

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

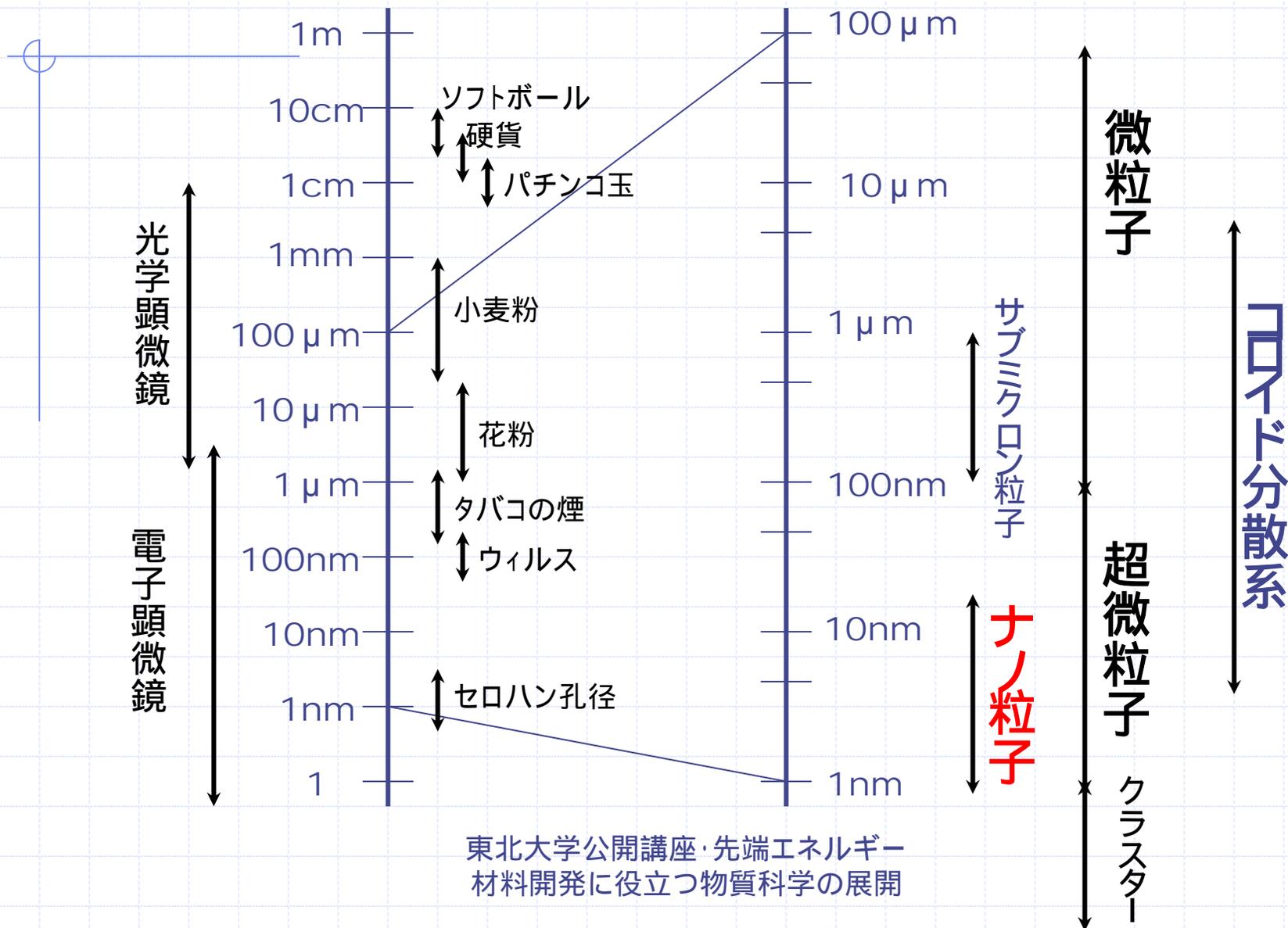


ナノ粒子

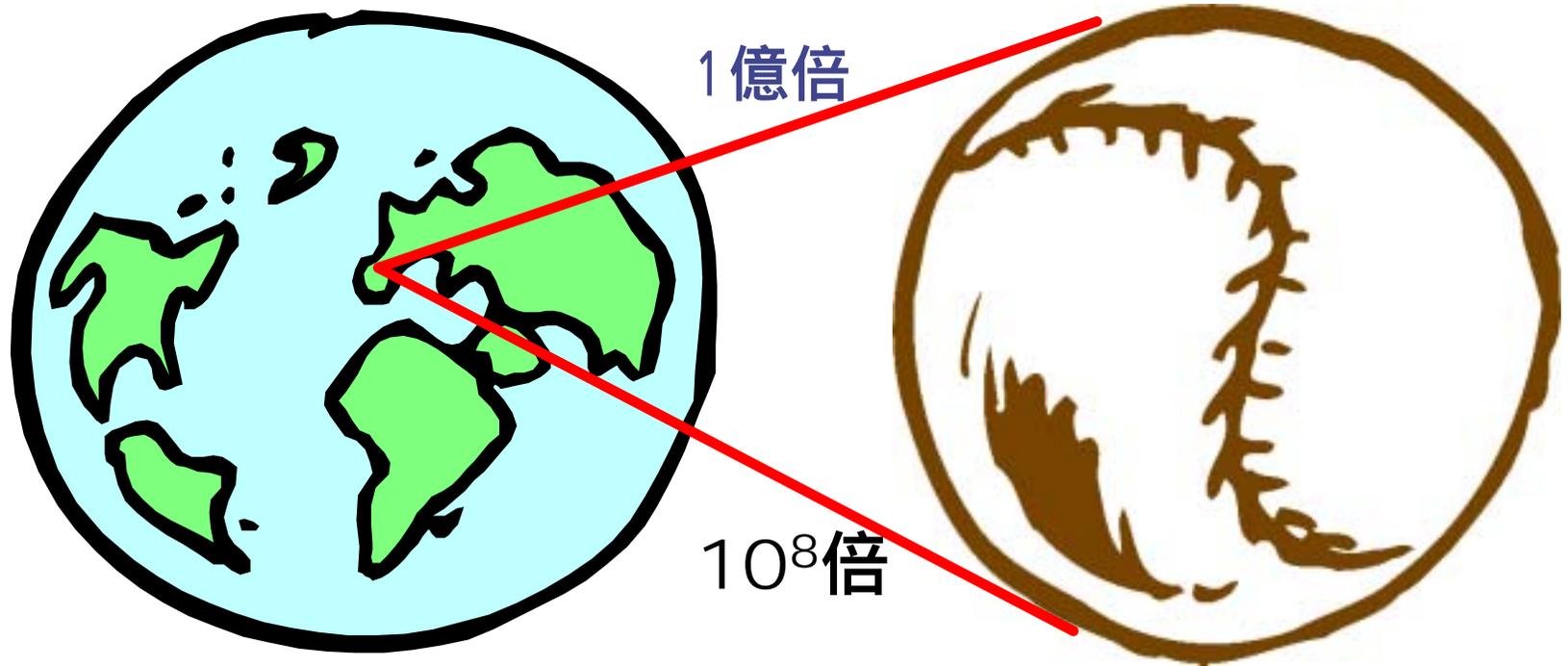
ナノ粒子

- ◆ $10^9 \text{ m} = 1 \text{ nm}$
- ◆ 10億分の1mの世界
- ◆ 原子が数～十数个集まった素材
- ◆ 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

粒子系による粒子の分類

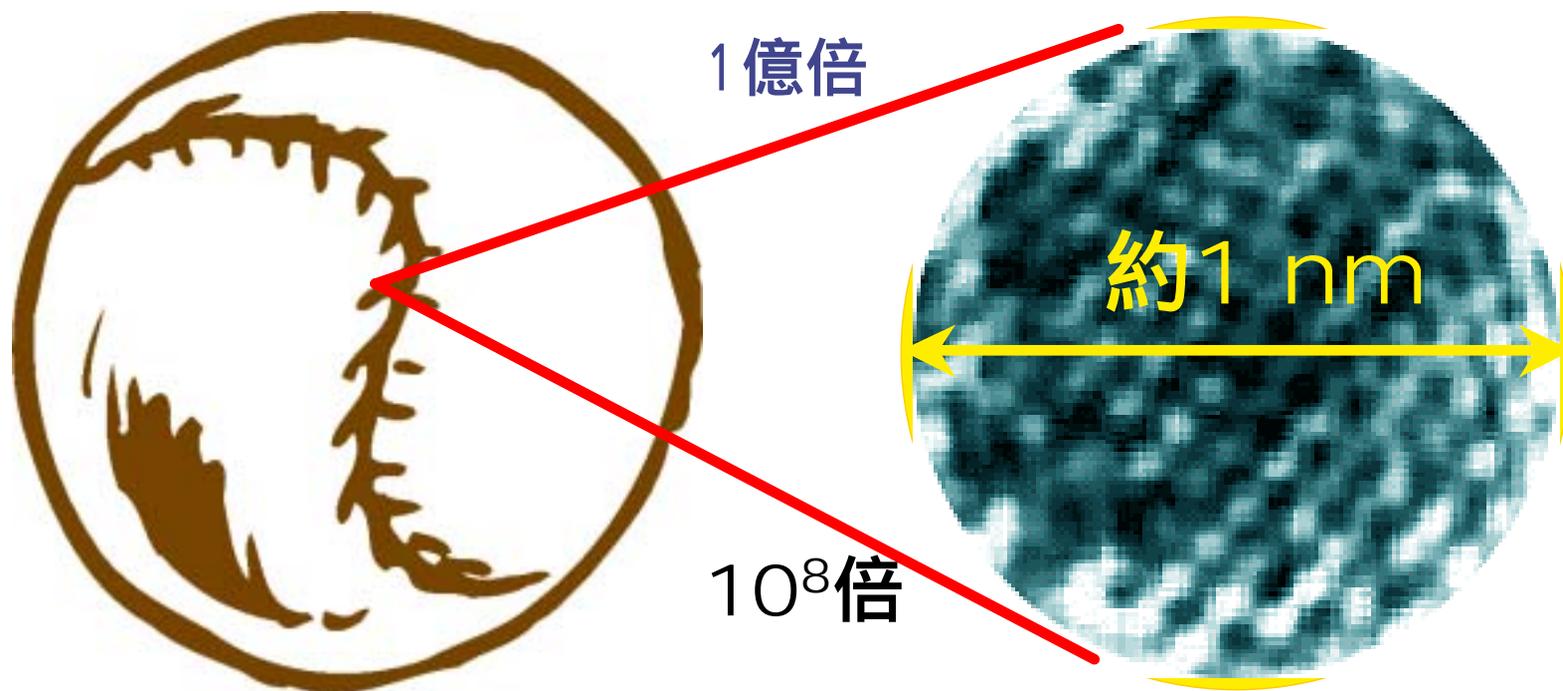


地球とソフトボール



地球上にあるソフトボールを拡大！

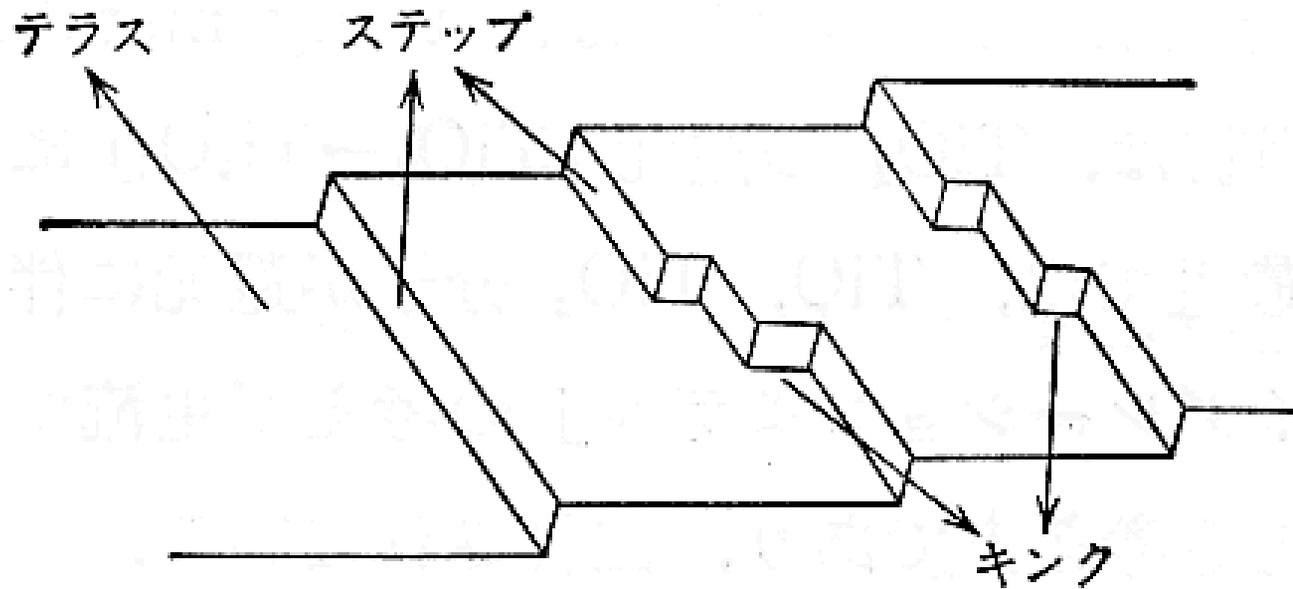
ソフトボールを拡大



ソフトボールの中を拡大！

ナノ粒子と触媒機能

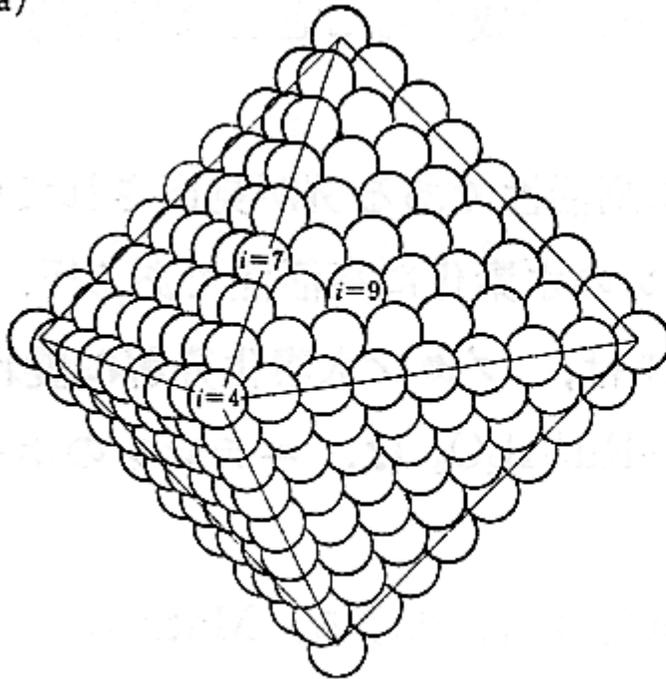
表面構造と触媒機能



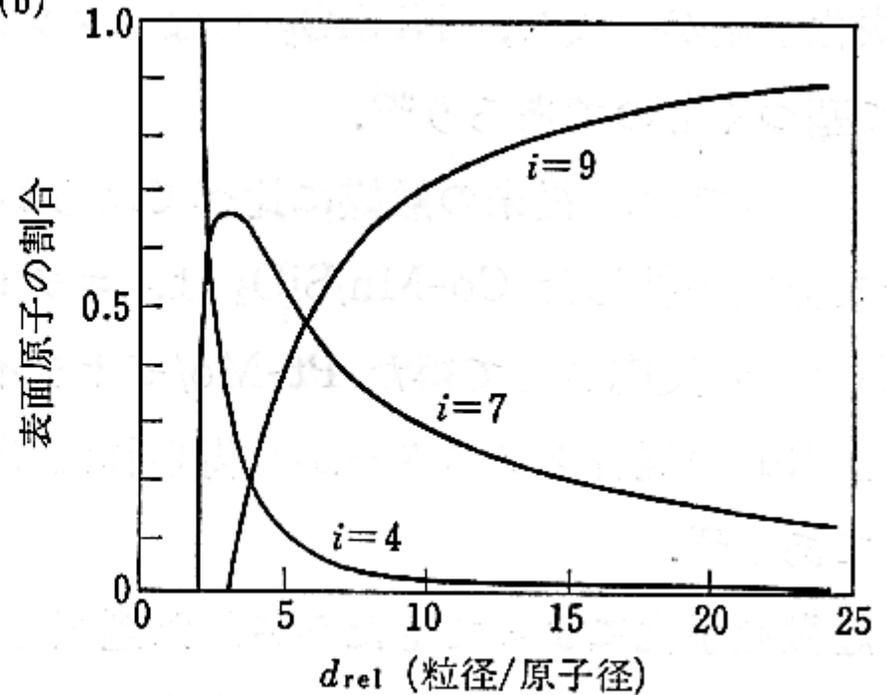
金属単結晶表面上の原子.

表面構造と触媒機能

(a)



(b)



金属表面原子の構造と数.

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

表 1 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)	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt/SiO_2^*
$\text{C}_6\text{H}_6 \text{ (benzene)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (cyclohexane)}$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^†$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Pt}/\text{SiO}_2, \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^†$
$\text{Cyclohexane} \rightarrow \text{Benzene} + \text{H}_2$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^†$
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	$\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3^*, \text{Pt}/\text{SiO}_2^*$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
III型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/SiO_2^*
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO_2^*
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3^*, \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^*$
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Rh/SiO_2^*
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/MgO^*
IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*	
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pt}/\text{C}, \text{Pt}/\text{SiO}_2 \text{ (35Å)}^{\ddagger}$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Ni}/\text{SiO}_2 \text{ (12Å)}^{\ddagger}$
$\text{Cyclohexane} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cyclohexane}$	$\text{Rh}/\text{SiO}_2 \text{ (18Å)}^{\ddagger}$

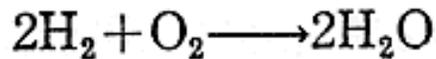
* () 内は最大な TOF を示した粒径。

本誌: a) *Adv. Catal.*, **26**, 155, b) *J. Catal.*, **2**, 112 (1960), c) *J. Catal.*, **6**, 82 (1966), **85**, 538 (1962), d) *J. Catal.*, **2**, 471 (1960), e) *J. Phys. Chem.*, **75**, 2327 (1971), f) *J. Phys. Chem.*, **67**, 462 (1963), g) *J. Catal.*, **36**, 21 (1974), h) *5th I.C.C.*, 885 (1971), i) *J. Catal.*, **11**, 26 (1966), j) *4th I.C.C.*, 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1968, 955, l) *2nd I.C.C.*, 1978, 1948, m) *J. Catal.*, **32**, 386 (1973), n) *J. Catal.*, **36**, 454 (1974), o) *J. Catal.*, **48**, 419 (1977), p) *J. Catal.*, **68**, 22 (1980), q) *J. Catal.*, **51**, 356 (1977), r) *3rd I.C.C.*, 1967, *Ind. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 528 (1984), s) *J. Catal.*, **85**, 78 (1982), t) *Chem. Lett.*, 1984, 1807, u) *J. Catal.*, **37**, 22 (1975), v) *1st I.C.C.*, 1964, 183, w) *5th I.C.C.*, 471 (1971), x) *J. Catal.*, **66**, 186 (1980).

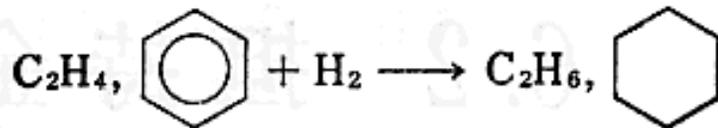
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

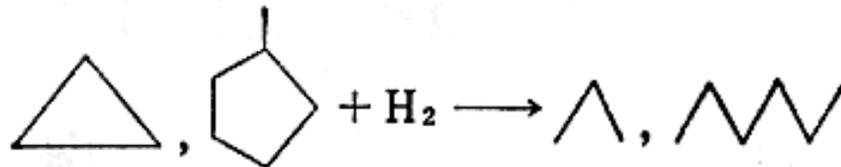
I 型 (TOF は粒径に依存しない)



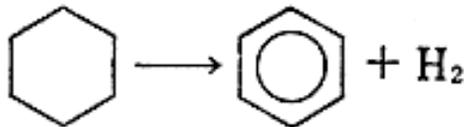
Pt/SiO₂^{a)}



Pt/Al₂O₃^{b)}



Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃^{c)}

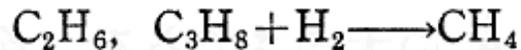


Pt/Al₂O₃^{d)}

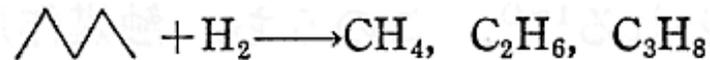
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

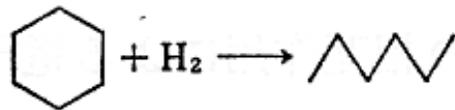
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



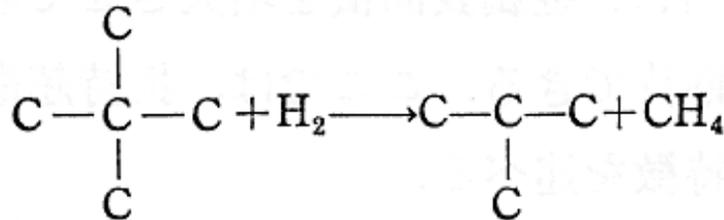
Ni/SiO₂-Al₂O₃^{e)}, Pt-black^{f)}



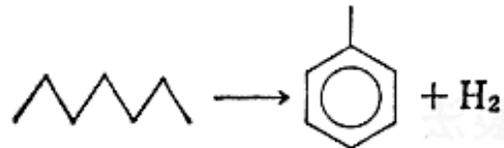
Rh/Al₂O₃^{g)}



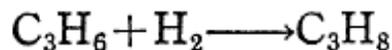
Pt/Al₂O₃^{h)}



Pt/Al₂O₃ⁱ⁾



Pt/Al₂O₃^{j)}

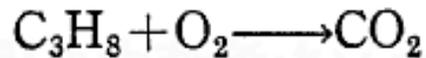


Ni/Al₂O₃^{k)}

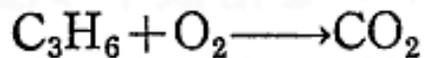
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

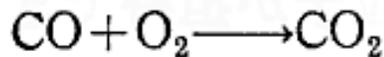
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



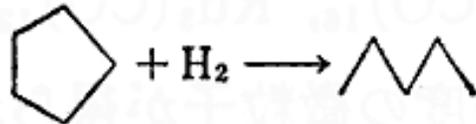
Pt/Al₂O₃^{l)}



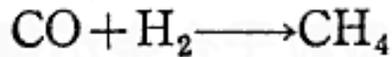
Pt/Al₂O₃^{m)}



Pt/SiO₂ⁿ⁾



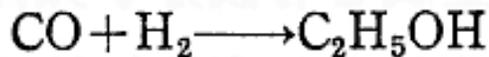
Ph/Al₂O₃^{o)}



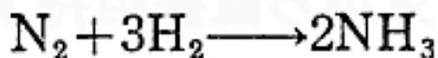
Ni/SiO₂^{p)}



Ru/Al₂O₃^{q)}, Co/Al₂O₃^{r)}



Rh/SiO₂^{s)}

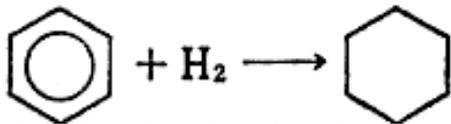
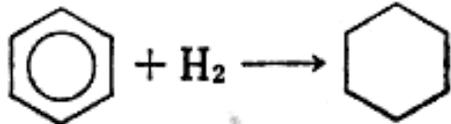
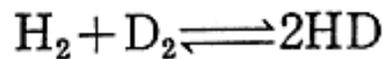


Fe/MgO^{t)}

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)*



Pd/C, (Pd/SiO₂) (13 Å)^{u)}

Ni/SiO₂ (12 Å)^{v)}

Rh/SiO₂ (18 Å)^{w)}

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

超微粒子の製法

	製法名	原理・特徴
物理的方法	ガス中蒸発法 ¹⁻⁴⁾	不活性ガス中で金属を蒸発させ、ガス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、高温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 ⁵⁾	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用している。ガス圧が低ければ膜が形成される
	金属蒸気合成法 ⁶⁾	真空下(10 ⁻³ 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。
	流動油上真空蒸発法 ⁷⁾	オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下というきわめて粒径の小さな、粒部分布の狭い超微粒子をつくることもできる
化学的方法 (液相)	コロイド法 ⁸⁾	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 ⁹⁾	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 ₃ (30nm程度)、SiO ₂ 、ZrO ₂ 等が得られる。
化学的方法 (気相)	有機金属化合物の熱分解法 ¹⁰⁾	金属カルボニル化合物(Fe(CO) ₅ 、Co(CO) ₈)等の熱分解反応により超微粒子を得る。
	金属塩化物のH ₂ 中還元法 ¹¹⁾	金属塩化物をH ₂ 気流中で還元する。
	酸化物・含水酸化物の水素中還元法 ¹²⁾	e-FeOOH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。

超微粒子の製法

	製法名	原理・特徴
物理的 方法	ガス中蒸発法 ^{1~4)}	不活性ガス中で金属を蒸発させ、 <u>ガスとの衝突により冷却・凝縮</u> 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。またハイブリットプラズマ法は，プラズマガンと，高周波誘導加熱を組み合わせ，高温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している。
	スパッタリング法 ⁵⁾	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 ⁶⁾	真空下(10^{-3} 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。
	流動油上真空蒸発法 ⁷⁾	オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下というきわめて粒径の小さな，粒径分布の鋭い超微粒子をつくることもできる
化学的	コロイド法 ⁸⁾	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流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で生成する。粒径が良く揃っていることが特徴である

方 法		される
	金属蒸気合成法 ⁶⁾	真空下(10^{-3} 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。
	流動油上真空蒸発法 ⁷⁾	オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下というきわめて粒径の小さな、粒径分布の鋭い超微粒子をつくることもできる
化学的 方法 (液相)	コロイド法 ⁸⁾	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流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 ⁹⁾	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 ₃ (50nm程度)、SiO ₂ 、ZrO ₂ 等が得られる。
化学的 方法 (気相)	有機金属化合物の熱分解法 ¹⁰⁾	金属カルボニル化合物(Fe ₂ (CO) ₈ , Co ₂ (CO) ₈)等の熱分解反応により超微粒子を得る。
	金属塩化物のH ₂ 中還元法 ¹¹⁾	金属塩化物をH ₂ 気流中で還元する。
	酸化物・含水酸化物の水素中還元法 ¹²⁾	α -FeOOH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。

ナノ粒子(超微粒子)合成法

- ◆ 物理的製法

- ◆ 化学的製法

 - 液相法

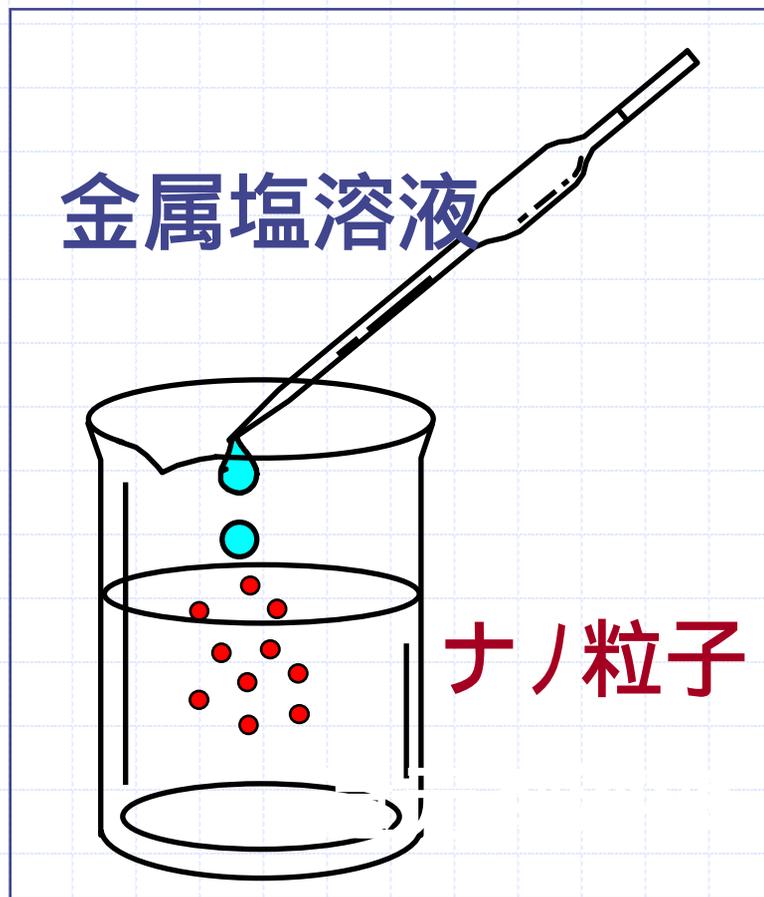
 - ◆ 析出沈殿法など水溶液からの製法

 - ◆ **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

Ni-Znアモルファス合金超微粒子

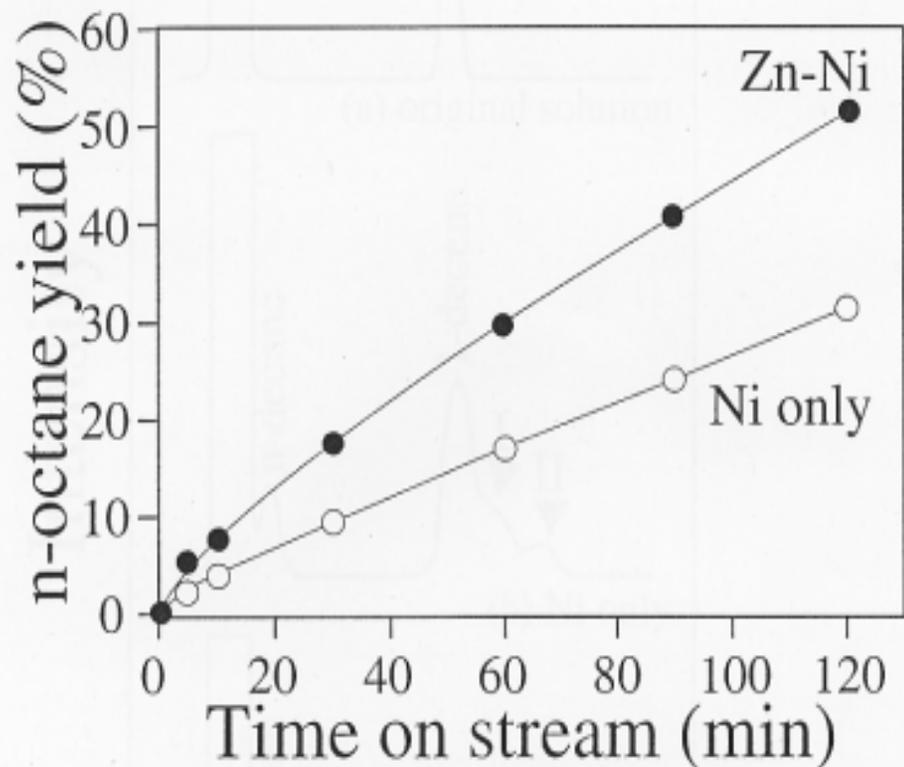
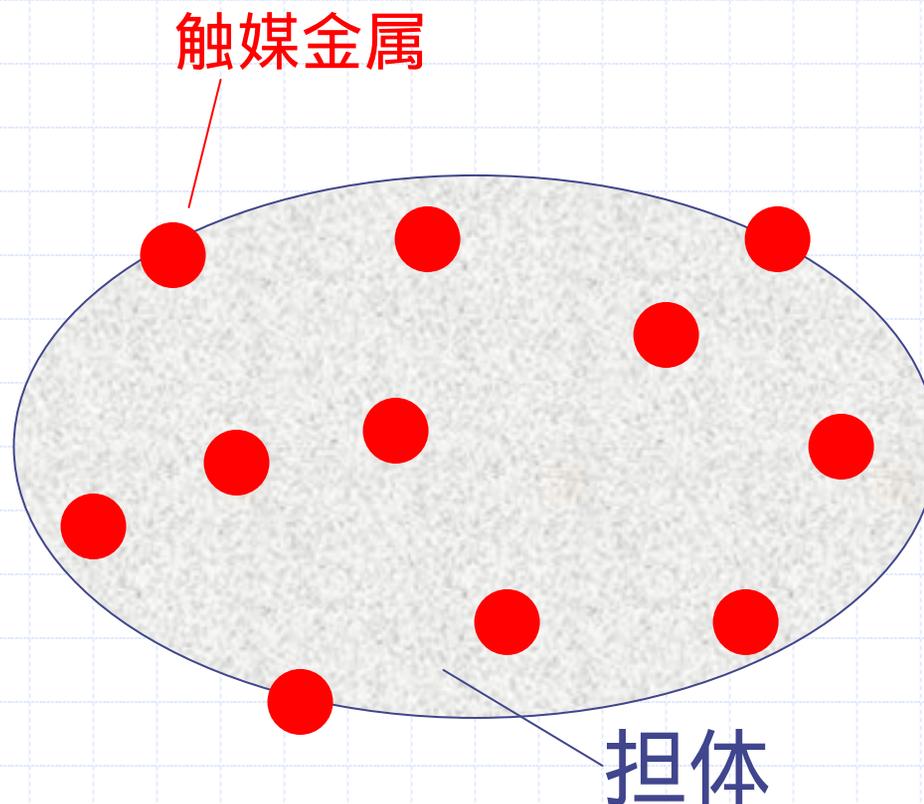


Fig.3 Effect of Zn addition to Ni on the n-octane yield.

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

高分散担持金属触媒の調製法

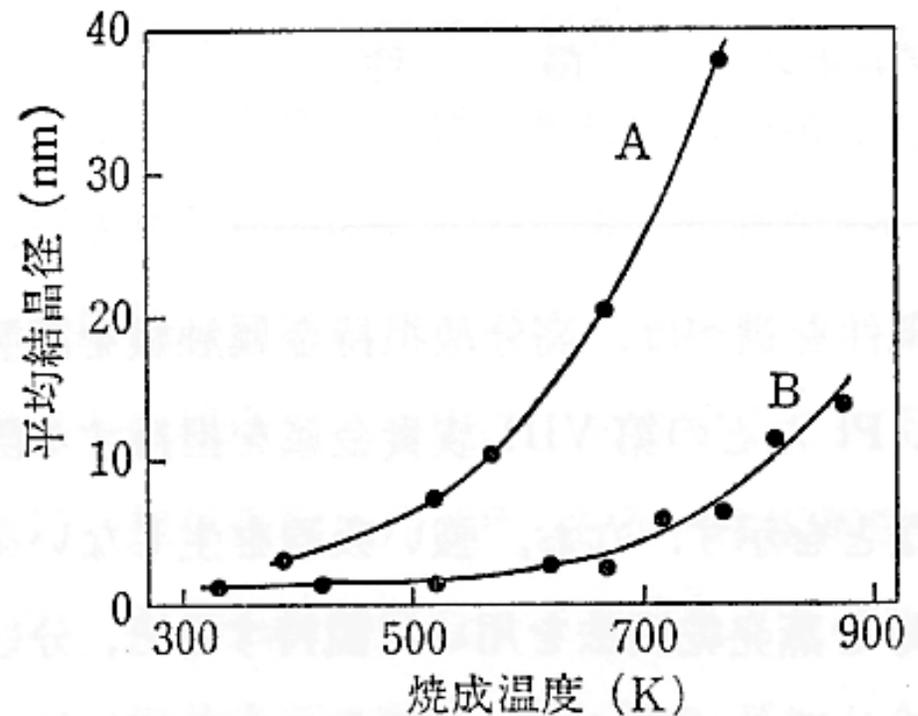
担体	担体の性質	担体に適合する出発原料塩および担持法	備考
SiO ₂ , SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ , ゼオライト	ブレンステッド 酸点を有する酸性酸化物	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ などのアンミン錯塩水溶液からのカチオン交換法	溶液は塩基性で使用
Al ₂ O ₃ など	両性酸化物	H ₂ PtCl ₆ や H ₂ PtBr ₆ の水溶液からの吸着あるいは配位子交換. Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ のカチオン型の吸着でも可	アニオン型は酸性溶液で, カチオン型は塩基性水溶液を用いる. 表 4.7 参照 H ₂ PtCl ₆ の吸着による場合は, 共存イオン特に HCl 濃度によって吸着の強さが変化
MgO, CaO, La ₂ O ₃	塩基性酸化物	水溶液から困難. 有機溶媒から担持. RuCl ₃ 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†	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結果的には分散度は低い

† L. L. Murrell, D. J. C. Yates, *Proceedings of the Second International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Lonvain-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/SiO₂ 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, H₂PtCl₆, B: イオン交換法, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, 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

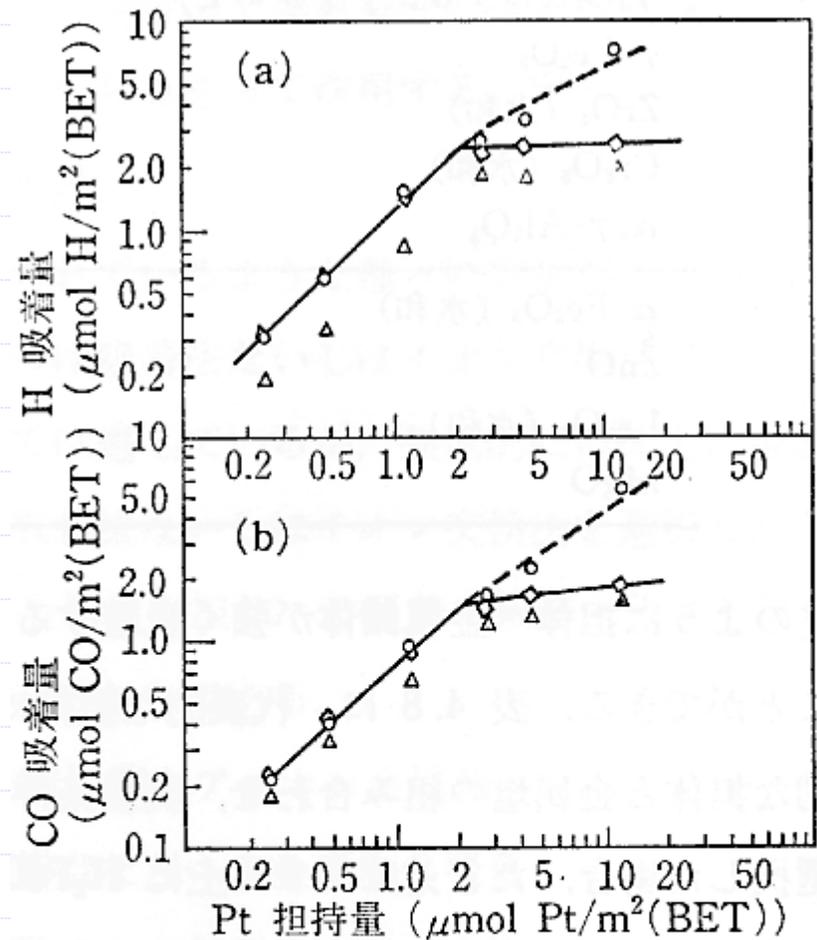
H, CO吸着量は表面原子数に比例する。

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/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の H(a) および CO (b) の吸着量と Pt の担持率. \circ : 水素中 300°C, 2 h, \triangle : 水素中 500°C, 2 h, \blacktriangle : 水素中 750°C, 2 h, \diamond : 酸素中 500°C, 5 h.

H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, Jr., *J. Catal.*, 59, 367 (1979)

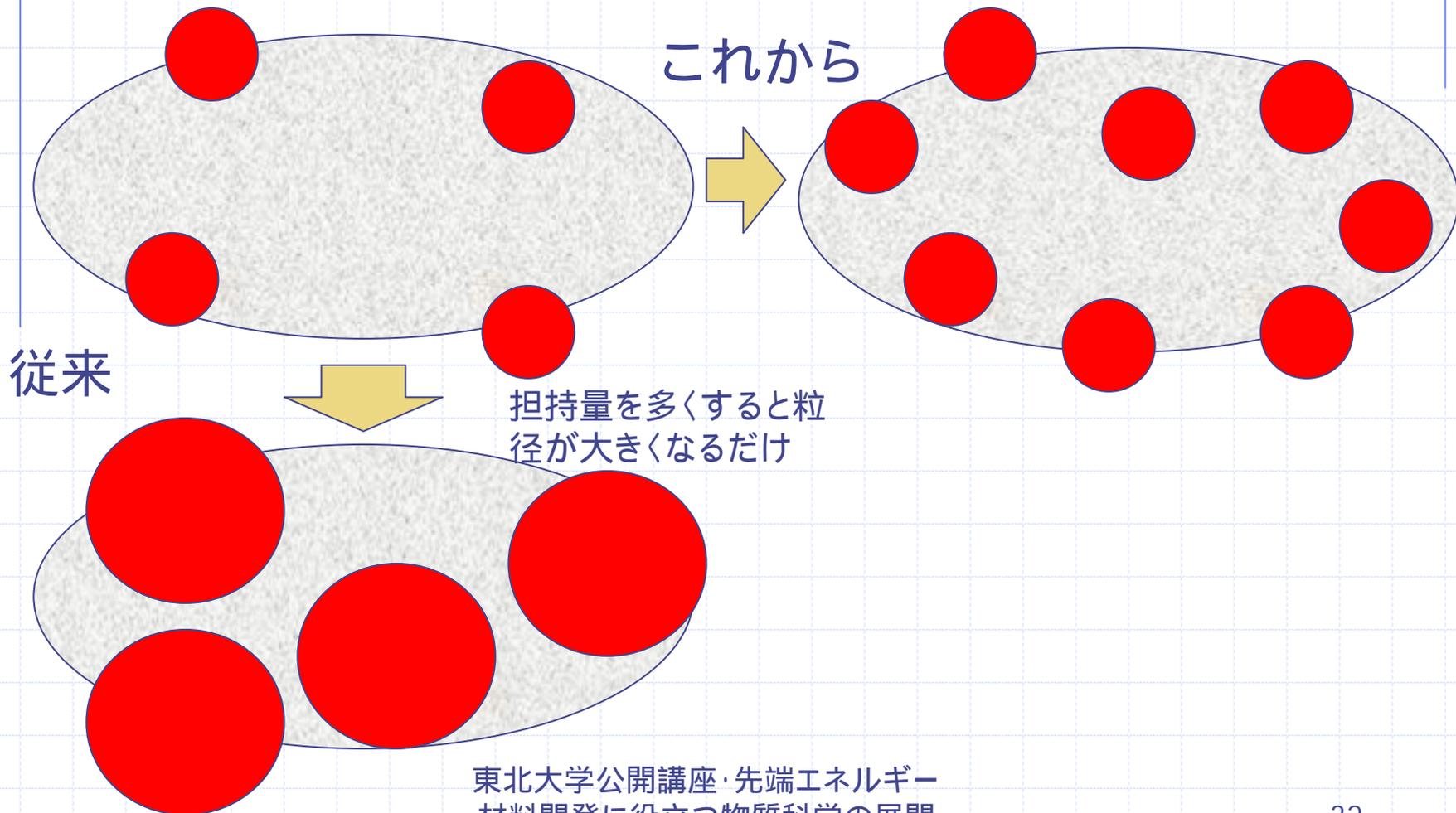
分散度(金属粒径)の制御

◆ 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

これから



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

- 出口で閉塞が起これば、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

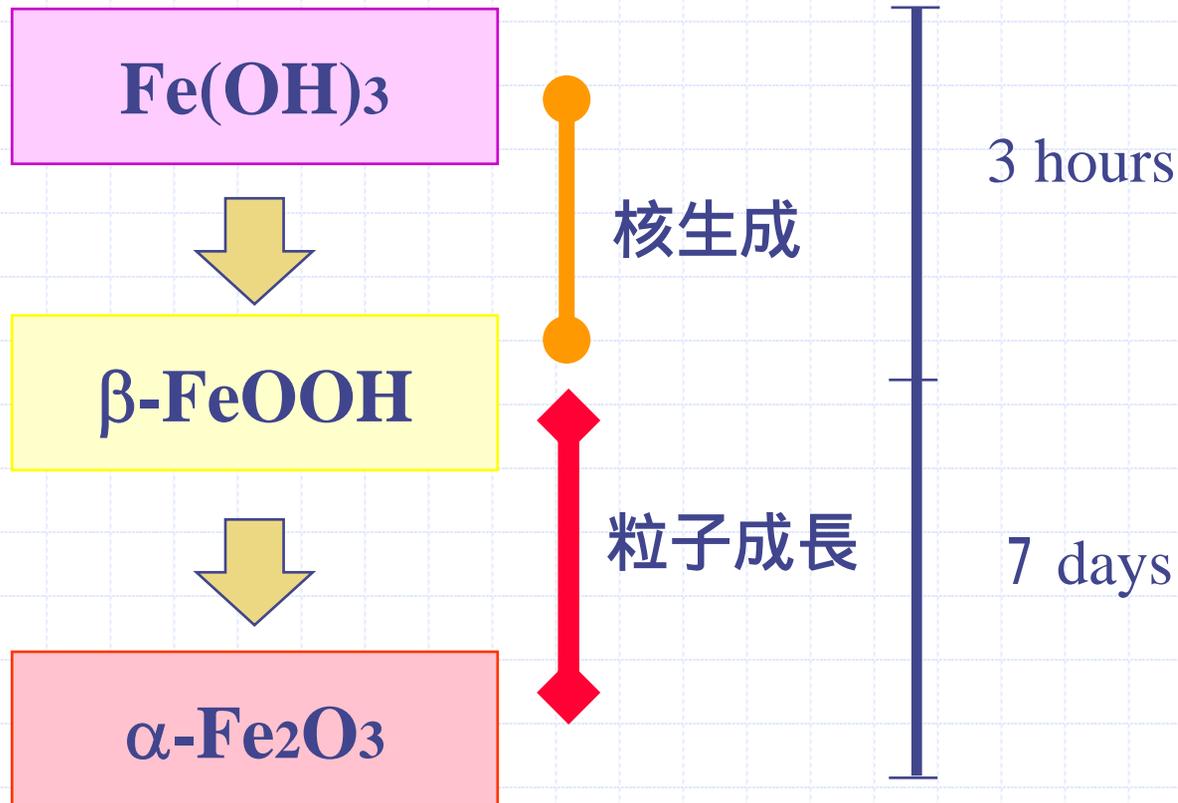
- ◆ 1. 核生成と粒子成長の分離
- ◆ 2. 粒子間凝集の防止
- ◆ 3. モノマーの留保

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

その1つの解決策:

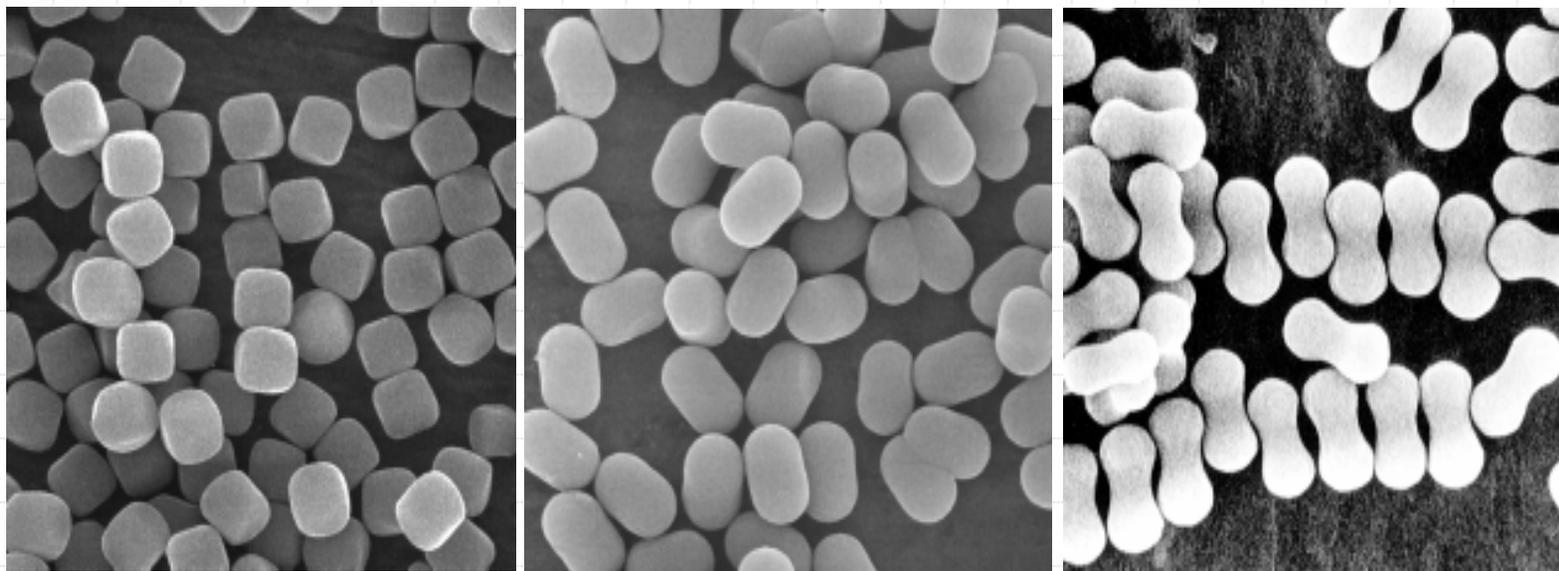
ゲル - ゾル法

単分散ヘマタイト粒子調製



ゲルゾル法による

単分散ヘマトイト粒子の合成



—
2 μ m

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

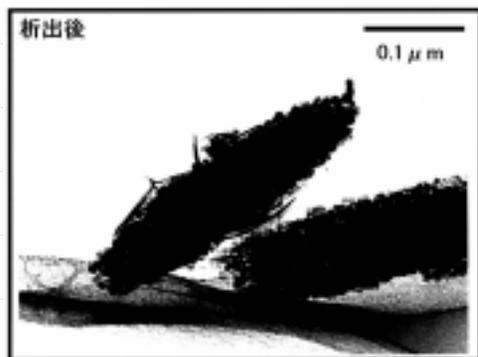
単分散ヘマタイト粒子への 金属Niナノ粒子の選択析出

- ◆ 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

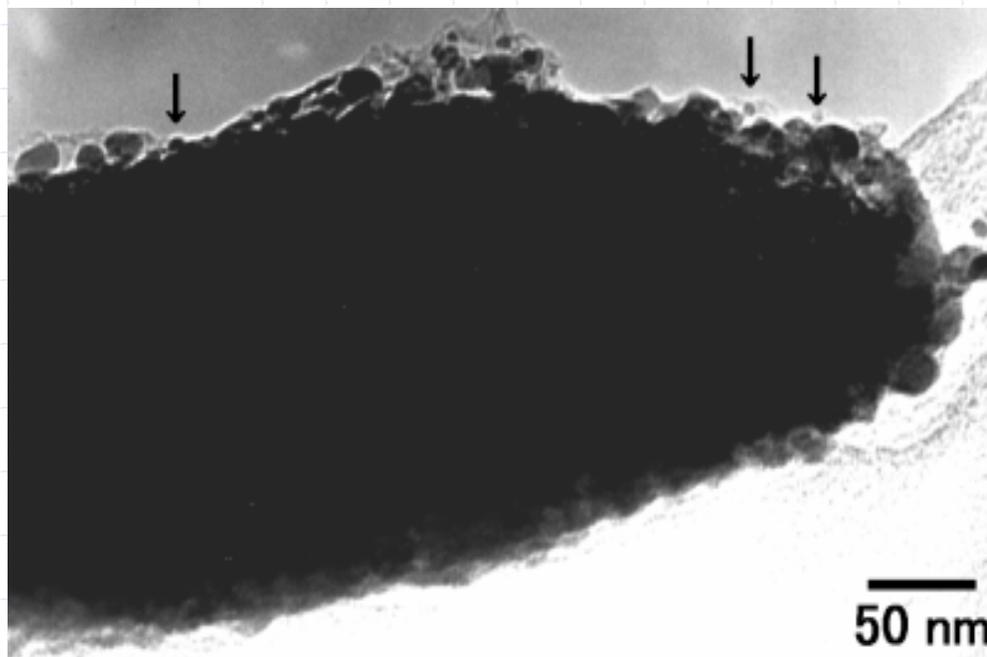
単分散ヘマタイト粒子への 金属Niナノ粒子の選択析出

- 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

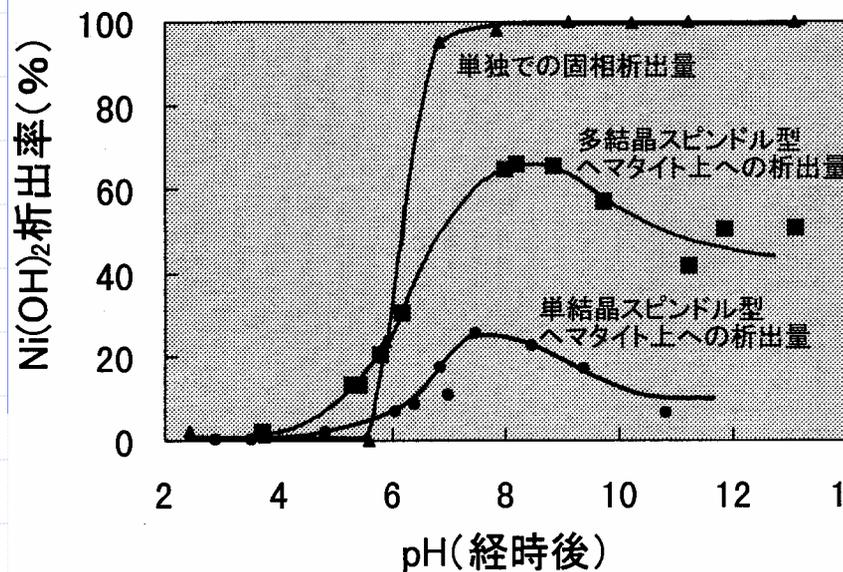


Ni(OH)₂/多結晶スピンドル粒子

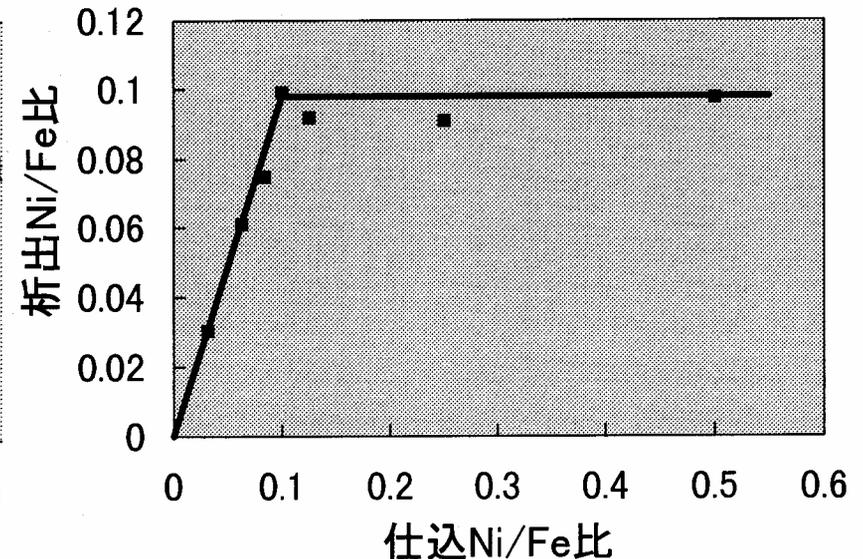


Ni/単結晶スピンドル型ヘマタイト複合粒子

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上へのNi(OH)₂析出率の経時後のpH依存性
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2: 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3: 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$
 100 , 24 hrs



Ni(OH)₂/多結晶スピンドル型ヘマタイト複合粒子の仕込みNi量の効果
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3: 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$
 経時後pH = 8 (経時前はpH 10),
 100 , 24 hours

Ni /スピンドル型ヘマタイト

表1 1-オクテンの水素化反応活性の比較

ヘマタイト	BET 比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (サイズ μm)	担持 Ni 量 Ni/Fe モル比 (wt%)	オクタン STY $\text{mol h}^{-1} \text{kg-cat}^{-1}$	オクタン STY $\text{mol h}^{-1} \text{mol-Ni}^{-1}$	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 (7.0)	10.04	33.92	5.30
単結晶擬似立方体型 {012}に囲まれる	32 (0.23)	0.026 (1.9)	1.67	10.43	1.63
多結晶擬似立方体型 {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
シリカゲル	150	10 wt%担持	1.02	1.73	0.27

溶媒=1-propanol 100 ml, 反応温度=83 °C, 1-octene= 3.2×10^{-2} mol, $\text{H}_2=50$ ml/min-STP, 常圧、触媒量=Ni 5 mmol(一定、担体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 ₄	C ₂₊	CO ₂
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	1.95 250	41.7	26.9	10.7	12.3	8.4

300 , 1.1 MPa, W/F=12.4 g h/mol (H₂/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、 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 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

Selective Deposition法

[金属塩] = 2.0 mM

(HAuCl₄; RuCl₃, RhCl₃, PdCl₂, H₂IrCl₆, H₂PtCl₆)

NaOH

錯体形成

静置(室温, 24 h)

担体粒子 = 1.6 g dm⁻³

超音波分散 (30 min)

選択析出

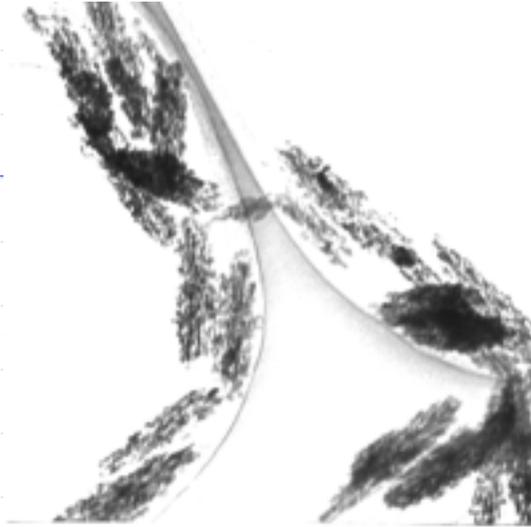
経時 (100 , 48 h)

必要に応じて還元処理

Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt金属超微粒子

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

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多結晶エリプソイド

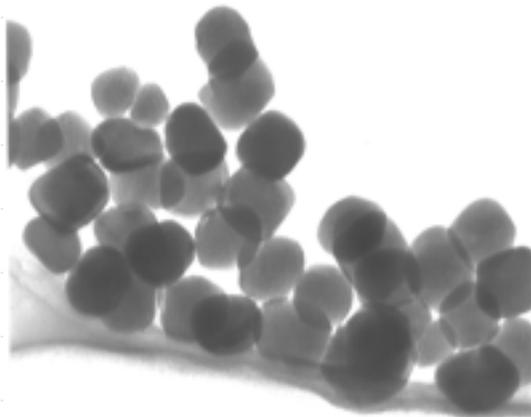


$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶エリプソイド

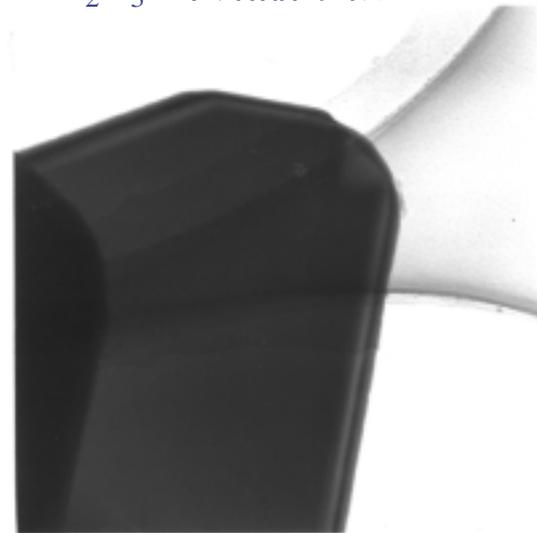


0.1 μm

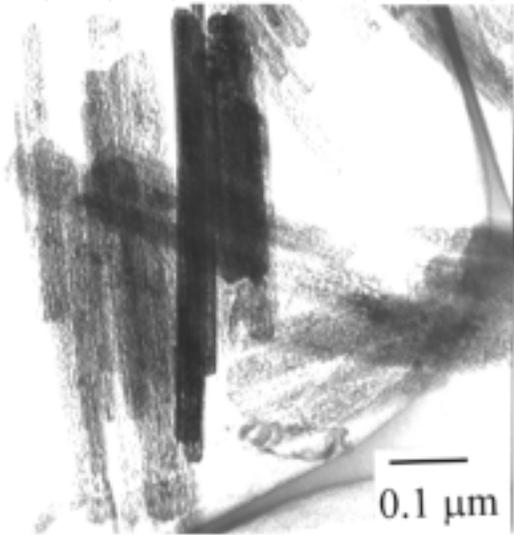
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶擬似立方体



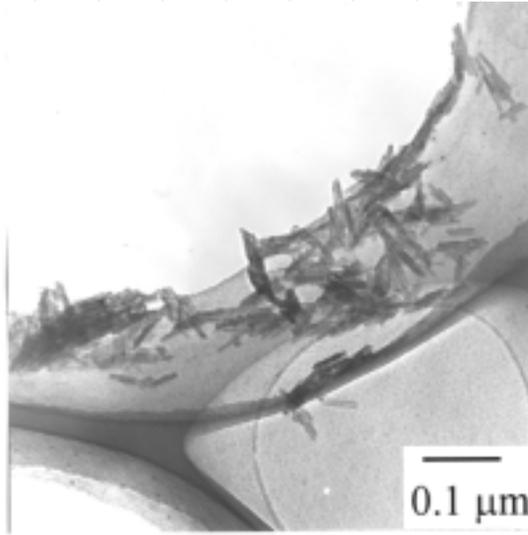
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶平板



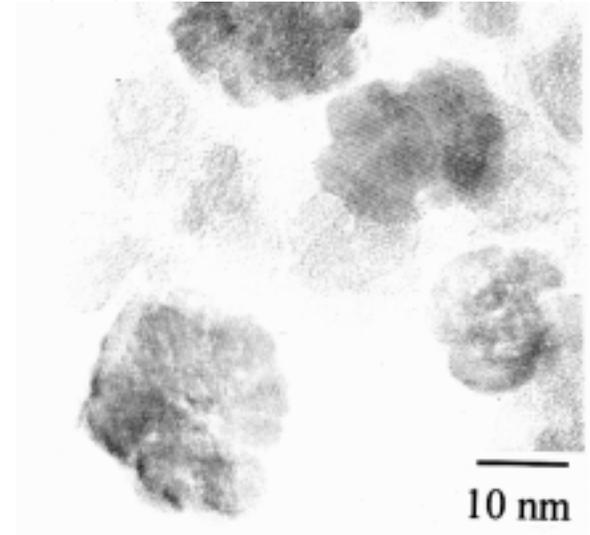
α -FeOOH



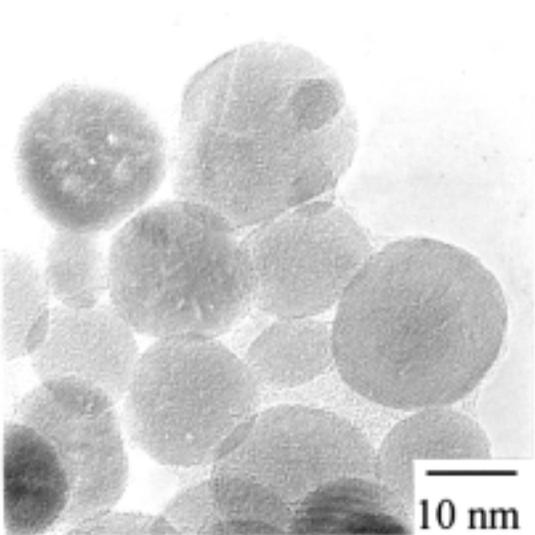
β -FeOOH



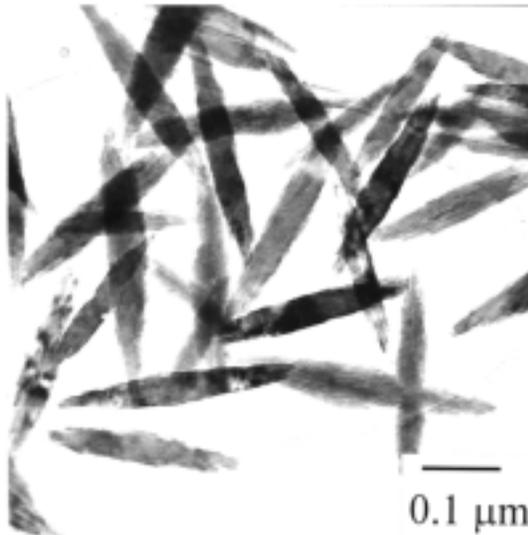
ZrO₂(A)
Rough surfaces



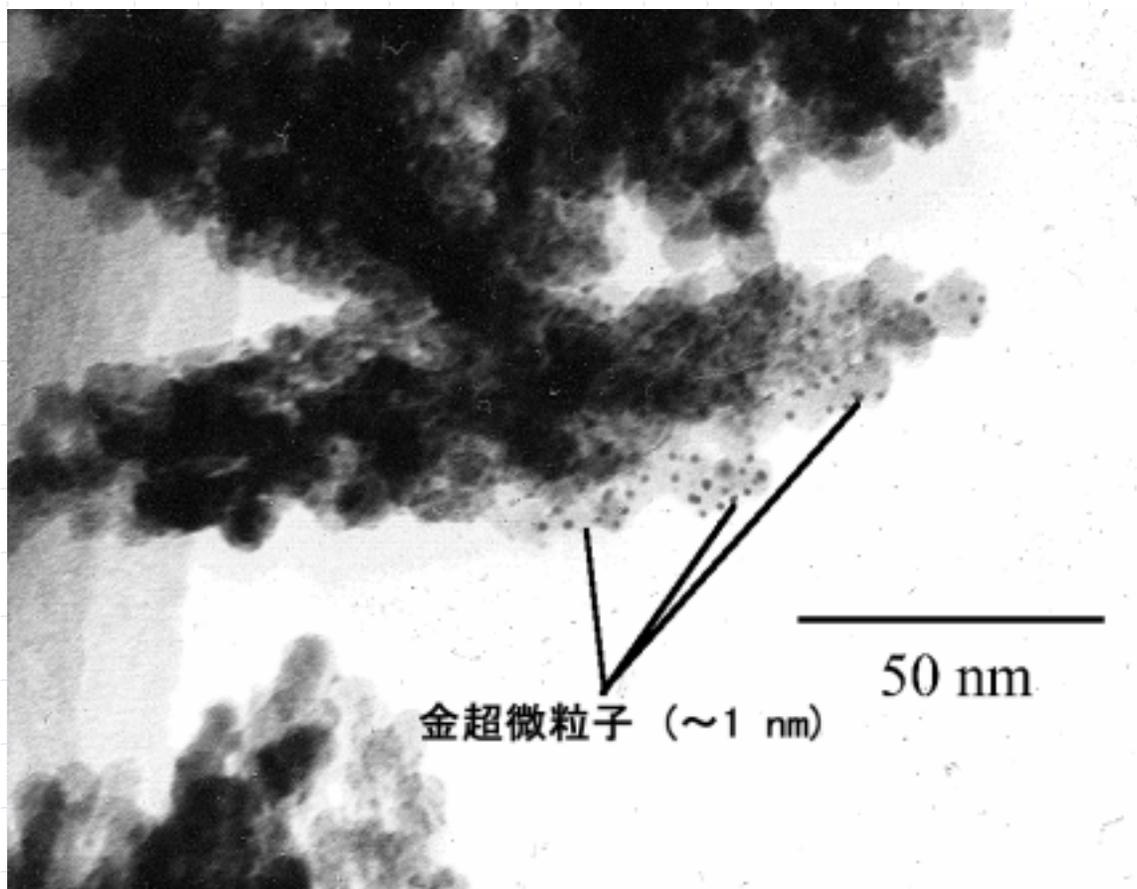
ZrO₂(B)
Smooth surfaces



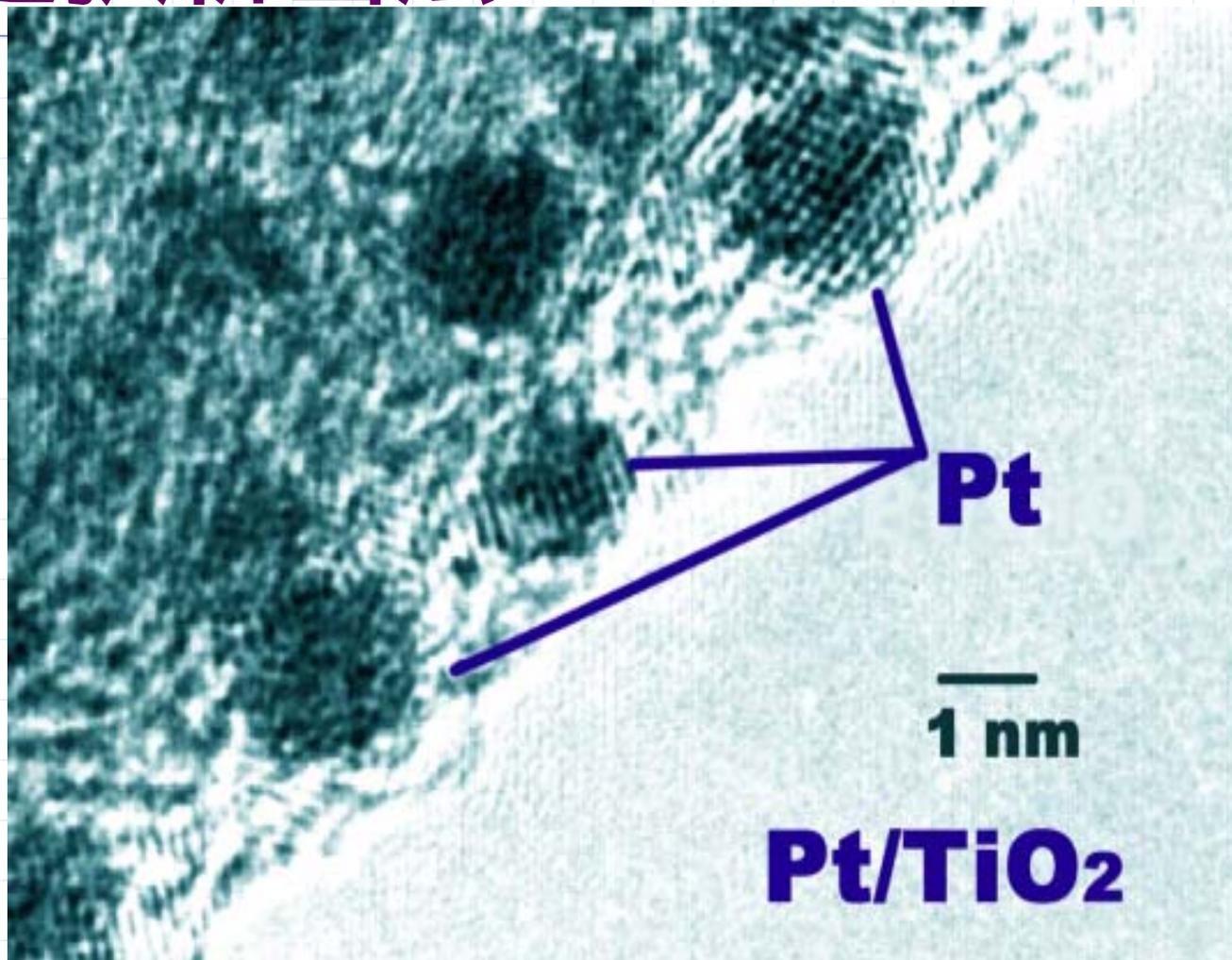
TiO₂



選択析出法

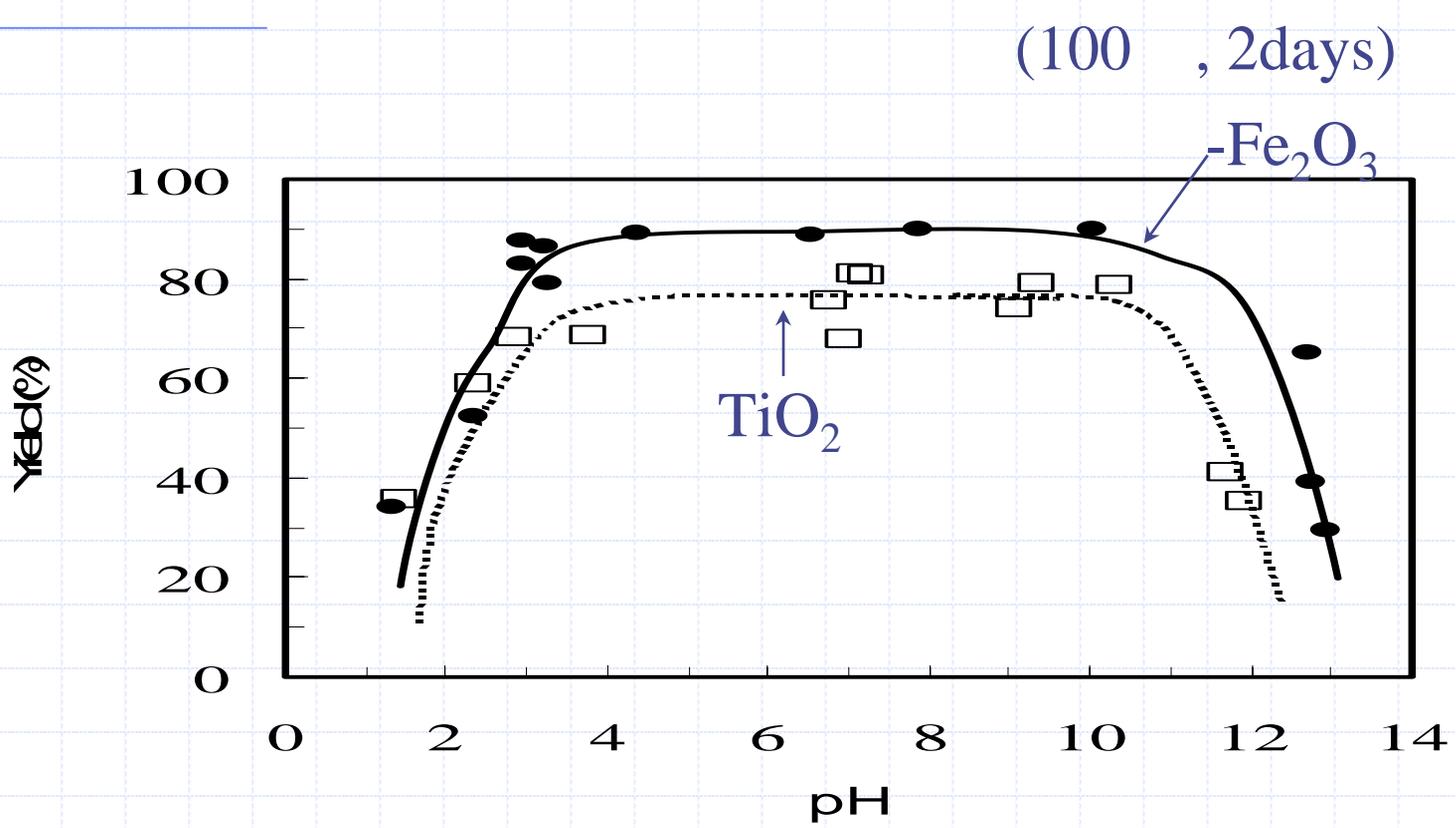


選択析出法



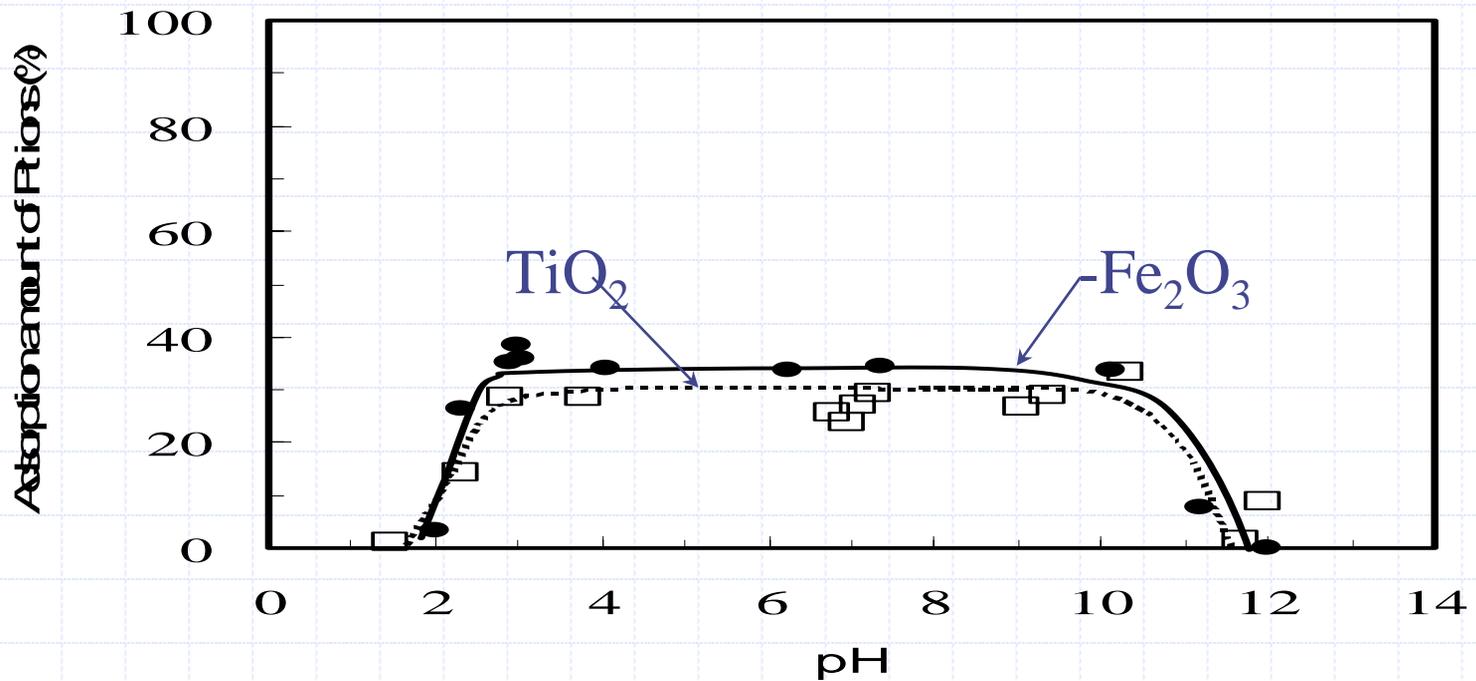
ポイント
溶液条件
分散系
経時熟成

Effect of pH on yields of Pt precursor



Effect of pH on adsorption of Pt ions

(25 °C, 2days)



Pt / TiO₂

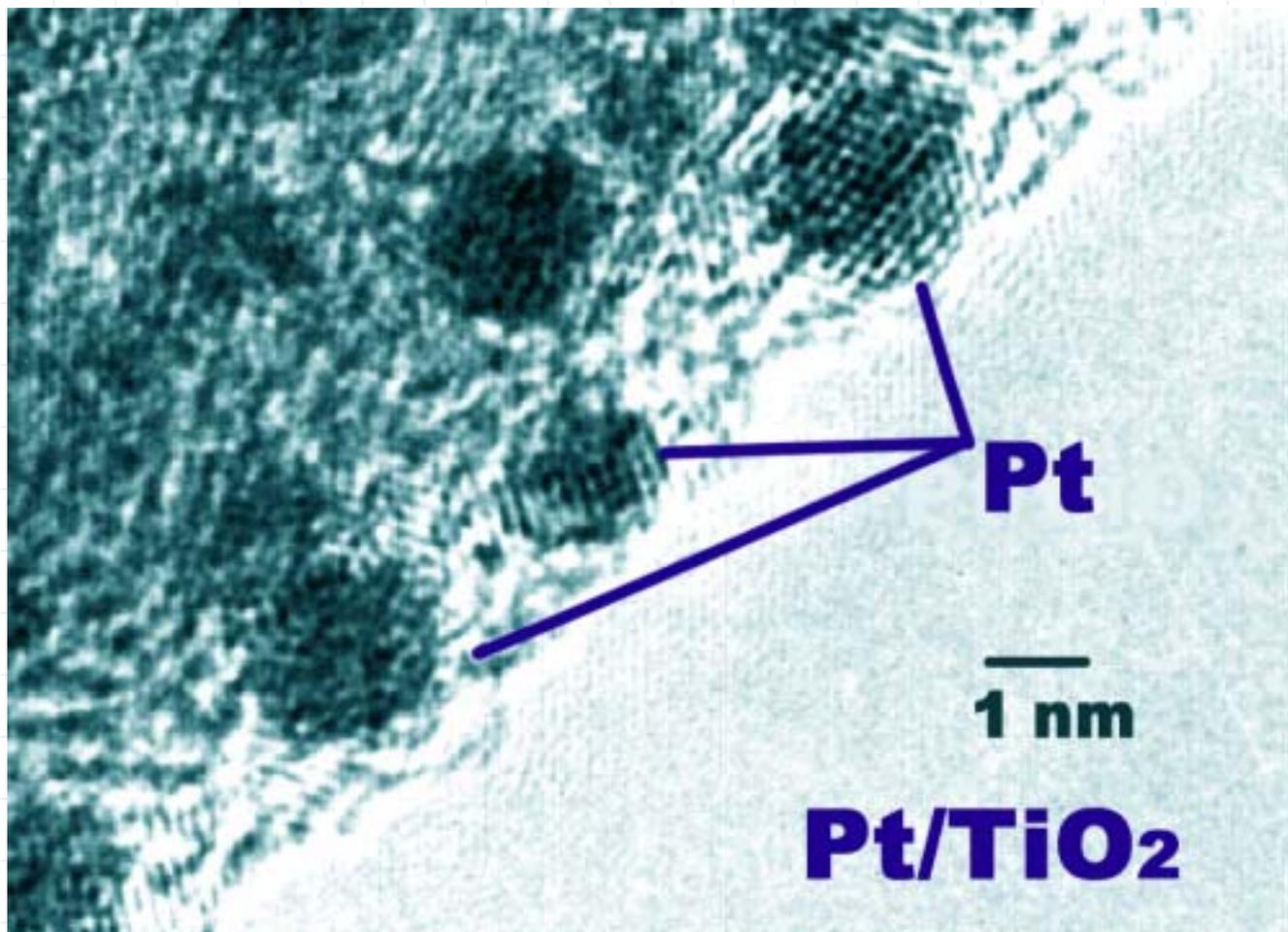


表 担持 Pt ナノ粒子触媒の諸物性

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	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
-Fe ₂ O ₃ , ellipsoid (A)*	136	本研究	22.0	2.0	0.09	4.6
SiO ₂ (Stober 法単分散粒子)	4.20	本研究	13.6	10 - 50	0.31	5.0
ZrO ₂ (B)**	118	本研究	18.0	2.4	0.86	19.4
Al ₂ O ₃ 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

Ni-Zn/TiO₂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
[NaBH₄] = 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)

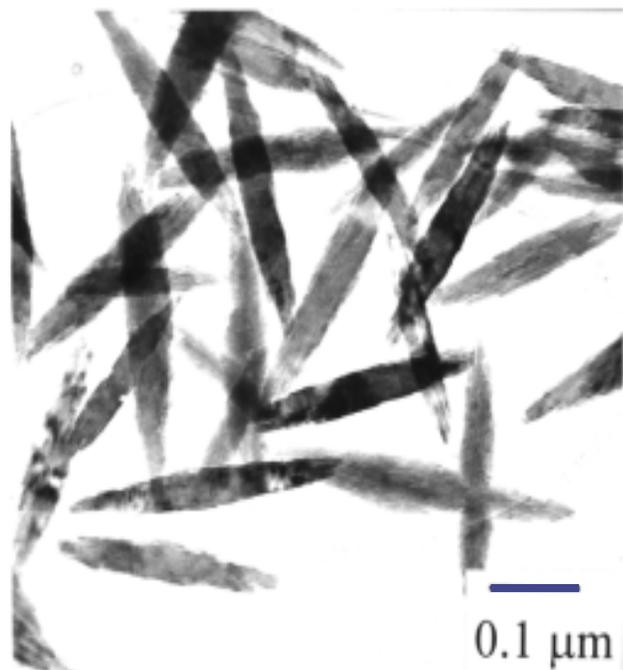
← TiO₂微粒子を分散

← 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)

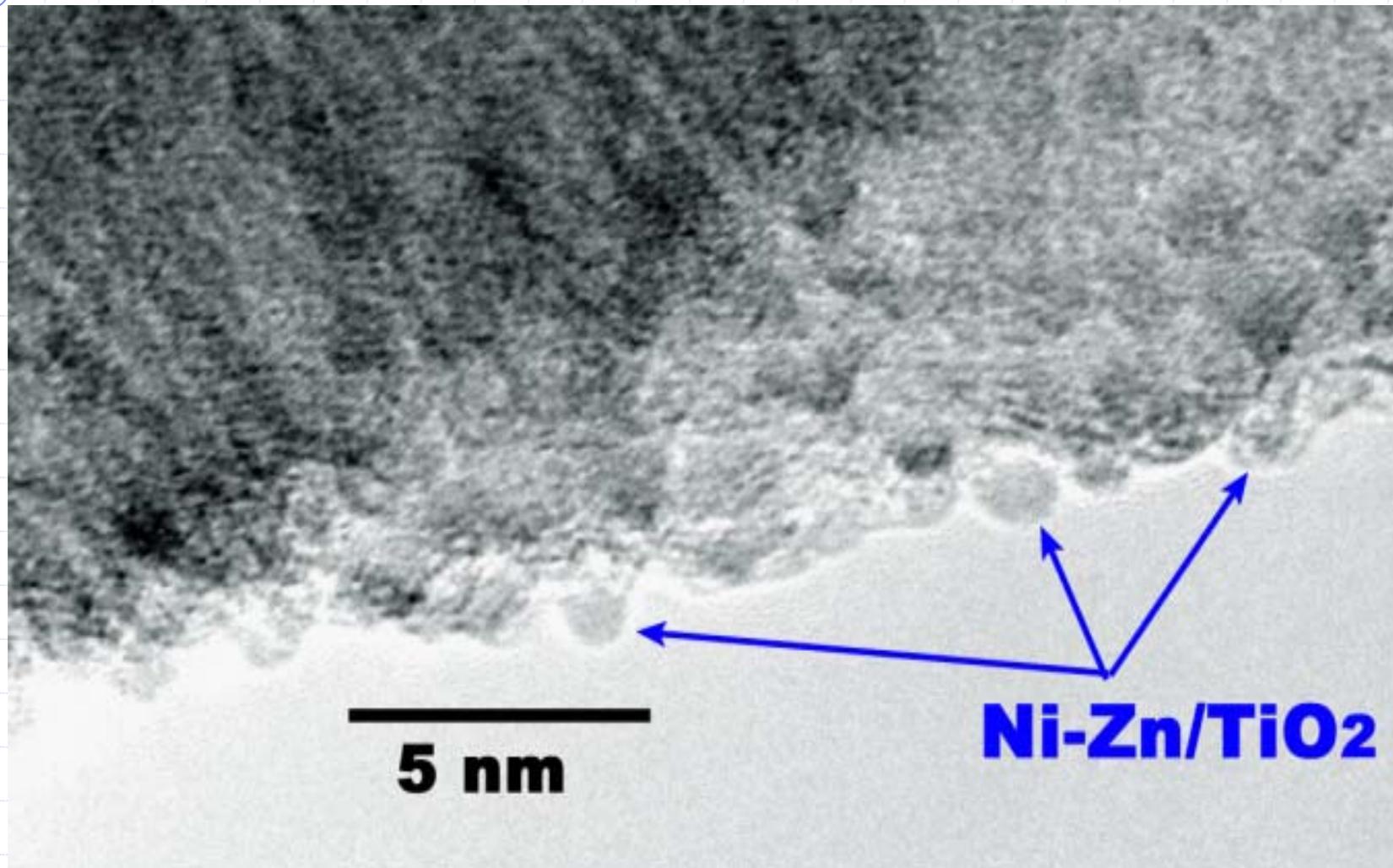
Ni-Zn/TiO₂微粒子

TiO₂微粒子



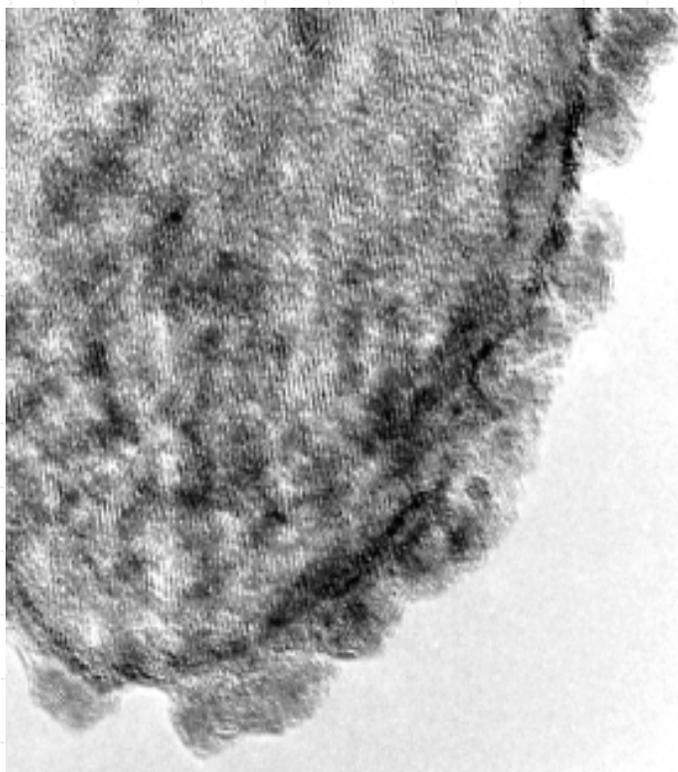
- ◆ 単結晶アナターズ型TiO₂
- ◆ 調製方法
 - ゲル - ゾル法 (Sugimotoら) による
- ◆ 単分散微粒子
 - サイズ、形態、構造等が均一な微粒子
 - よく定義された担体: 43m²/g

Ni-Zn/TiO₂

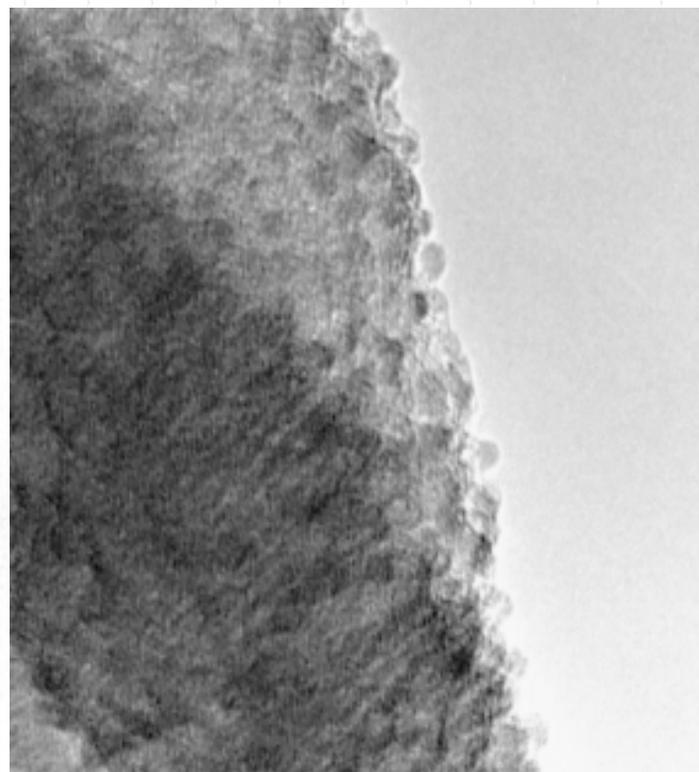


Zn添加によるサイズ低下

Ni単独



Ni-Zn



ESCA測定の結果

- ◆ Ni-Zn/TiO₂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 ₂	Ni-Zn/TiO ₂
B	26.7%	39.4%
Ni	73.3%	55.1%
Zn	-	5.6%

1-オクテンの水素化活性

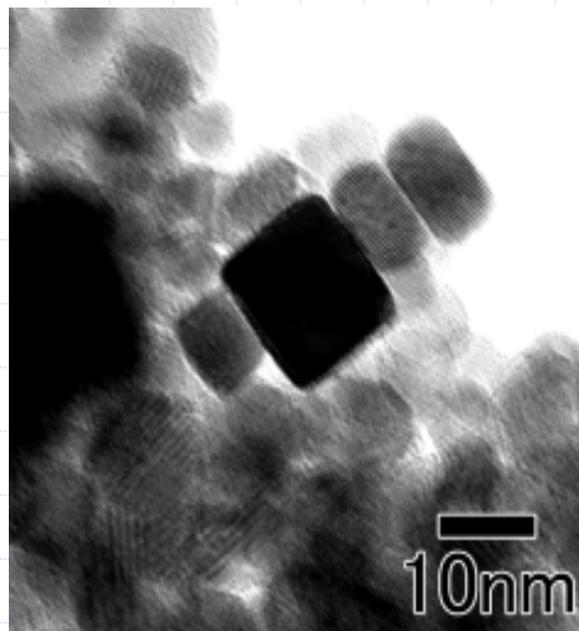
◆ 83 における1-オクテンの水素化活性



◆ Ni-Zn/TiO₂ は、Ni/TiO₂ 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。

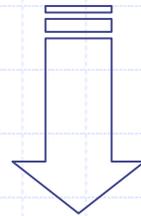
ナノ酸化物粒子

アンチモン酸鉄ナノ粒子



アンチモン酸鉄 (FeSbO_4) は高活性高選択性酸化触媒

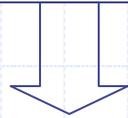
用途: エタノールからのアセトアルデヒド合成触媒
メタノールのアンモニア酸化触媒
プロピレンのアンモ酸化触媒 etc



より活性なアンチモン酸鉄 (FeSbO_4) 触媒を
合成することが求められている

従来の調製法

酸化鉄と酸化アンチモン粉末を混ぜて1000 で焼成
酸化アンチモン()にアンモニウム鉄クエン酸塩を蒸発、
乾燥させたあと500 で仮焼
FeSbO₃を共沈させ、900 で仮焼



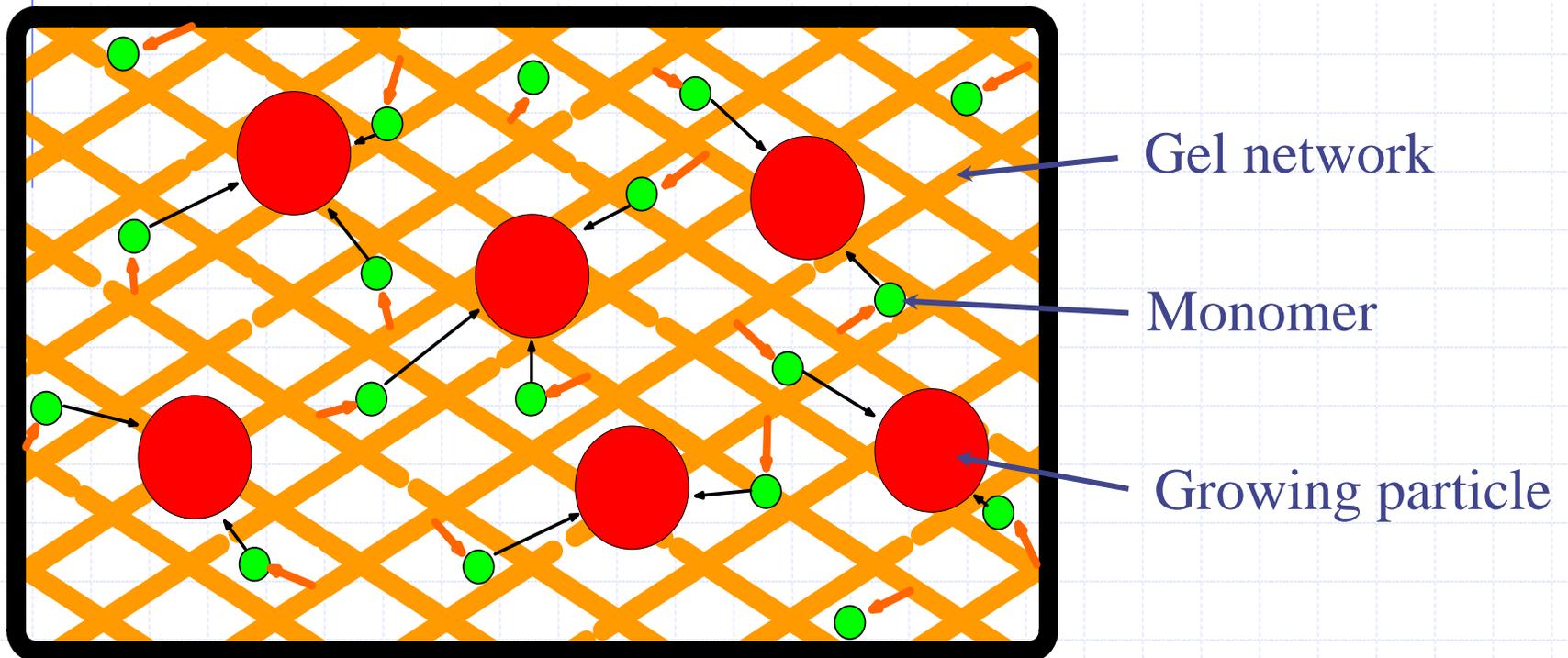
問題点: アンチモン酸鉄以外の副生成物も共に生成
: サイズ、形状が全く制御されていない

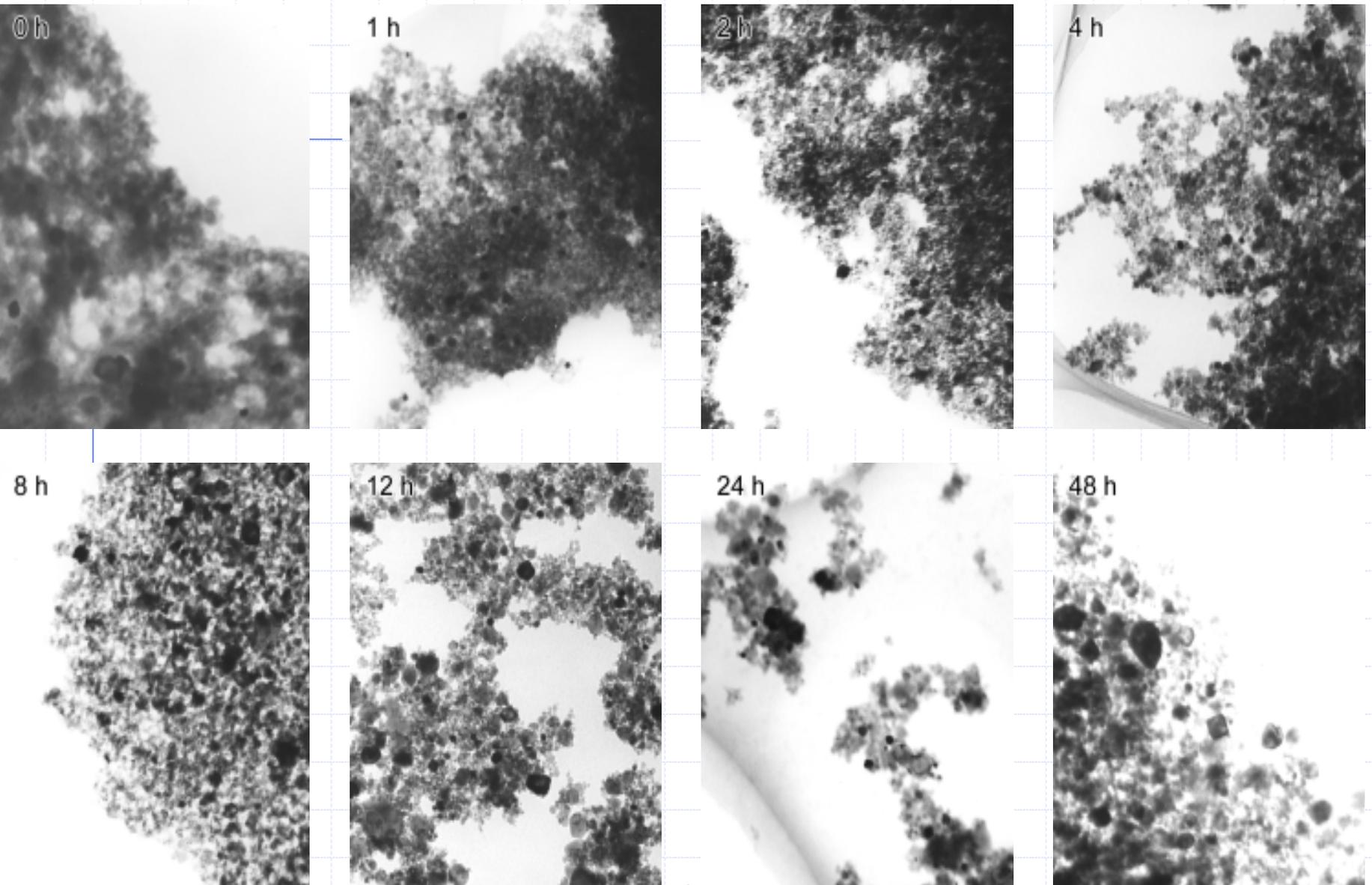
本研究の目的

ゲルゾル法によりFeCl₃+SbCl₅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.





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

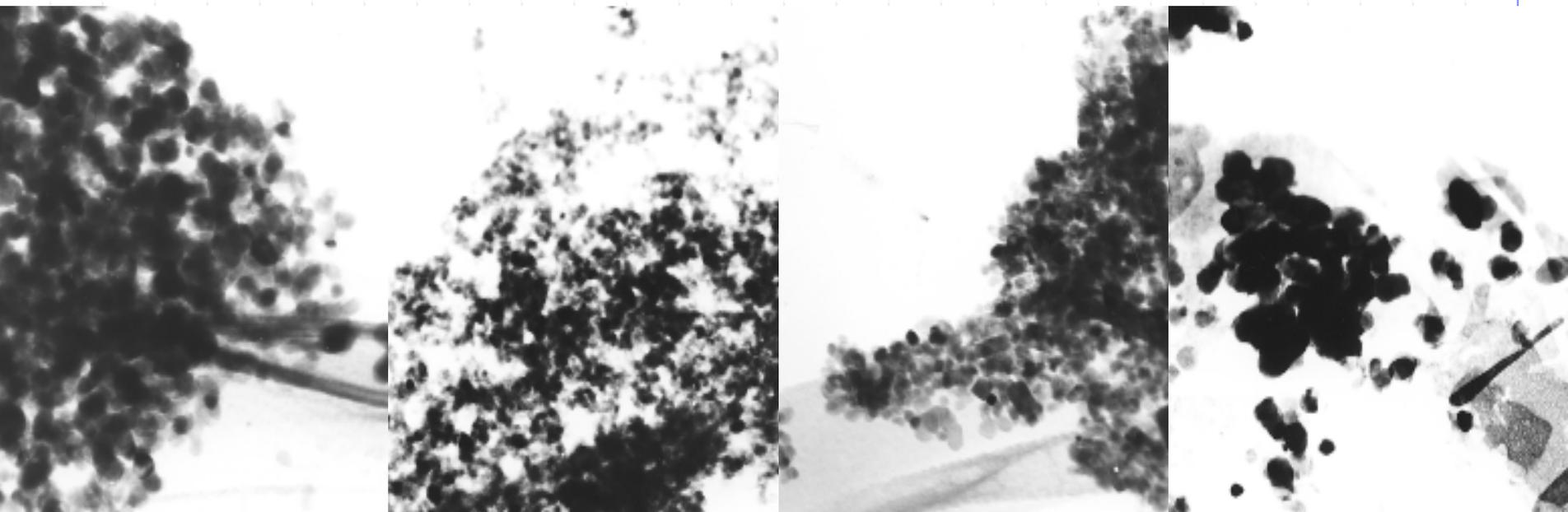
pHの効果 250

pH -0.11

0.73

4.0 (標準条件)

10.5



100 nm

pH < 1.0

$\text{FeSbO}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_5$

$1.0 < \text{pH} < 6.0$

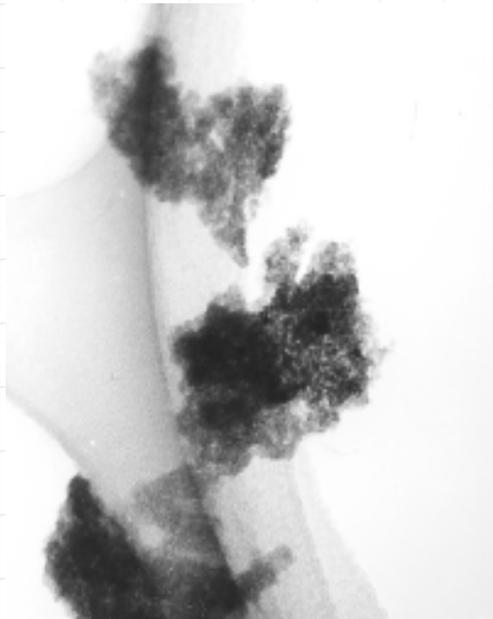
アンチモン酸鉄(FeSbO_4)

pH > 6.0

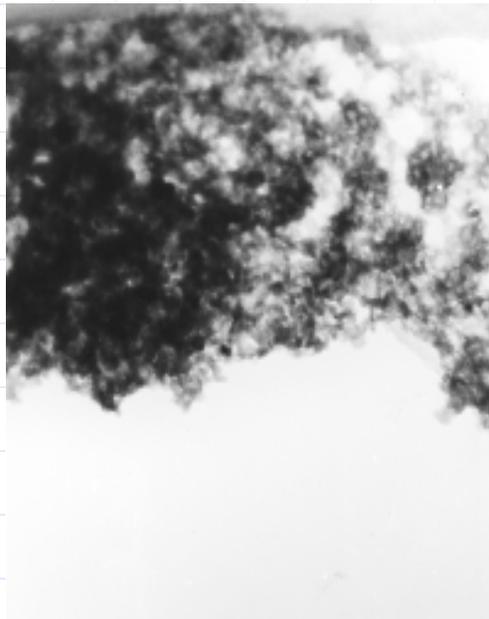
FeSbO_4 以外のFe-Sb酸化物

反応温度の効果

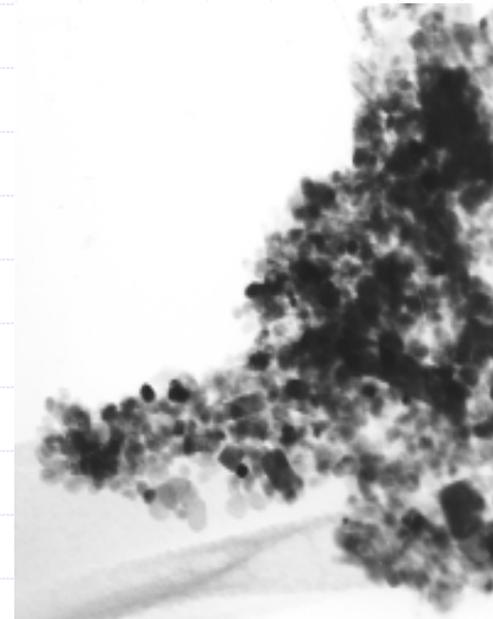
100



200



250



100 nm



粒子サイズが大

形態制御

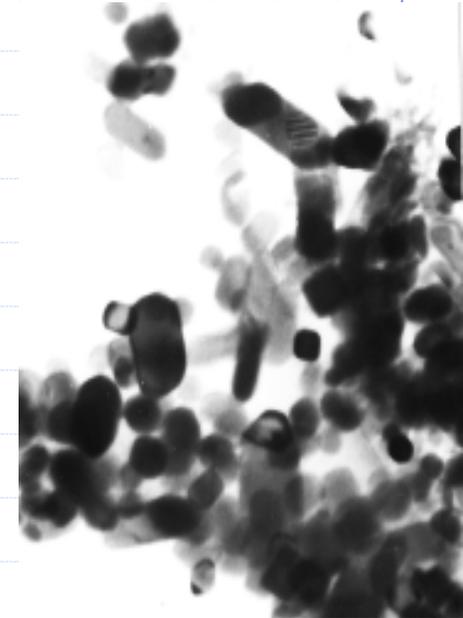
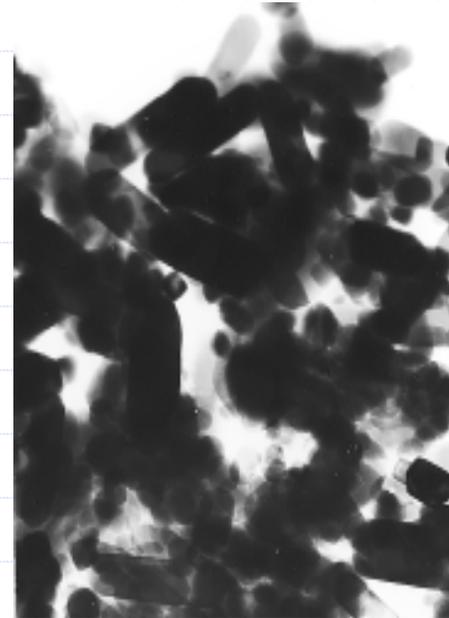
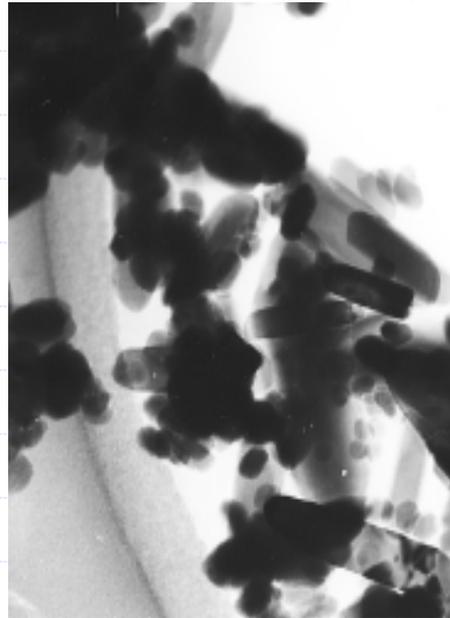
トリエタノールアミン(TEOA)添加効果

無添加

0.075 M

0.10 M

0.15 M



100 nm

TEOA: $N(C_2H_4OH)_3$

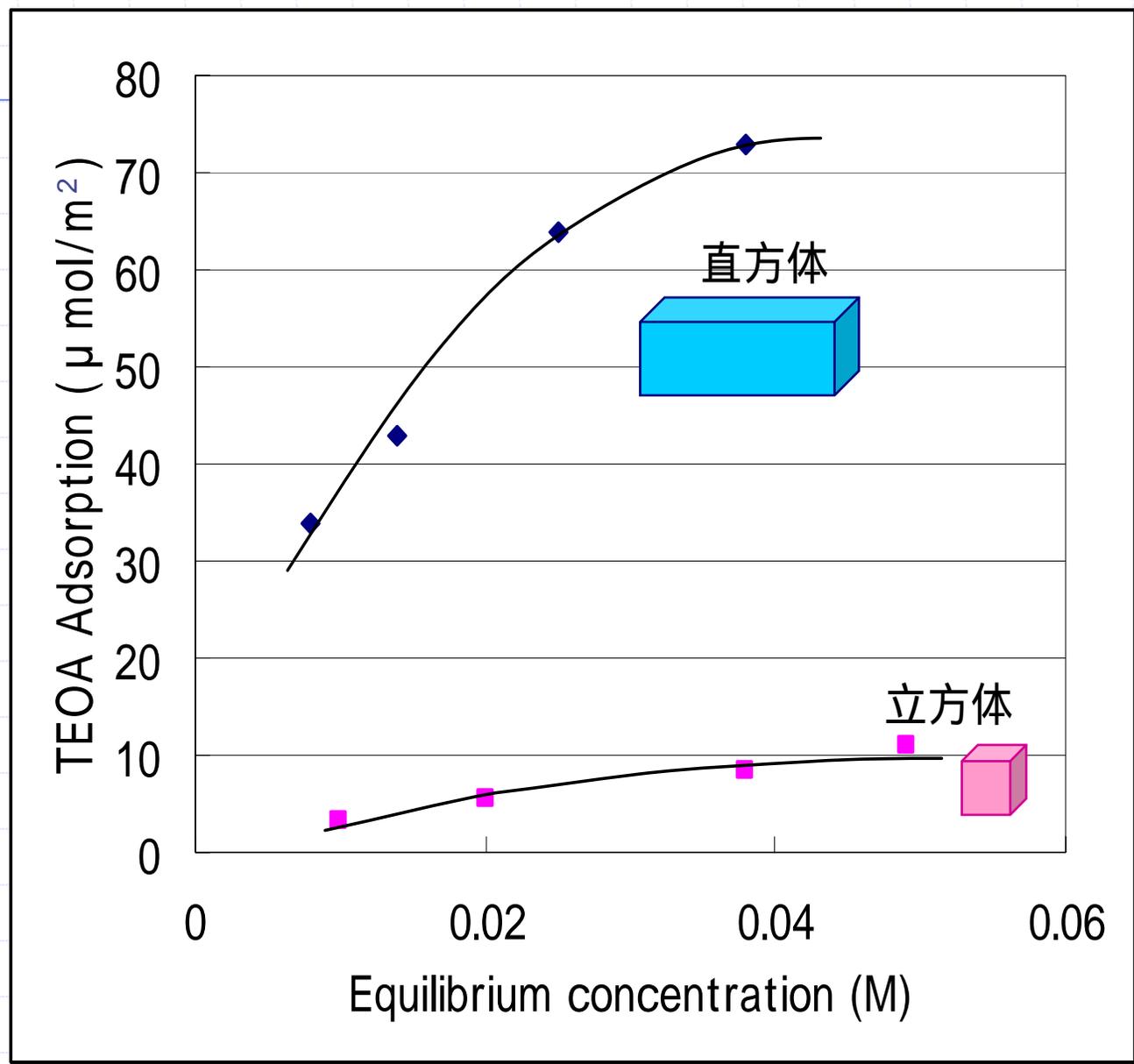
TEOA添加により、立方体から直方体に形状が変化

正方晶系アンチモン酸鉄{100}面にTEOAが選択的に吸着

TEOA過剰

粒子生成を抑制

TEOA吸着等温線



触媒反応実験方法

触媒: アンチモン酸鉄 0.15g

反応ガス: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2=5.8/18.8/75.3$

反応温度: 210 (固定床流通式反応装置)

反応式



触媒反応結果

1)

サンプル名	形状・サイズ	アスペクト比	比表面積 (m ² /g)	アセトアルデヒドへの転化率 (%)	単位表面積当たりの活性
無添加100	球形1 ~ 2nm	-	151.2	26.9	1.2
無添加250	立方体4 ~ 5nm	1.31	62.1	31.9	3.4
TEOA 0.075M、250	直方体 5 ~ 25 x 7 nm	1.84	27.1	24.1	5.9
TEOA 0.10M、250	直方体 5 ~ 30 x 7 nm	2.11	31.2	55.0	11.7
TEOA 0.15M、250	直方体 5 ~ 30x11nm	1.51	29.4	9.9	2.2
従来法高活性触媒 ²⁾			40.5	21.0	3.5

1) 単位表面積当たりの活性(%/m²) = 転化率 (%) / 比表面積(m²/g) / 0.15(g=触媒重量)

2) FeSbO₃を共沈させ、酸素存在下900 で焼成してFeSbO₄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

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。