

液相還元選択析出法による 担持ニッケル触媒の調製と キャラクタリゼーション

○村松淳司、高橋英志、砂川洋二、
Sarantuya Myagmarjav、山本勝俊



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

新しい調製法での開発目標

- ・ 担持率と粒子径は独立に制御
- ・ 担持率： 0～10wt%まで
- ・ 粒子径： シングルナノ(1～5 nm)

新しい調製法開発の指針

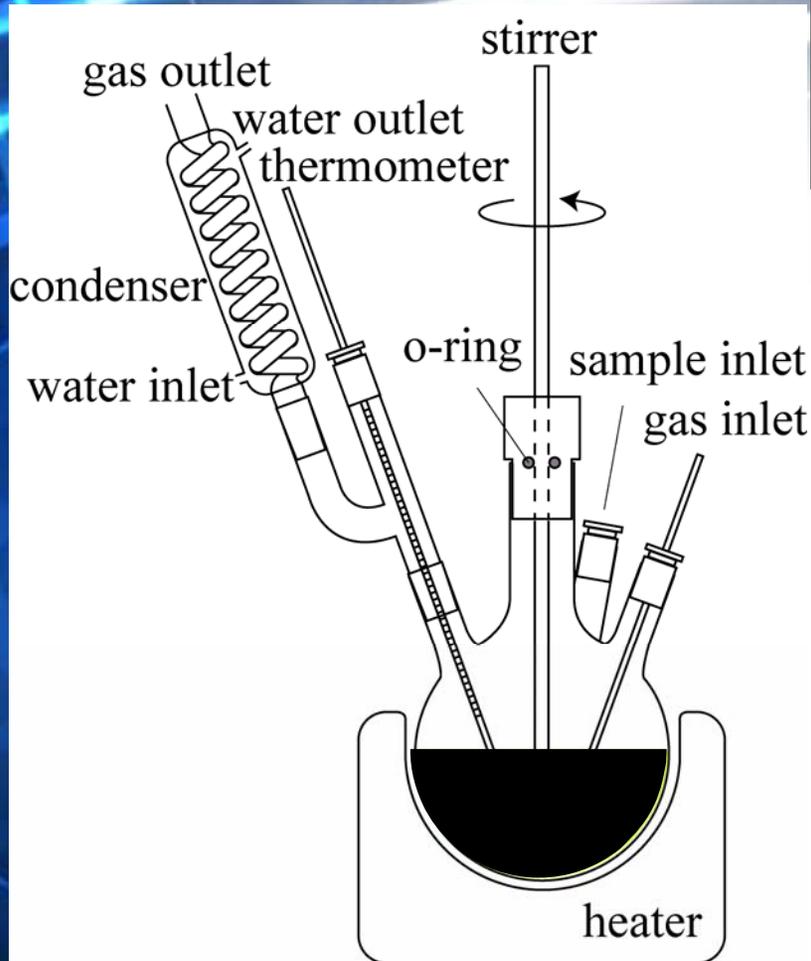
- ・ 1) 担体に吸着しかつ還元反応制御可能な前駆金属錯体の選択
 - 温度や濃度等のパラメータで容易に制御可能な錯体)
- ・ 2) 前駆錯体の吸着→還元剤による液相還元→不均一核生成→溶液から直接析出による成長
- ・ 3) 溶液仕込み量による担持量制御

具体的な触媒調製法



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

液相還元選択析出法(liquid-phase reductive-deposition method)



Schematic drawing of the reaction vessel

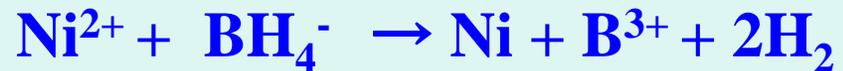
$\text{Ni}(\text{AA})_2 + \text{Zn}(\text{AA})_2$
2-propanol 40ml, $[\text{Ni}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$\text{AA} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$

← Disperse support materials
125 mg

← N_2 gas flow
(30min, 82°C)

← 10ml of $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
 NaBH_4



Supported Catalyst

Ni~10wt%

結果と考察



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

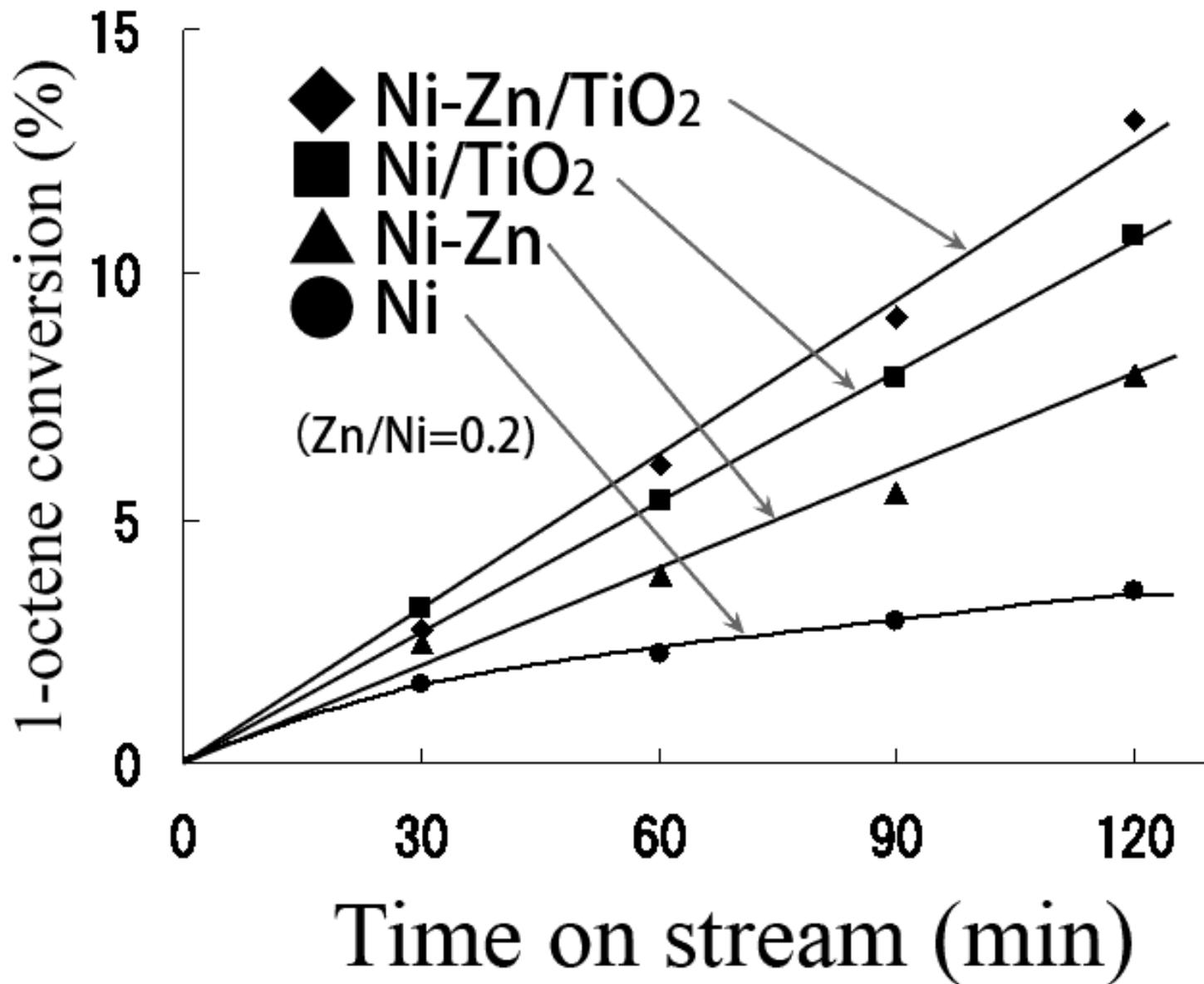


Fig.1 Effect of support and zinc addition on 1-octene conversion at 82°C.

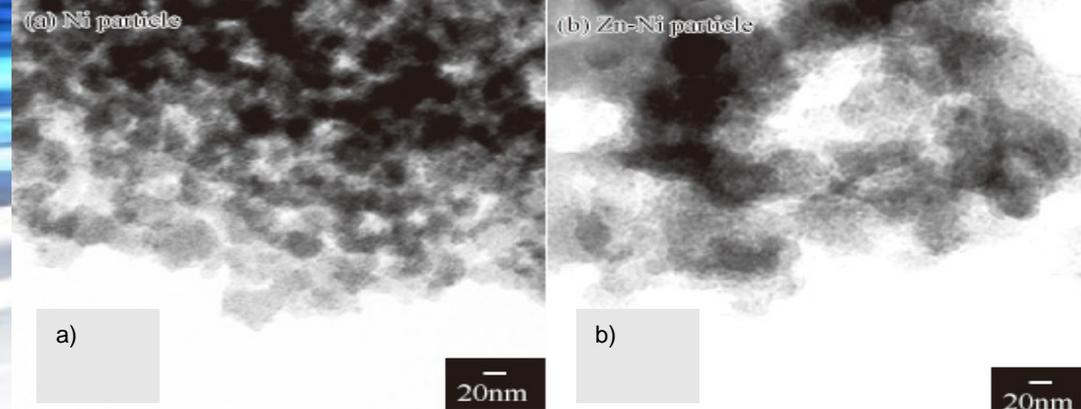


Fig.2a HR-TEM photos. a) Ni and b) Ni-Zn (Zn/Ni=1.0).

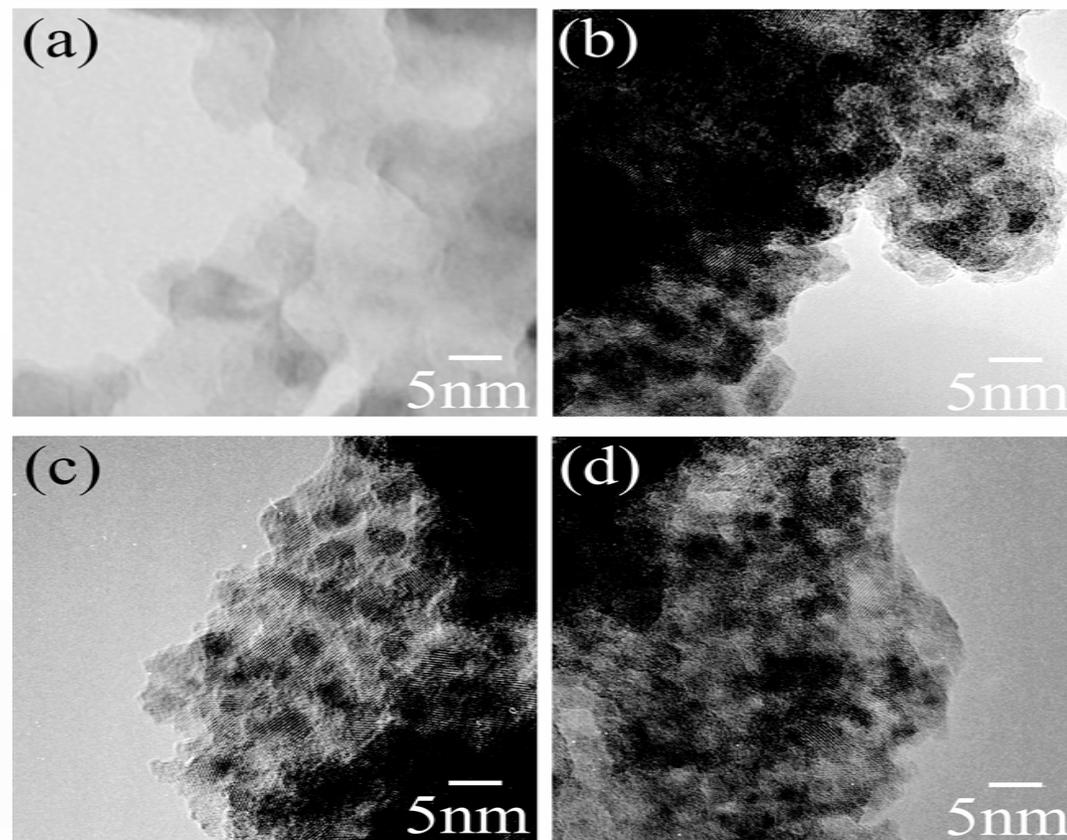


Fig.2b HR-TEM photos. a) TiO_2 , b) Ni/TiO_2 ,
c) Ni-Zn/TiO_2 (Zn/Ni=0.2), d) Ni-Zn/TiO_2 (Zn/Ni=1.0).

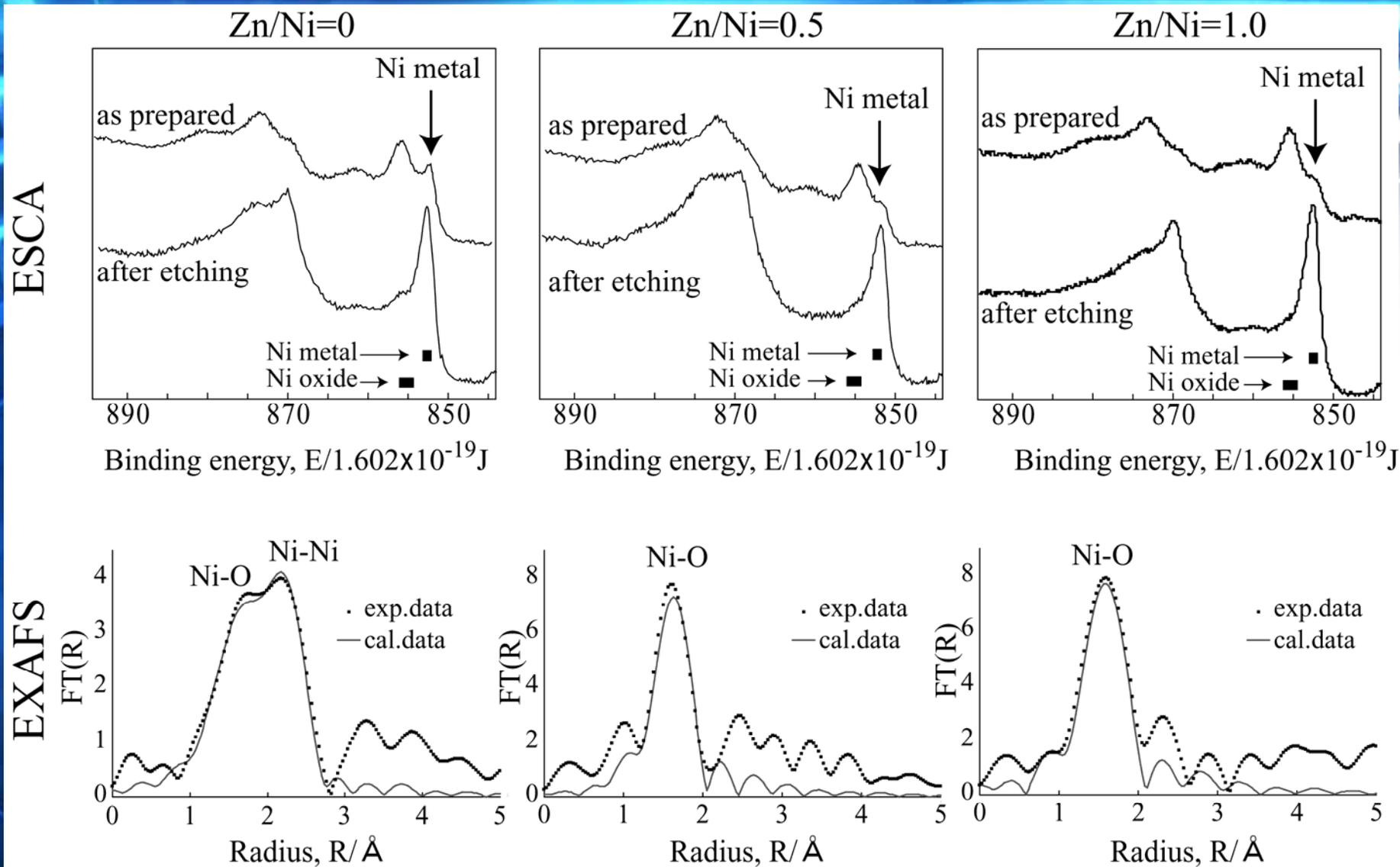


Fig. 3 ESCA spectra for the Ni 2p_{3/2} region before and after etching and EXAFS profiles at Ni k-edge of Ni-Zn/TiO₂ nanocomposite prepared at Zn/Ni=0, 0.5 and 1.0.

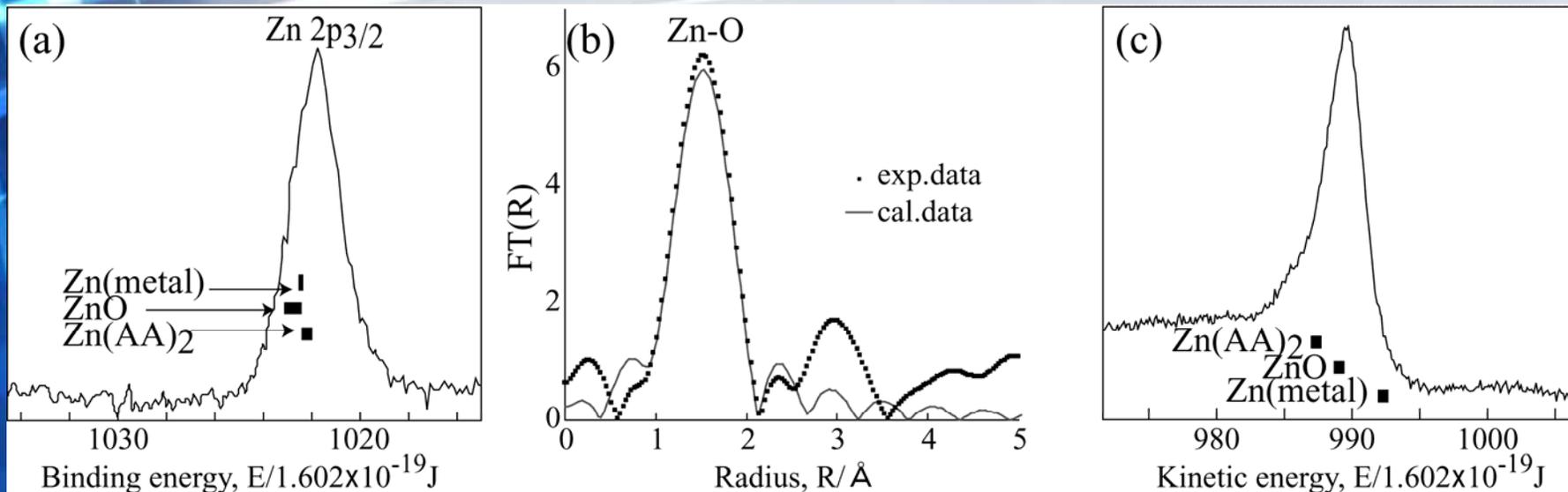


Fig.4 (a) ESCA spectrum for the Zn 2p_{3/2} region, (b) EXAFS profile at Zn k-edge and (c) Auger spectrum of Zn LMM region in the case of Zn/Ni=1.0.

Formation Mechanism

- ・ (1) Ni及びZn錯体がTiO₂表面に吸着する.
- ・ (2) TiO₂表面上のNi(AA)₂がNaBH₄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TiO₂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.

討論したい事項

- ・ (1) 新触媒調製法である液相還元選択析出法が高分散, 高担持触媒の調製法として有効であること,
- ・ (2) Ni粒子はNi前駆錯体が担体表面にまず吸着し表面上で還元を受け金属核を生成し, そこを中心として粒子成長すること,
- ・ (3) Znは専らNiの粒子成長を防止しNi表面積の増大に貢献していること.