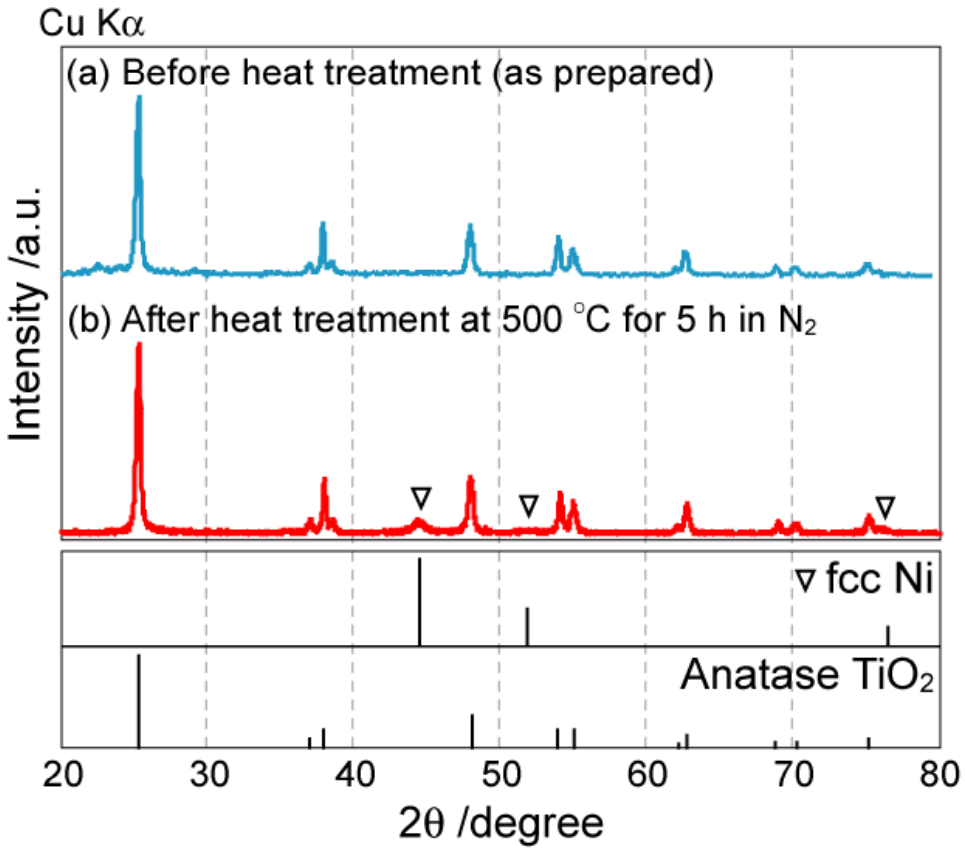
1-octene hydrogenation

Catalyst	Ni amount /mmol	*n*-octene conversion /%
$10\%Ni/TiO_2$	2.5	22.8
$10\%Ni\text{-}2\%Zn/TiO_2$		37.5

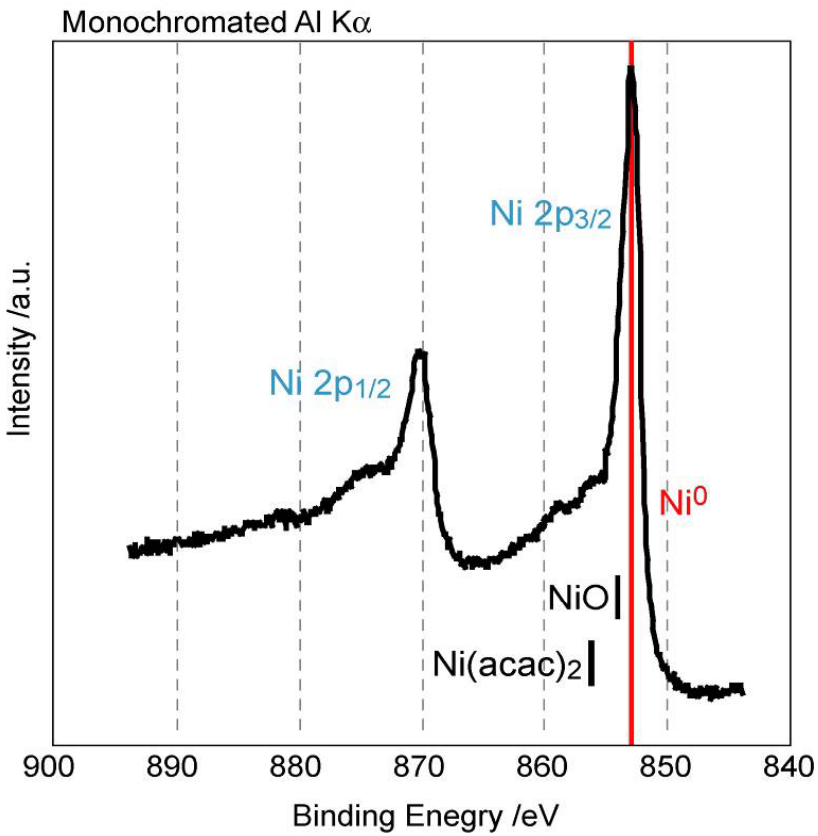
82 ºC, 2 h, 1-octene 5 ml, H_2 50 mmol h^{-1}, 2-propanol 50 ml as solvent.

X-ray measurement /Ni

XRD



XPS

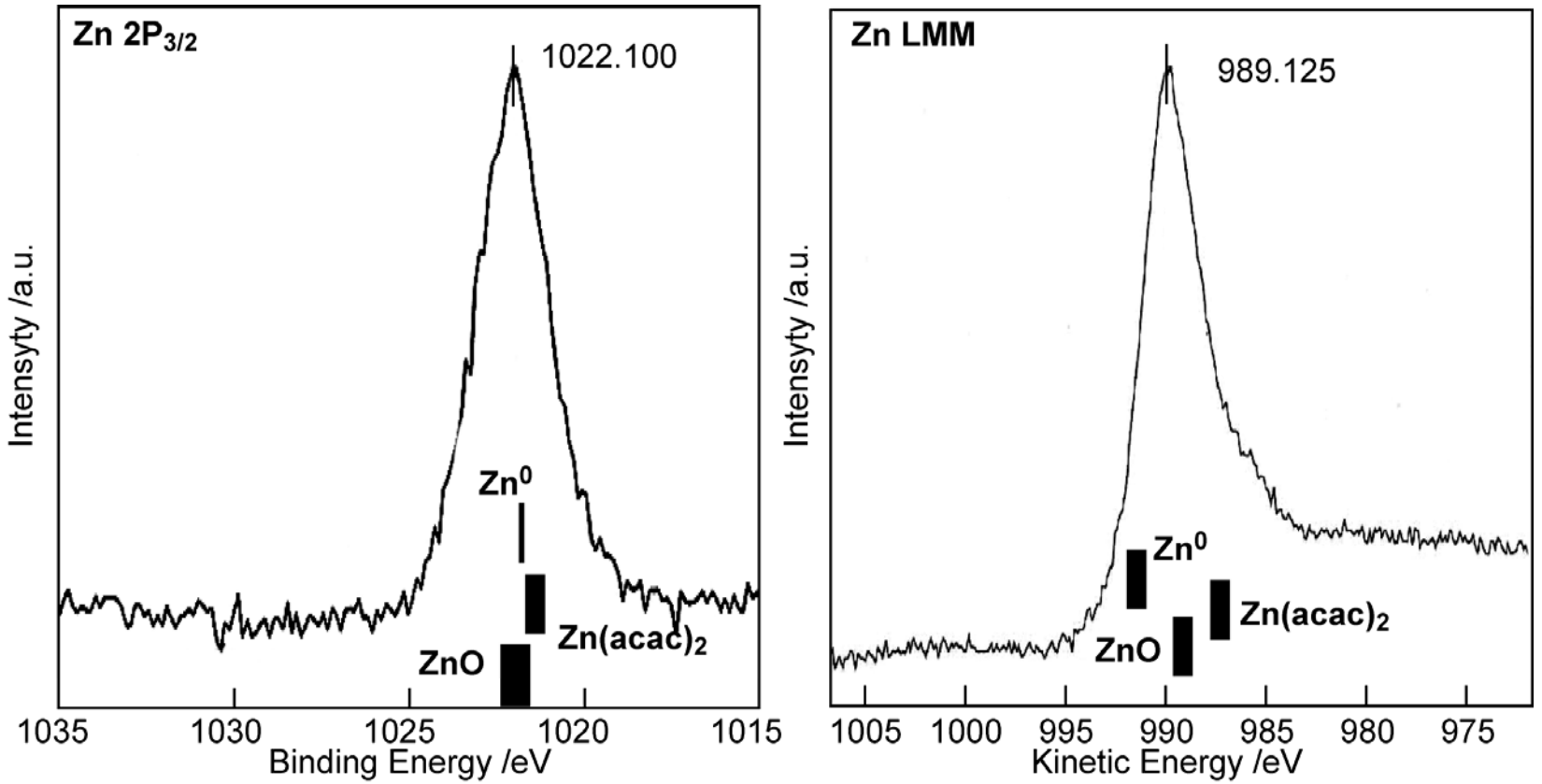


合成されたNiナノ粒子

→ metallic

→ amorphous like structure (or very small diameter)

X-ray measurement /Zn



合成されたZn粒子

→ oxide, $NaBH_4$では還元されない

ICP measurement

Residual amount of metal species in solution

	還元反応後、溶液中の残留金属量	
	Ni /%	Zn /%
無担持Ni	0.57	—
10%Ni/TiO_2	0.26	—
10%Ni-2%Zn/TiO_2	0.23	1.05

ほぼすべてのNiが還元され固相析出

想定するメカニズム

(1) Ni及びZn錯体がTiO_2表面に吸着する.

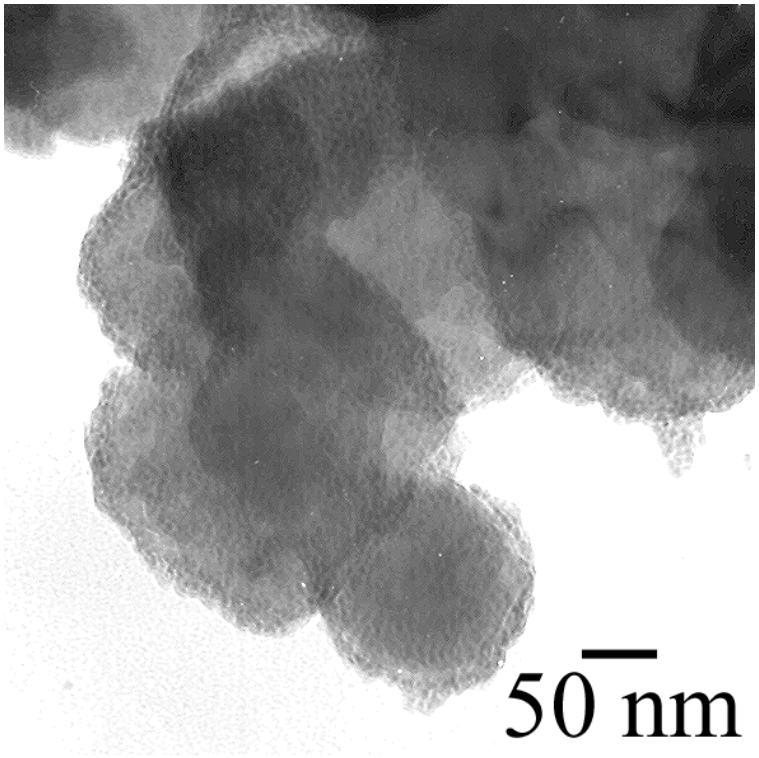
(2) TiO_2表面上の$Ni(acac)_2$が$NaBH_4$と反応し核生成サイトとなる.
(Zn添加：$Ni(acac)_2$吸着量が増加 → 核生成サイト数増加）

(3) 核生成サイトからナノ粒子が成長する.
($Zn(acac)_2$：Ni近傍で加水分解 → ナノ粒子の成長を抑制)

(4) 還元反応及び加水分解反応はTiO_2表面上のみ起こり,
Ni金属ナノ粒子が成長するが, Zn添加は成長機構に関与しない.

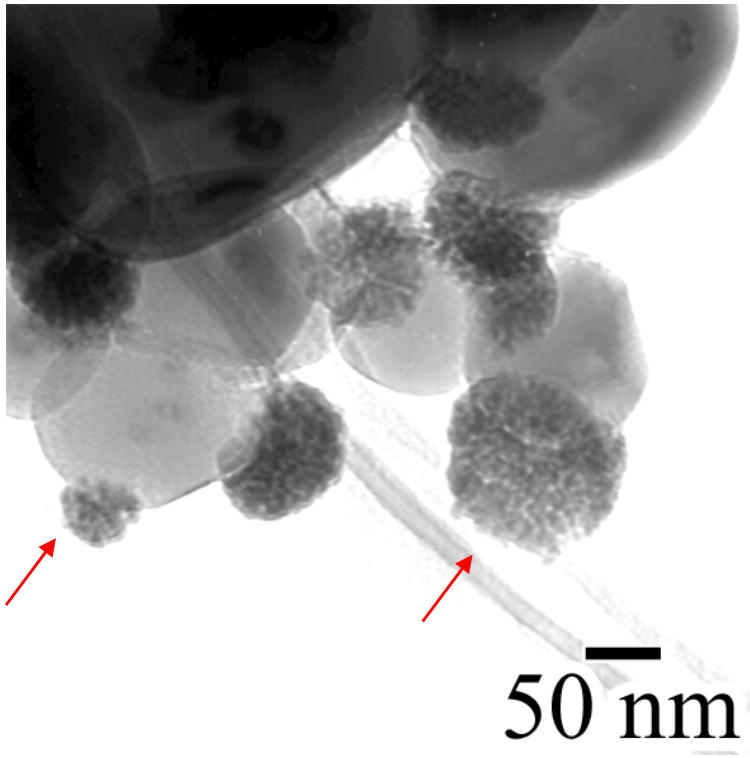
溶媒効果　2-propanol & 1-propanol

2PrOH



5~6 nmのナノ粒子が
均一に担体表面に担持

1PrOH

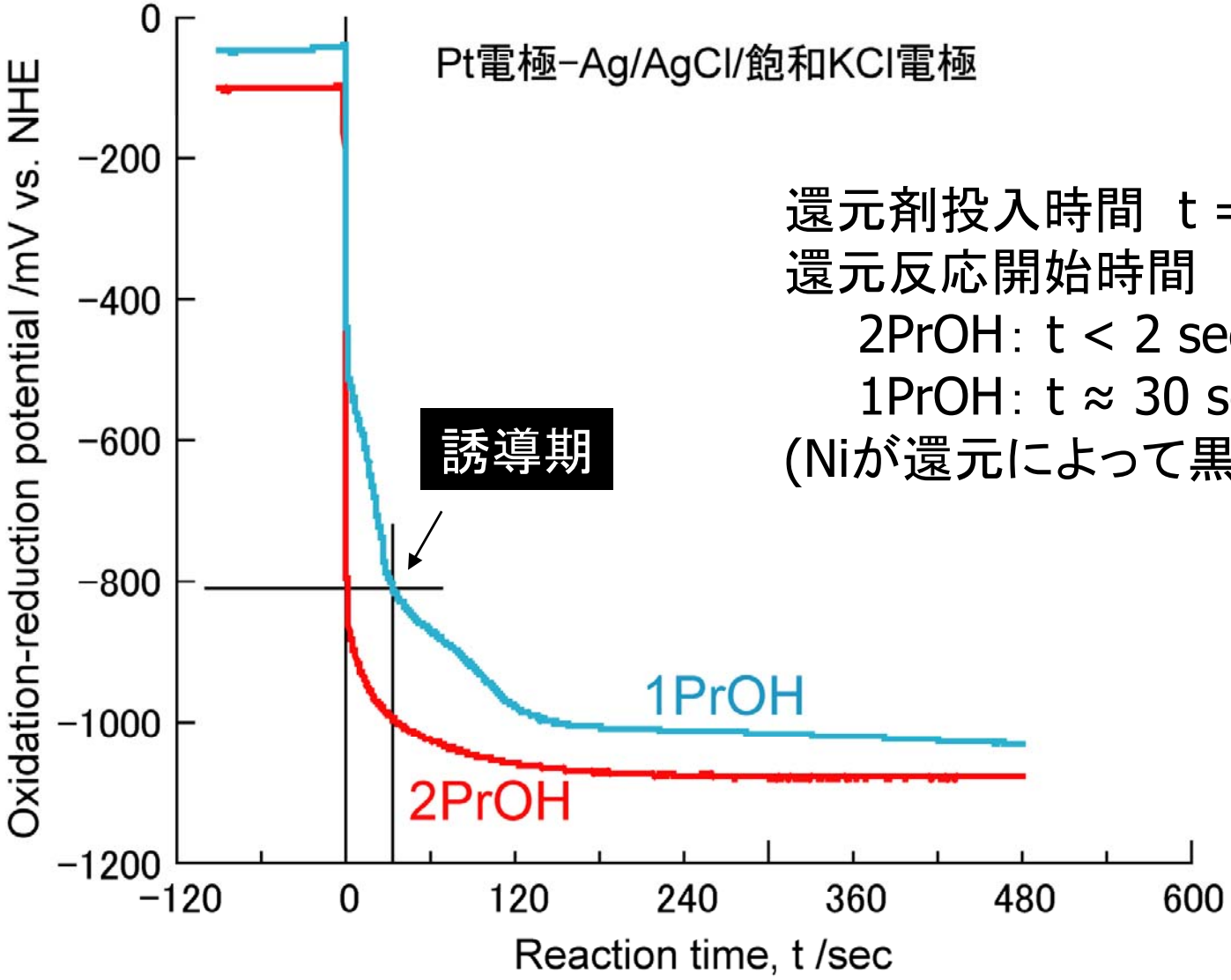


50 nm程度のNi凝集体

他の一級、二級アルコールでも同様のNi析出挙動

酸化還元電位

Ni/TiO_2調製時の酸化還元電位を測定 （65 ºC）

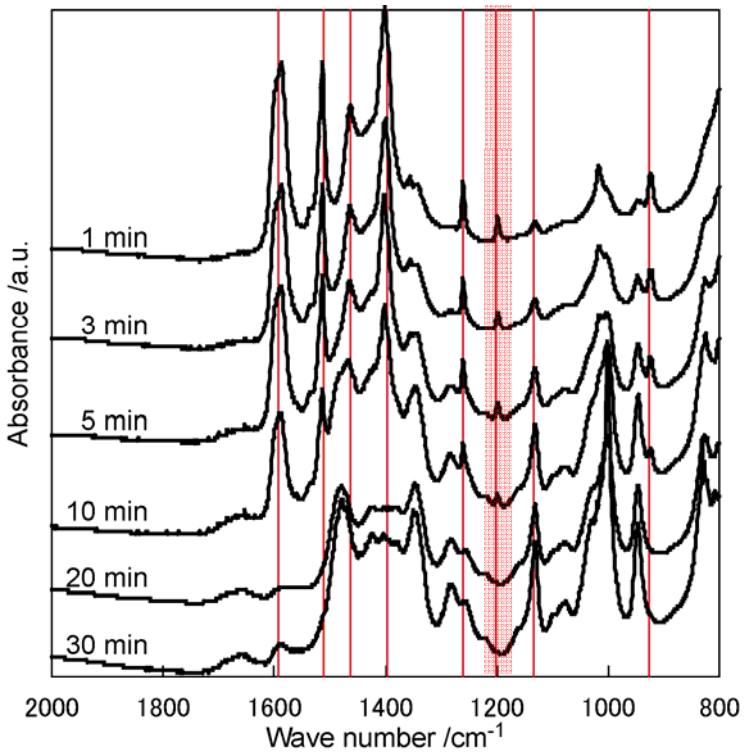


還元剤投入時間　t = 0 sec.
還元反応開始時間
　2PrOH：t < 2 sec.
　1PrOH：t ≈ 30 sec.
(Niが還元によって黒くなり始める時間)

反応速度

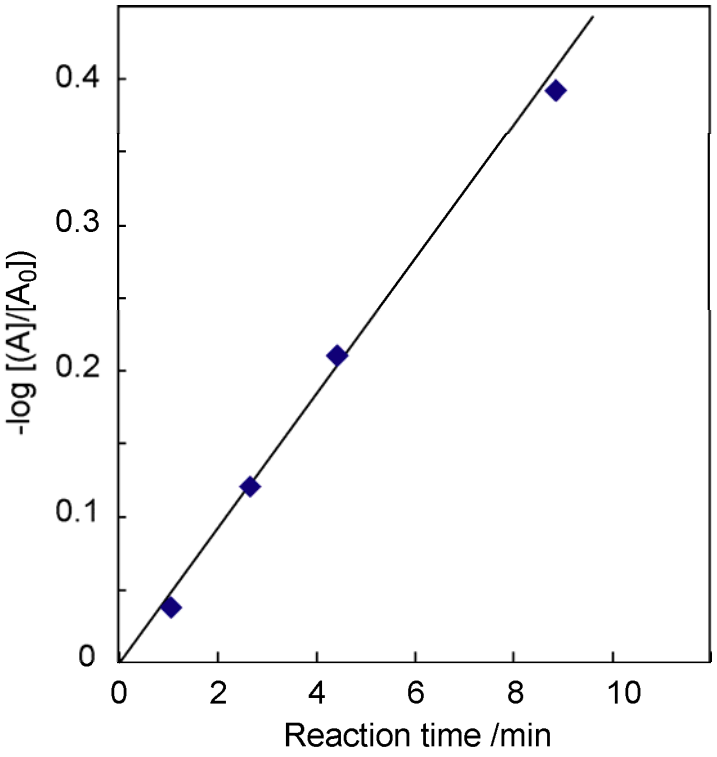
Ni/TiO_2合成時の酸化還元電位を測定
FT-IRにより未反応吸着$Ni(acac)_2$の定量
1200 cm^{-1}付近のピーク

2PrOH 82 ºC



1次反応の反応速度式より
速度定数 k を求める

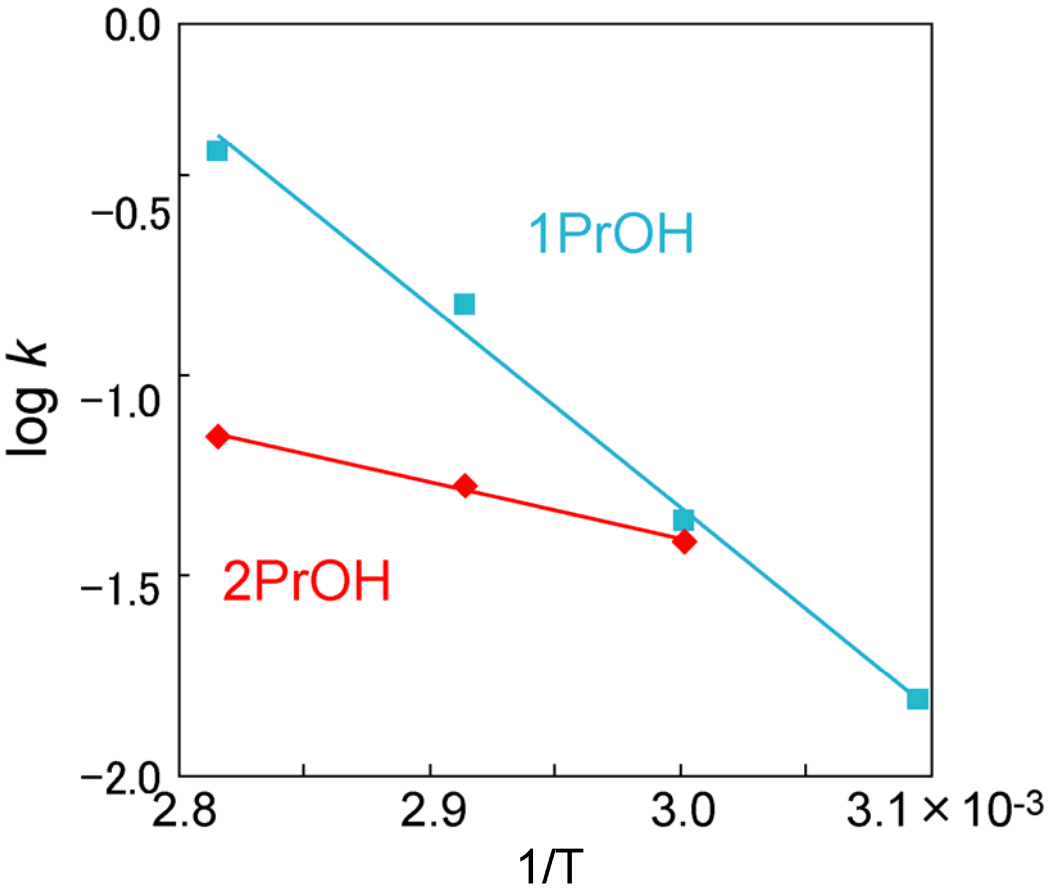
$$\log \frac{[A]}{[A_0]} = -\frac{k}{2.303} t$$



A_0: $Ni(acac)_2$仕込み量
= 2.5 mmol

活性化エネルギー　Arrhenius plot

$$\log k = -\frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \log A$$



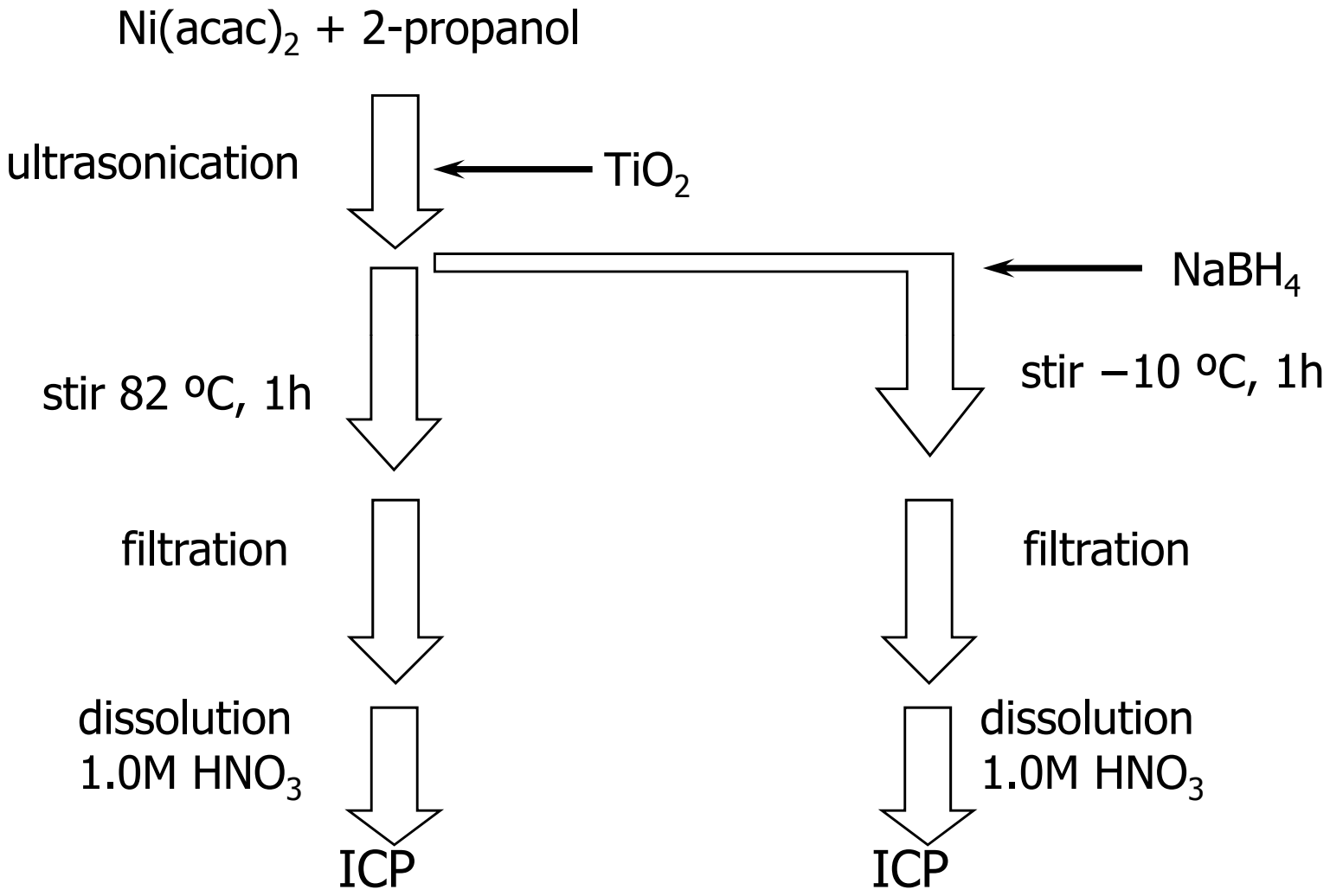
傾きから求めた活性化エネルギーE

E_{2PrOH}= 28.4 kJ·mol^{-1}

E_{1PrOH}=102.6 kJ·mol^{-1}

- 1PrOH溶液中では$Ni(acac)_2$の吸着を阻害し“均一核生成”が起こっていると示唆
- 2PrOH中では不均一核生成

$Ni(acac)_2$ 初期吸着量測定



溶媒効果

- $Ni(acac)_2$吸着量測定　82 ºC, 1 h

solvent	Ni吸着量* /μmol·g^{-1}
2PrOH	41.1
1PrOH	29.0

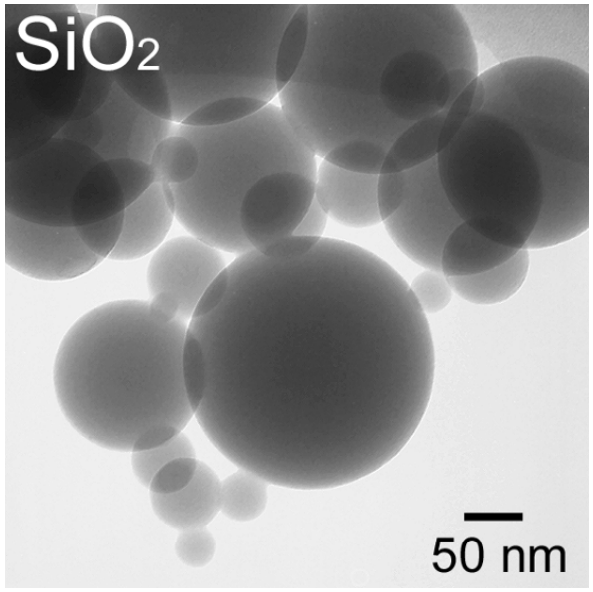
- $Ni(acac)_2$吸着量測定
  −10 ºCで$NaBH_4$を加え1時間（Niの還元は起こらない）

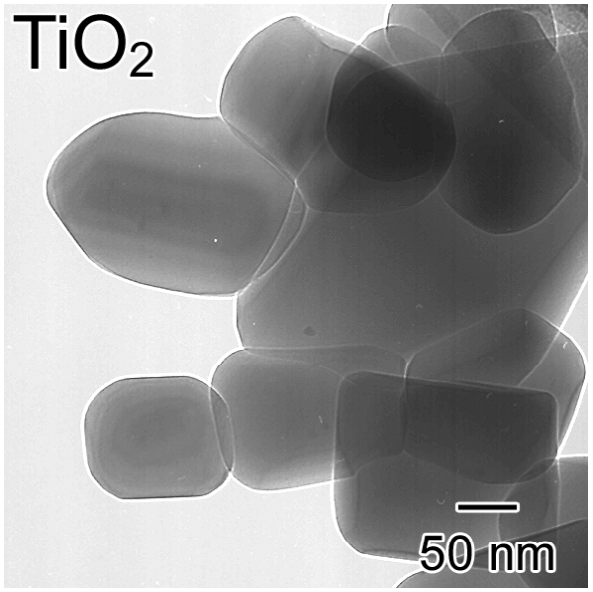
solvent	Ni吸着量* /μmol·g^{-1}
2PrOH	968
1PrOH	594

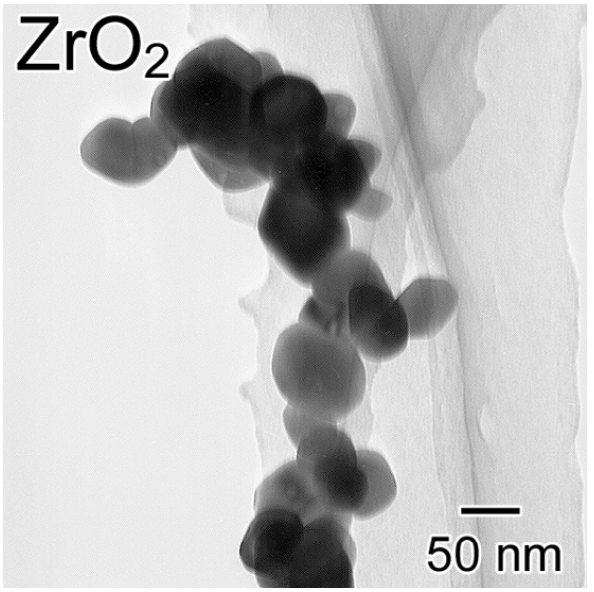
*$Ni(acac)_2$がすべて吸着すると 1218 μmol·g^{-1}

1PrOH中では固相析出している可能性

担体効果

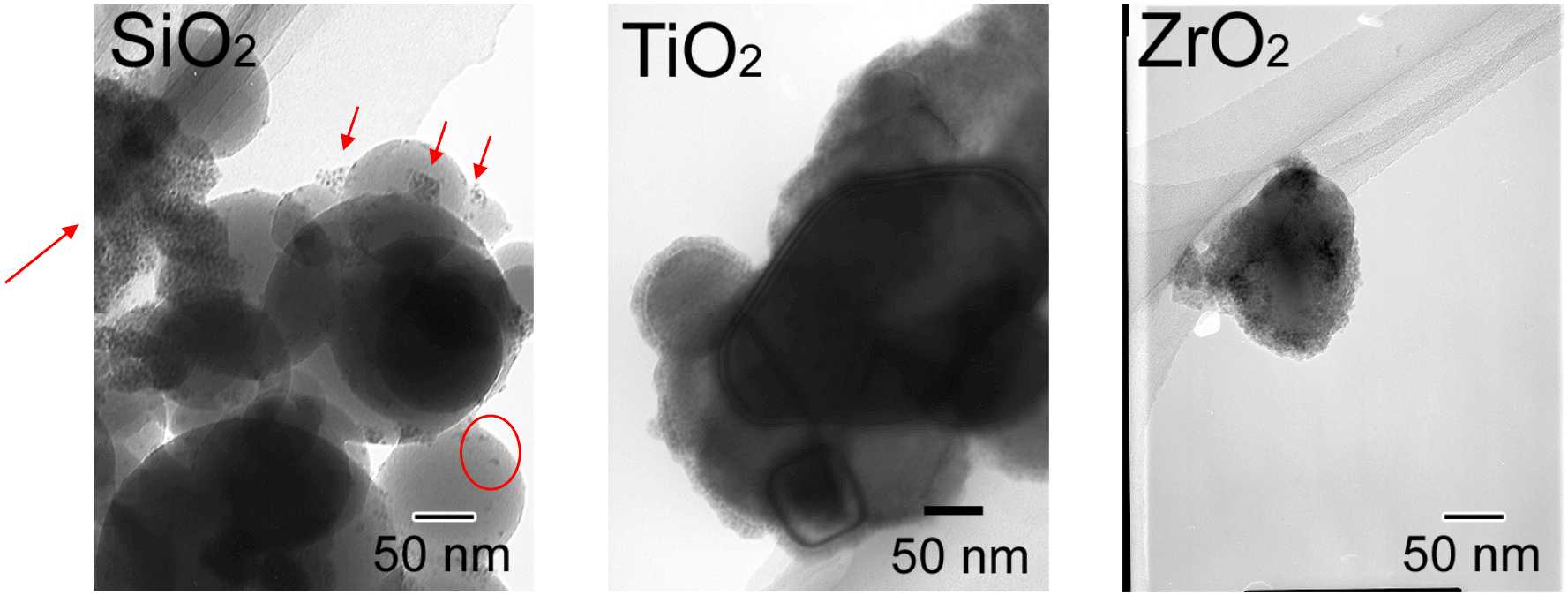






Support	BET比表面積 /$m^2 \cdot g^{-1}$
SiO_2	15
TiO_2	9.5
ZrO_2	8.2

TEM image



どの担体でも平均粒子径6 nm で変わらない

Support	$Ni(acac)_2$吸着量* /μmol·g^{-1}	等電点†/pH
SiO_2	7	<2.0
TiO_2	41	5.3
ZrO_2	46	6.2

*82 ºC 1h, †25 ºC, 0.01M $NaNO_3$ aq.

Niの担持量は初期吸着量に依存する

$SiO_2 < TiO_2 \approx ZrO_2$

中性の酸化物

Ni析出メカニズム

$Ni(acac)_2$ /2-propanol

↓

← support

ultrasonication

↓

partial adsorption

↓

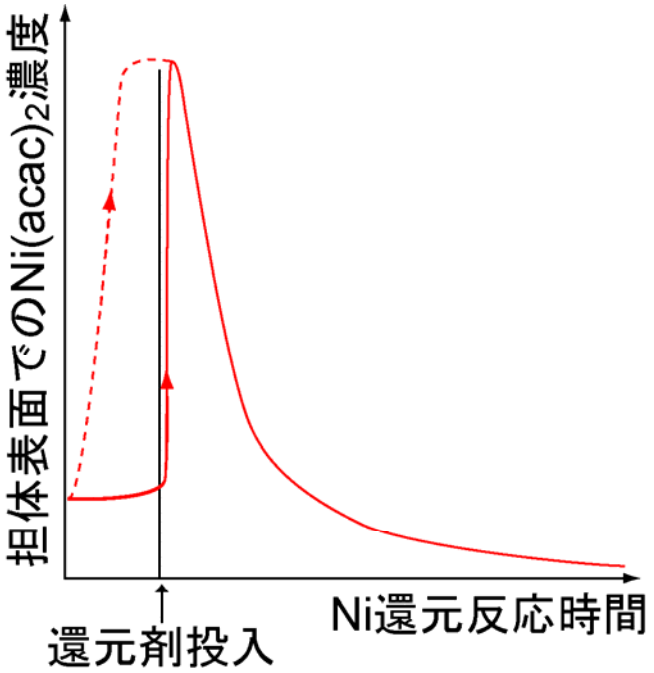
← $NaBH_4$ /2-propanol

↓

adsorption & reduction

↓

Ni/TiO_2



▸このとき大多数のNi出発塩が担体表面に吸着する
担体によっては吸着しづらい

▸吸着速度＞還元速度
液相での還元が抑えられ、担体表面に析出

吸着と還元過程を明確に分離することで
Niの析出を制御することが可能

液相還元選択析出法メカニズム　まとめ

- 2-propanolおよび1-propanolを溶媒としてNiナノ粒子を合成した．溶媒によって異なる形態・性質の粒子が合成された．これはNi出発塩の吸着が大きく関わっていると考えられる．TEM，XRD，触媒反応の結果から溶媒として、2-プロパノールが適していると考えられる．

- 異なる金属酸化物担体上にNiナノ粒子を析出させた．担体種によってNi出発塩の吸着量が異なり，それに応じて異なる析出挙動がみられた．

- 反応系に還元剤を加えることで、Ni出発塩の担体への吸着量が急激に増加した．これにより、担体表面での選択析出が可能であると考える．

液相還元選択析出法において$Ni(acac)_2$の吸着現象が重要な位置を占める

メソポーラスシリカ細孔中へのNiナノ粒子の析出

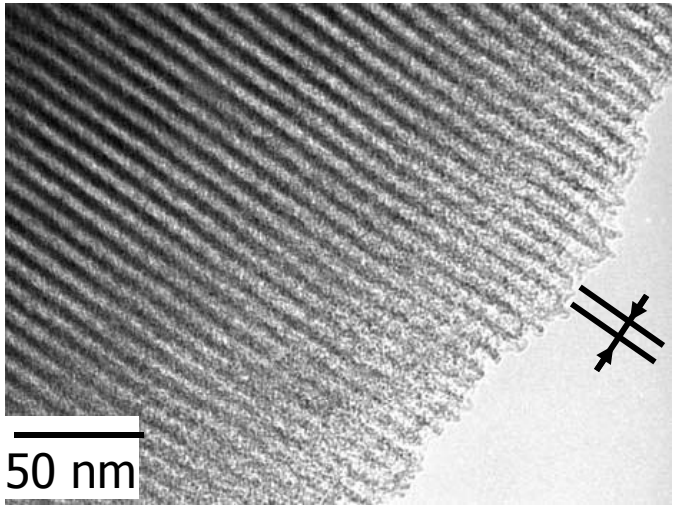
シリカ担体 : 不活性,耐熱性

- 選択析出法（Pt）
  - Ptでも10 ~ 50 nmの多分散粒子
- 液相還元選択析出法
  - $Ni(acac)_2$吸着量が少なく、選択的に担持できない液相での析出

SBA-15細孔径とNi粒子径

含浸法では、Niは細孔内にとどまらない

SBA-15

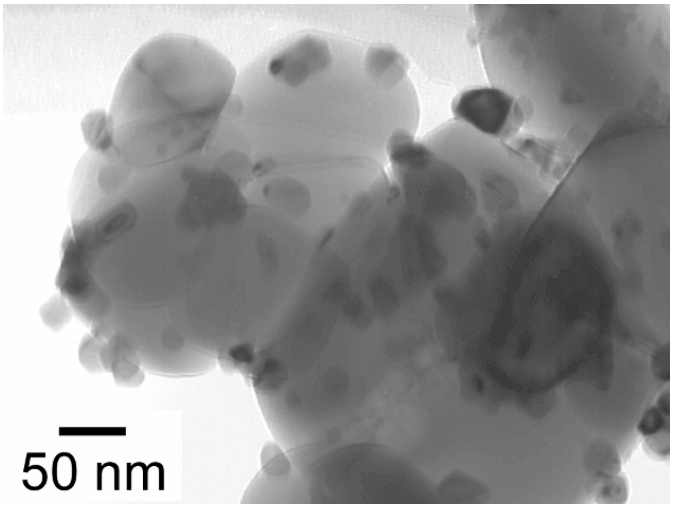


Ni/TiO_2：30 nm

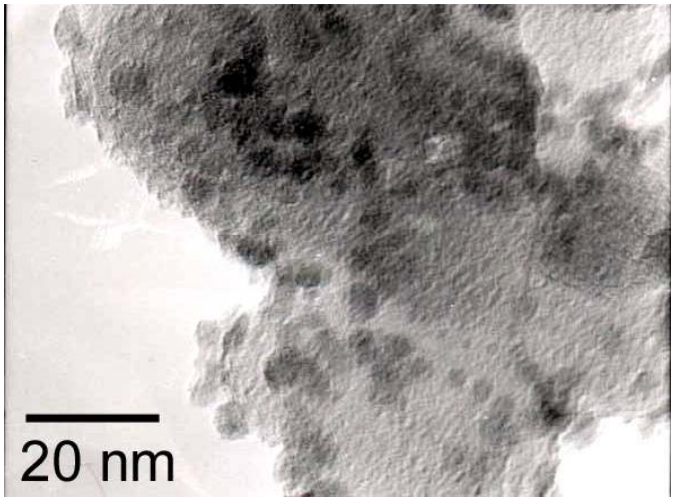
細孔径：6 nm

Ni/TiO_2：6 nm
$Ni\text{-}Zn/TiO_2$：1 nm

含浸法Ni



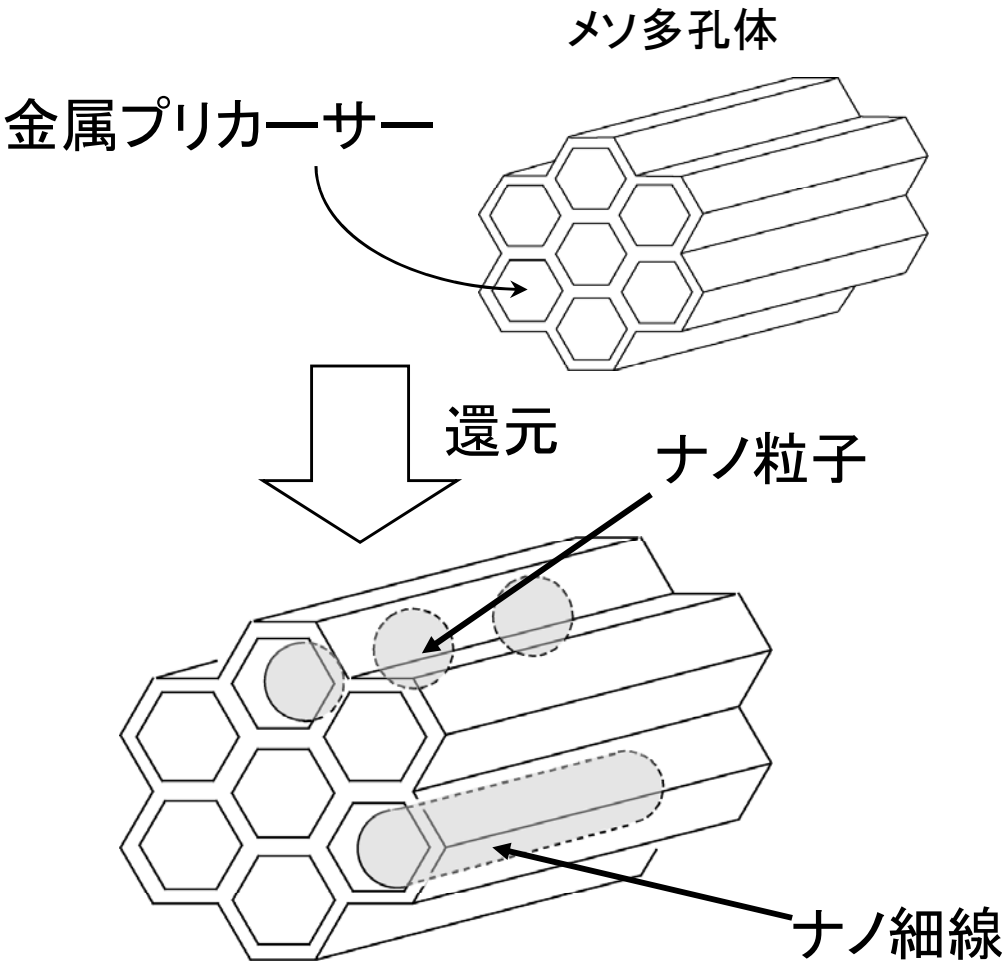
液相還元選択析出法Ni



細孔中に含浸析出させたNi前駆体を
穏和な還元条件（液相還元）で還元

メソポーラス材料の利点

高い表面積と制御されたナノ細孔空間による特殊反応場など、バルク触媒にはない特性や触媒担体としての優れた基本物性を持つ



メソポーラスシリカの細孔を鋳型として、ナノサイズの金属粒子を合成

ナノサイズ化による触媒活性の向上、特異な磁気特性などの報告

ただし白金族元素に限定

Experimental

$Ni(acac)_2$ /2-propanol
$Zn(acac)_2$
(Zn/Ni = 0.2)

+ SBA-15

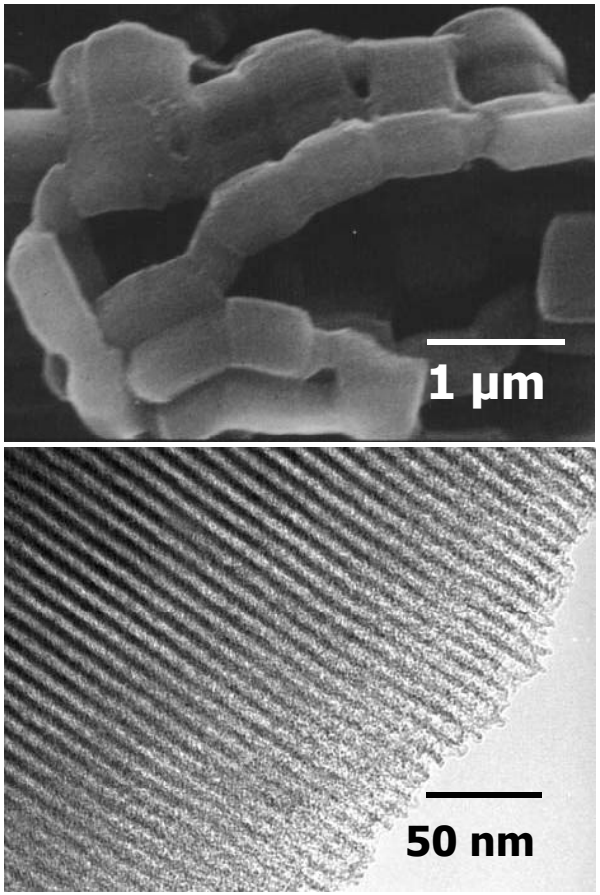
impregnation
evaporation

dispersion
in 2-propanol

$NaBH_4$ /2-propanol
82 ºC

Ni-Zn($NaBH_4$)/SBA-15

SBA-15



$Ni(NO_3)_2$ /H_2O

+ SBA-15

impregnation
evaporation

H_2 treatment
200 ºC

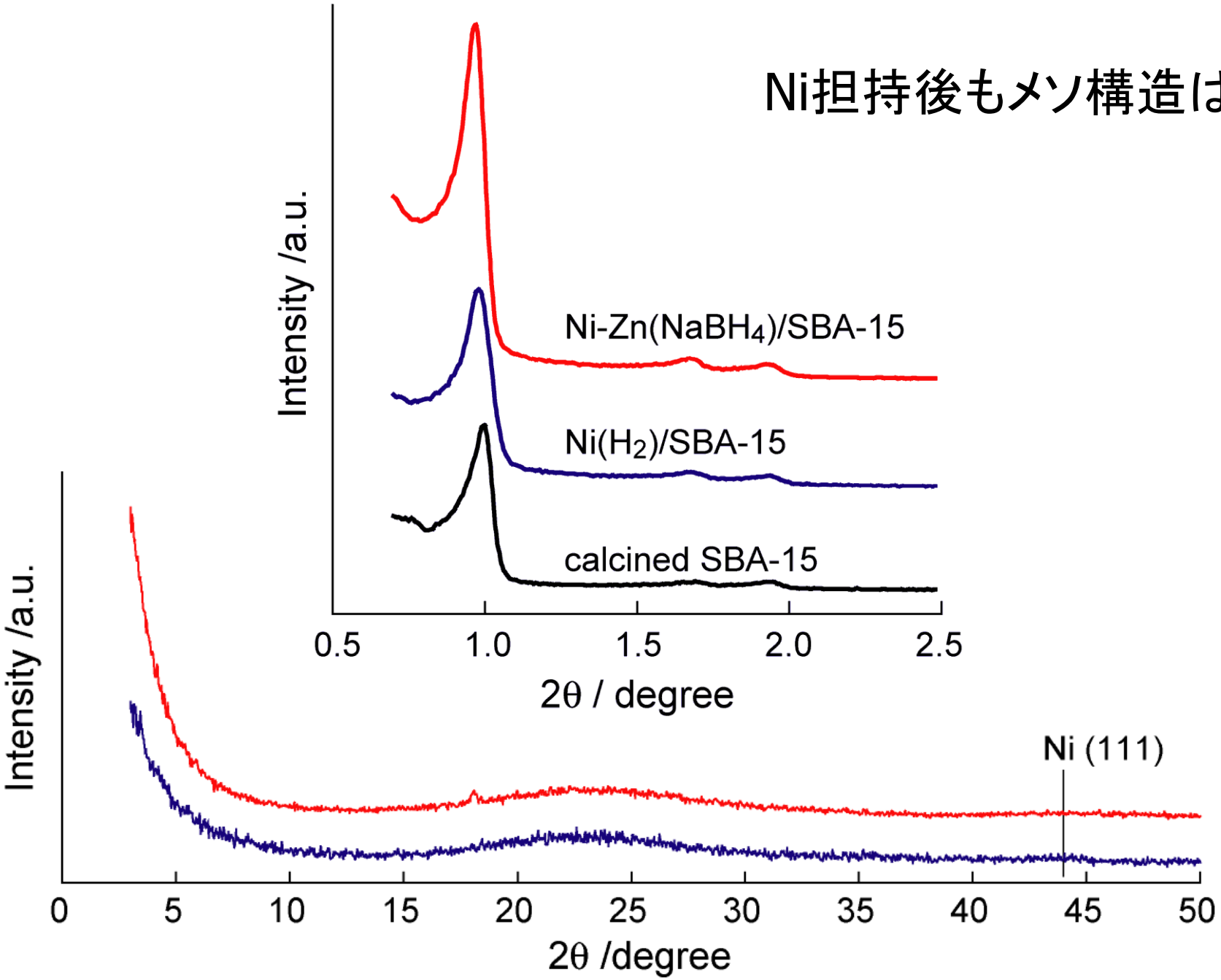
Ni(H_2)/SBA-15

characterization
(XRD, XPS, N_2 adsorption, TEM)

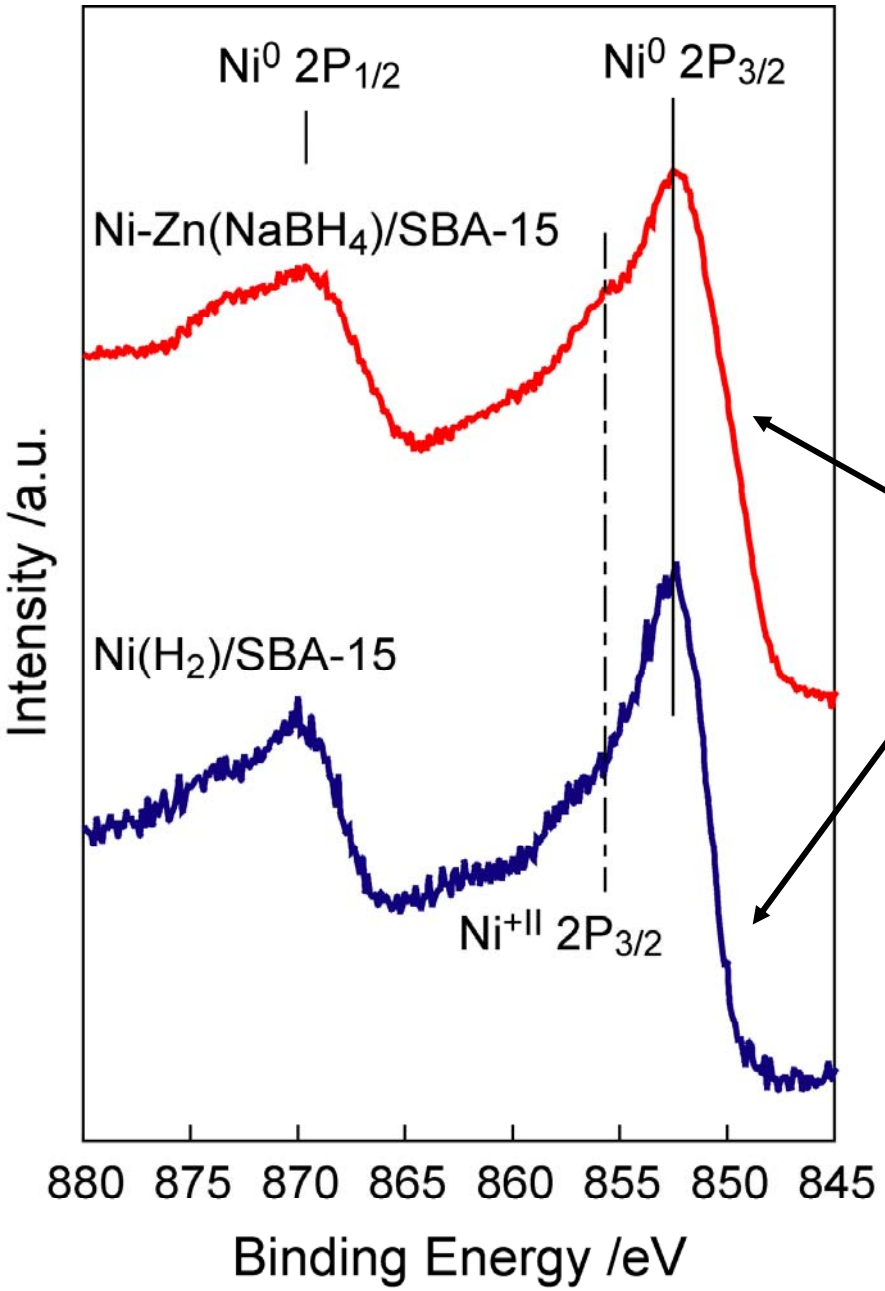
catalytic reaction
(1-octene hydrogenation)

XRD patterns of Ni deposited SBA-15

Ni担持後もメソ構造は保持



XPS spectra of Ni/SBA-15 materials

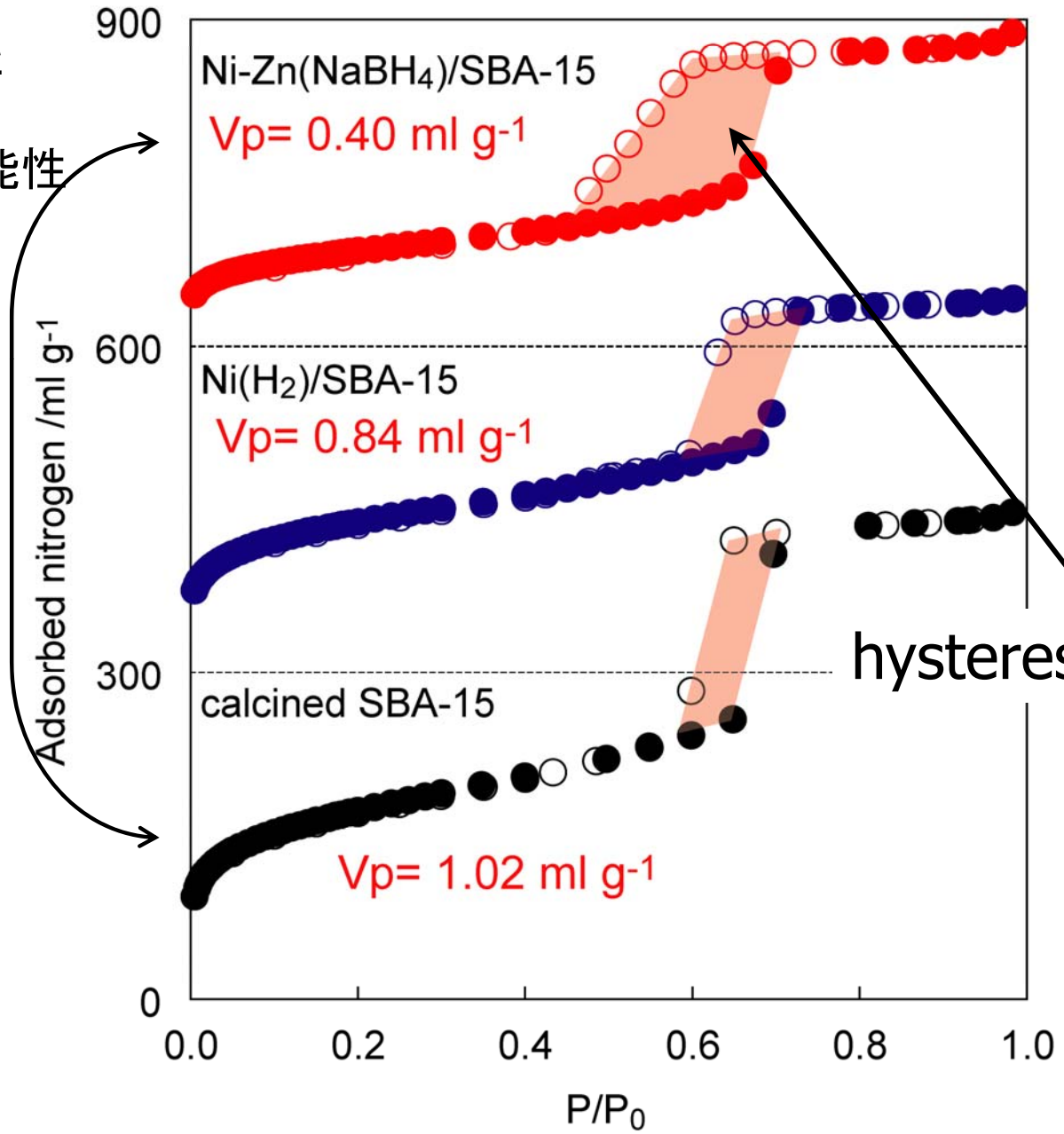


$NaBH_4$による液相還元、
水素還元とも、**Niは金属状態**

N_2 adsorption isotherms of Ni loaded SBA-15

Ni担持量 = 10 wt%

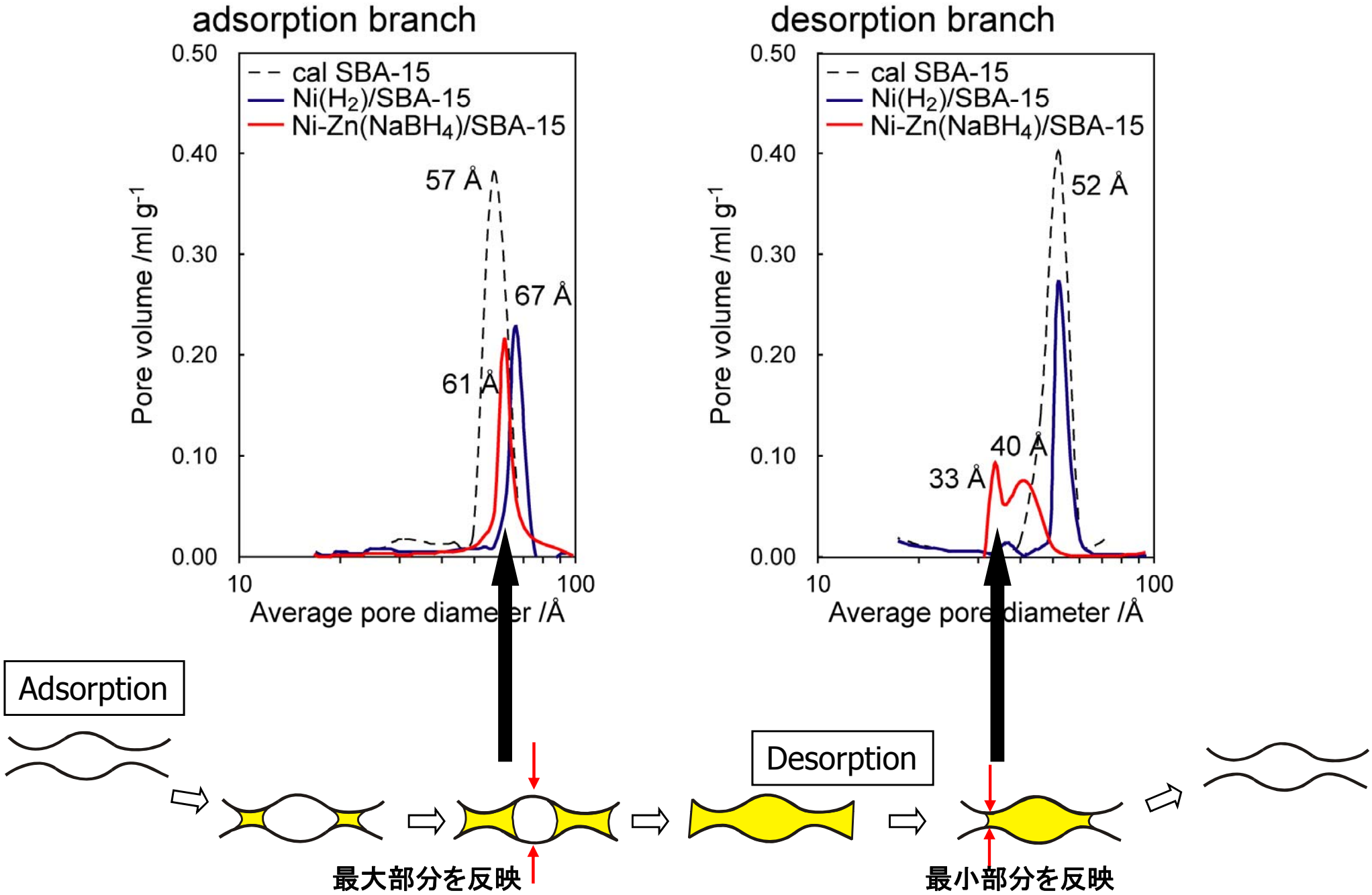
細孔内に析出した
Niにより、細孔が
ブロックされた可能性



hysteresis loopの変化

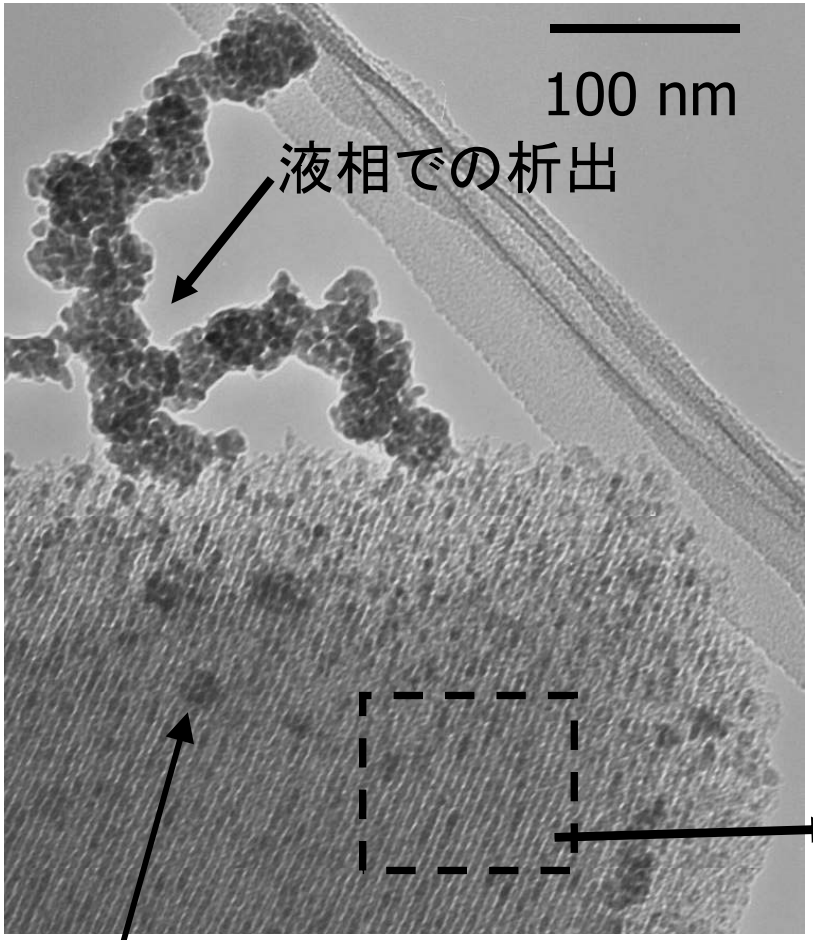
インクボトル型細孔
の生成

BJH plot


adsorption branch
desorption branch
cal SBA-15
Ni(H2)/SBA-15
Ni-Zn(NaBH4)/SBA-15
Pore volume /ml g-1
Average pore diameter /Å
57 Å
67 Å
61 Å
52 Å
40 Å
33 Å
Adsorption
Desorption
最大部分を反映
最小部分を反映

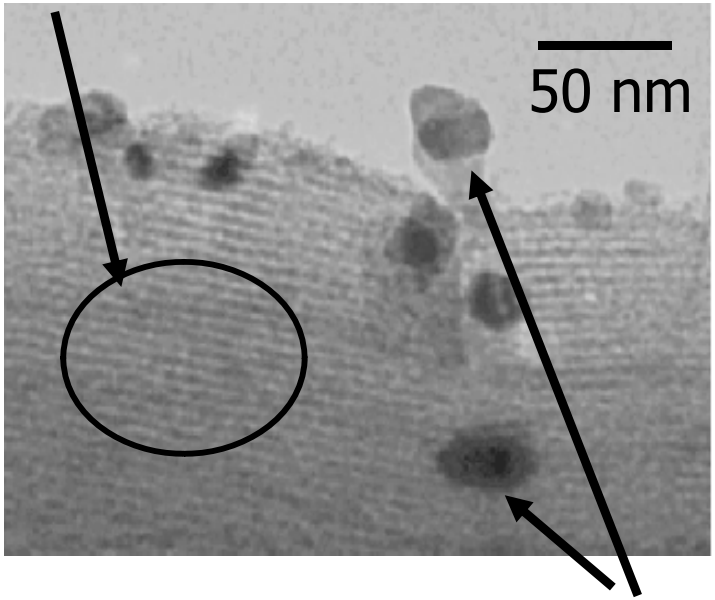
TEM image

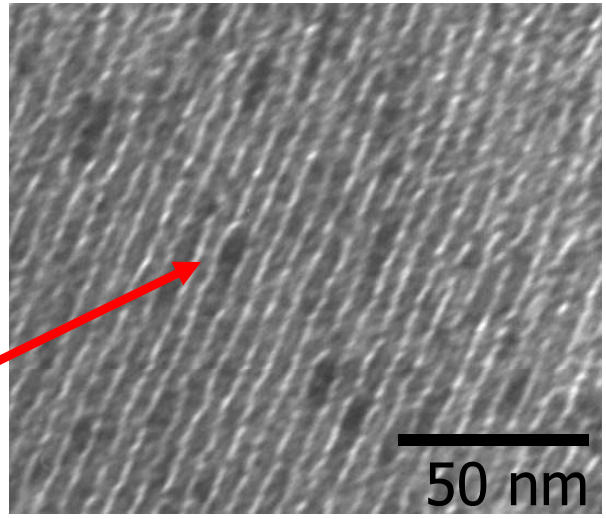
Ni-Zn($NaBH_4$)/SBA-15



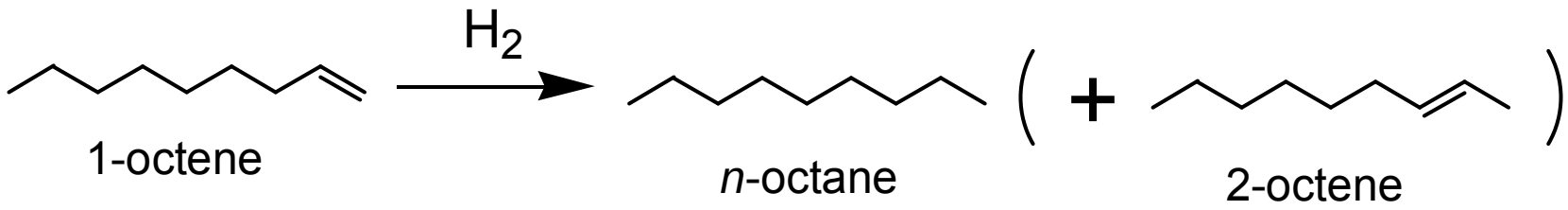
Ni(H_2)/SBA-15

メソ細孔内にNi粒子は見られない





Hydrogenation of 1-octene



Support	Surface area* /m^2 g^{-1}	Conversion /%	Selectivity /%	
			n-octane	2-octene
no support	-	2.1	100	0
SBA-15	980 (30†)	13	81	19
fumed silica	180	69	60	40
TiO_2	320	73	76	24

80 ºC, 2 h. support 0.1 g, Ni 5 wt%, Zn/Ni = 0.2, 1-octene 5 ml.
2-propanol 50 ml as solvent.

*BET surface area of supports. †Outer surface area estimated by t-plot of isotherm.

選択析出法と液相還元選択析出法の比較

項目	選択析出法	液相還元選択析出法
反応	加水分解 → 酸化物 （金属にするには水素還元必要）	還元 → 金属
適用金属	貴金属 （貴金属以外はナノ粒子にならない）	金属一般
適用担体	前駆体が吸着できる担体 （溶媒によく分散する必要がある）	前駆体が吸着できる担体 （溶媒によく分散する必要がある）
溶媒	水のみ	水、非水溶媒
前駆体	金属錯体	金属錯体
核生成	不均一核生成 （溶液からの直接析出）	不均一核生成 （溶液からの直接析出）
粒子成長	溶液からの直接析出	溶液からの直接析出
担持率	仕込み組成ベース （最大値は担体の表面積に依存）	仕込み組成ベース （最大値は担体の表面積に依存）
粒子径	生成する不均一核生成数に依存 （貴金属粒子は数nm以下）	生成する不均一核生成数に依存
特記事項	基本的に貴金属触媒限定 それ以外では析出する酸化物が大きく成長してしまう	金属一般に適用可能 ・金属が直接析出するので、凝集・凝結の可能性がある水素還元（熱処理）不要 ・触媒調製法の中で、唯一、1段（複数のステップなし）で担持金属触媒が得られる方法

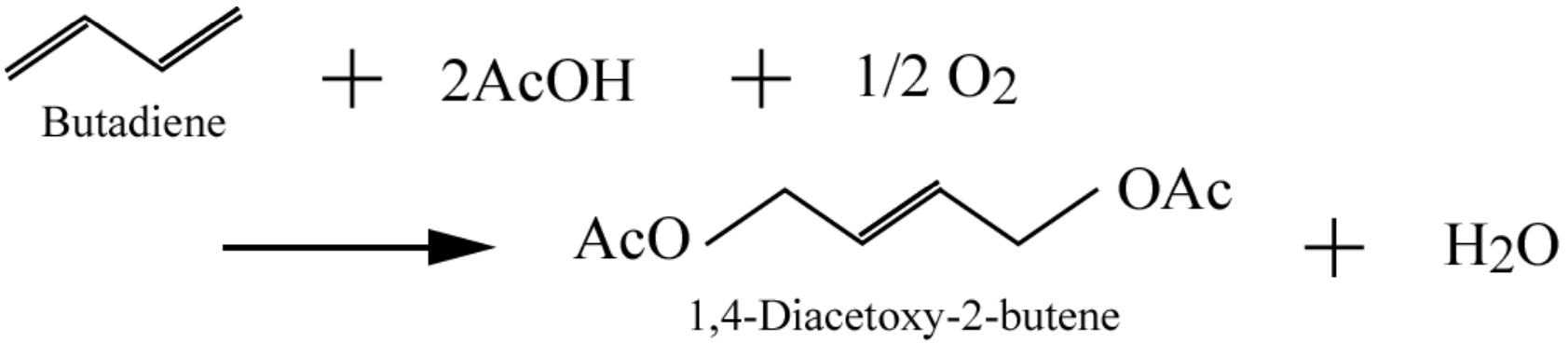
液相還元選択析出法応用例

- C4HC選択酸化触媒　– PdTe, RhTe –
- 燃料電池用メタノール改質触媒
- SOFC燃料極

など・・・

Pd-Te系担持触媒調製　～実用化研究～

Pd-Te合金触媒材料
⇒ブタジエンのアセトキシ化反応において高い触媒活性



<u>問題点：反応中において触媒金属が溶出し失活</u>
⇒触媒材料中における不均質性や低い結晶性に起因

<u>均質な状態で高い結晶性の**Pd-Te**合金ナノ粒子を担体上に合成</u>