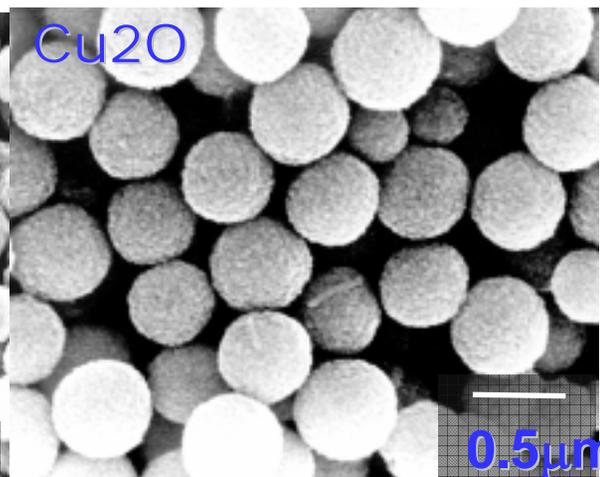
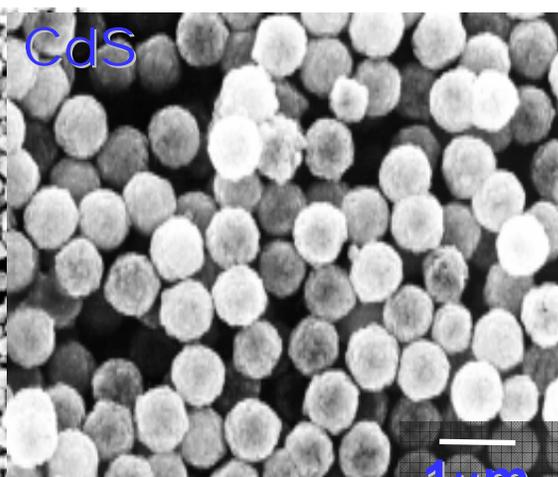
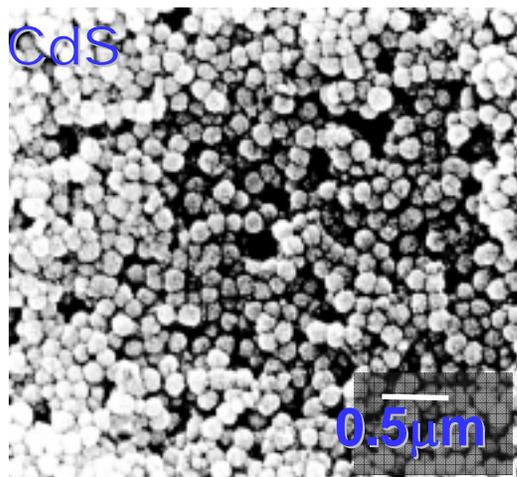
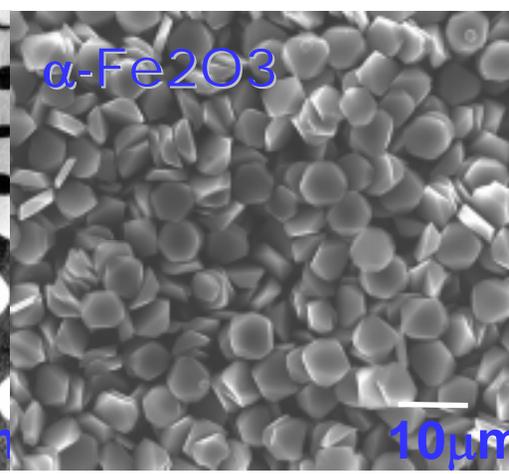
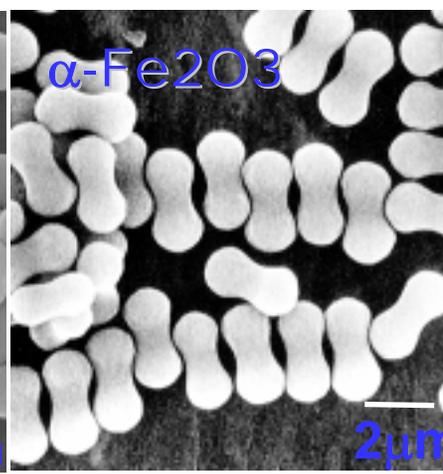
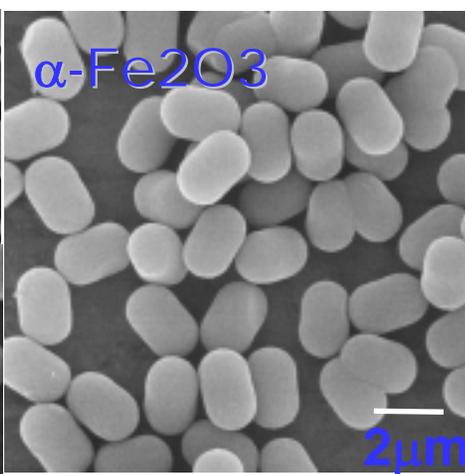
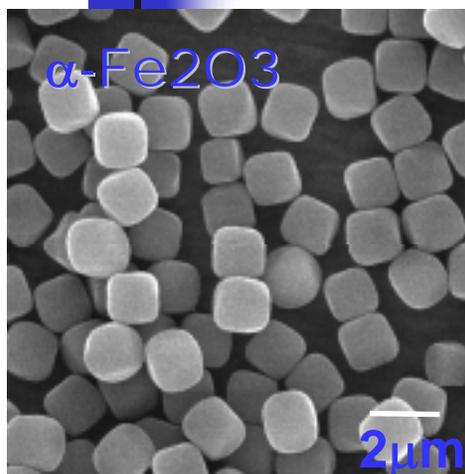
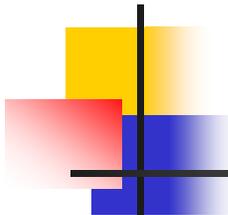


講義 「粒子生成一般」

村松 淳司

ゲルゾル法で合成した粒子

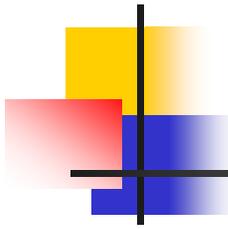




講義内容

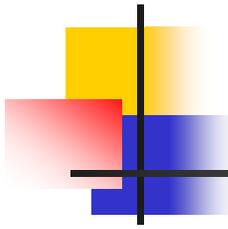
粒子生成一般

- **直接析出と凝集機構**
- 単分散粒子合成とゲル - ゾル法
- Ni-Znナノ粒子合成
- 粒子表面へのナノ粒子の選択析出
 - 選択析出法
 - 液相還元法
- ナノ酸化物粒子



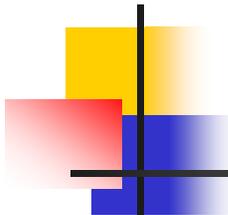
粒子は凝集して成長する

- 一般に粒子は凝集して成長する
 - 例えば、鉱物や岩石は種々の環境下で結晶を作りそれが凝集して成長する
- ものほ粒子が凝集し、かつ凝結して合成される場合が圧倒的に多い
 - 凝集して集まり、さらに凝結して大きくなる



単分散粒子生成系はどうか

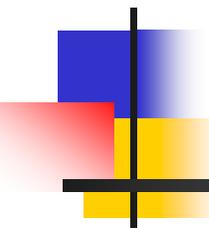
- 凝集を防止しないと単分散粒子は得られない
- だからこそ、凝集機構では成長していない
- 通常、直接析出による成長である



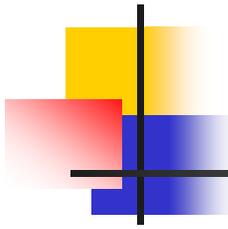
講義内容

粒子生成一般

- 直接析出と凝集機構
- 単分散粒子合成とゲル - ゾル法
- Ni-Znナノ粒子合成
- 粒子表面へのナノ粒子の選択析出
 - 選択析出法
 - 液相還元法
- ナノ酸化物粒子



単分散粒子合成とゲル - ゾル法



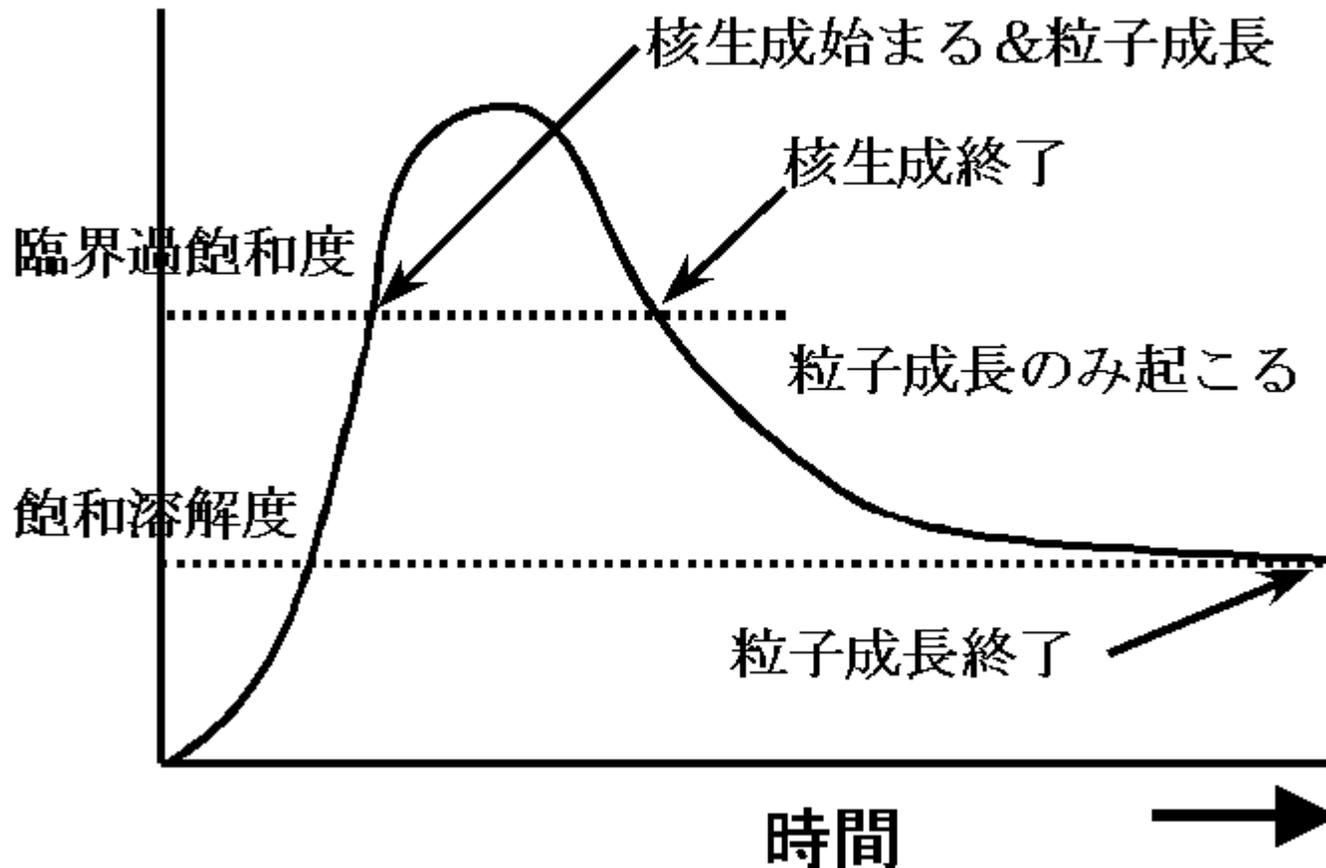
単分散粒子合成のための一般的指針

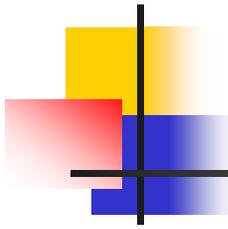
1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. モノマーの留保

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

LaMerモデル

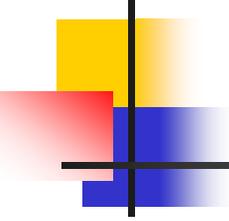
溶質の溶解度





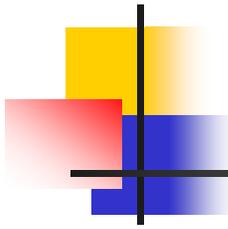
核生成と成長の分離

- 過飽和度の制御
 - 希薄系あるいはリザーバーの存在
 - 均一核生成に必要な過飽和度は通常不均一核生成に比べて大きい
- 核生成期間の制御
 - 核生成期を成長期に比べて格段に短くするなど



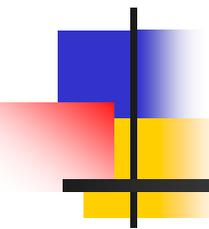
凝集防止

- 希薄系
 - 塩濃度を低くして電気二重層による静電的反発力で凝集防止
- 保護コロイド
 - 粒子表面に吸着させて凝集を防止
- 粒子固定
 - ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制



モノマーの留保

- リザーバーの存在
 - 酸化物粒子： 酸化物のOは水がリザーバー。故に金属イオンの方を制御する
 - 金属： 金属状態は溶解度が非常に低いので成長させるための工夫が必要
- 外部からの添加
 - ハロゲン化銀のようにダブルジェット法などを利用する



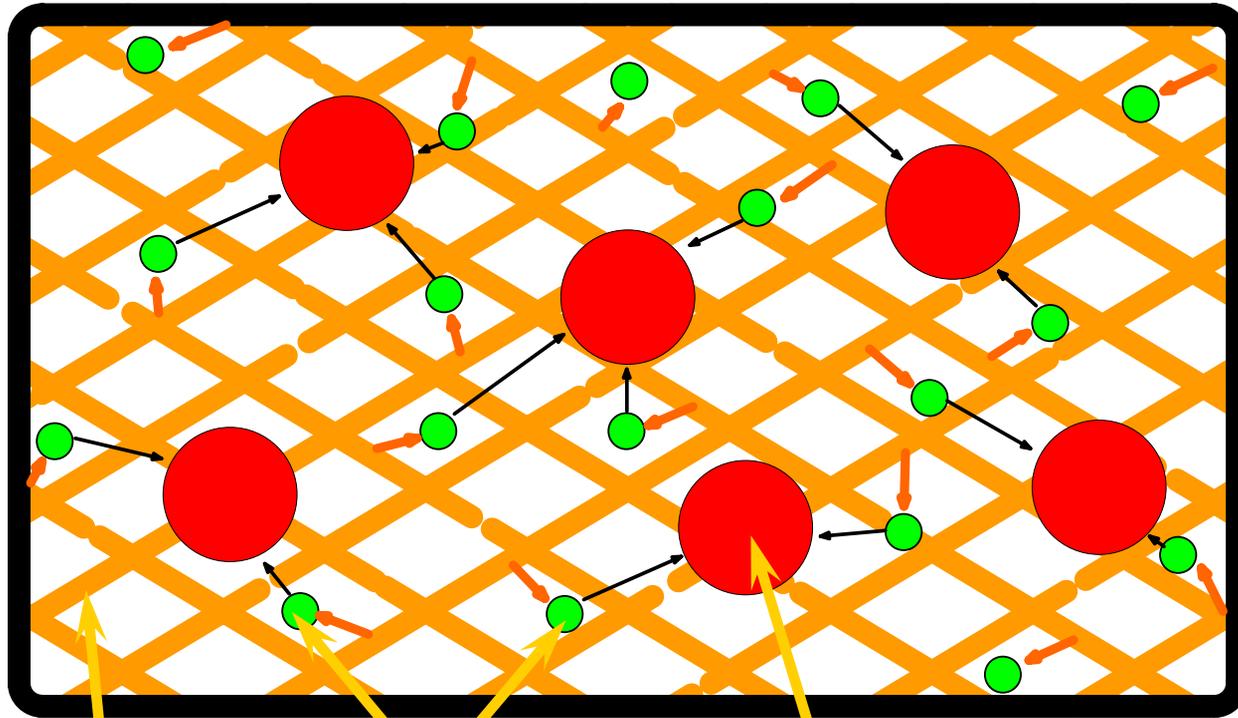
ゲルゾル法

杉本研究室での研究

凝集防止機構

ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子がゲル網に固定化される

-FeOOH(中間生成物)のゲル網



ゲル網

モノマー

成長する粒子

例えば、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子合成では前駆固体として濃厚な非晶質水酸化鉄ゲルを用い、非晶質水酸化鉄 含水酸化鉄(アカガナイト) ヘマタイトの2ステップの相転移を経て生成する。この場合、中間生成物である含水酸化鉄がヘマタイト前駆体のリザーバーとなり、かつ凝集抑制効果を担っている。

また、ヘマタイトの形の制御は硫酸根、リン酸根などの吸着性イオンを共存させることにより達成される。

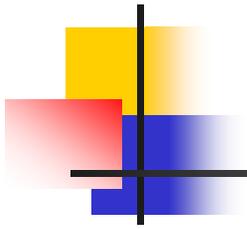
ゲル - ゾル法(ゾルーゲル法ではない)は1 mol/lもの高濃度で単分散粒子が得られる全く新しい微粒子合成手法である。これまで単分散粒子の一般的合成は、成長する粒子間で凝集が起こり、サイズや形が不均一になることを防ぐため、1/100 mol/l以下の極めて低い濃度でのみ可能であった。ゲル - ゾル法は、今までの単分散微粒子合成研究では果たせなかった、高い収量でしかもサイズ、形の均一な粒子系を合成することを可能とした。

ゲルーゾル法のポイント:

粒子生成に必要な物質をリザーバー(固体あるいは金属キレート)から徐々に放出させることにより、溶液の過飽和度を制御し、粒子成長中の新たな核生成を抑制したこと

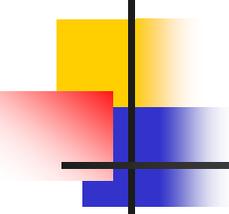
核生成期と粒子成長期が分離され、ごく初期に生成した核のみが成長し、単分散となる

粒子間凝集の防止機構をゲル網が担っていること



リザーバーの選択

- 粒子成長中に溶質を供給
- 溶解度または溶解速度の十分低い固体または錯体を選ぶ



凝集防止の工夫

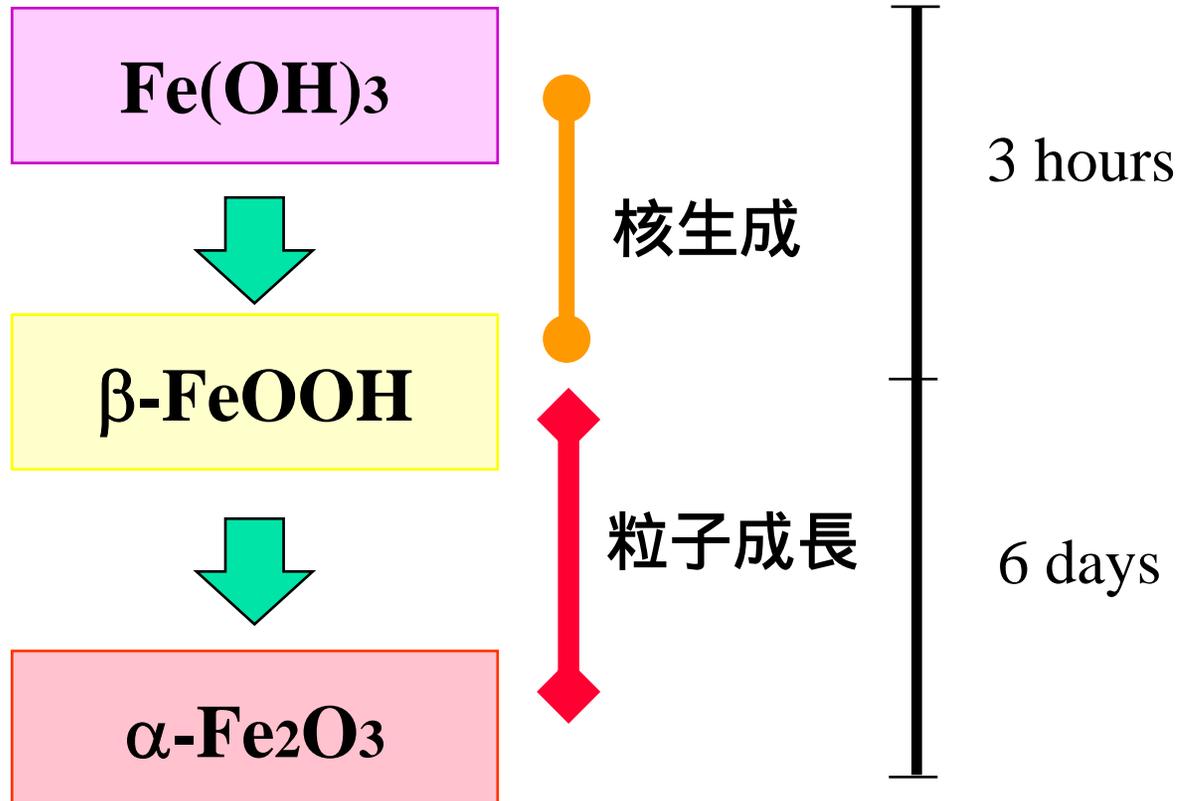
- ゲル網の利用
- 凝集防止剤の添加
 - ゼラチンなどの保護コロイドの添加

その1つの解決策:

ゲル - ソル法

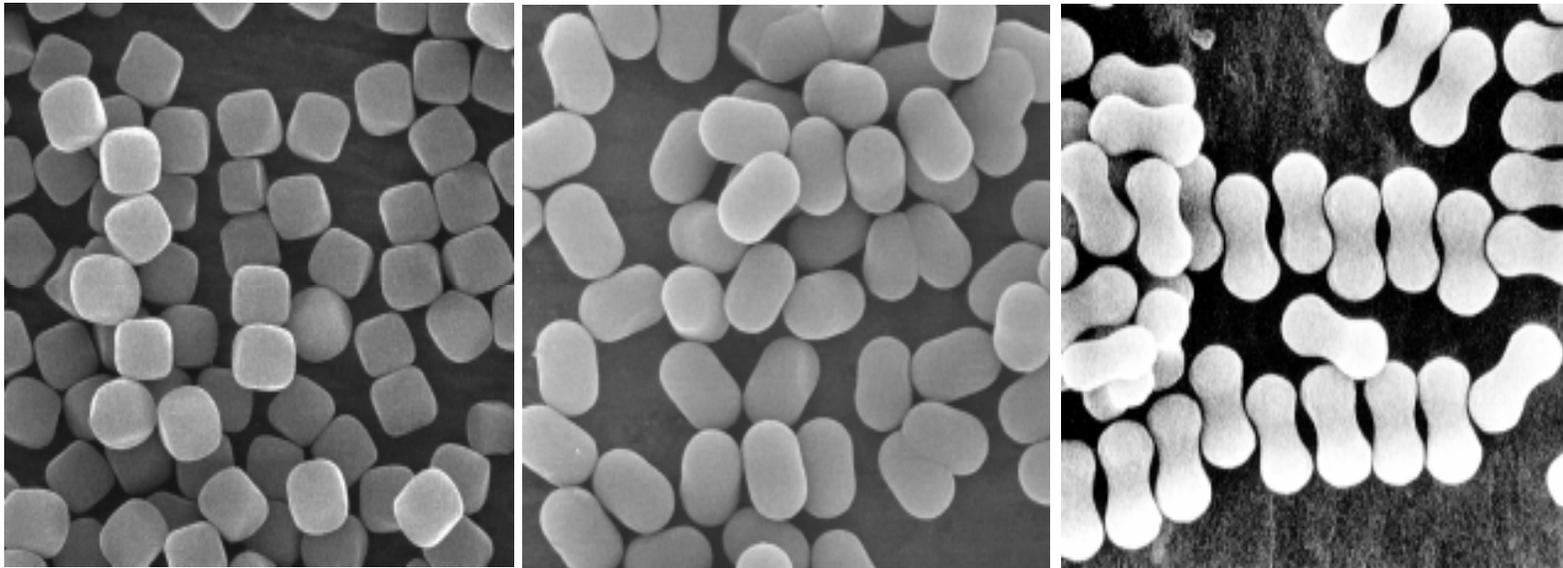
単分散ヘマトイト粒子調製

100



ゲルゾル法による

単分散ヘマトイト粒子の合成



2 μ m

濃厚水酸化ニッケル懸濁液からの 均一金属ニッケル粒子の合成

Ni(OH)₂ 懸濁液
With PEG

NaH₂PO₂添加

50 , 12 hours

生成物

- 0.1 M Ni(OH)₂ + 4 M NaH₂PO₂
- 0.5 wt% PEG (分子量400,000)

1 μm

ゲル-ゾル法によるスピンドル型 均一チタニア粒子の合成

チタンイソプロポキシド: 0.5 M
トリエタノールアミン: 1.0 M
(急激な加水分解の防止剤)

2M アンモニア水

高粘性のゲル状物質

スピンドル型均一チタニア粒子

0.1 μm

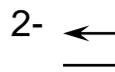
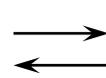
単分散金属硫化物粒子調製の一般的指針

Reservoir of M^{2+}

Cd(OH)₂
or
Metal
chelates



アンモニア錯体

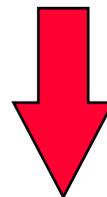


TAA

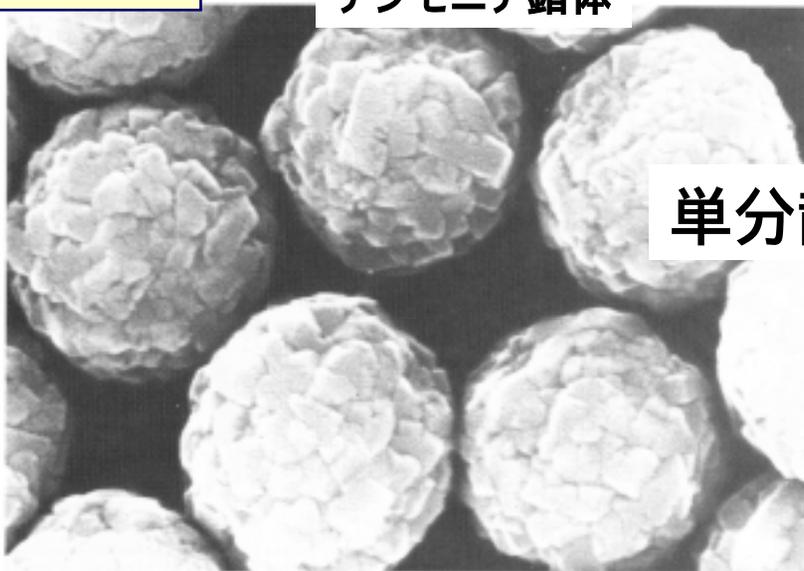
Reservoir of S^{2-}

チオアセトアミド

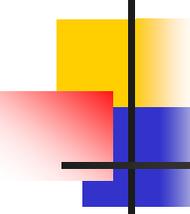
Gelatin



単分散硫化物粒子



0.5 μ m



単分散金属硫化物粒子の調製

- 各構成物質の役割

- ゼラチン

- 凝集防止用保護コロイド

- アンモニア

- 核生成、粒子成長の反応促進剤

- 金属キレートあるいは金属水酸化物

- 金属イオンのリザーバー

- チオアセトアミド (TAA: CH_3CSNH_2)

- 硫黄イオンのリザーバー

種々の濃厚金属キレート溶液からの 単分散硫化物粒子の調製

0.30 M $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$

0.66 M Chelating agent A or 0.33 M Chelating agent B
(TMD, DMED, DETA, TETA, AA, NTA) (TAEA, EDTA)

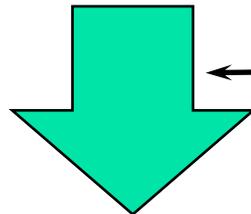
2.6 M NH_3

NaOH or CH_3COOH \longrightarrow pH 9.5 ± 0.1 at 25

1 wt% Gelatin

Total = 20 ml

25 or 60



Product

1.20 M TAA

1 wt% Gelatin Total = 5 ml

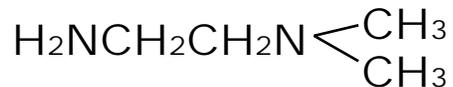
使用したキレート化剤

Amines

Trimethylenediamine (TMD)



N,N-Dimethylethylenediamine (DMED)



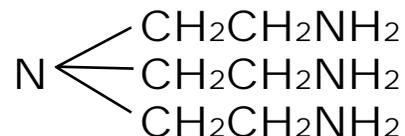
Diethylenetriamine (DETA)



Triethylenetetramine (TETA)



Tris (2-aminoethyl) amine (TAEA)

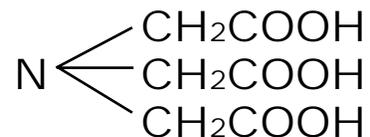


Amino Acids

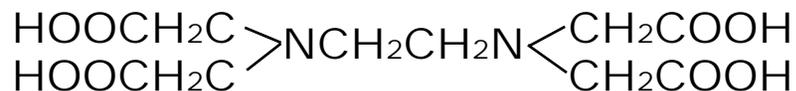
L-Aspartic Acid (AA)



Nitrilotriacetic Acid (NTA)



Ethylenediamine-N,N,N',N'-
tertaacetic Acid (EDTA)



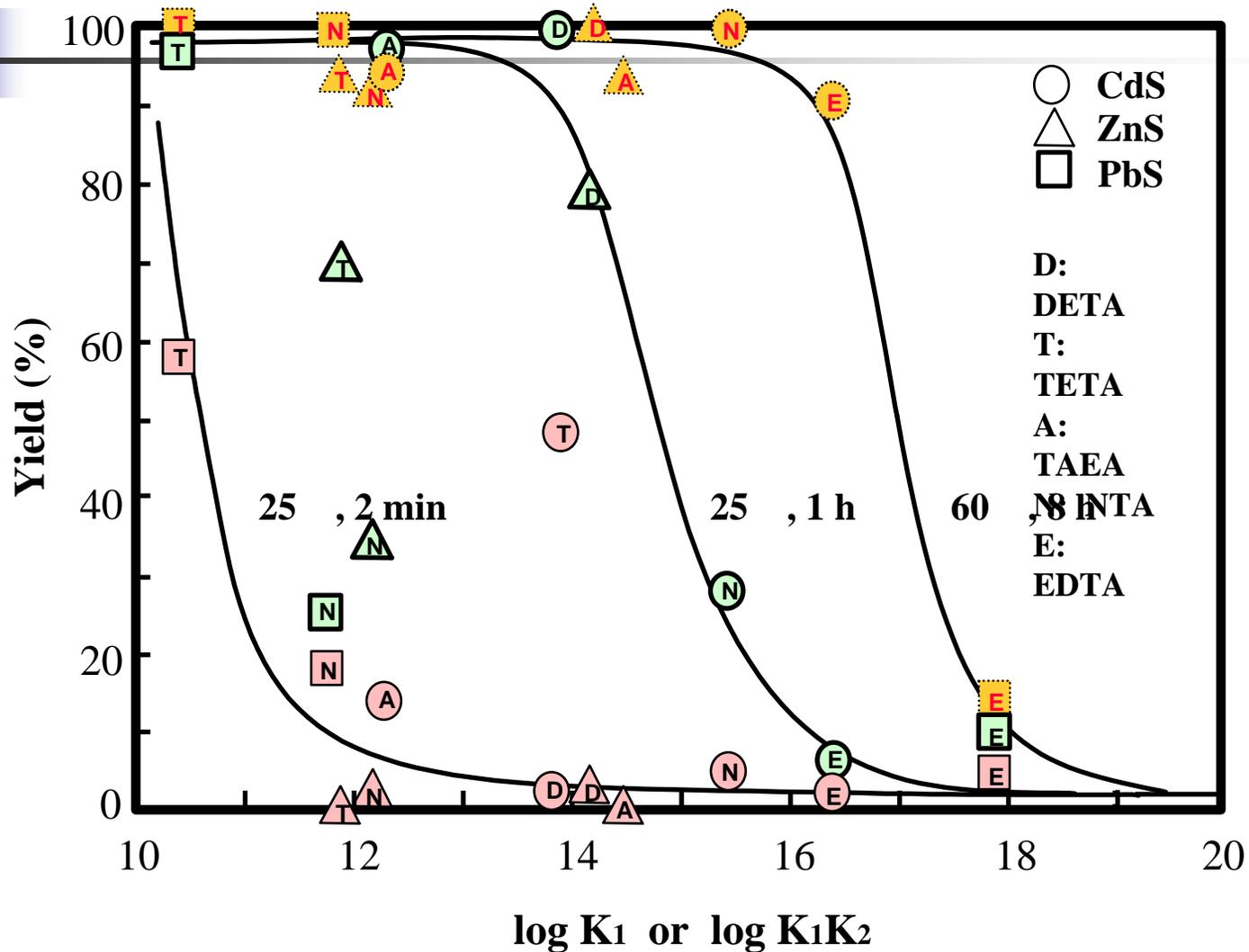
各キレートの安定度定数 (logK₁ or logK₁K₂ at 25 or 20)

	Cd²⁺	Zn²⁺	Pb²⁺	Cu²⁺	Ni²⁺
TMD (K₁K₂)				16.9	
DMED (K₁K₂)				16.0	
DETA (K₁K₂)	13.8	(14.4)	-0.35	(21.3)	(29.6)
TETA	13.9 (K₁K₂)	11.9 (K₁)	11.4 (K₁)	20.1 (K₁)	14.1 (K₁)
TAEA (K₁)	(12.3)	(14.7)		(18.8)	(14.8)
AA (K₁K₂)				15.2	
NTA	(15.5) (K₁K₂)	9.18 (K₁)	(11.4) (K₁)	13.2 (K₁)	16.2 (K₁K₂)
EDTA (K₁)	16.4	16.4	17.9	18.5	18.1

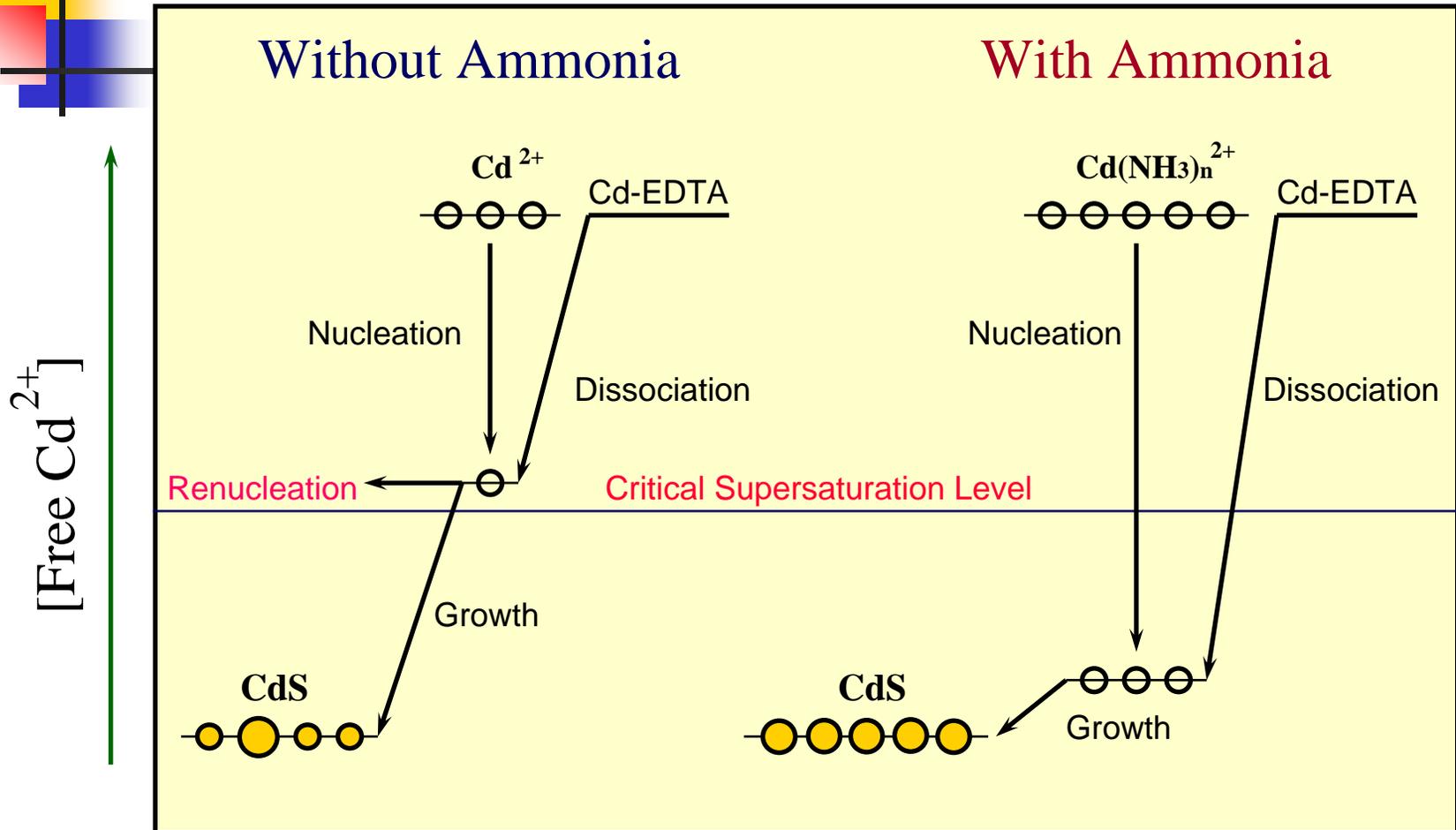
*Stability constants bound by () are those at 20 .

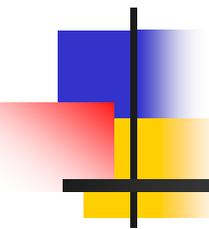
$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} ; K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} ; K_1K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

安定度定数と収率の関係



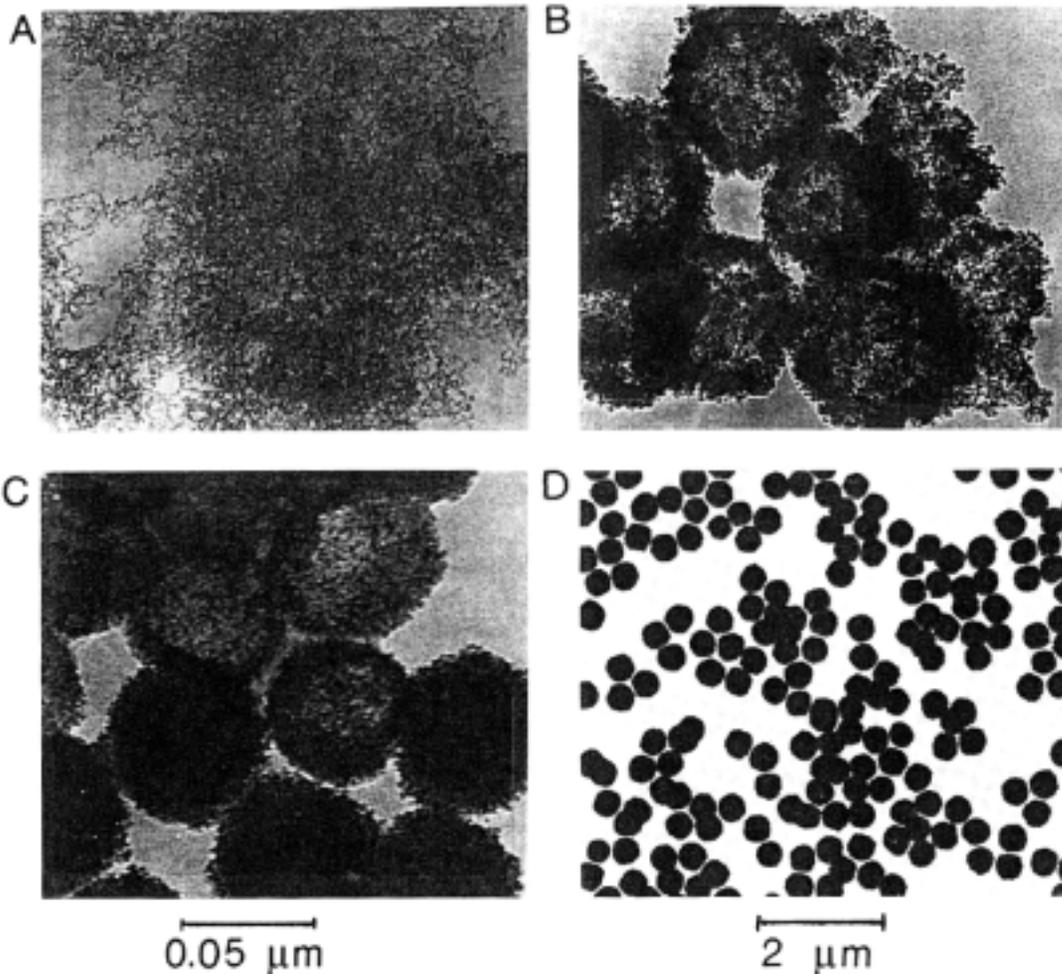
Role of NH₃ on the Nucleation and Growth





单分散粒子成長機構

CeO₂粒子生成が発端

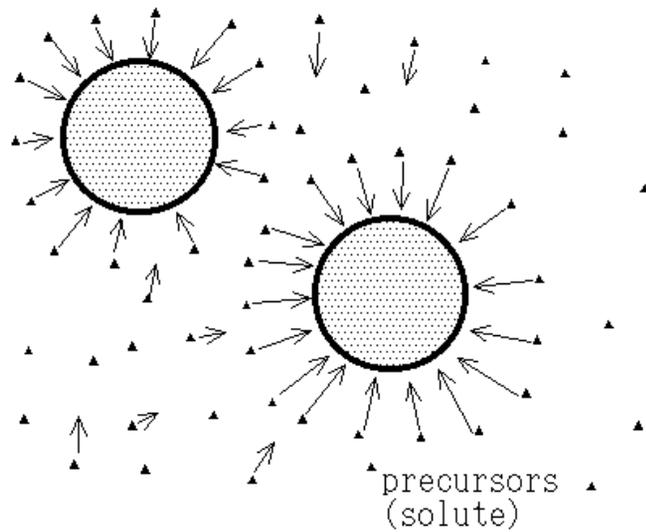


1.0×10^{-3} mol/l Ce(SO₄)₂
 4.0×10^{-2} mol/l H₂SO₄
90

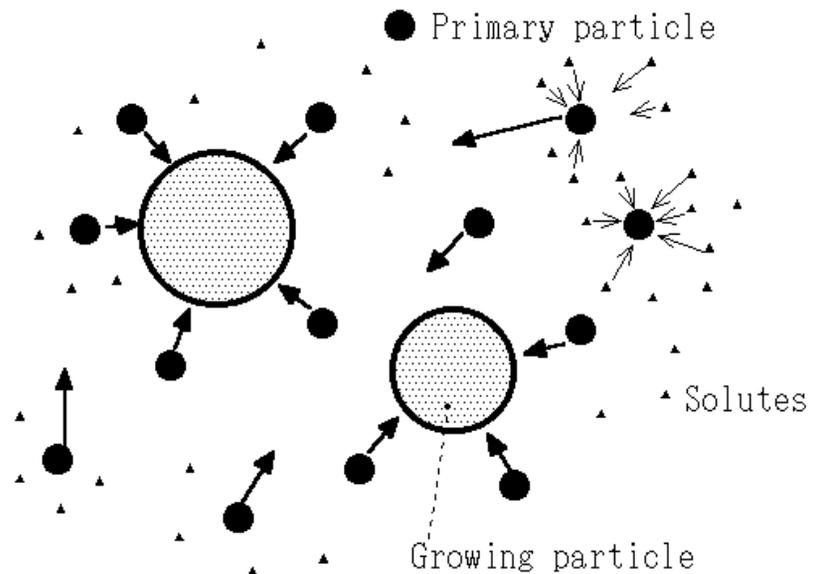
Aは数時間後、B,Cと経過している。
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構



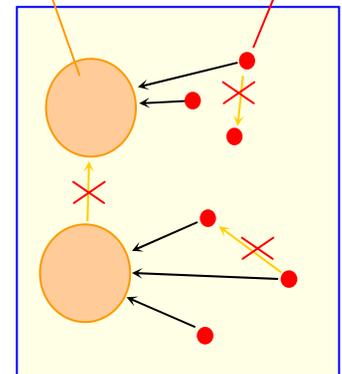
凝集機構の問題点

1. 成長する粒子に選択的に凝集？

一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？

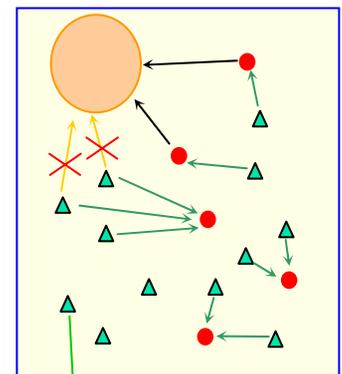
(これらの凝集が起これると、単分散粒子は得られない)

成長粒子 一次粒子

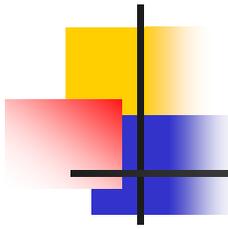


2. 一次粒子の生成は溶質の析出では？

一次粒子や核が生成する機構は、溶質の析出であり、成長中一次粒子も生成しているとする、その間は、一次粒子の生成が溶質の析出、粒子成長は凝集で、と機構が分かれて併発しているということになる。



溶質



希薄系へマタイト生成

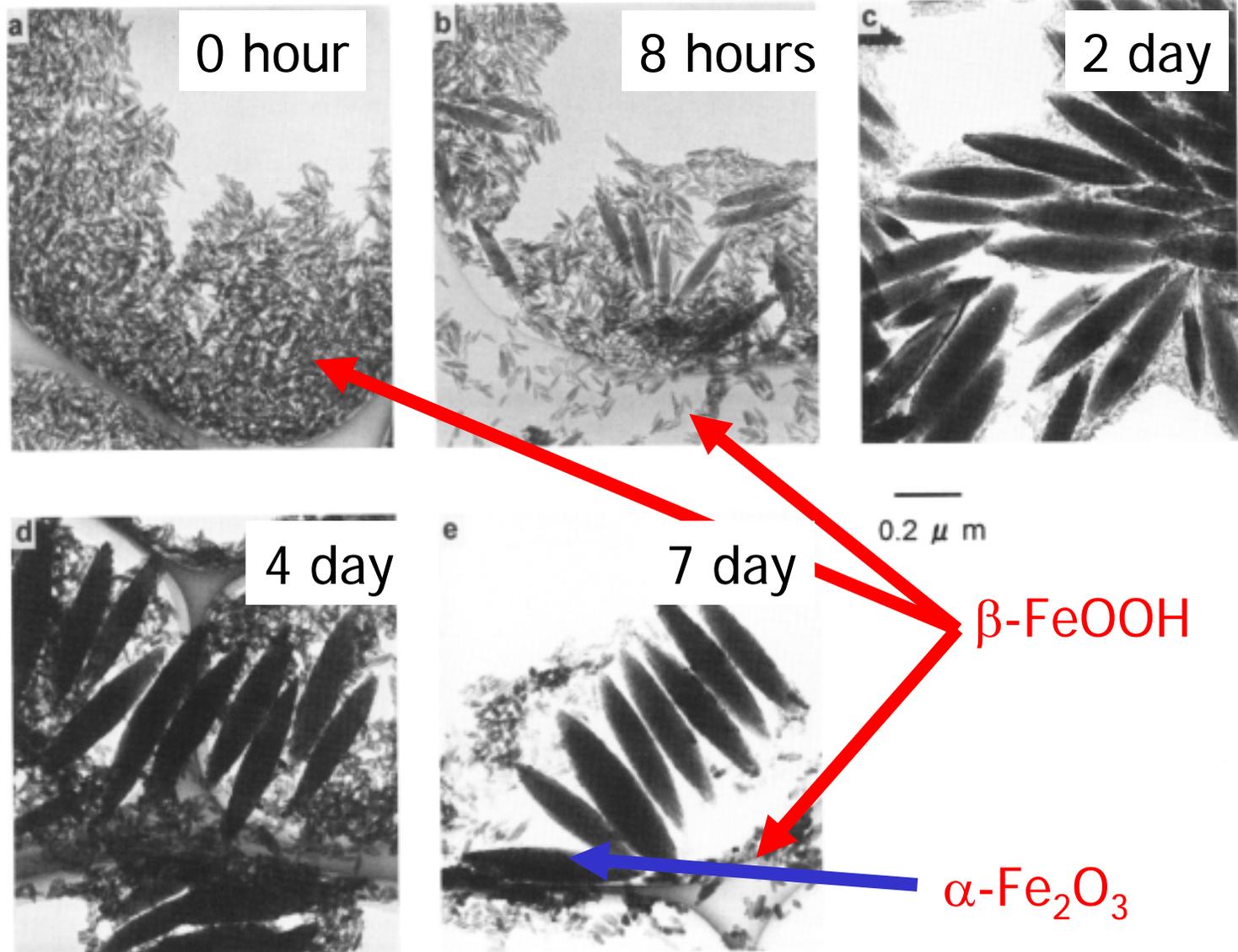
合成条件

$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ and $4.5 \times 10^{-4} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ at $100 \text{ }^\circ\text{C}$

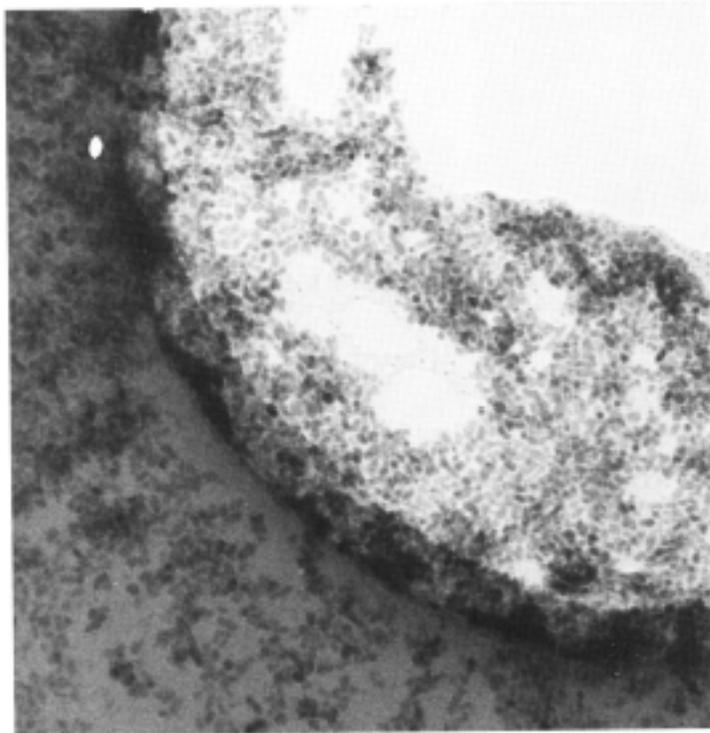
凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

M. Ocana, M. Morales, and C.J. Serna: *J. Colloid Interface Sci.* 171 (1995) 85.
M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna: *Adv. Mater.* 7 (1995) 212.

生成プロセス



種添加による成長機構の解明



0.1 μm

種添加

- ・凝集機構なら全体の反応速度は変化しない。
- ・なぜなら凝集機構では平衡関係にある一次粒子が粒子成長速度を担っている。
- ・溶質の直接析出なら、種添加で全体の表面積が大きくなるので速度は速くなる。
- ・添加する種の数に粒子数は依存する。

種添加結果

Run 1 種なし



Run2 種量・少

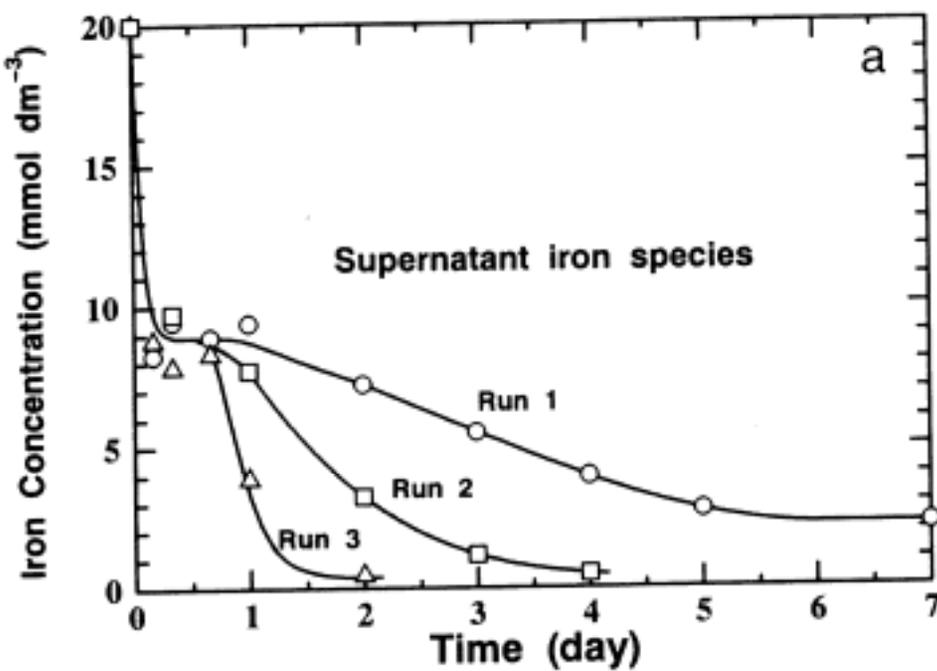


Run3 種量・多



0.4 μm

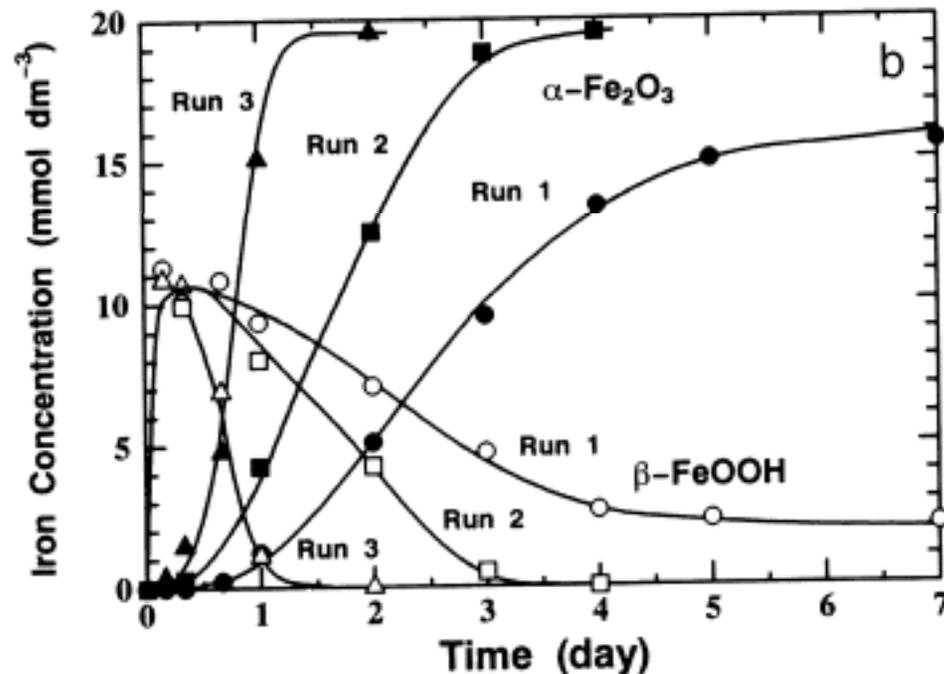
生成速度への効果



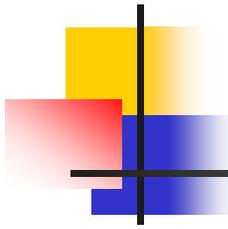
種添加量が増すに従い、見かけの生成速度は増大

従って、凝集機構の可能性はない。

加えて、生成物が単結晶であること、生成経路で一次粒子が観察されないこと、などが決めてとなった。

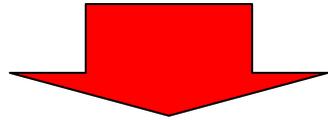


粒子成長 = 溶質の直接析出
凝集機構



CuO合成

- 濃厚系と希薄系の比較
- どちらも同じ生成経路



- 凝集機構ではなく、溶質からの直接析出

ゲル - ソル法の応用：
濃厚系における単分散CuO粒子の合成

粒子成長機構の解明：
希薄系、濃厚系を問わず、統一的な粒子成長機構がある

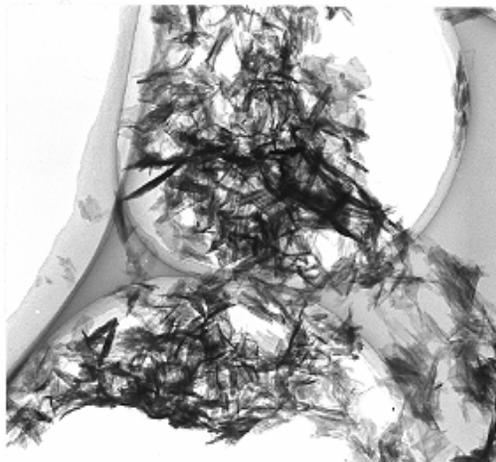
凝集機構か、溶質析出によるLaMer機構か
経時変化観察や種添加効果で解明

Matijevićらはダブルジェット法を用いた希薄溶液系において木の葉状の単分散CuO粒子の合成を行い、その生成機構はCuOの一次粒子の凝集によるものであるとした。

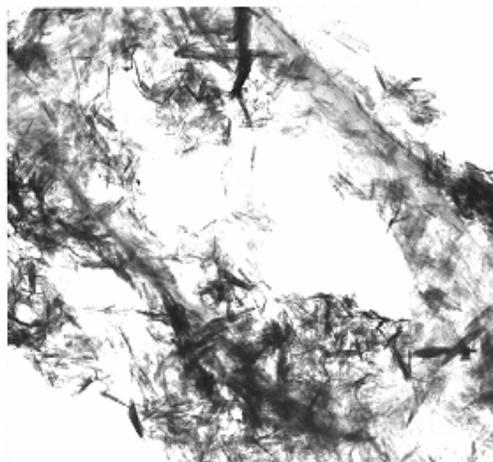
濃厚ゲルゾル法

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 0.20 mol dm^{-3} , NaOH : 0.40 mol dm^{-3} , 40

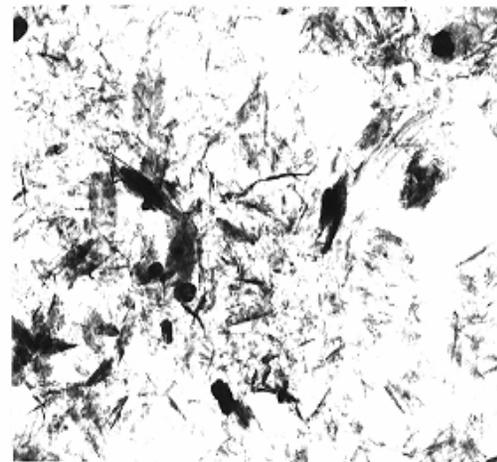
1 min



12 min



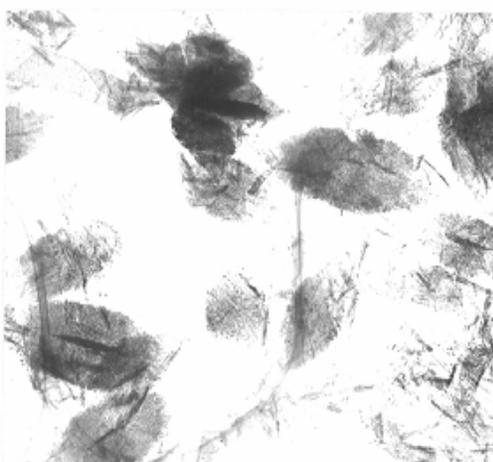
30 min



1 h



2 h



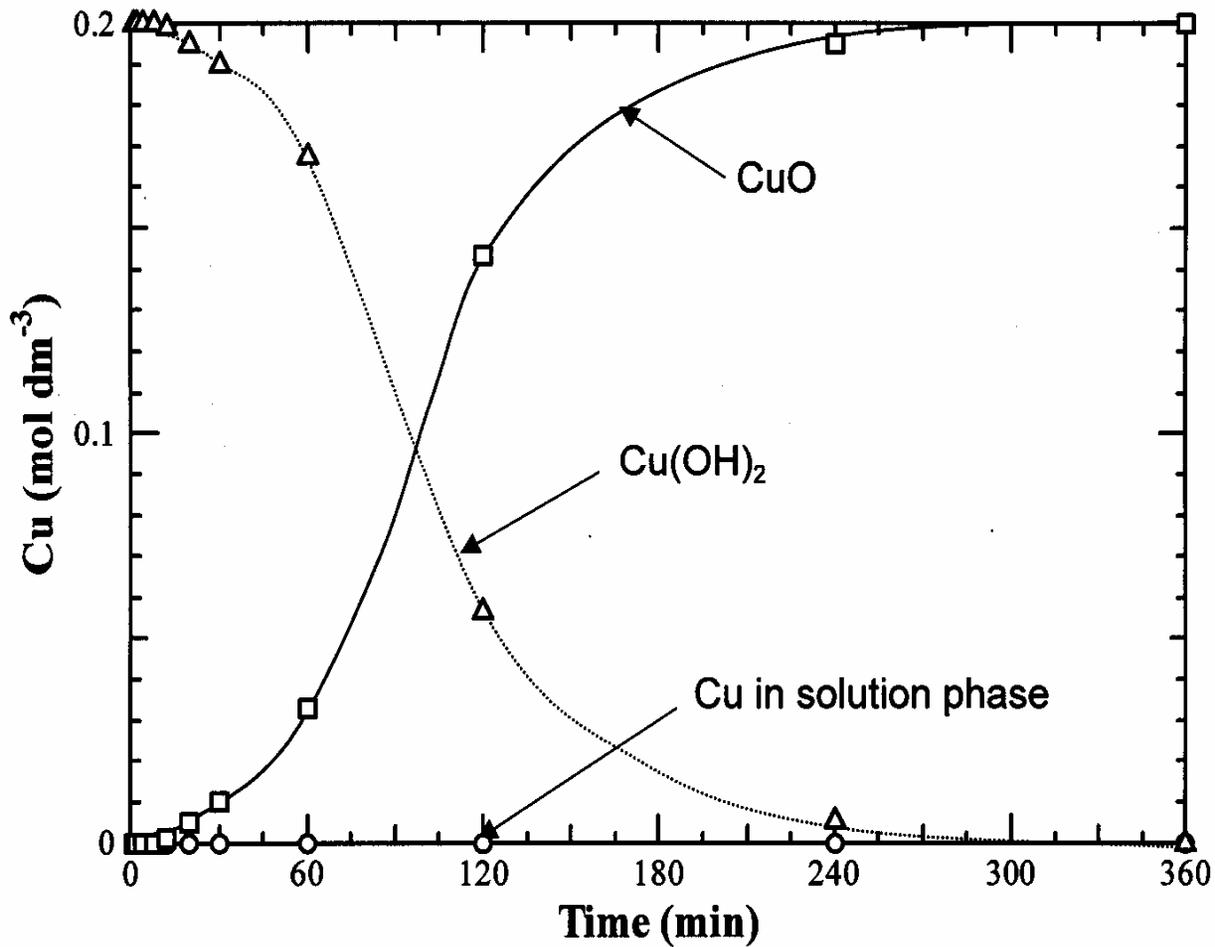
6 h



0.4 μm

濃厚ゲルゾル法

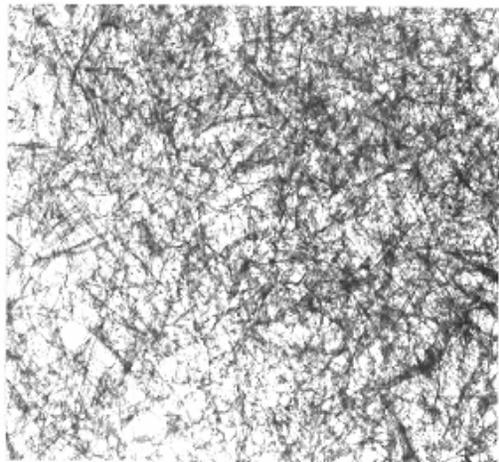
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 0.20 mol dm^{-3} , NaOH : 0.40 mol dm^{-3} , 40



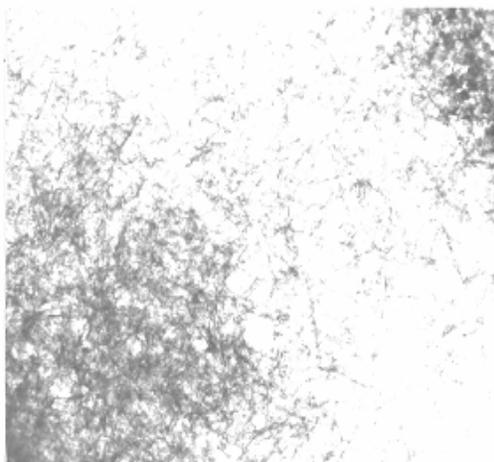
希薄系

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $0.0143 \text{ mol dm}^{-3}$, NaOH : $0.0286 \text{ mol dm}^{-3}$, 40

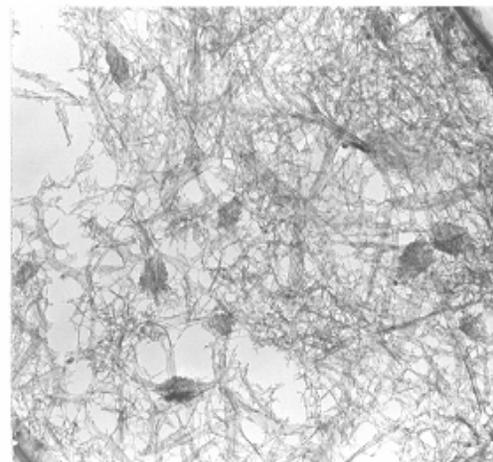
1 min



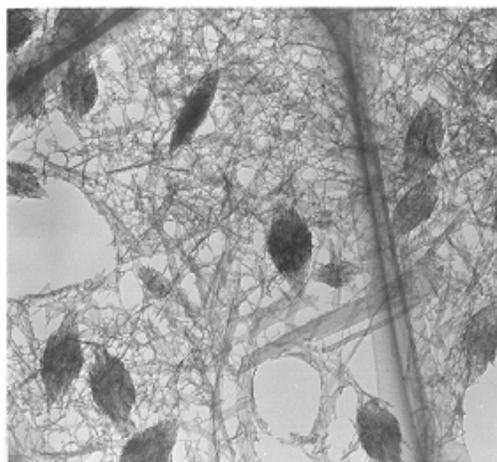
4 min



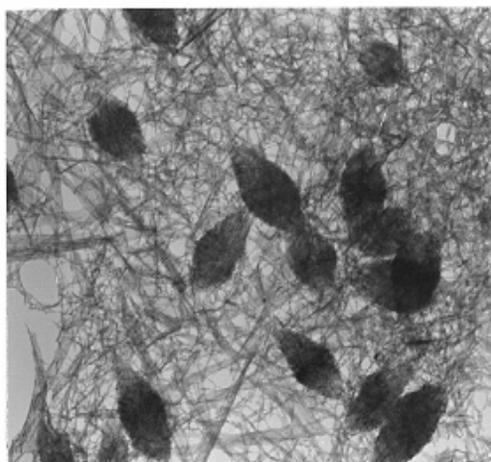
10 min



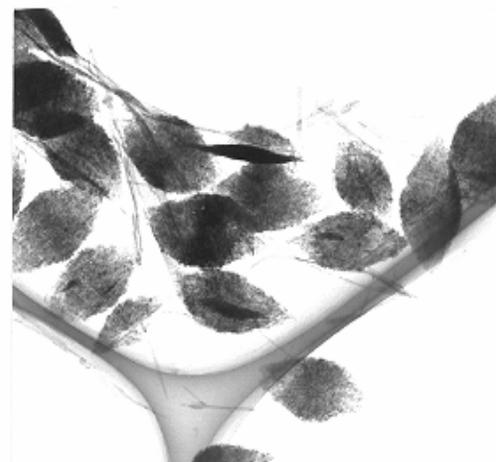
20 min



30 min



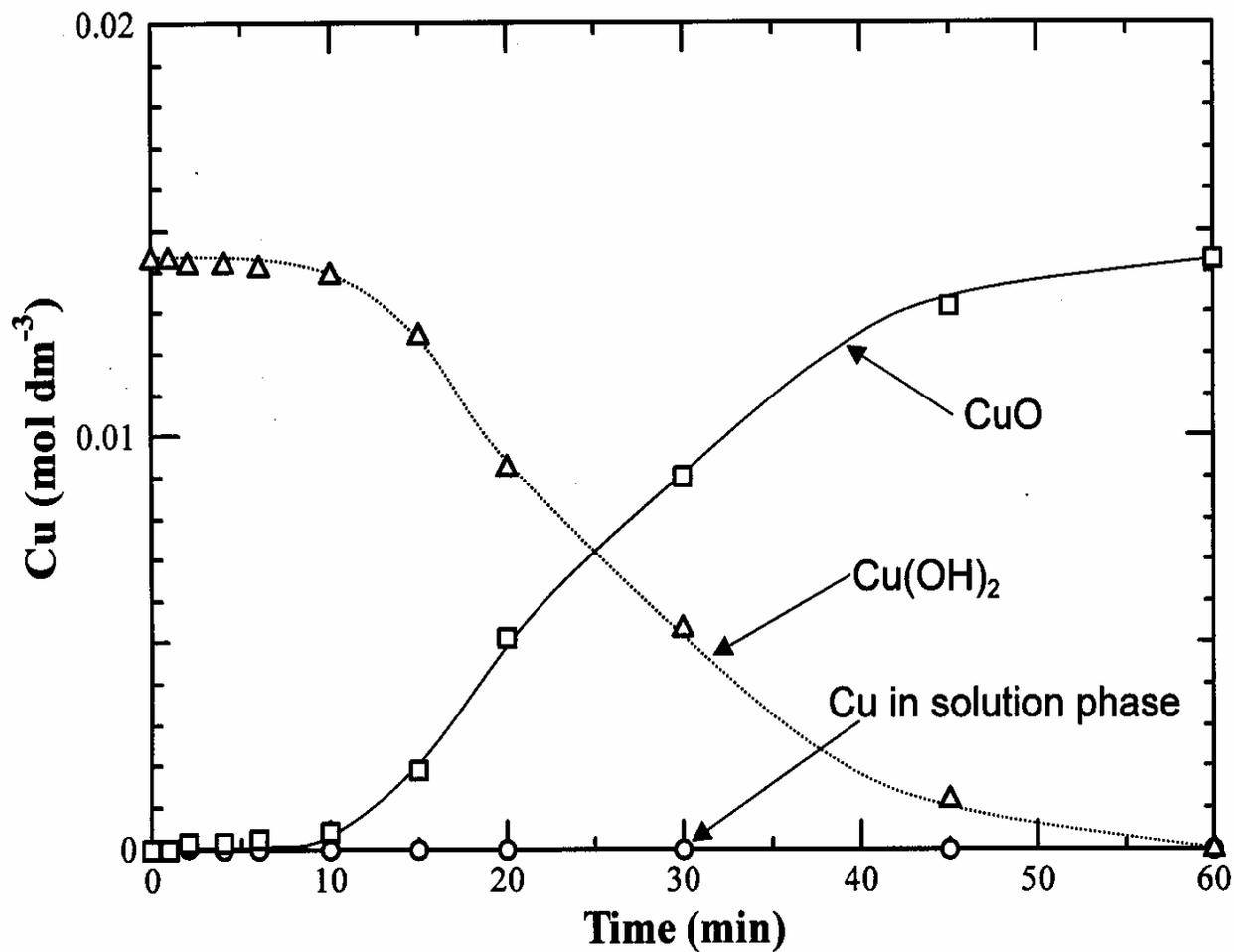
1 h



1 μm

希薄系

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $0.0143 \text{ mol dm}^{-3}$, NaOH : $0.0286 \text{ mol dm}^{-3}$, 40



濃厚ゲルゾル法

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.20 mol dm⁻³

NaOH
0.40 mol dm⁻³

Aging (40 , 6時間)

希薄系

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.0143 mol dm⁻³

NaOH
0.0286 mol dm⁻³

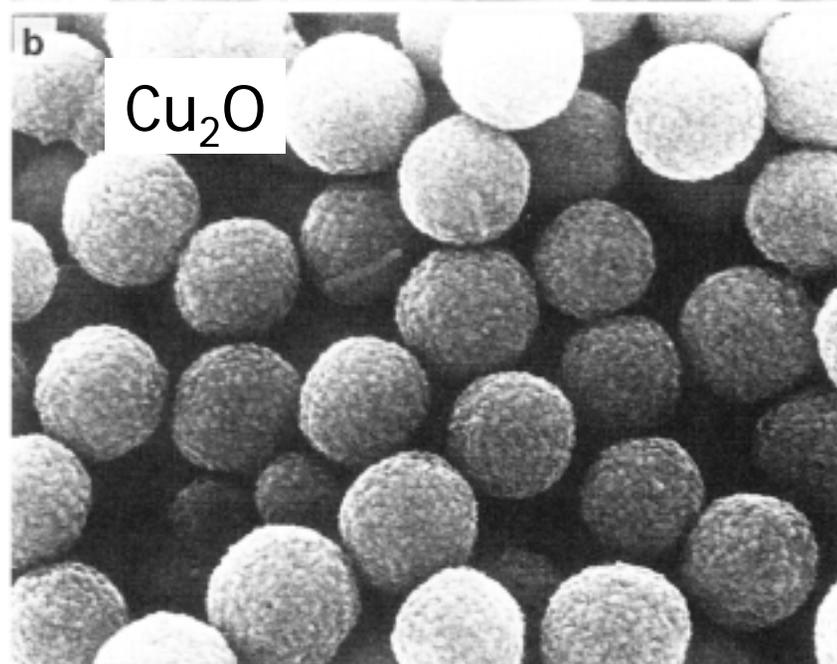
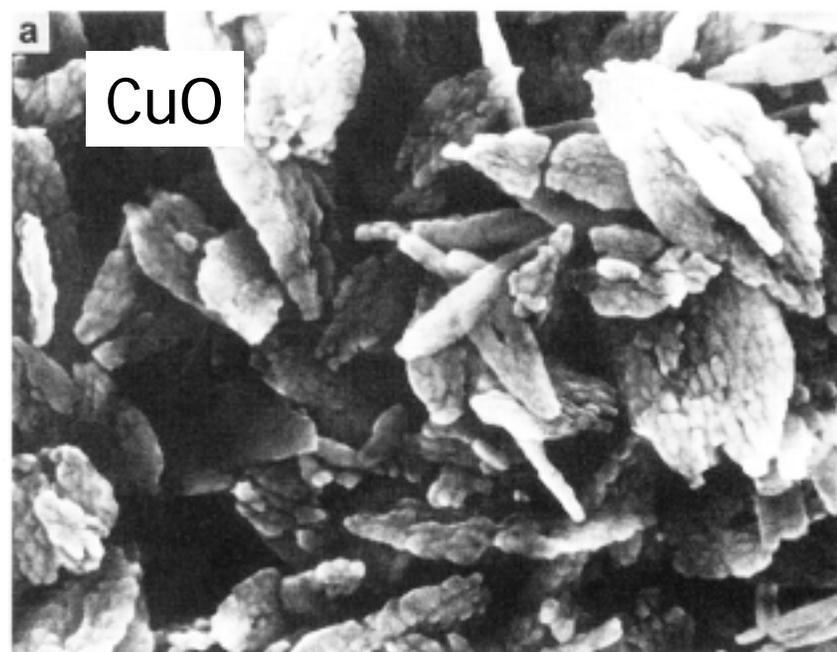
Aging (40 , 1時間)

各濃度は混合後の濃度

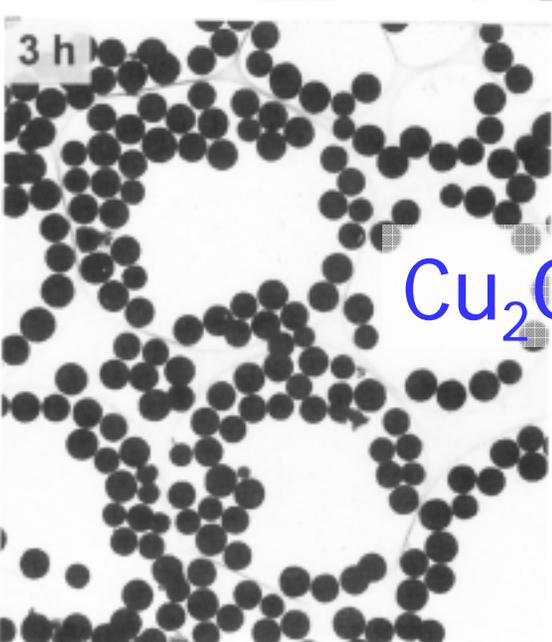
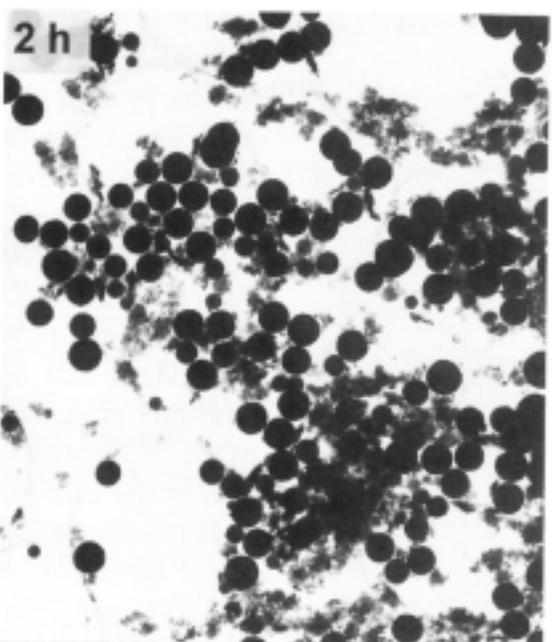
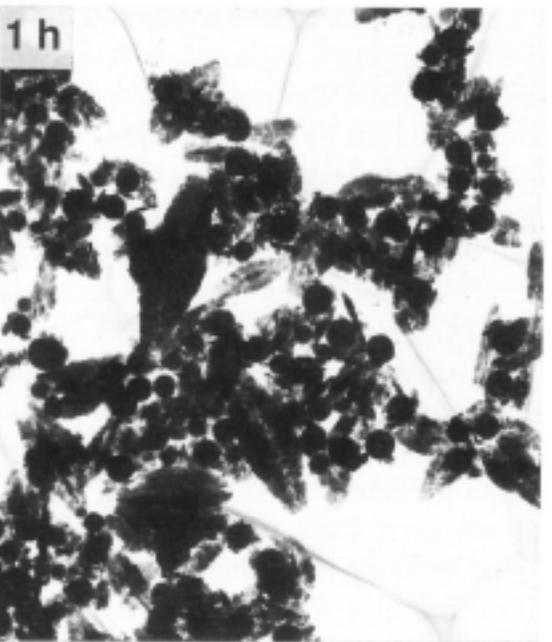
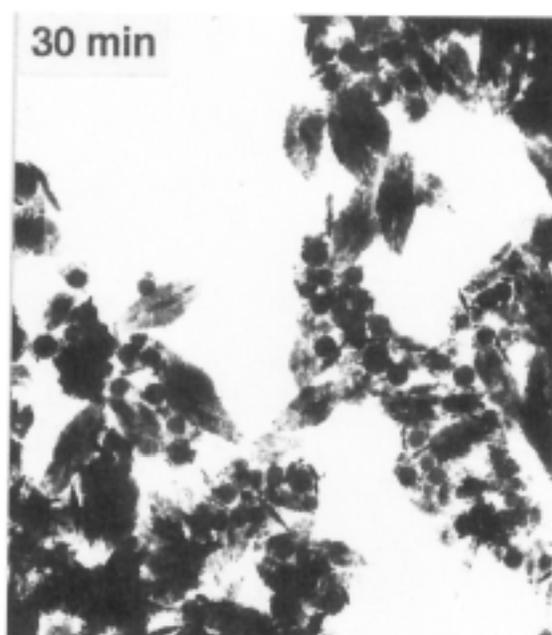
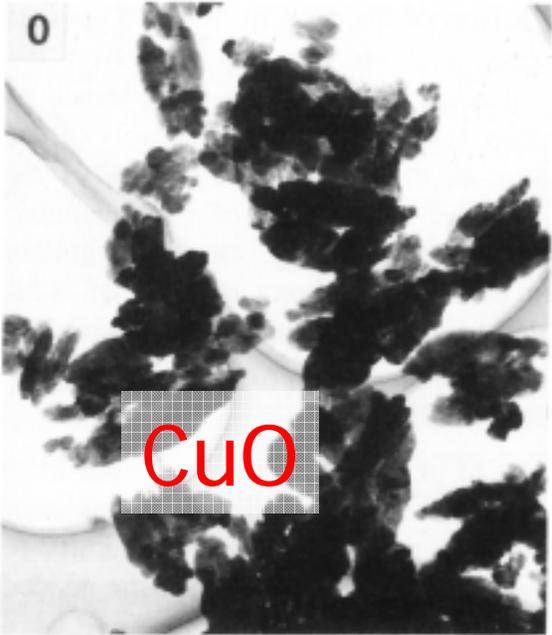
木の葉状の単分散CuO粒子

Cu₂O合成

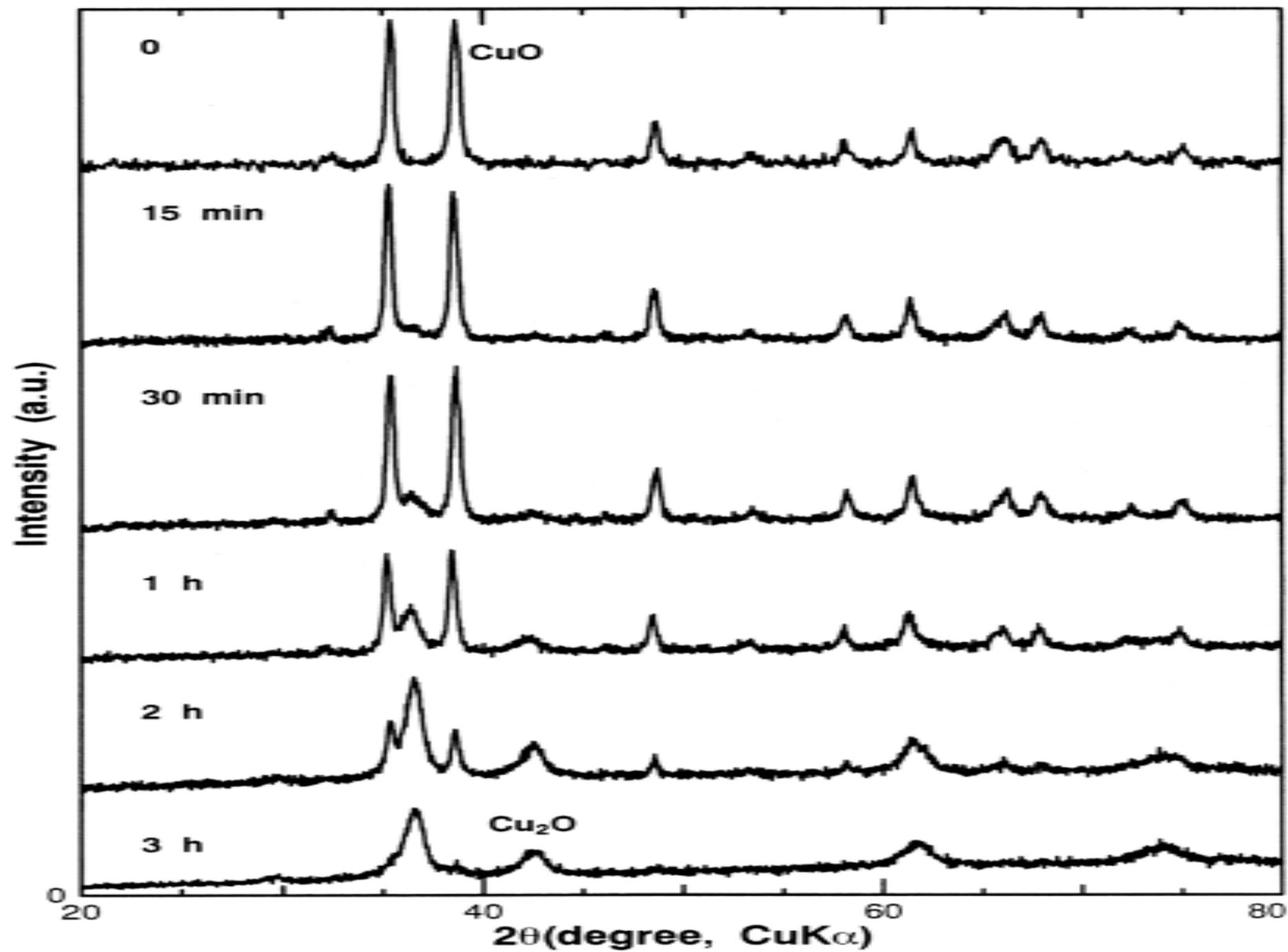
0.5 mol dm⁻³ CuO
0.5 mol dm⁻³ hydrazine (N₂H₄)
at pH 9.3, 30 °C for 3 hours

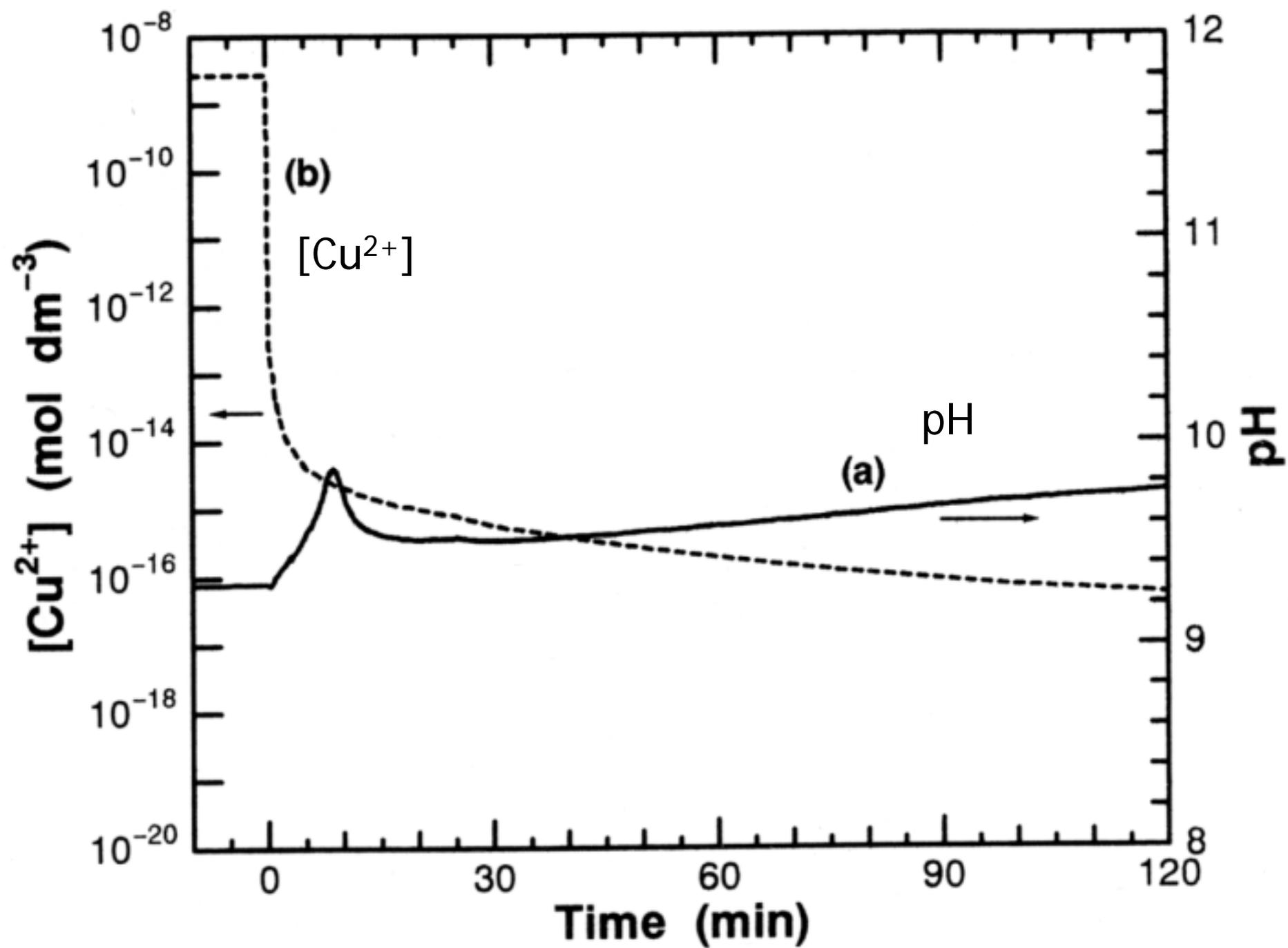


0.5 μm

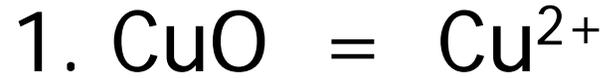


1 μm





Dissolution



Reduction



Hydrolysis



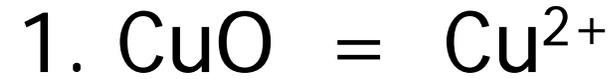
Dissolution



Reduction

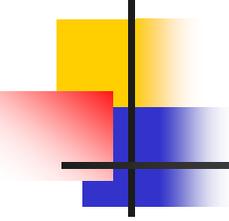


Dissolution



Reduction

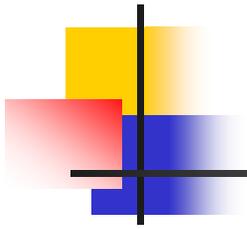




講義内容

粒子生成一般

- 直接析出と凝集機構
- 単分散粒子合成とゲル - ゾル法
- Ni-Znナノ粒子合成
- 粒子表面へのナノ粒子の選択析出
 - 選択析出法
 - 液相還元法
- ナノ酸化物粒子

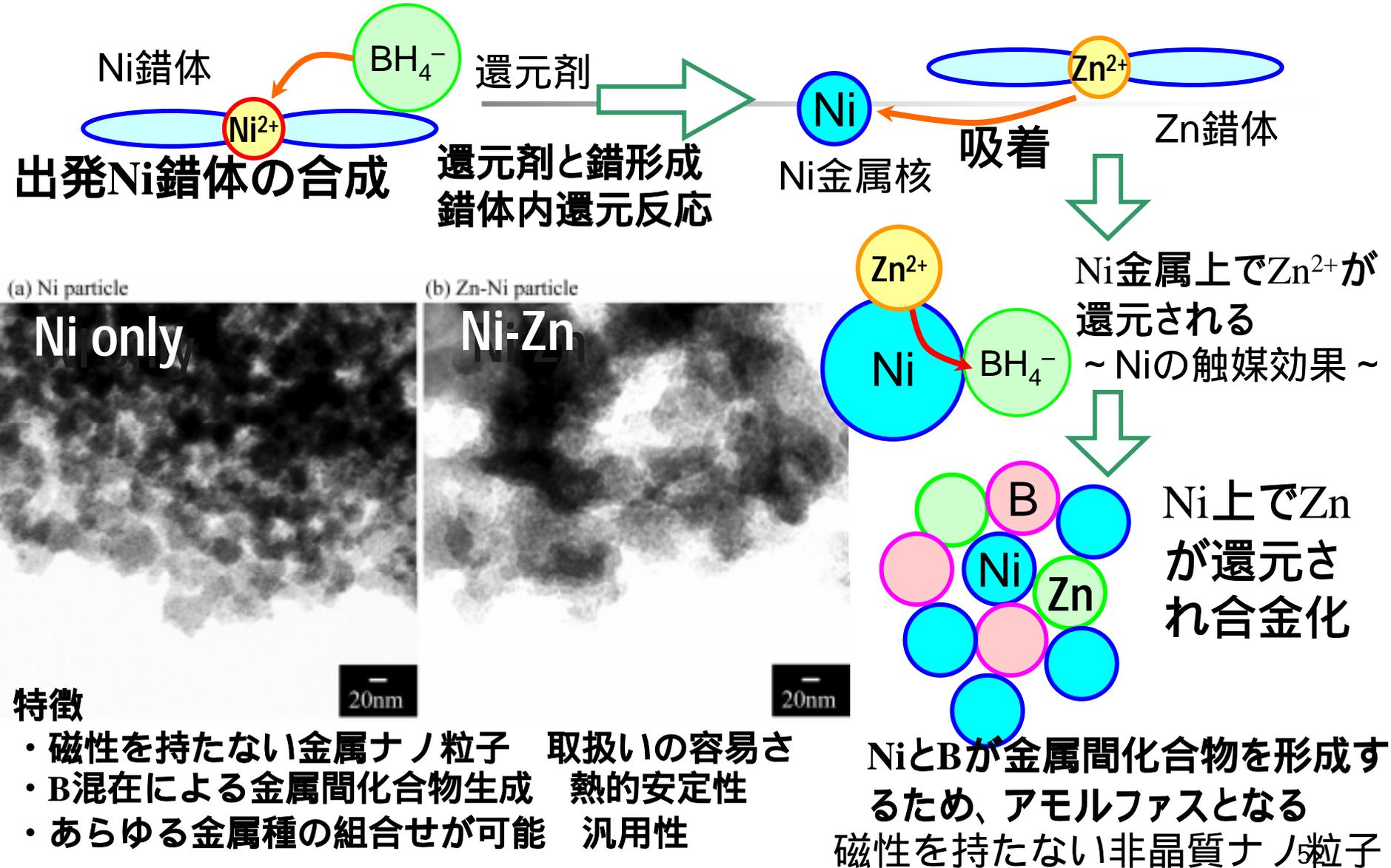


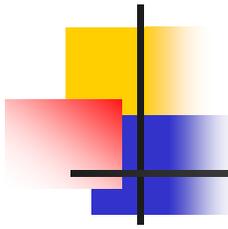
Ni-Znナノ粒子合成

液相還元法によるNi-Znアモルファス合金ナノ粒子合成

2-プロパノール溶液中

単独では金属まで還元されないZnとNiの合金化

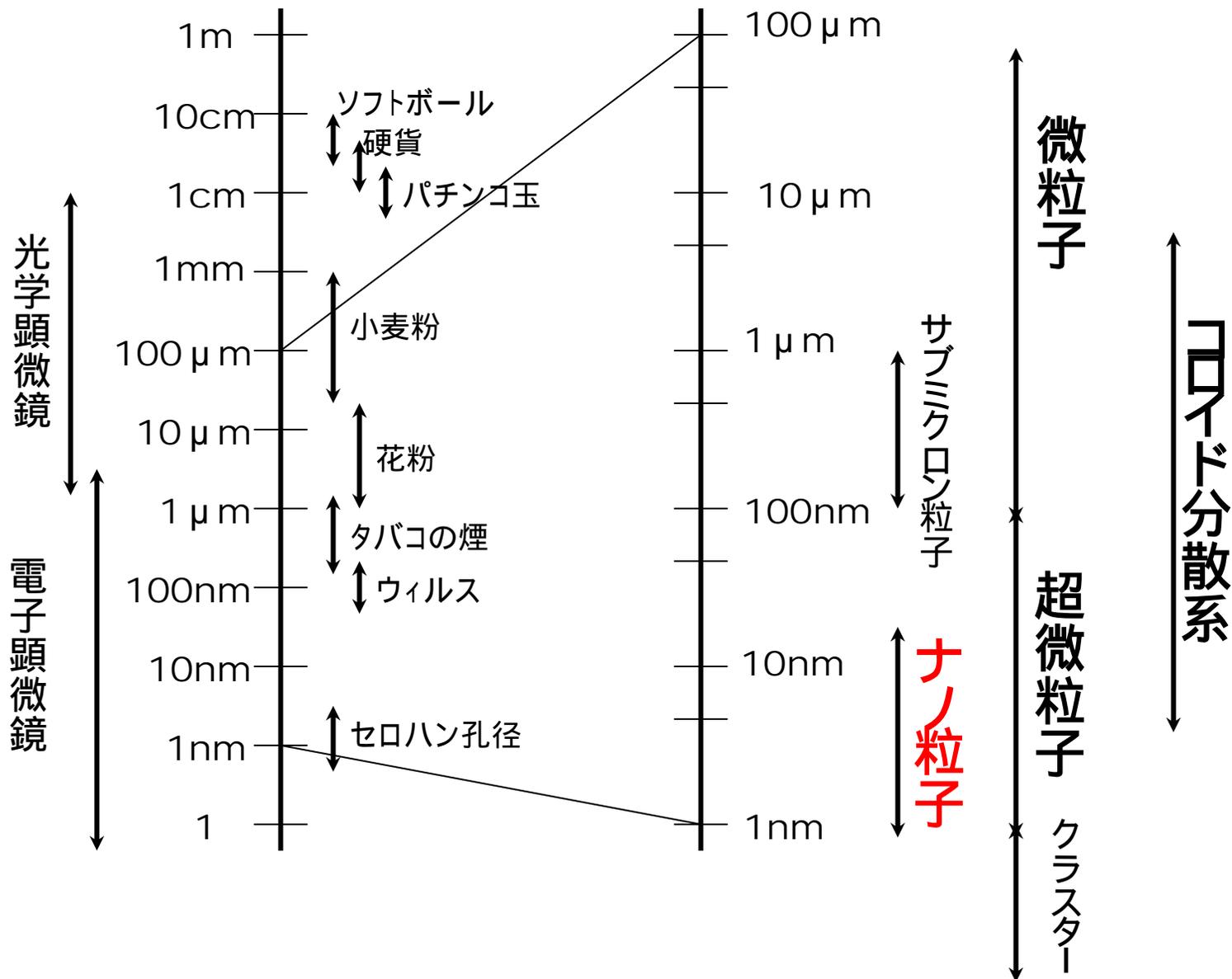


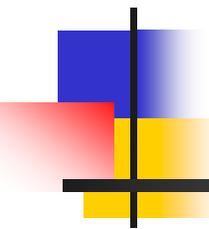


ナノ粒子

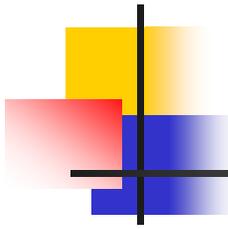
- $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$
- 10億分の1mの世界
- 原子が数～十数個集まった素材
- バルクとは異なる物性が期待される
- バルク原子数と表面原子数に差がなく、結合不飽和な原子が多く存在する

粒子径による粒子の分類



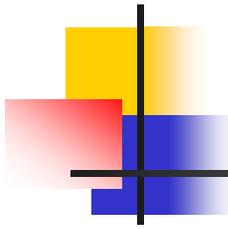


ナノ粒子の合成法



ナノ粒子(超微粒子)合成法

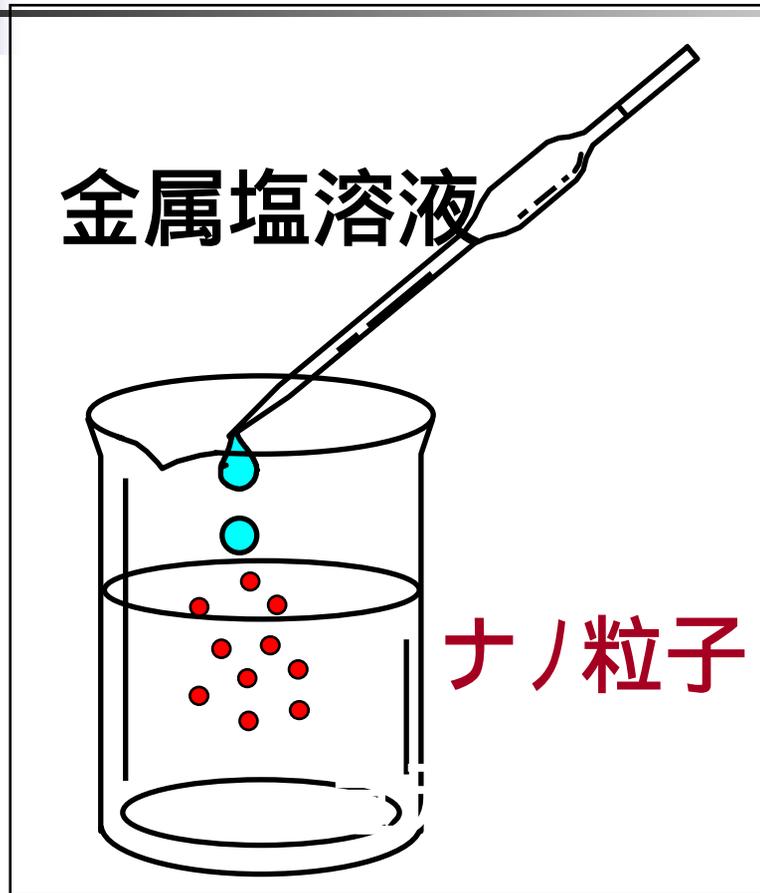
- 物理的製法
- 化学的製法
 - 液相法
 - 析出沈殿法など水溶液からの製法
 - **液相還元法**(電解法、無電解法)



液相還元法

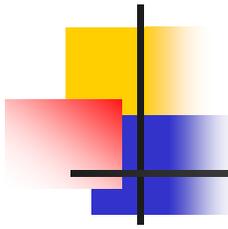
- 水溶液あるいは非水溶液系で、溶解あるいは分散している金属化合物を、液相で還元剤を用いて、還元させる方法
- 金属を得るのに比較的簡単な手法

ナノ粒子の液相合成の一例



■ 液相還元法

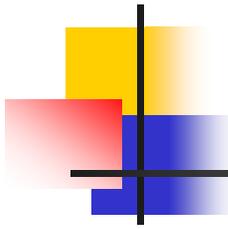
- 金属塩水溶液に還元剤溶液を混合させる
- 生成粒子は数nmの一次粒子の凝集体
- 保護コロイドの活用により凝集を防止



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 + 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ナノ粒子へのZn添加効果と触媒活性

- 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

実験

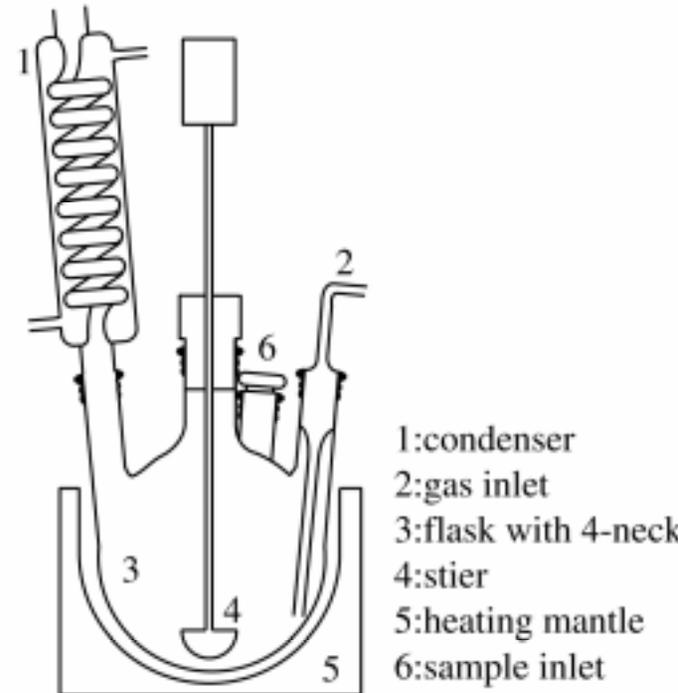
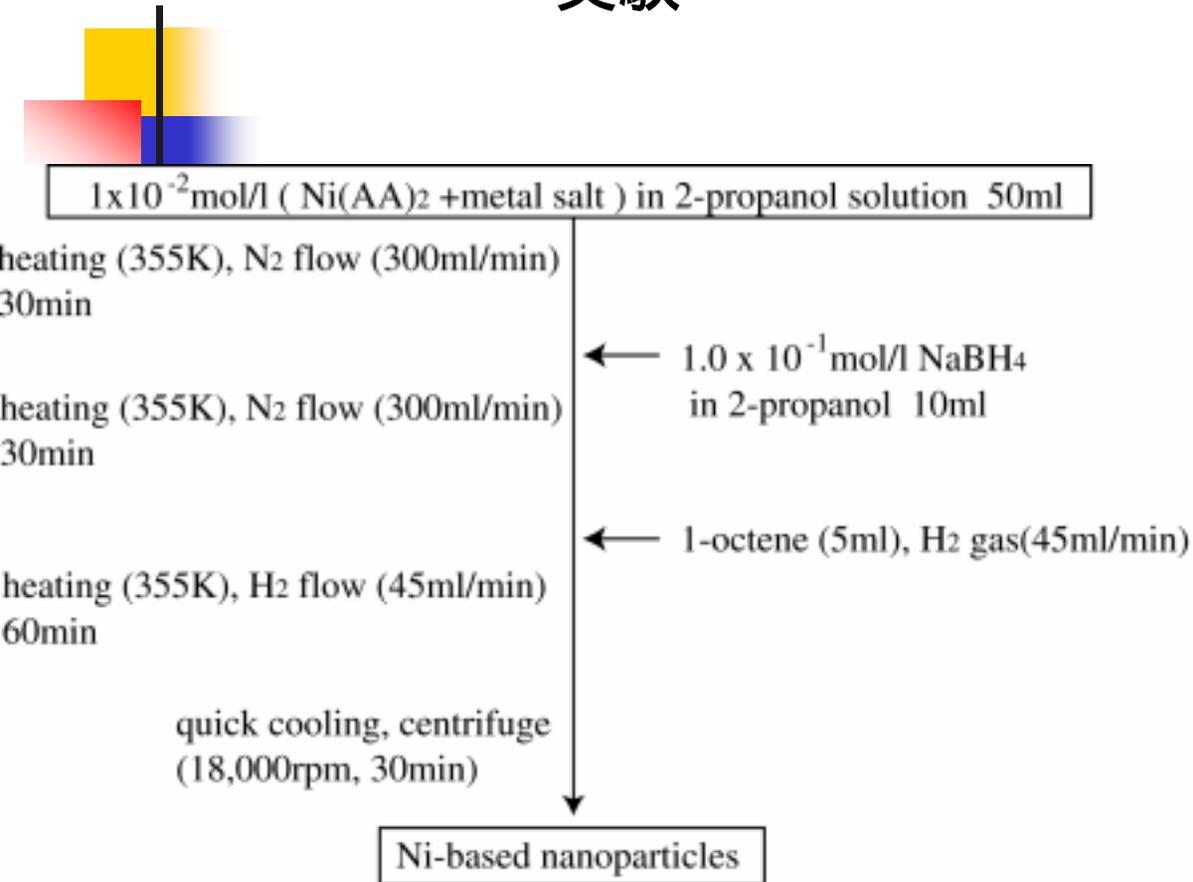


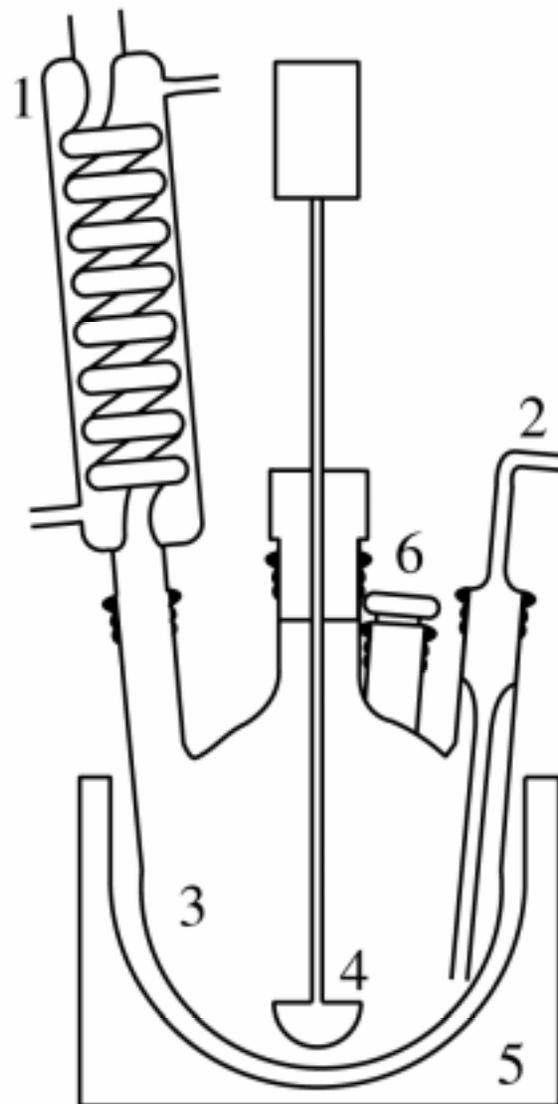
Fig.1 A flowchart and a device for the nanoparticles synthesis in this work.

l solution 50ml

¹ mol/l NaBH₄

anol 10ml

(5ml), H₂ gas(45ml/min)



- 1:condenser
- 2:gas inlet
- 3:flask with 4-neck
- 4:stier
- 5:heating mantle
- 6:sample inlet

e for the nanoparticles synthesis in this work.

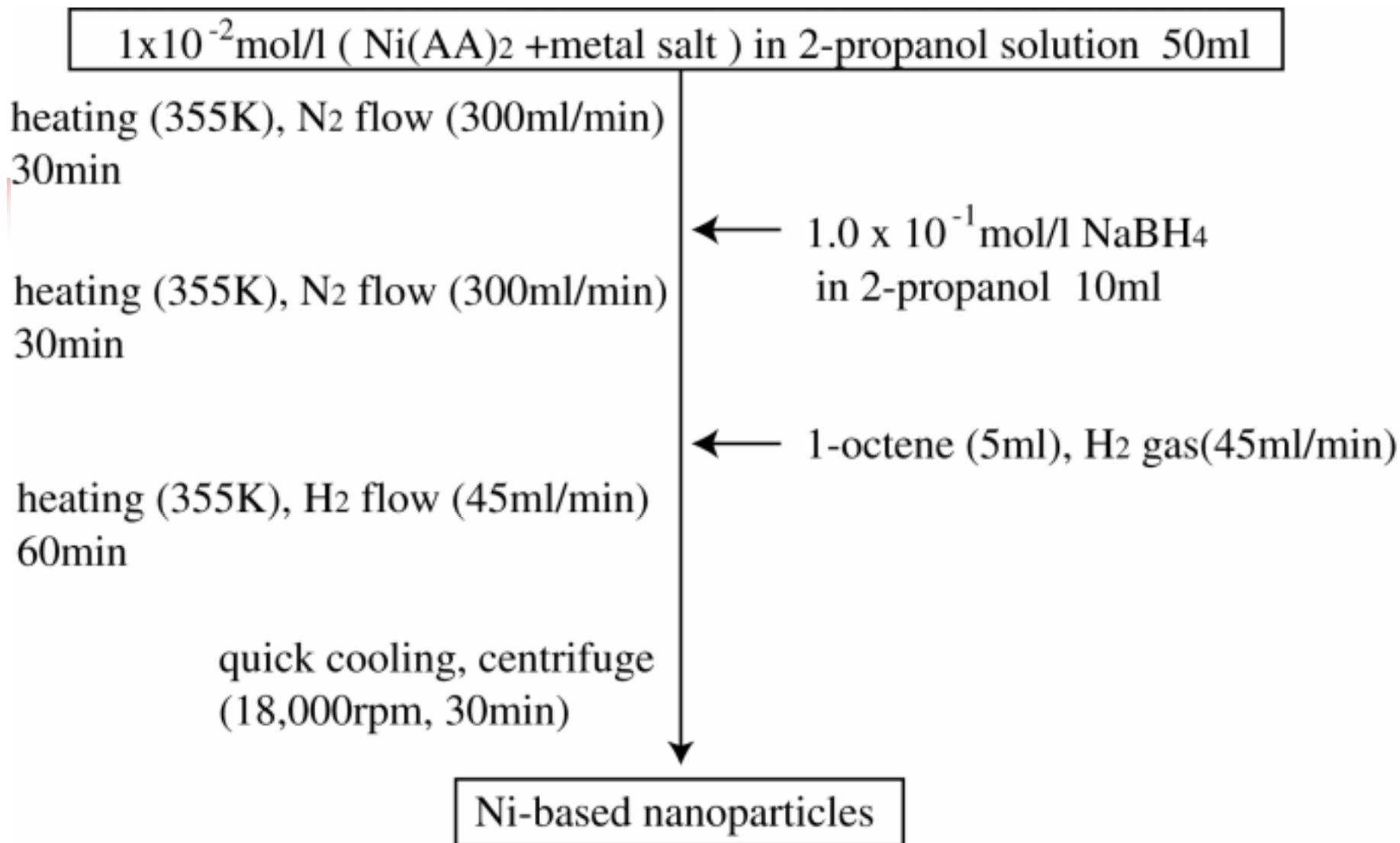
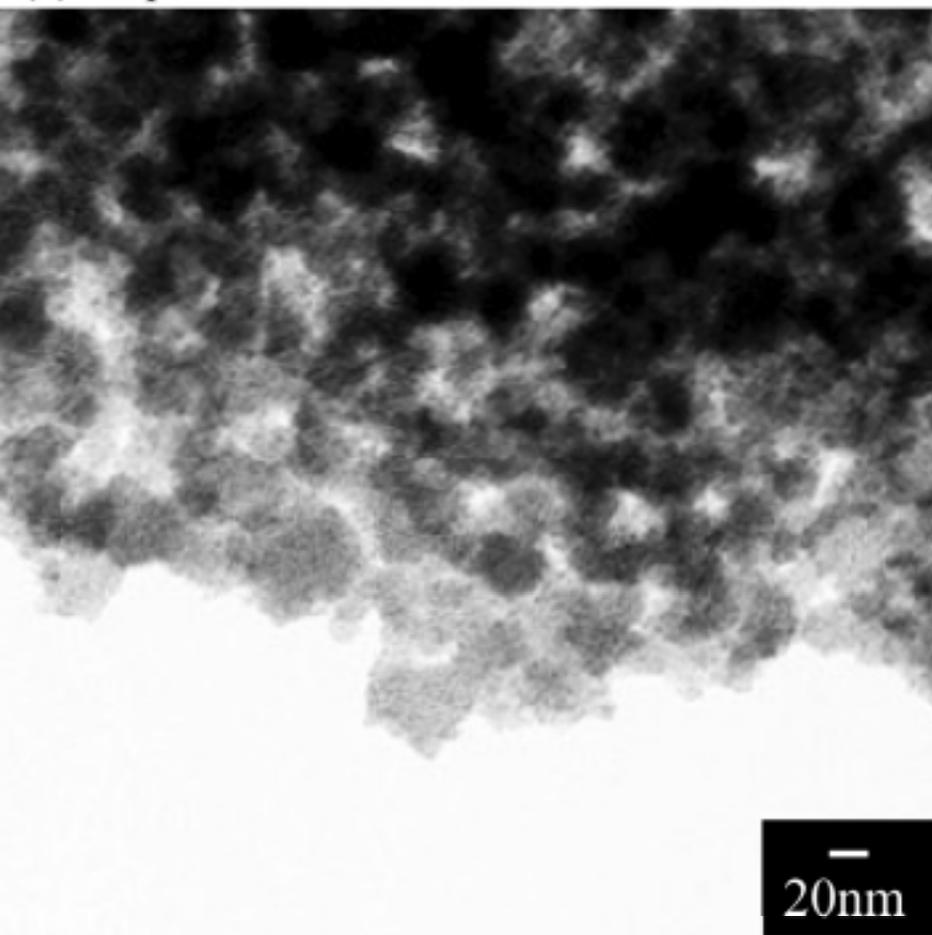


Fig.1 A flowchart and a device for the nanoparticles synth

(a) Ni particle



(b) Zn-Ni particle

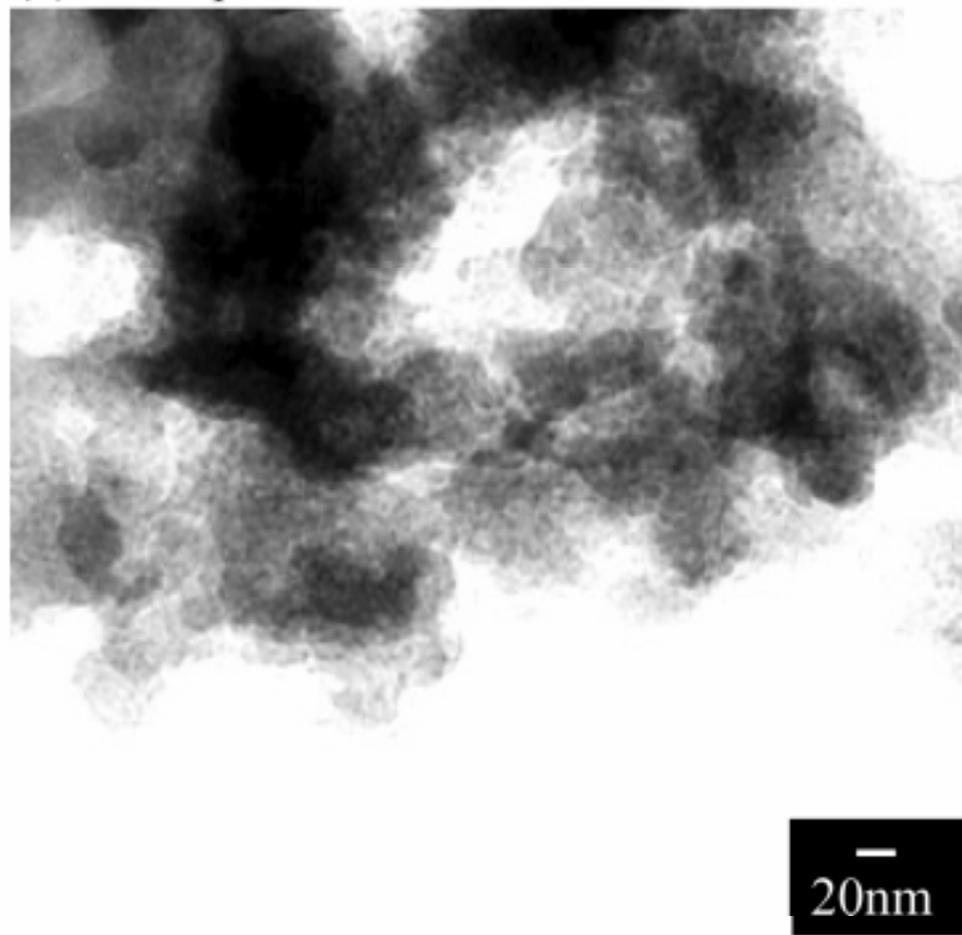


Fig.2 TEM image of (a)Ni particle prepared by 5.0×10^{-3} mol/l Ni and (b)Zn-Ni particle prepared by 5.0×10^{-3} mol/l Ni + 5.0×10^{-3} mol/l Zn.

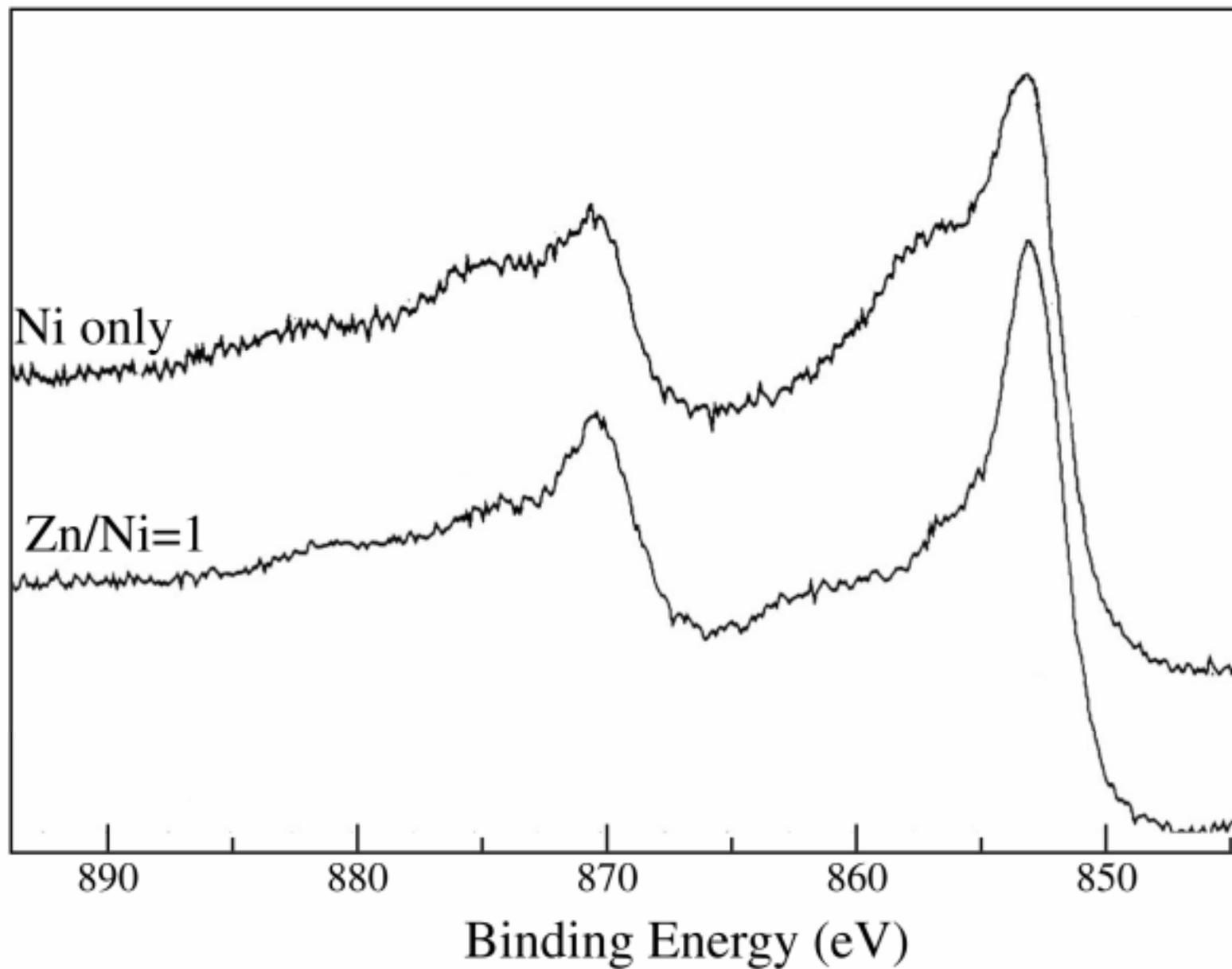
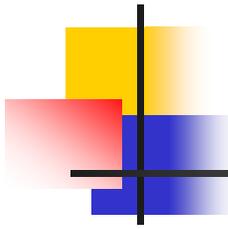


Fig.6 XPS spectrum of the Ni particle and Zn-Ni particle. 5

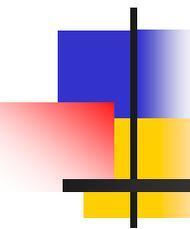


講演内容

ナノレベルの材料設計

- 単分散粒子合成とゲル - ゾル法
- Ni-Znナノ粒子合成
- 粒子表面へのナノ粒子の選択析出
 - 選択析出法
 - 液相還元法
- ナノ酸化物粒子

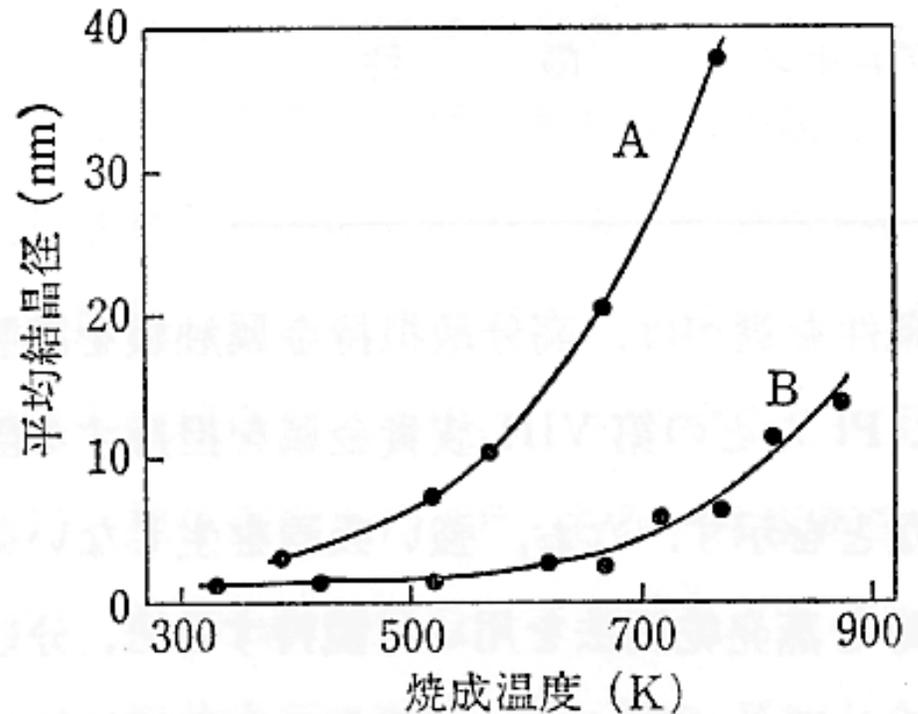
粒子表面へのナノ粒子の 選択析出



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)

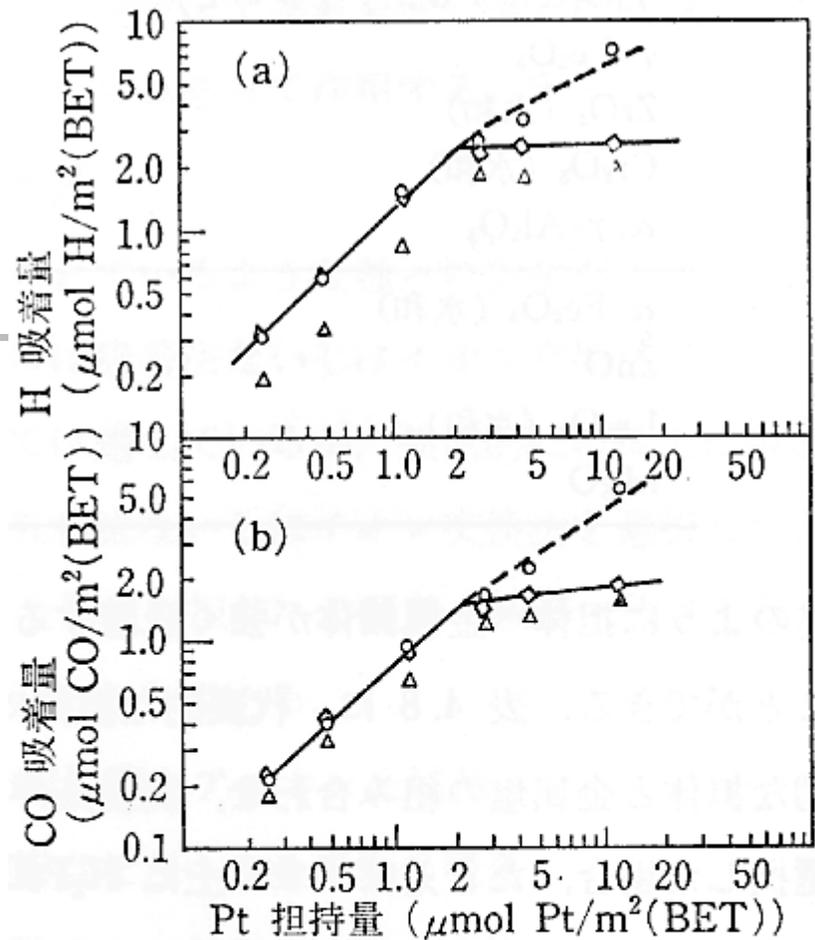
調製法と分散度の関係

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

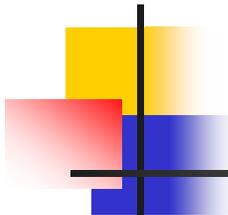
活性表面積が大きい

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/ γ - 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°C, 2 h, △: 水素中 500°C, 2 h, ▲: 水素中 750°C, 2 h, ◇: 酸素中 500°C, 5 h.

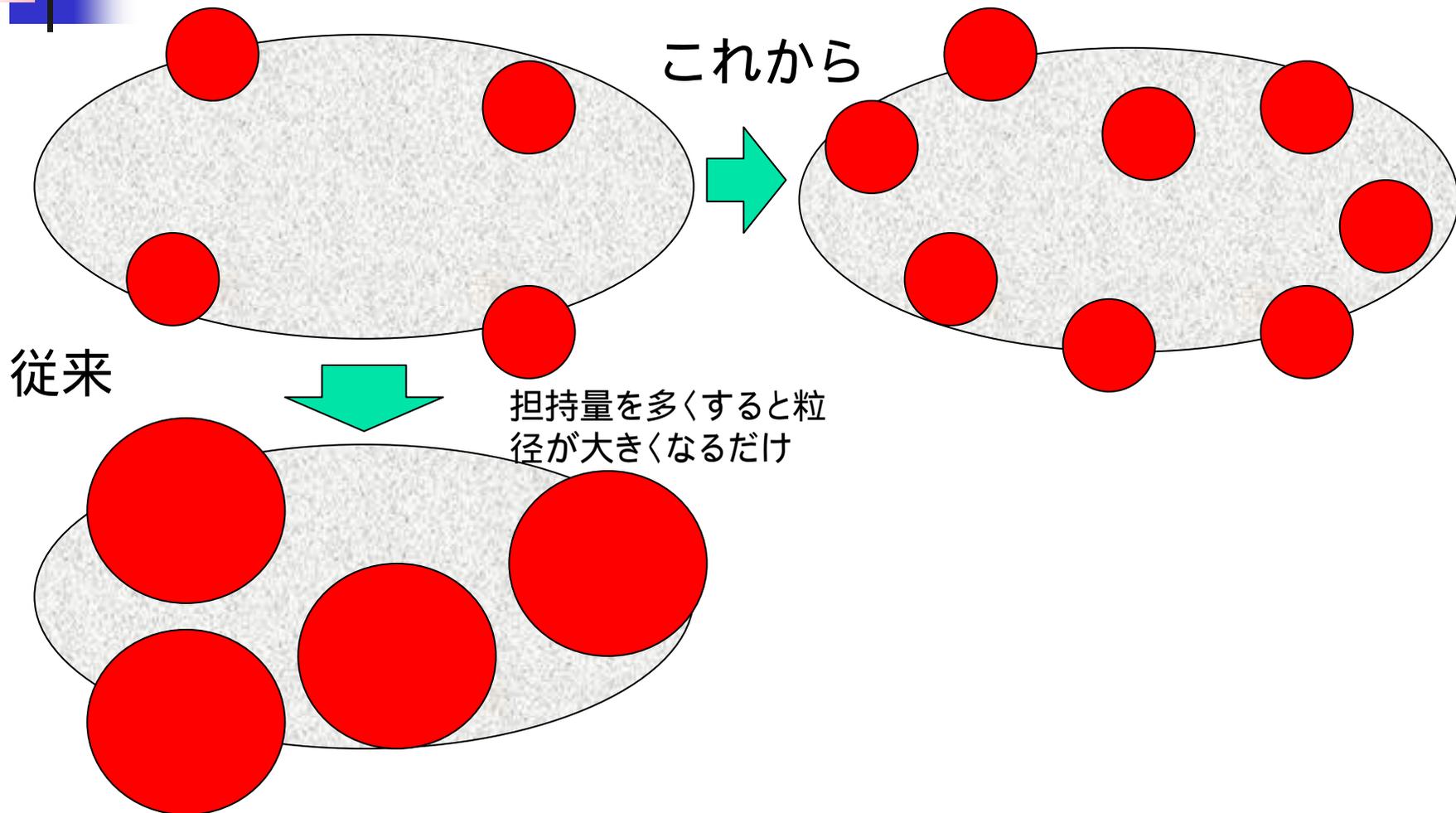
H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, Jr., *J. Catal.*, 59, 367 (1979)

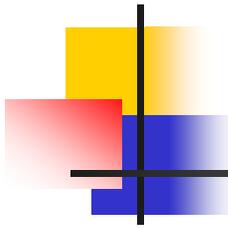


分散度(金属粒径)の制御

- 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。

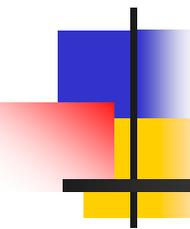
粒径はそのままで担持量を多くしたい





担持触媒 (工業触媒) の限界

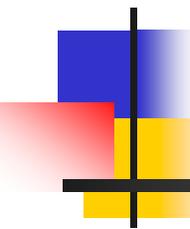
- 再現性
 - 同じ方法で調製した触媒の活性、選択性の違いや安定性の問題
- 逐次反応による選択性の低下
 - 細孔が発達し、生成物が出口まで出てくる間に逐次反応を受ける可能性がある
- 細孔閉塞
 - 出口で閉塞が起これば、急激な活性低下に
- 高担持量・高分散性の両立は無理



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～

単分散粒子 = 担体
ナノ粒子 = 触媒金属



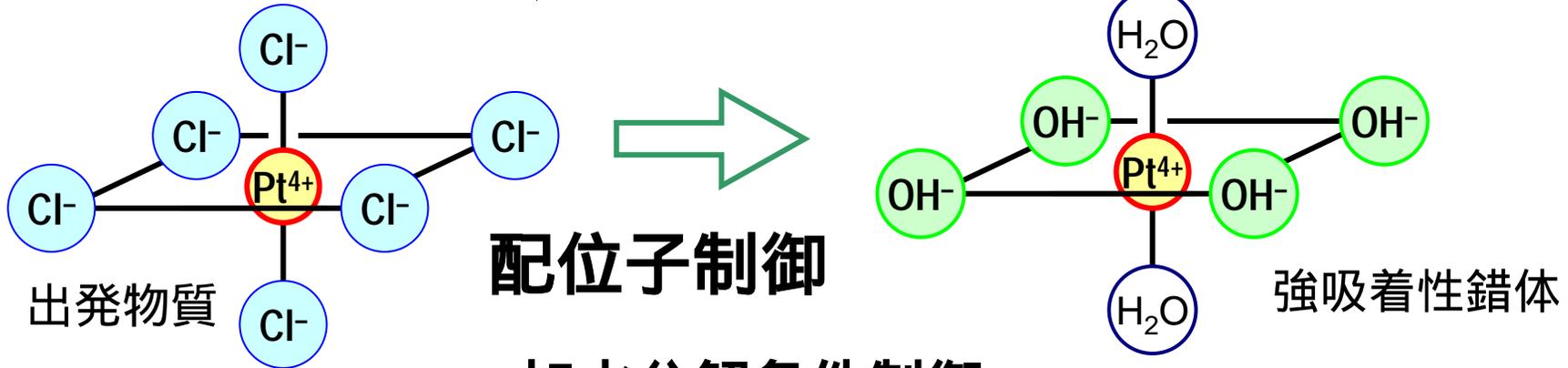
粒子表面へのナノ粒子の 選択析出

選択析出法
貴金属系

多元研・杉本教授研究室との共同研究

選択析出法によるPtナノ粒子の合成

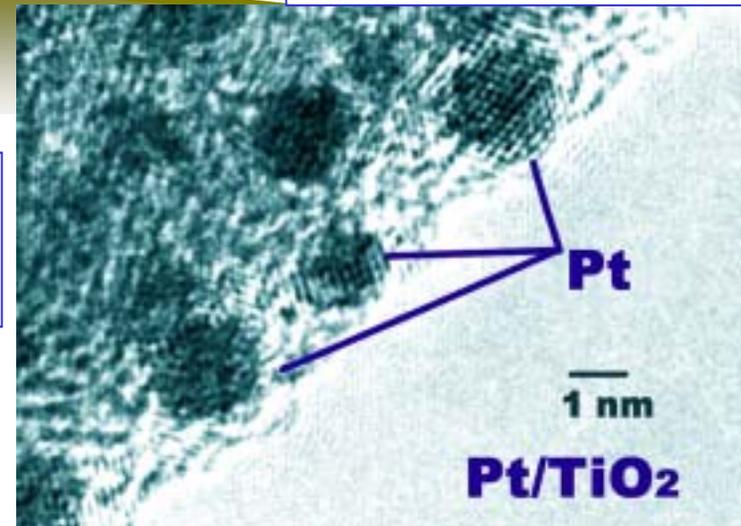
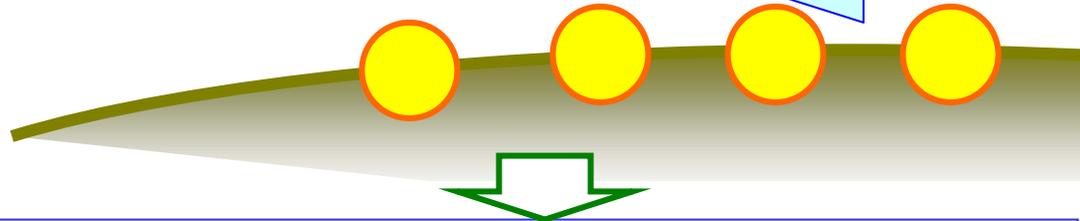
よく定義された担体表面へのPtナノ粒子の選択析出
高分散、高担持率のハイブリッド材料



加水分解条件制御
(希薄溶液系100 , 2日)

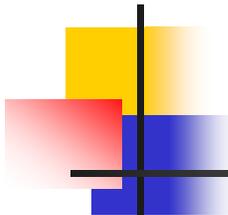
各吸着サイトでPtナノ粒子生成

吸着
担体 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、 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 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)

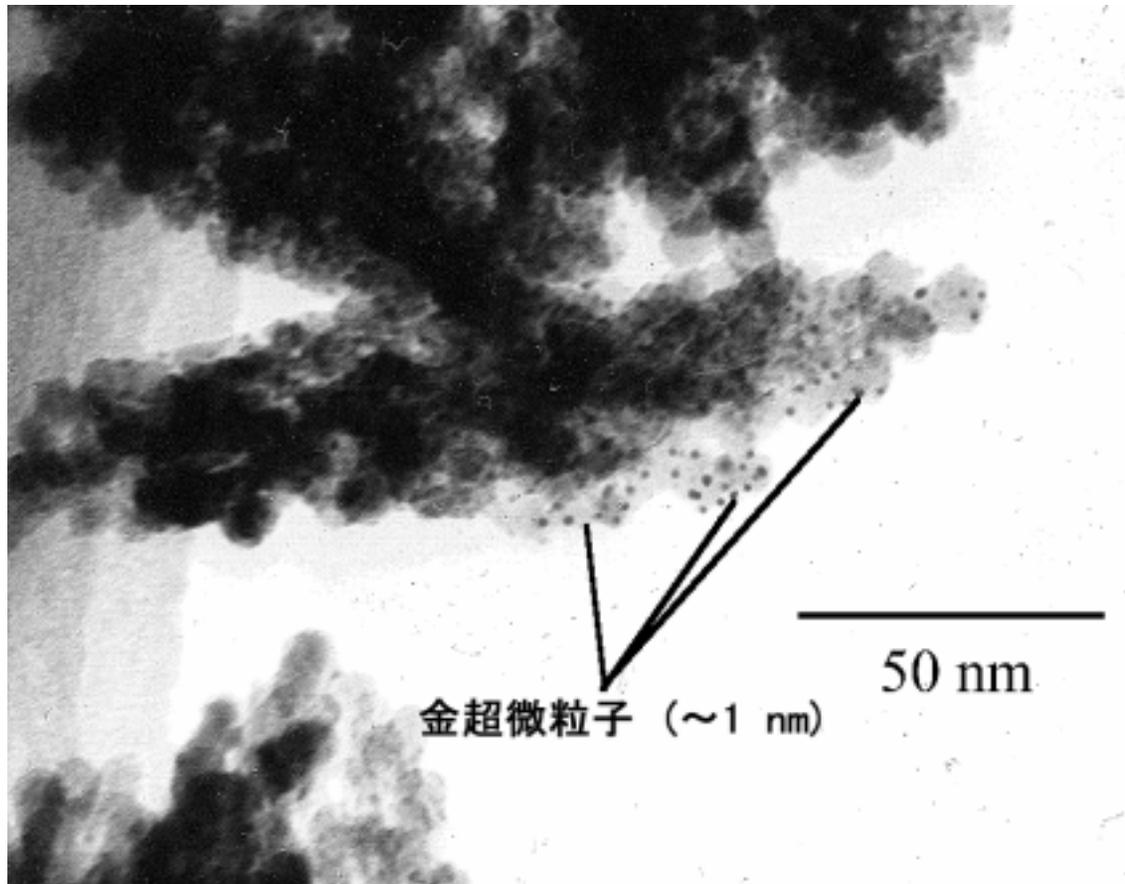
選択析出

経時 (100 , 48 h)

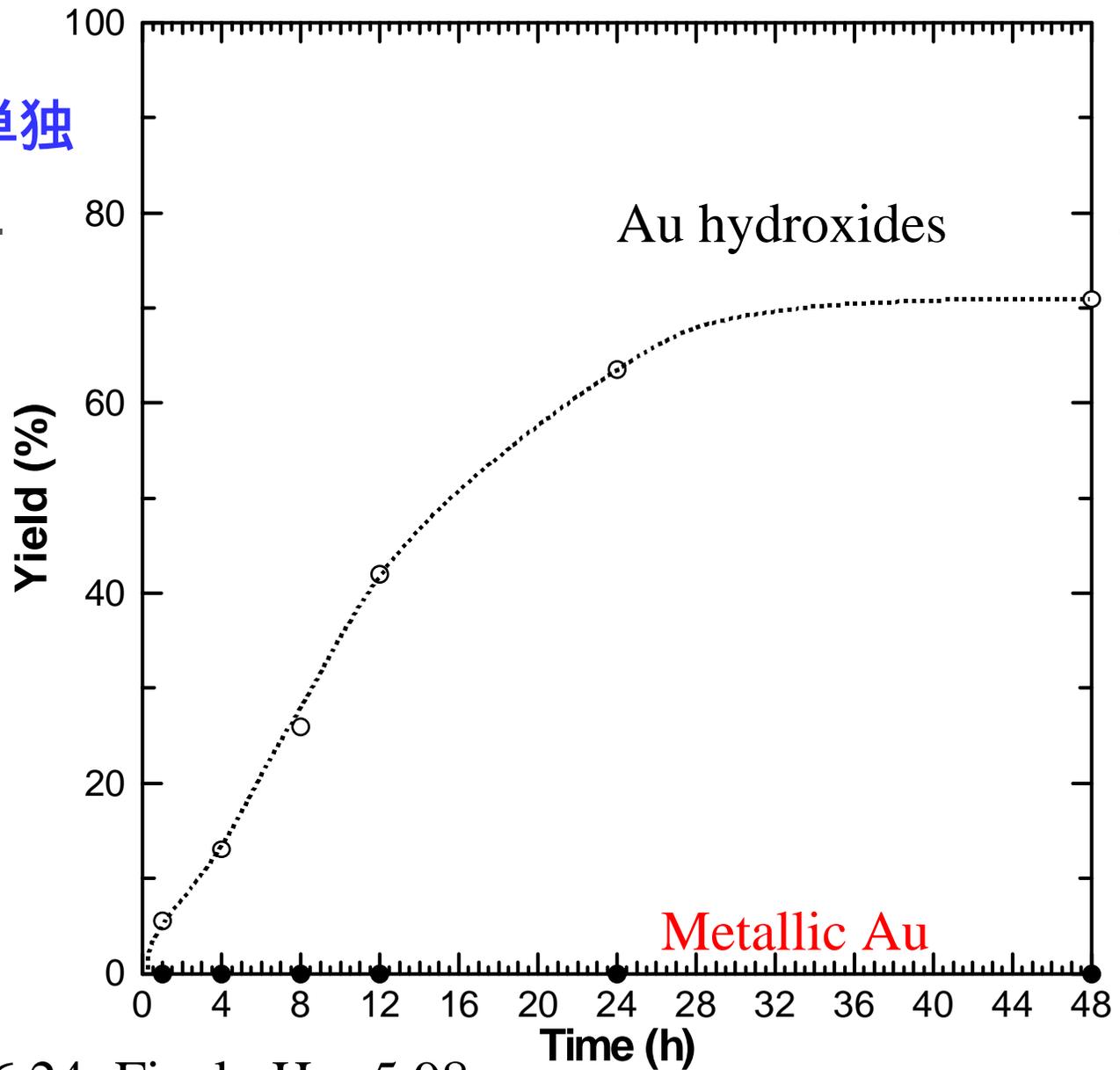
必要に応じて還元処理

Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt金属超微粒子

多結晶エリプソイド

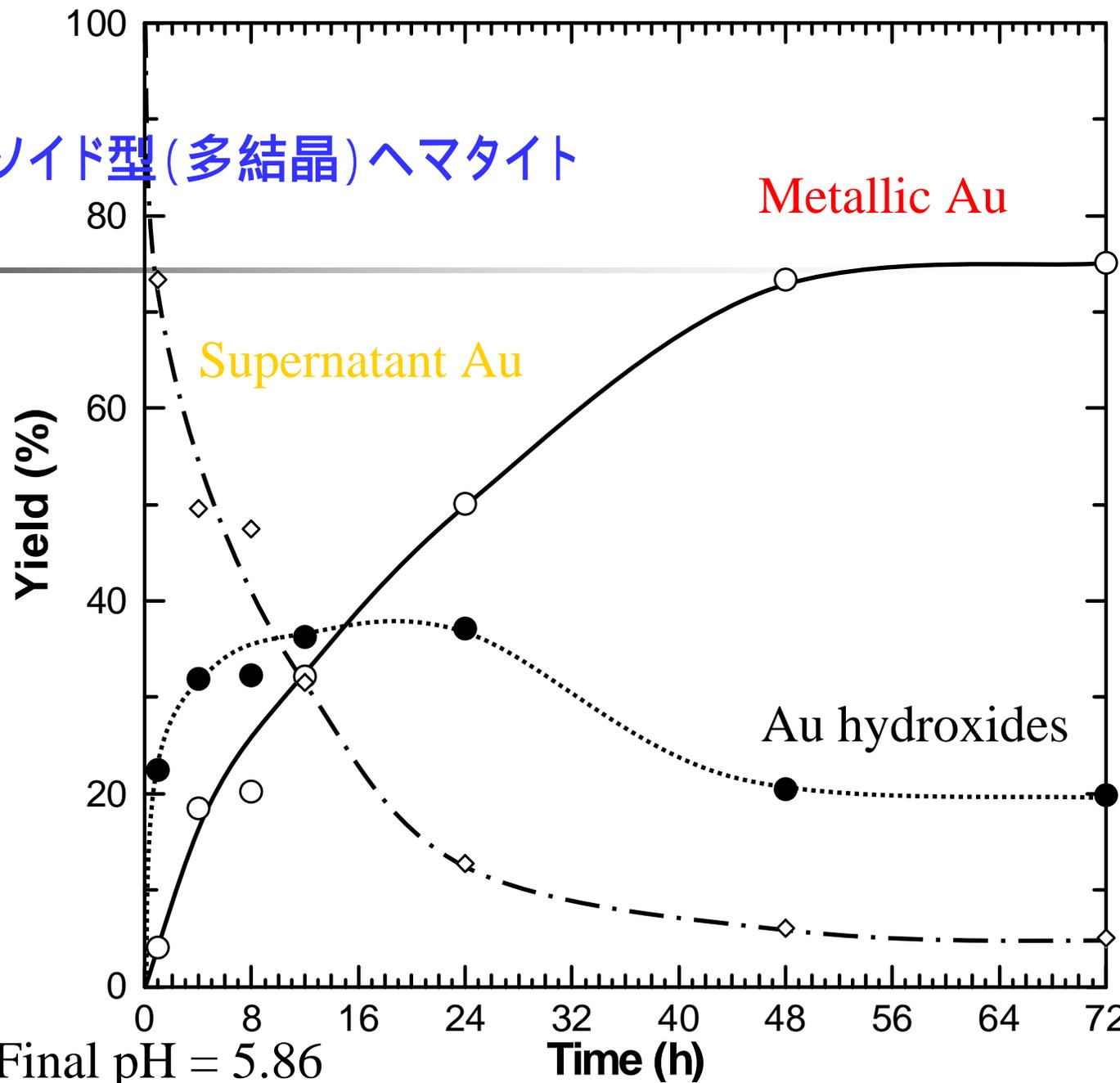


Au单独



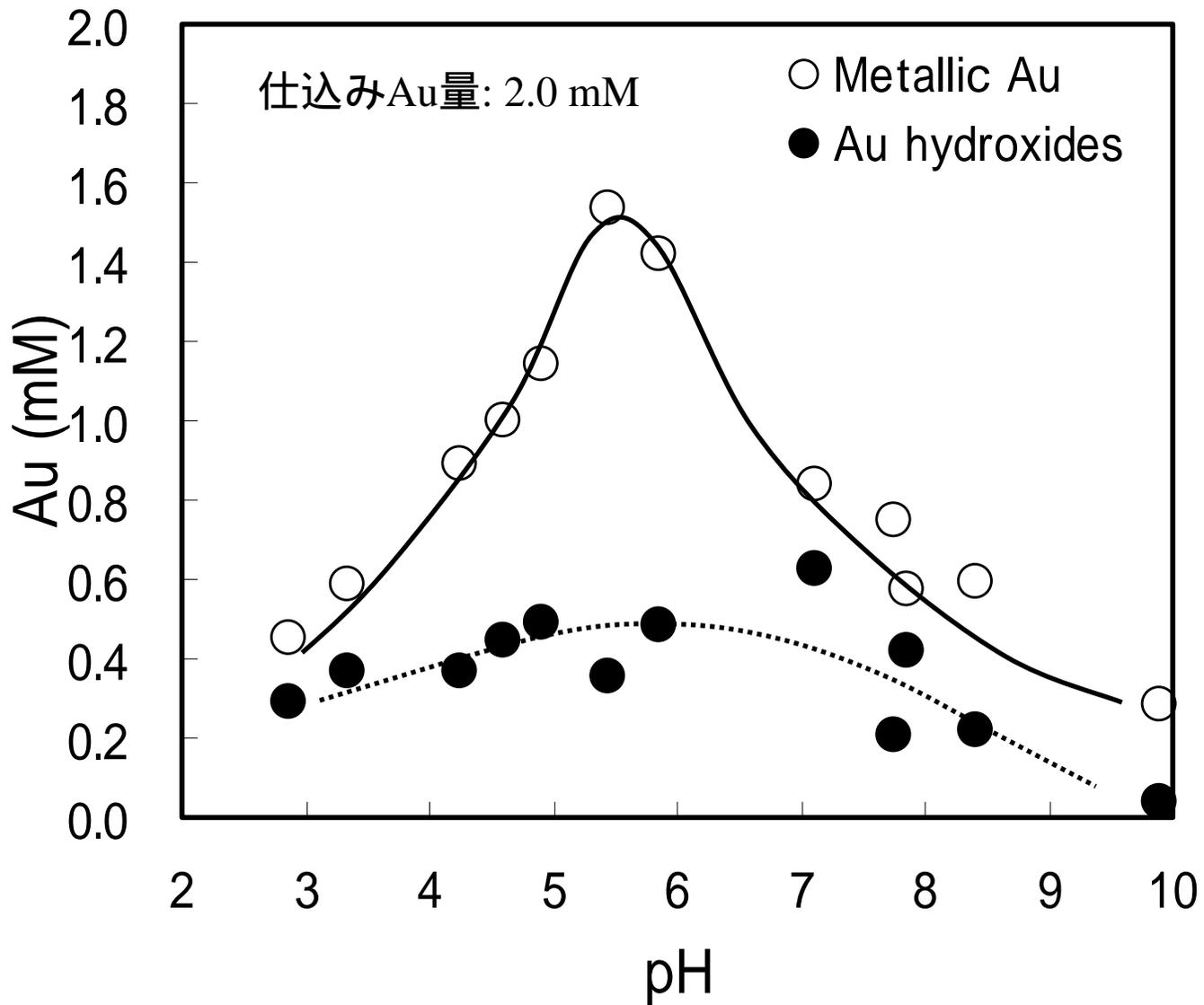
Initial pH = 6.24; Final pH = 5.98

Au/エリプソイド型(多結晶)ヘマタイト



Initial pH = 5.98; Final pH = 5.86

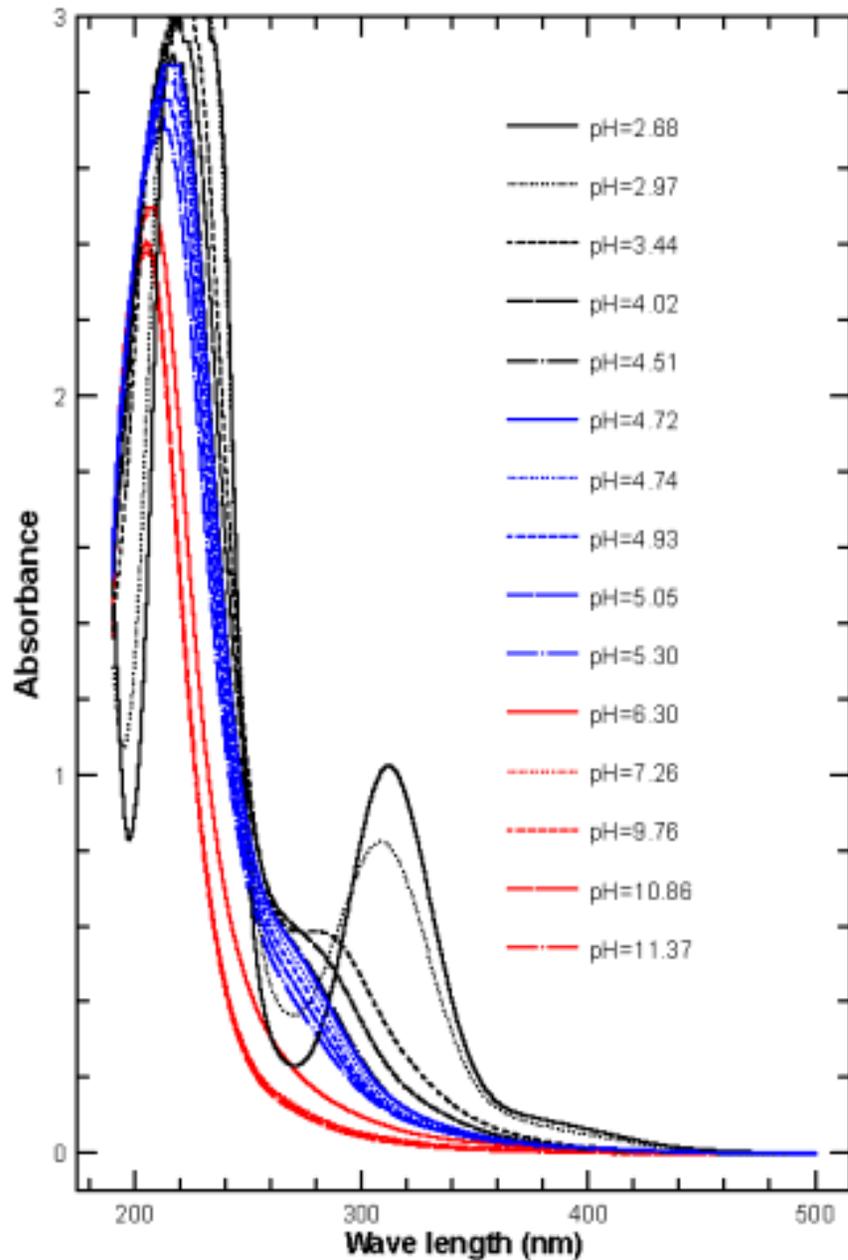
Au析出量へのpH効果

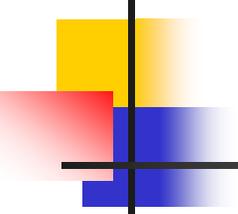


塩化金酸溶液の種々のpHにおけるUVスペクトル

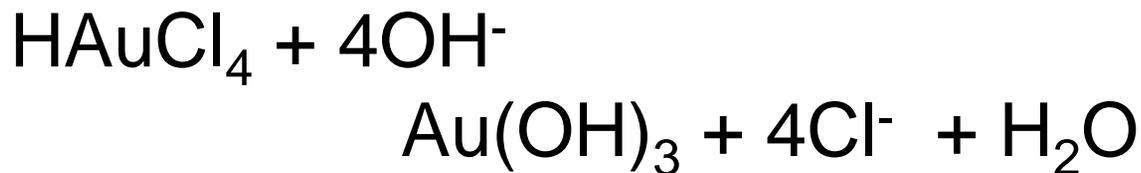
強いpH依存性

pH>7で、スペクトルに変化なし

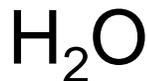
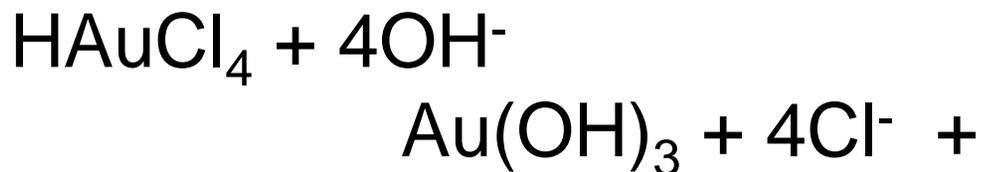




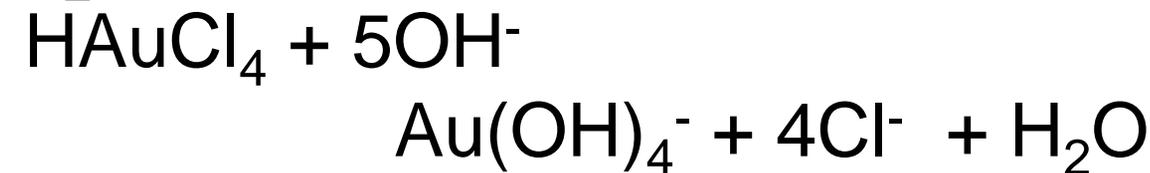
pH 6

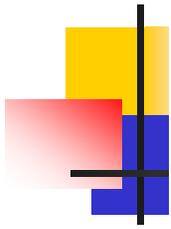


pH ~ 6



pH 7





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



[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Au³⁺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			
	ClO ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	O ₂ ⁻
Au	2.88 x 10 ⁻⁴	4.64 x 10 ⁻³	3.33 x 10 ⁻⁴	1.31 x 10 ⁻³
	(mol dm ⁻³)			

Initial conditions:

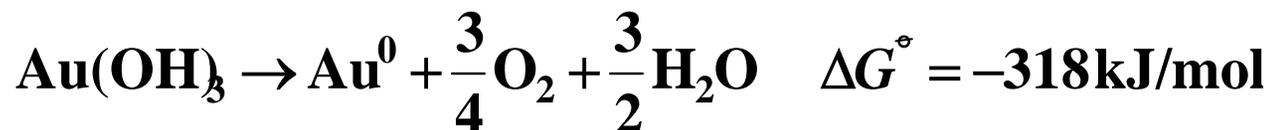
[HAuCl₄] = 2.0 x 10⁻² M, NaOH = 8.0 x 10⁻² M, pH = 6.55

[α-Fe₂O₃] = 2.0 x 10⁻¹ mol dm⁻³ (polycrystalline ellipsoids)

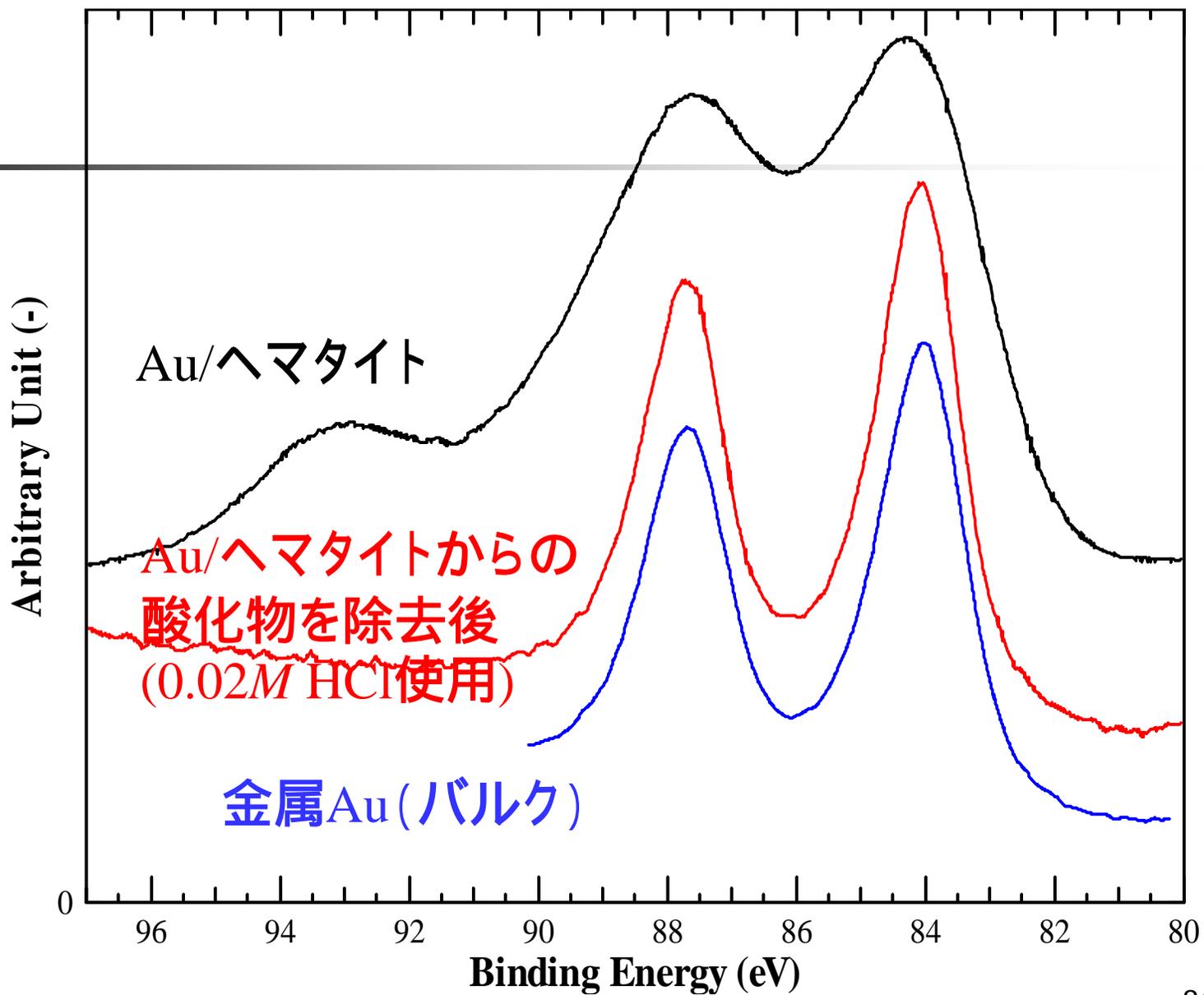
100 , 72 h

理論比=1

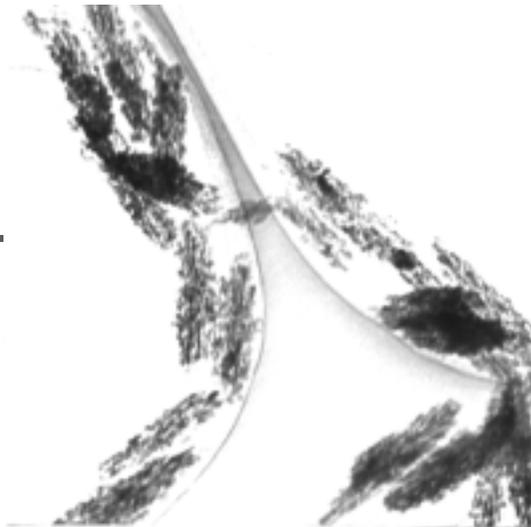
$$\frac{2[\text{O}]_{\text{total}}}{3[\text{Au}^0]} = \frac{2}{3} \times \frac{[\text{ClO}^-] + 3[\text{ClO}_3^-] + 4[\text{ClO}_4^-] + 2[\text{O}_2]}{[\text{Au}^0]} = 0.969$$



Au/ヘマタイトのESCAパターン



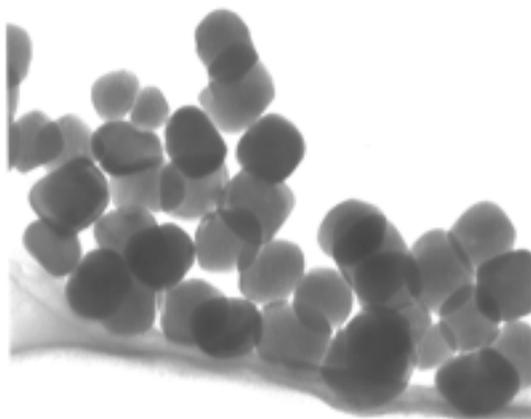
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 多結晶エリプソイド



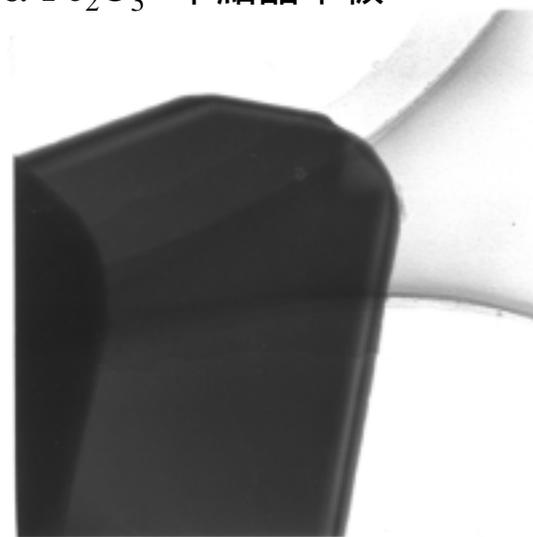
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶エリプソイド



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



$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶平板



0.1 μm

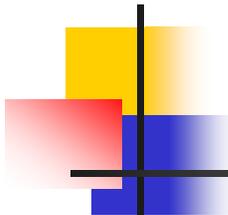
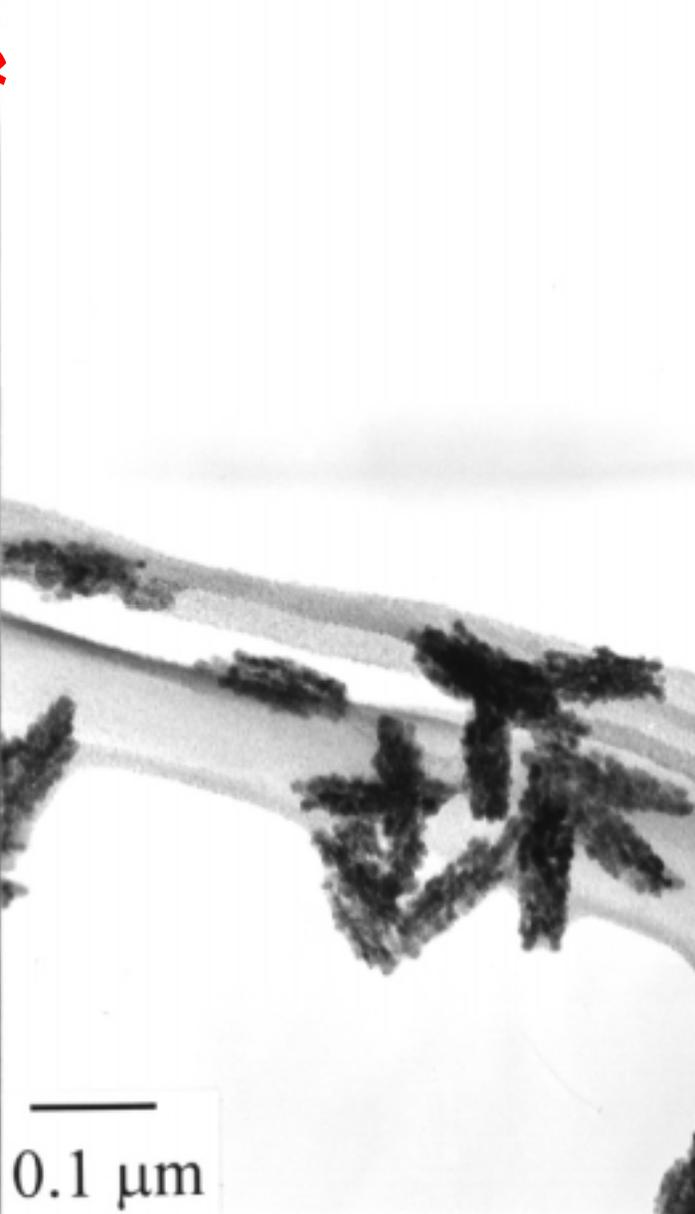
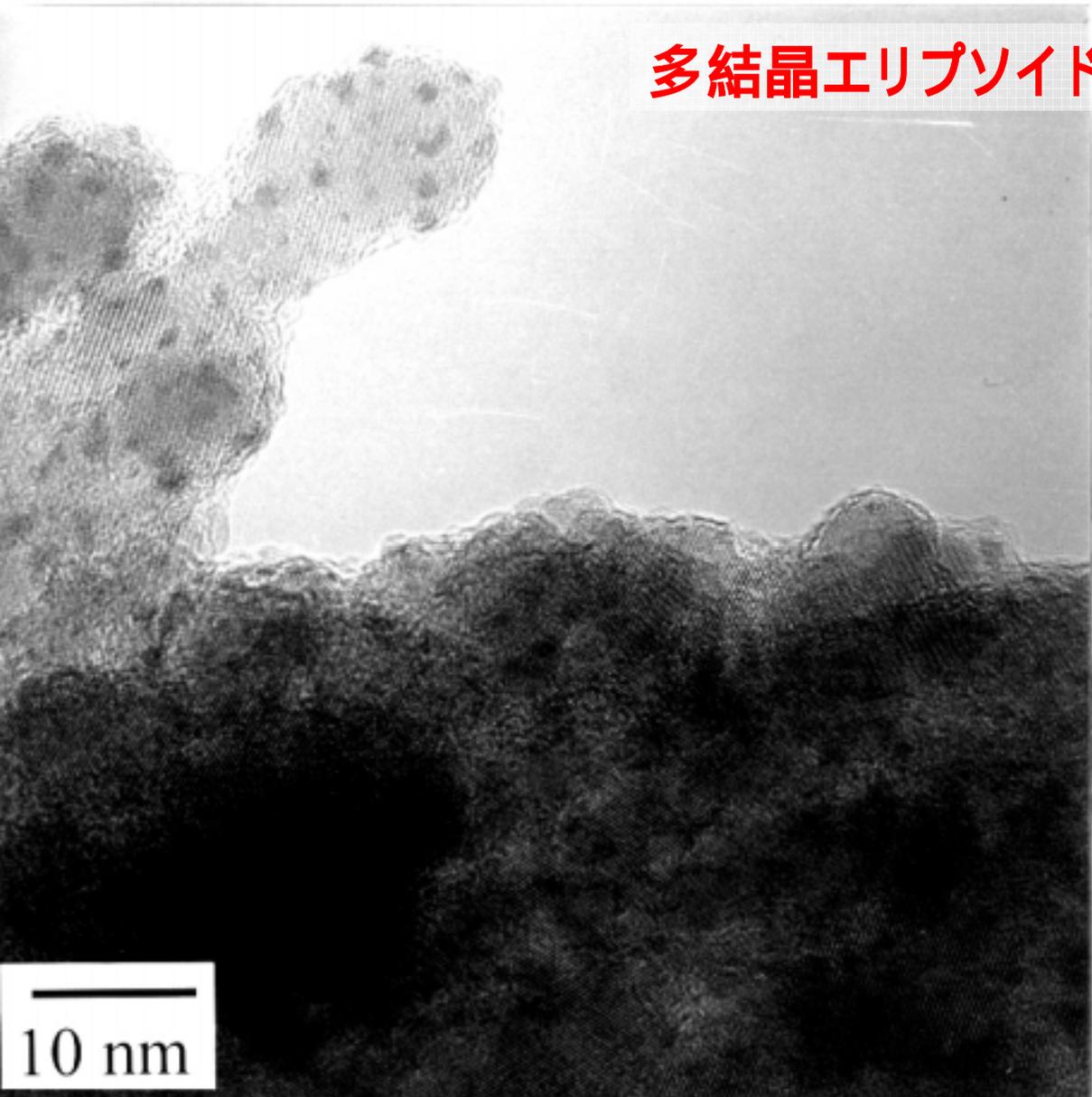
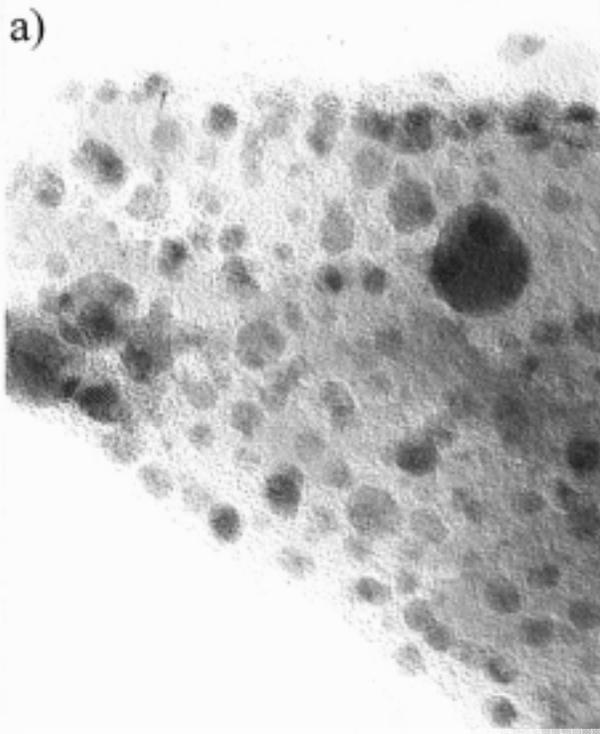
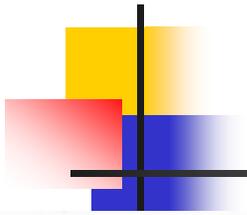


Table 1 Used Support Particles

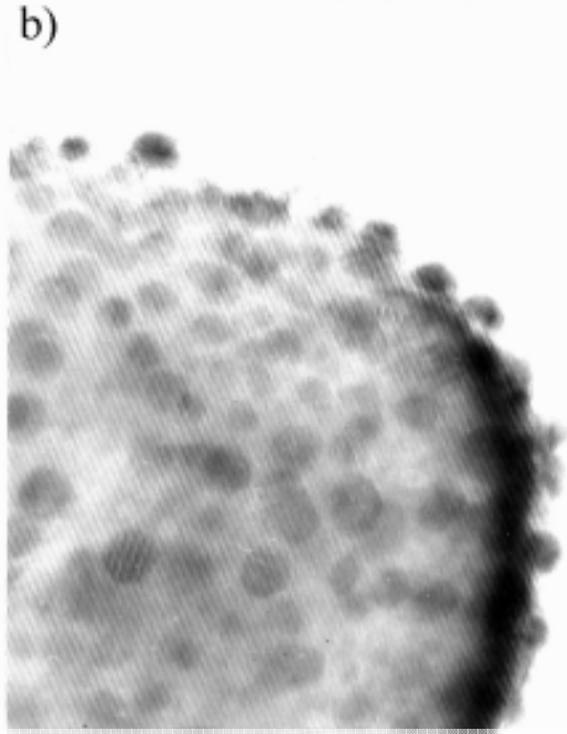
Support Particles	Size (μm)	Structure	BET Surface Area (m^2/g)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ellipsoids (A)	0.20×0.038	polycrystal	136
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ellipsoids (B)	0.46×0.10	single crystal	21.8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cubes	0.09	single crystal	15.9
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, platelets	13.3×1.5	single crystal	0.70
$\alpha\text{-FeOOH}$, needles	0.50×0.020	single crystal	41.0
$\beta\text{-FeOOH}$, 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	

多結晶エリプソイド

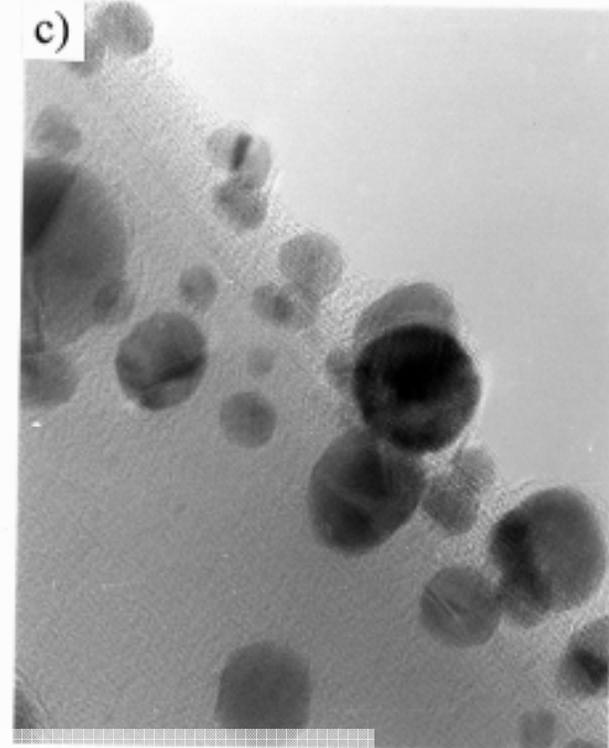




単結晶エリプソイド



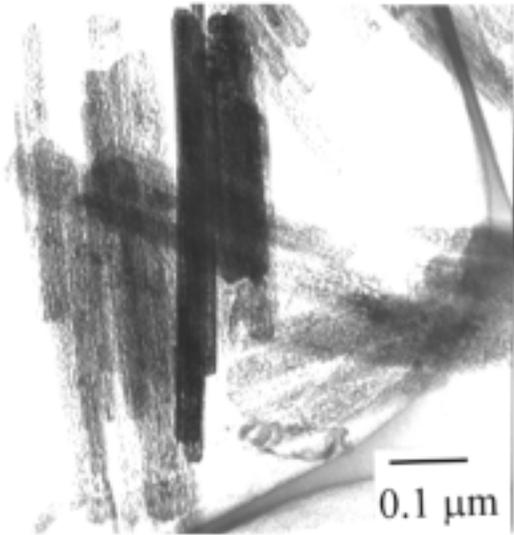
単結晶擬似立方体



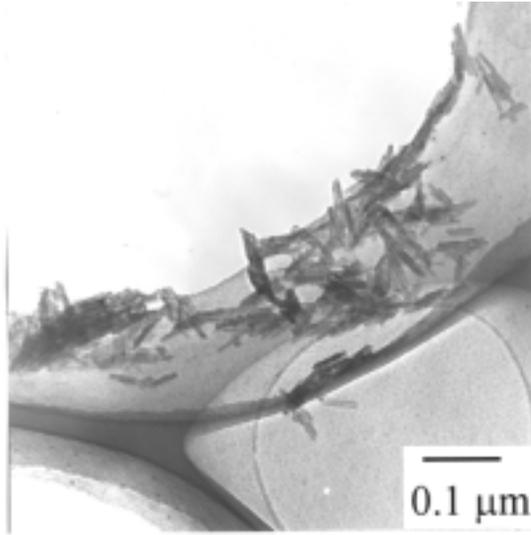
単結晶平板

10 nm

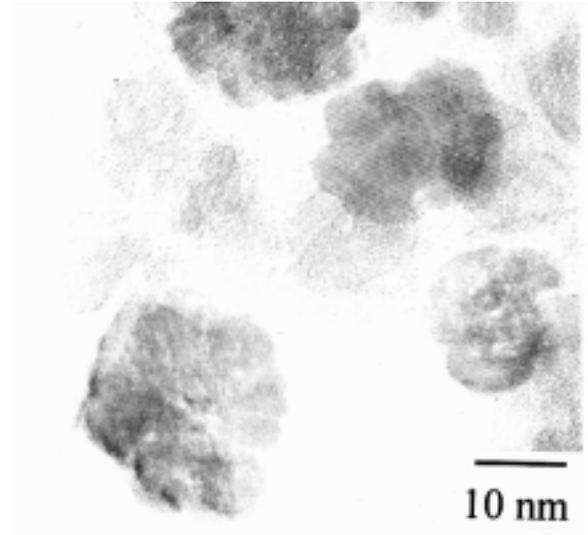
α -FeOOH



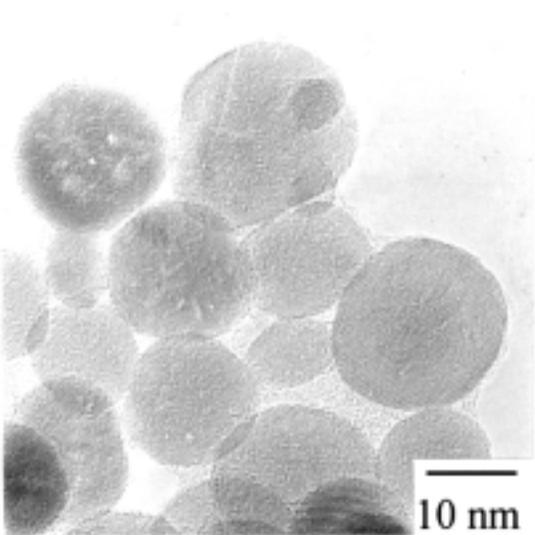
β -FeOOH



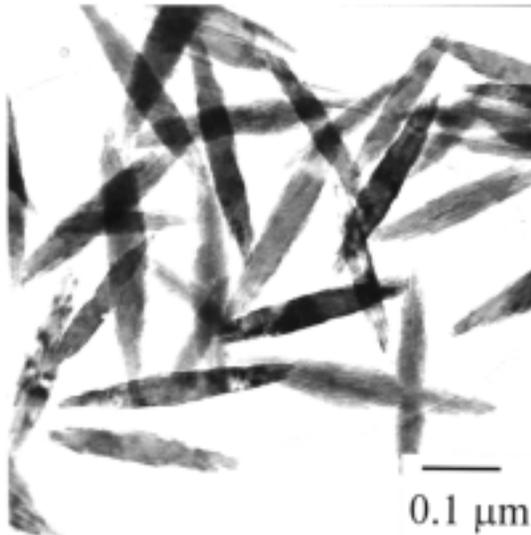
ZrO₂(A)
Rough surfaces

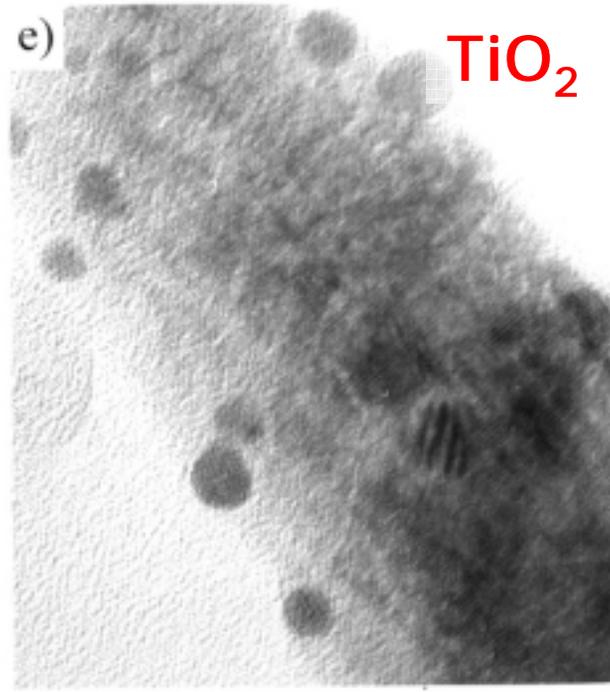
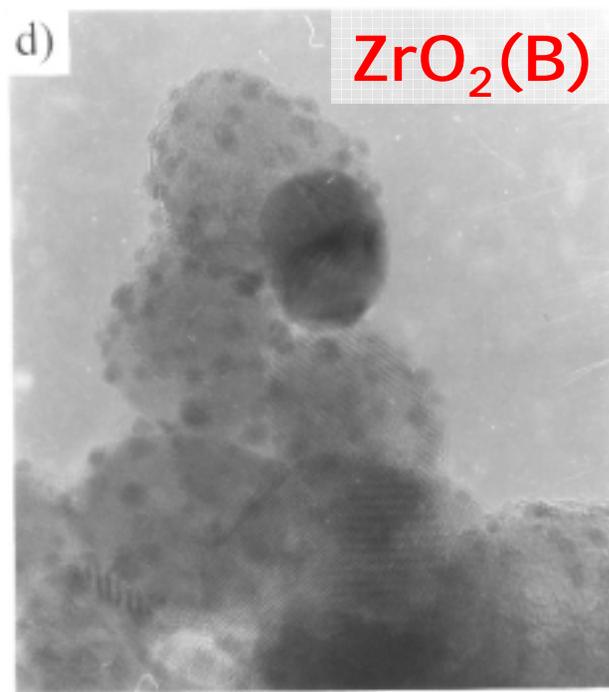
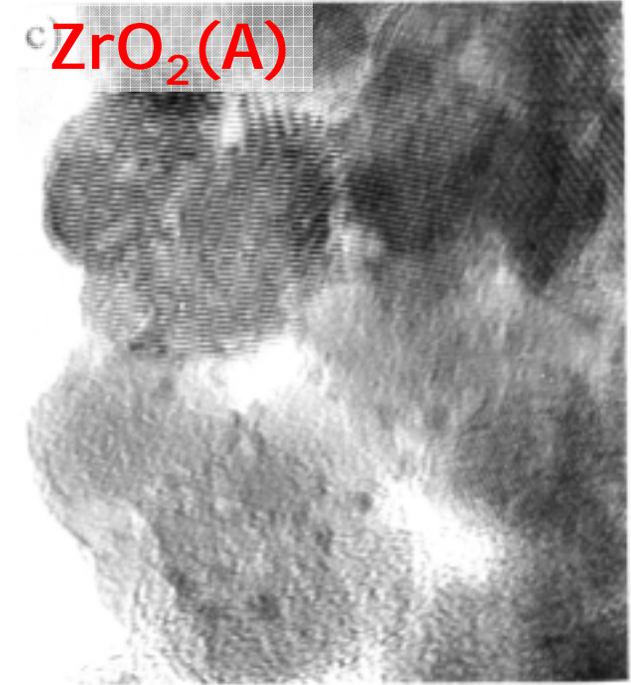
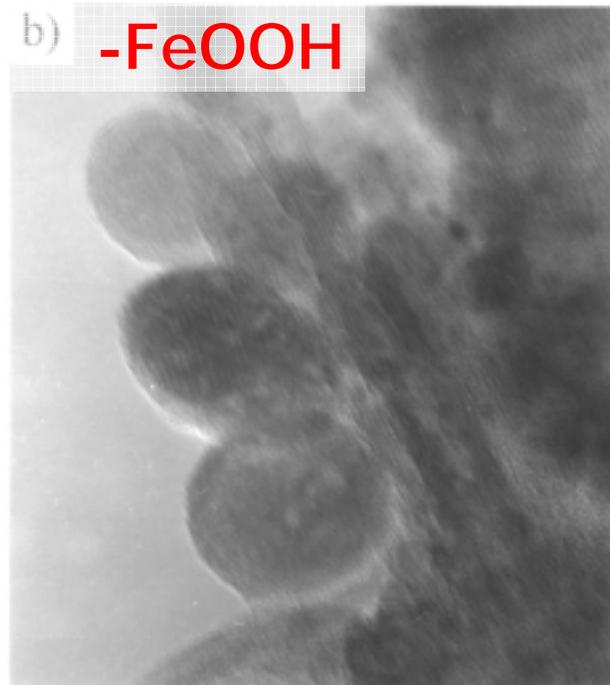
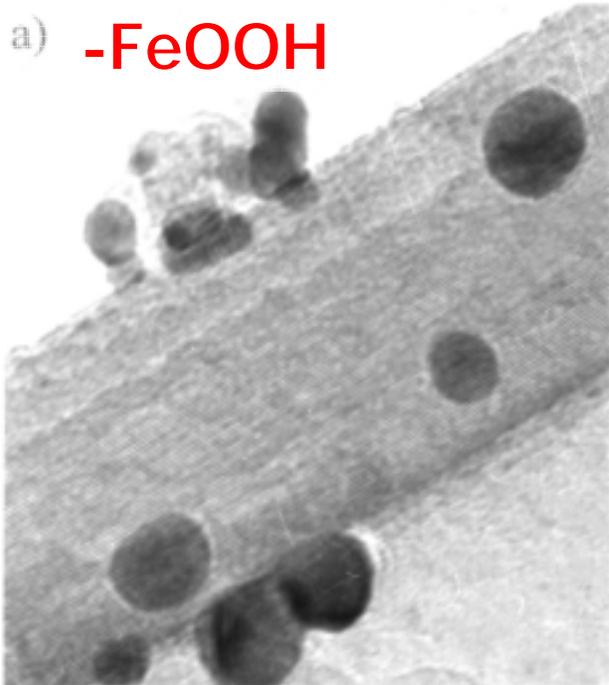


ZrO₂(B)
Smooth surfaces



TiO₂



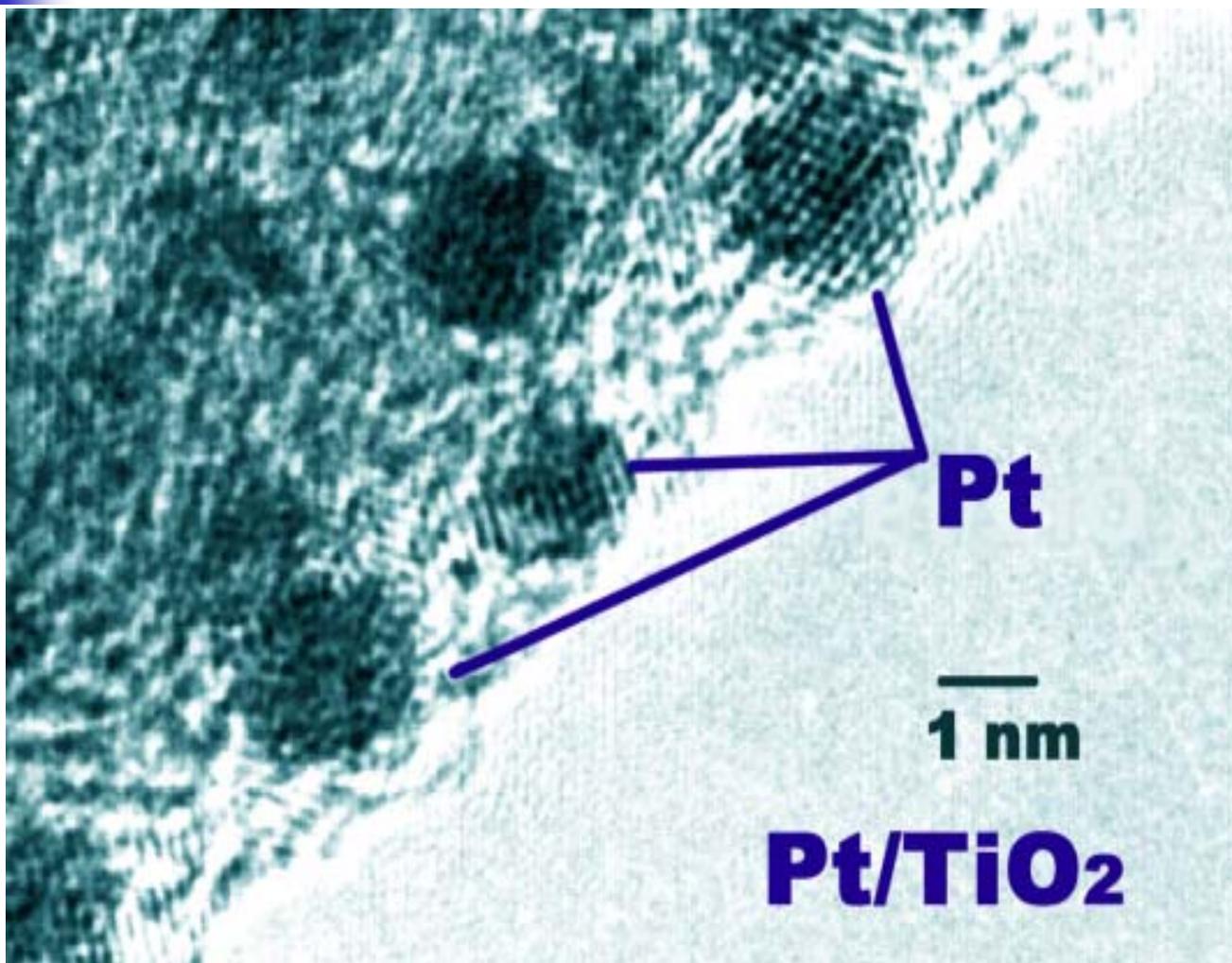


10 nm

Table 3. Deposited amounts of Au(OH)₃ and Au⁰ and the mean size of Au⁰ particles

Support Particles	Size (μm)	Structure	Deposited amount (mol %)		Particle size of Au (nm)
			Au(OH) ₃	Au ⁰	
α-Fe ₂ O ₃ , ellipsoids (A)	0.20 × 0.038	polycrystal	19.9	75.1	1 – 2
α-Fe ₂ O ₃ , ellipsoids (B)	0.46 × 0.10	single crystal	13.8	60.6	2 – 5
α-Fe ₂ O ₃ , cubes	0.09	single crystal	10.5	74.7	3 – 5
α-Fe ₂ O 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

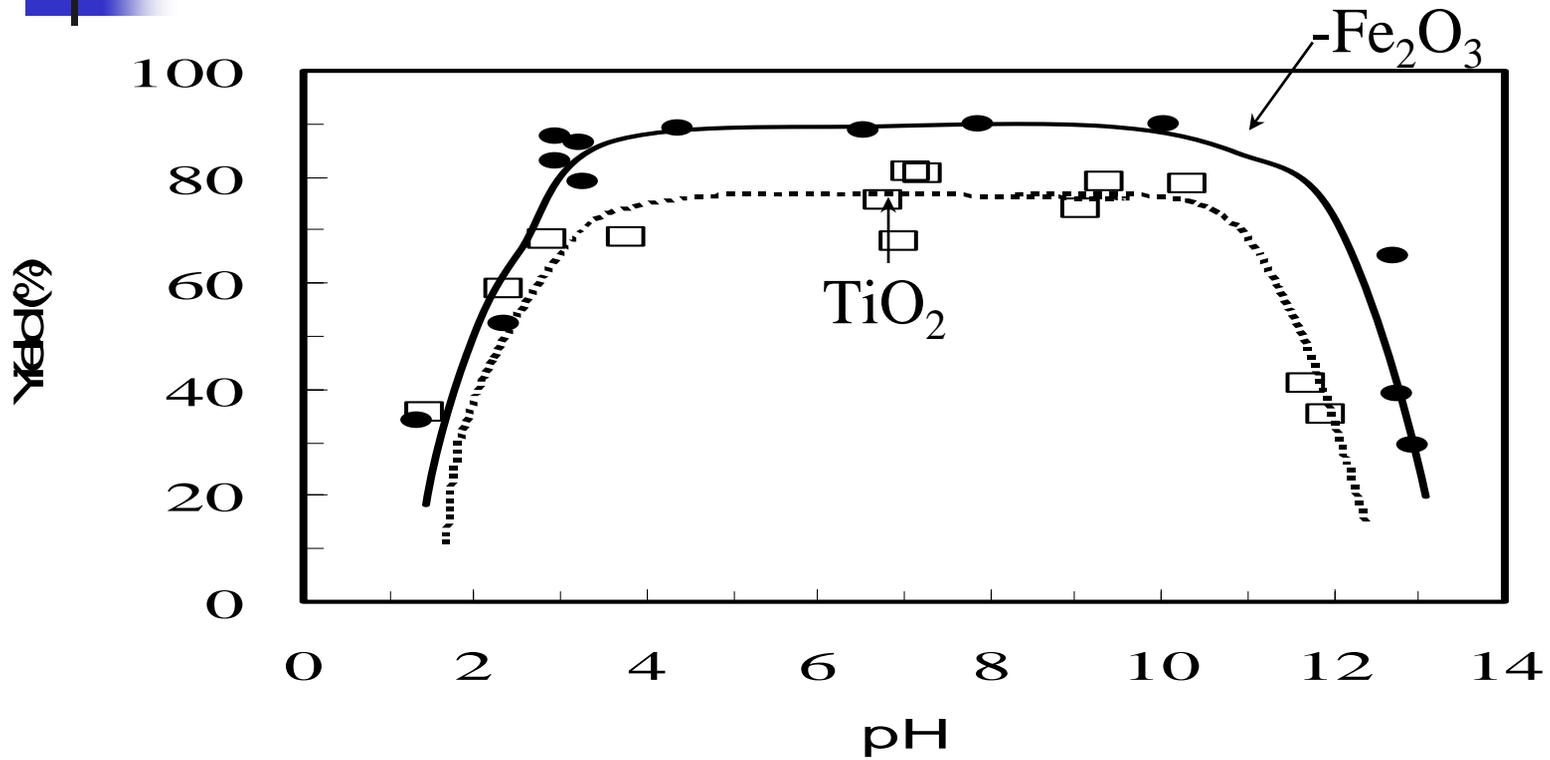
選択析出法



ポイント
溶液条件
分散系
経時熟成

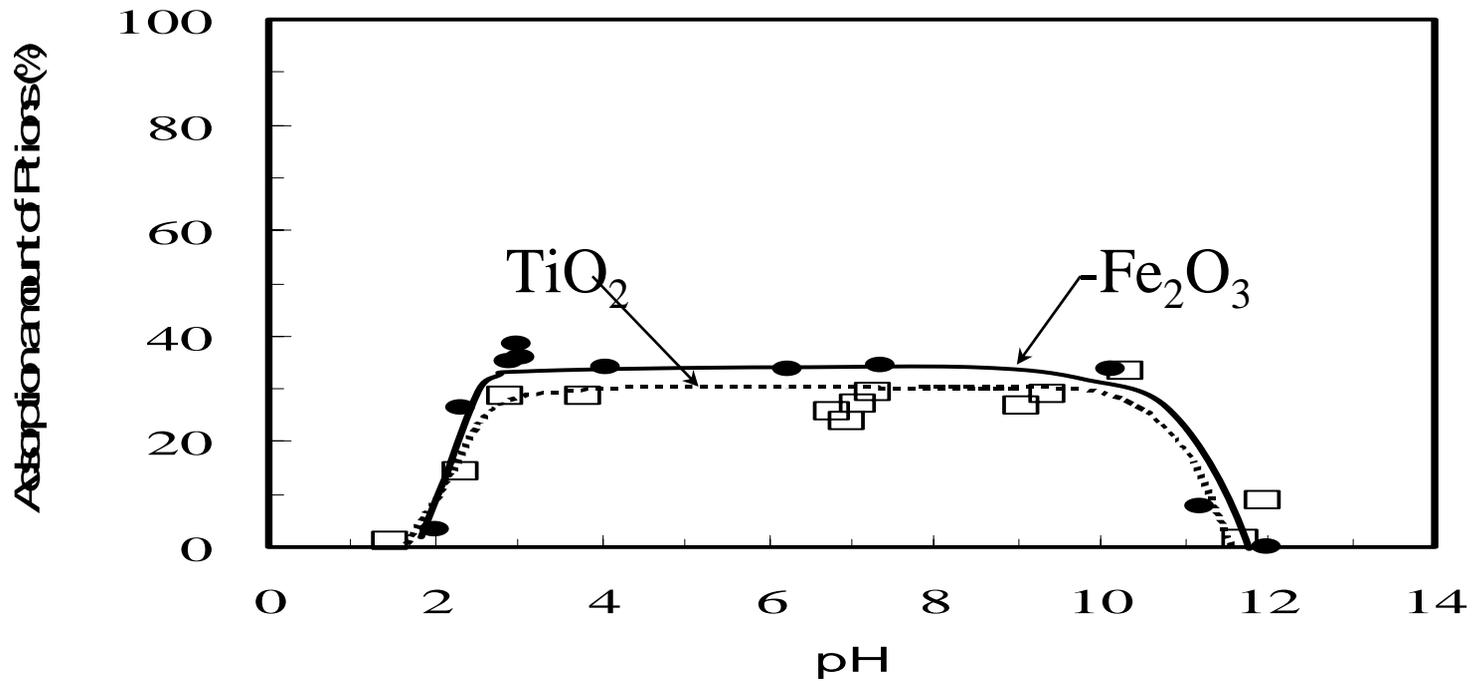
Effect of pH on yields of Pt precursor

(100 , 2days)



Effect of pH on adsorption of Pt ions

(25 , 2days)



Pt / TiO₂

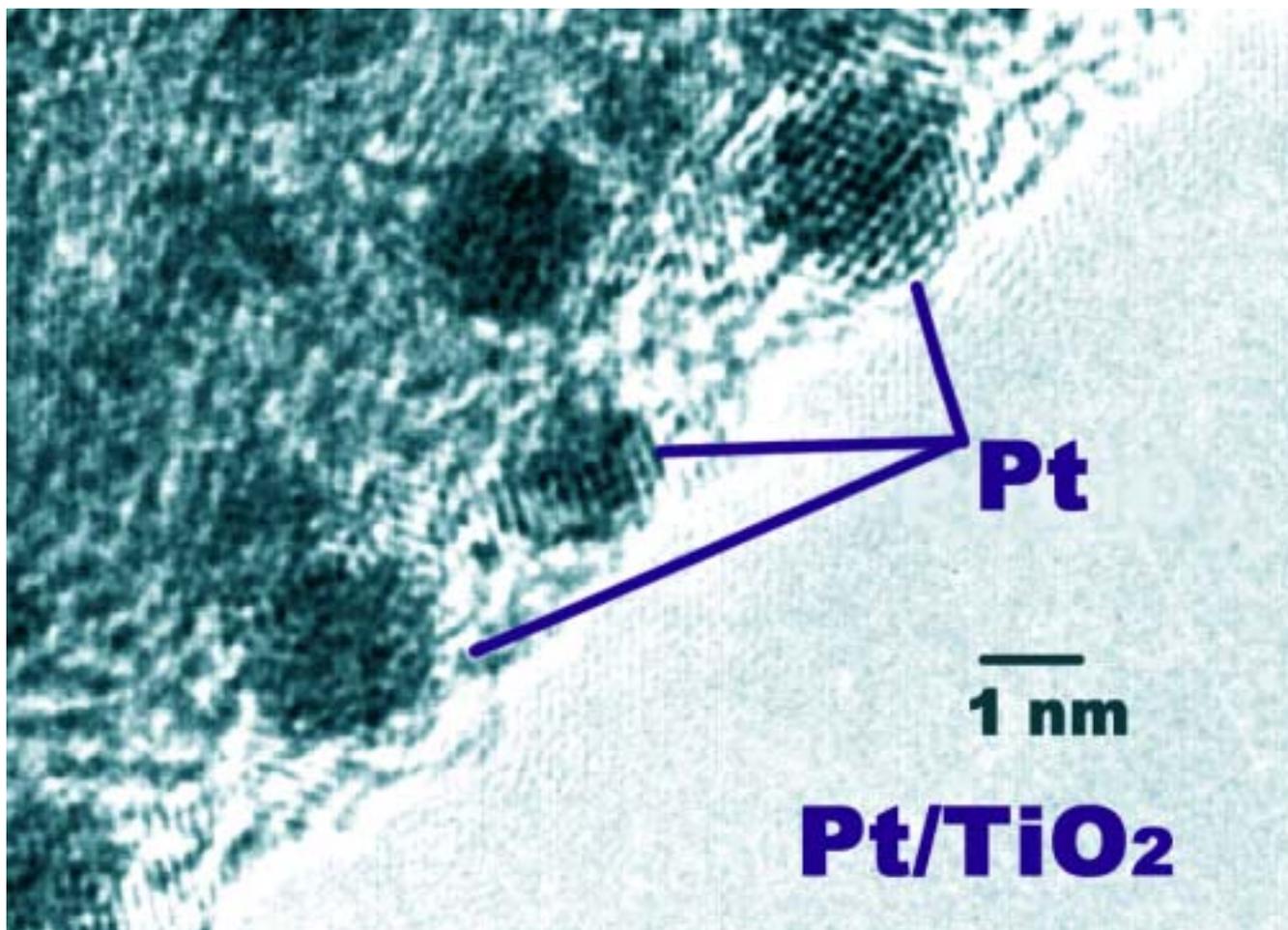
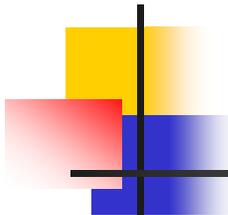


表 担持 Pt ナノ粒子触媒の諸物性

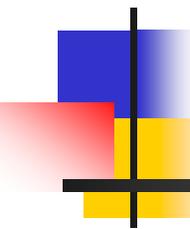
担体	比表面積 (m ² g ⁻¹)	調製法	担持量 (wt%)	粒子サイズ (nm)	分散度 (H/M)	1-オクテン 転化率 (%)
TiO ₂ , ellipsoid (anatase)	37.5	本研究	3.0	1.1	0.99	11.9
		本研究	18.9	1.3	0.86	35.7
		イオン交換法	3.6	1.4	0.98	3.7
		含浸法	20.0	6.3	0.40	9.7
-Fe ₂ O ₃ , ellipsoid (A)*	136	本研究	22.0	2.0	0.09	4.6
SiO ₂ (Stober 法単分散粒子)	4.20	本研究	13.6	10 - 50	0.31	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



講演内容

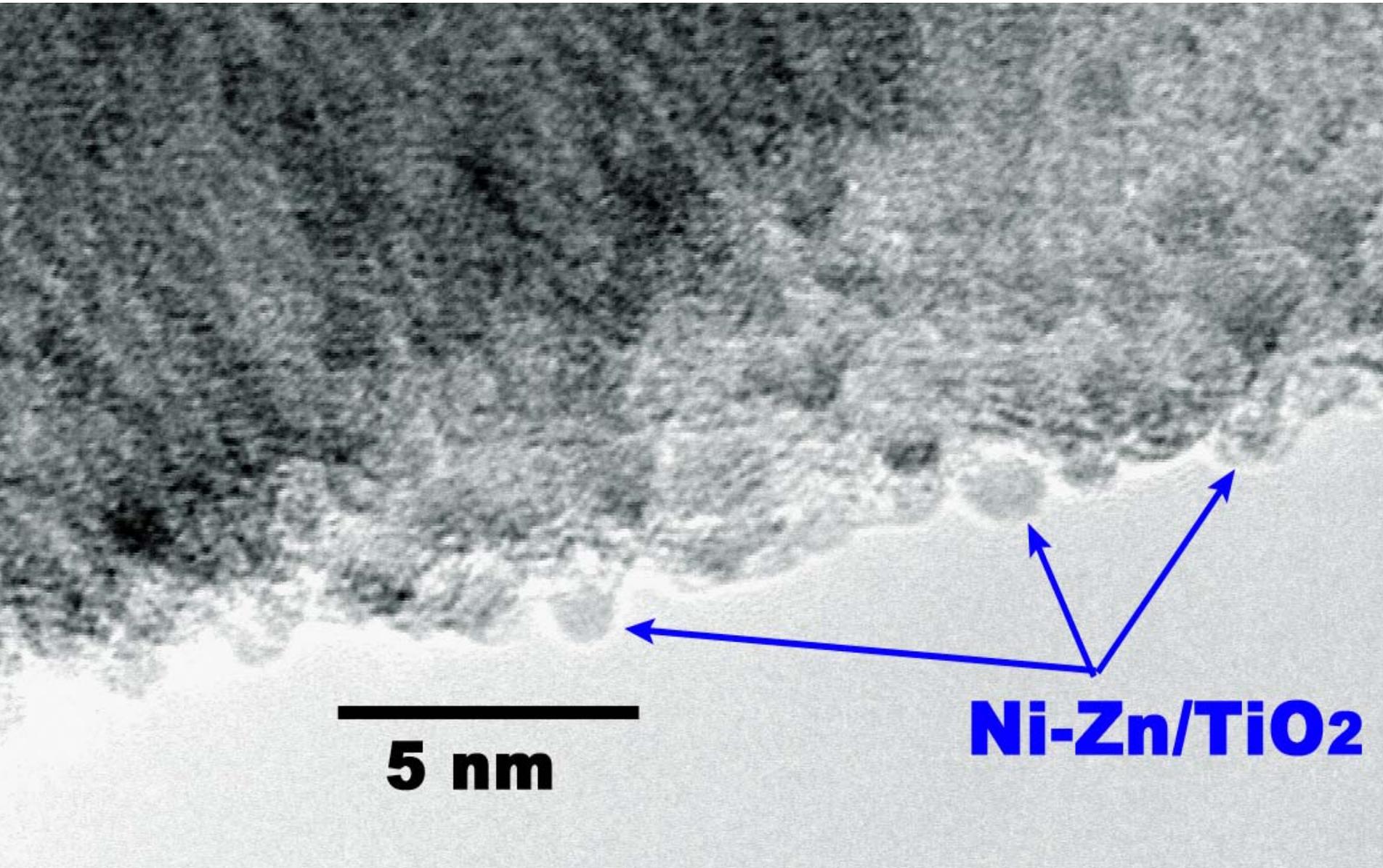
ナノレベルの材料設計

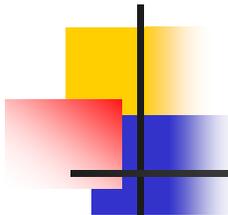
- 単分散粒子合成とゲル - ゾル法
- Ni-Znナノ粒子合成
- 粒子表面へのナノ粒子の選択析出
 - 選択析出法
 - 液相還元法
- ナノ酸化物粒子



粒子表面へのナノ粒子の 液相還元選択析出

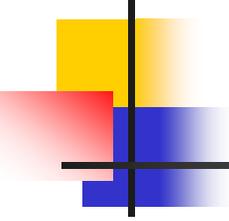
液相還元法
Ni系





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



研究の背景

- 液相還元法合成ナノ粒子触媒
 - 高い表面活性のため使用中、凝集・凝結し、失活
- Ni-Znアモルファス合金超微粒子合成
 - Znの活性向上効果
- 選択析出法
 - 杉本・村松による担持貴金属触媒の新合成法

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)

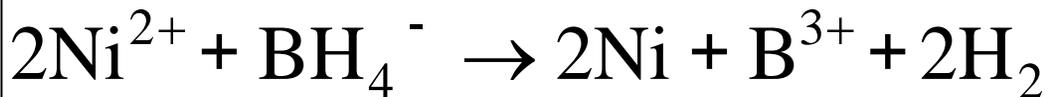
Ni-Zn/TiO₂微粒子

Ni-Zn/TiO₂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

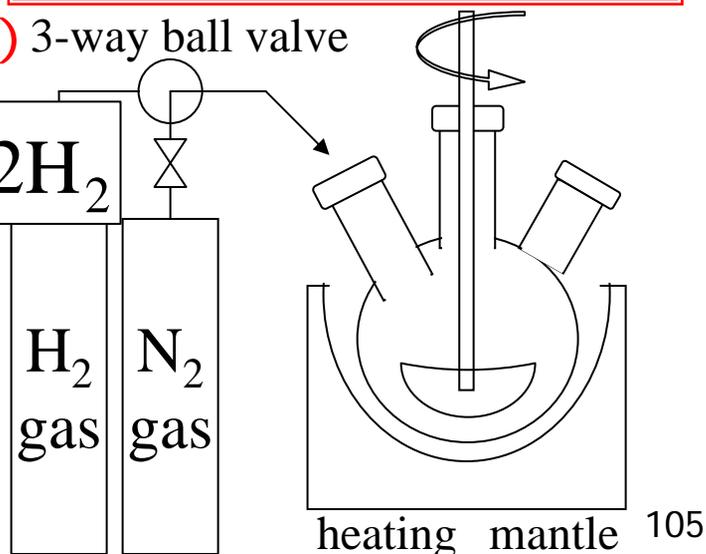
- ← TiO₂微粒子を分散
- ← 窒素吹き込み30分
- ← 水素化ホウ素ナトリウム
(2-プロパノール溶液10ml)

[Ni(AA)₂] = 0.005 mol/l
Zn/Ni比を調節
[NaBH₄] = 0.0075 mol/l
TiO₂粒子固体濃度 = 2.5 g/l
(Ni金属として12wt%担持)

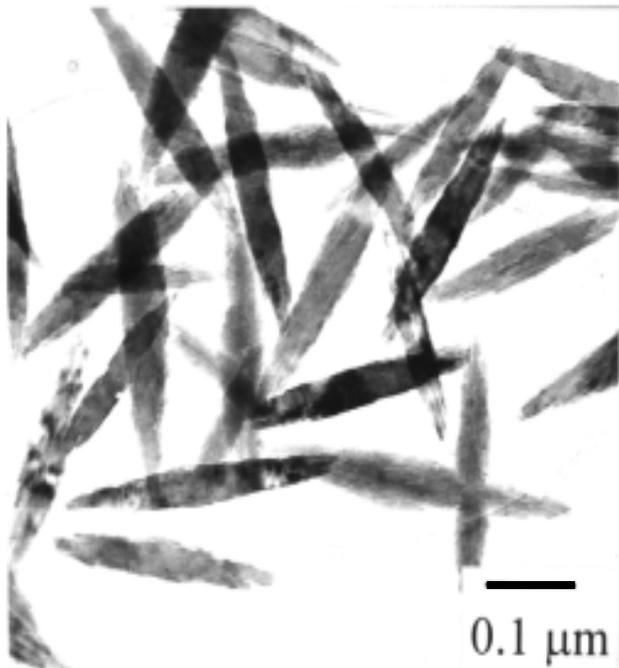


↓ Ni²⁺ が還元されH⁻ が酸化される

Ni-Zn/TiO₂微粒子
(2-プロパノール溶液50ml)



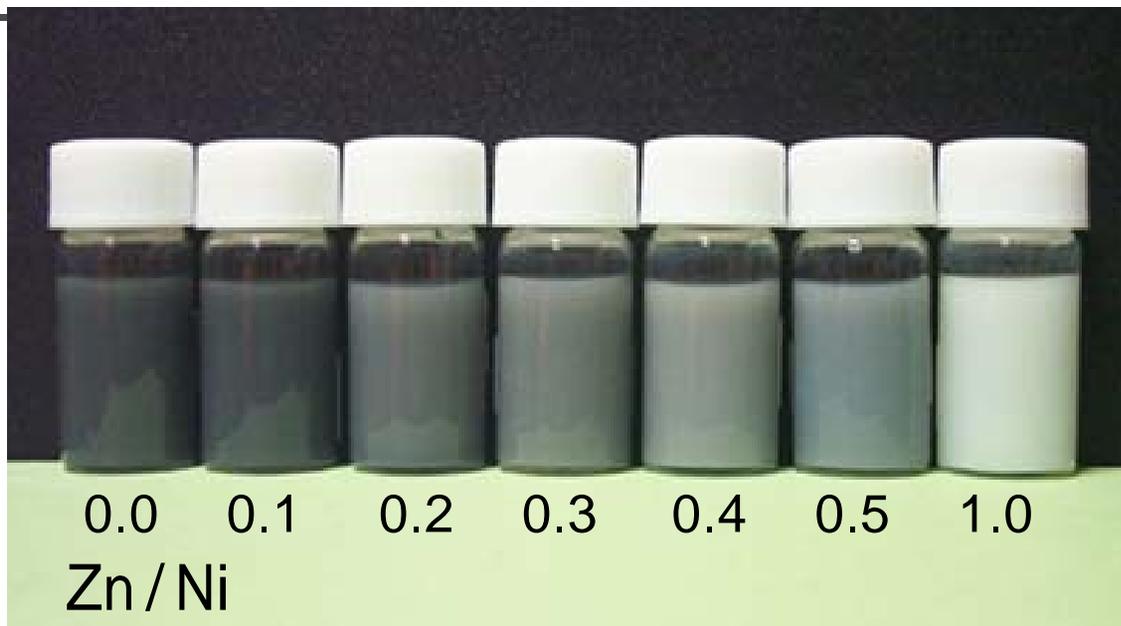
TiO₂微粒子



- 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

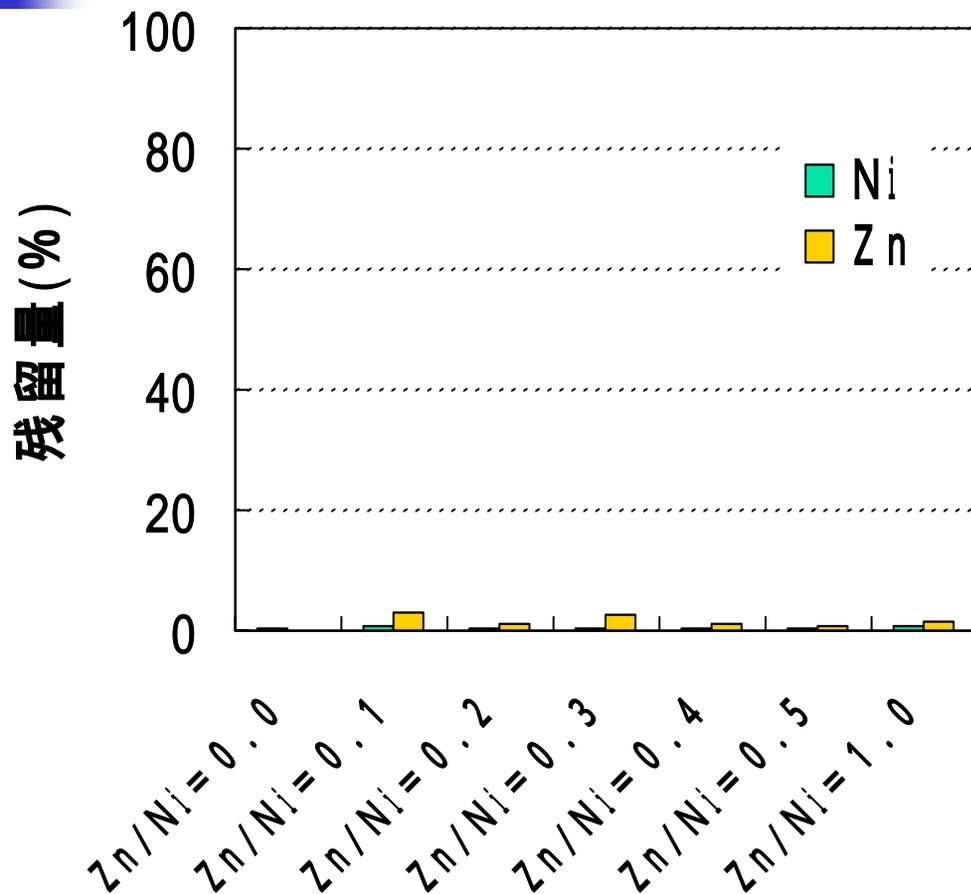
T. Sugimoto, M. Okada, and H. Itoh: J. Colloid Interface Sci. 193 (1997) 140

調製した試料



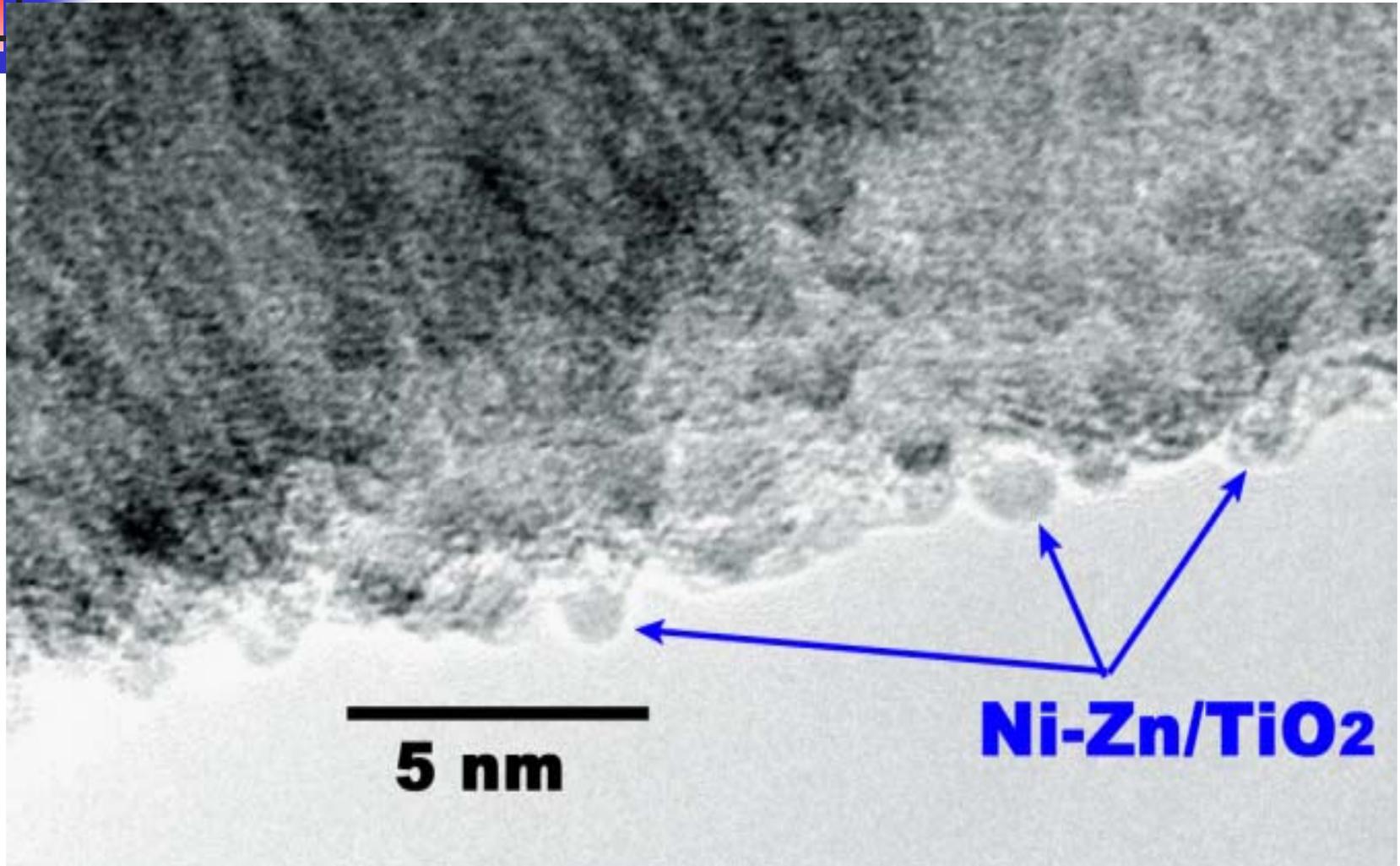
Zn量によって金属の還元
のされ方が異なる

Ni Zn/TiO₂ 微粒子調製後の る液中の残留金属(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

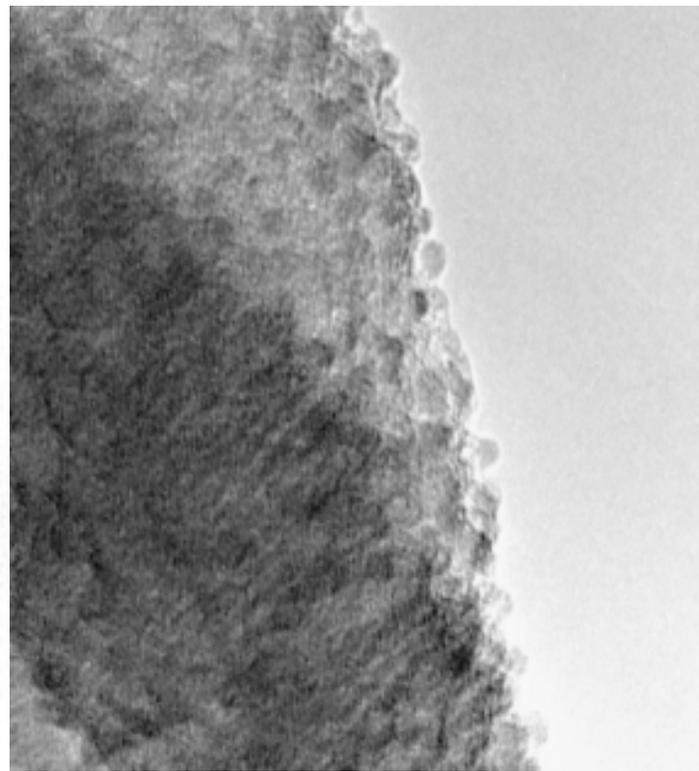
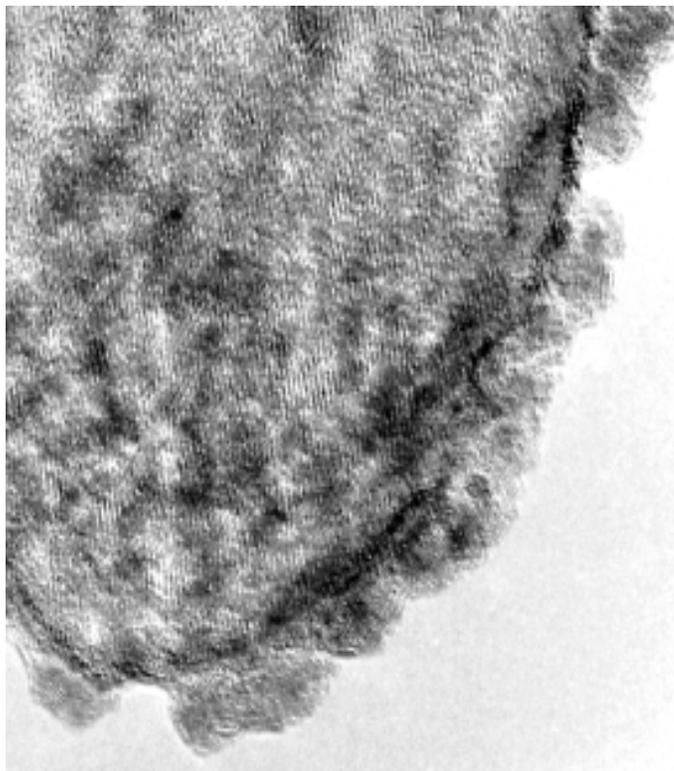
Ni-Zn/TiO₂ (Zn/Ni=0.1)



Zn添加によるサイズ低下

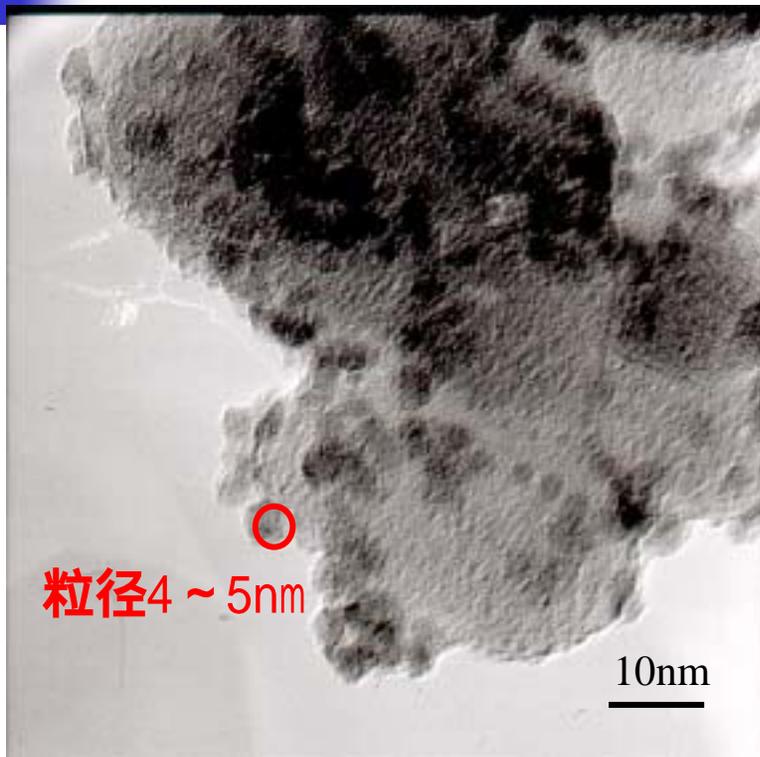
Ni単独

Ni-Zn (Zn/Ni=0.1)

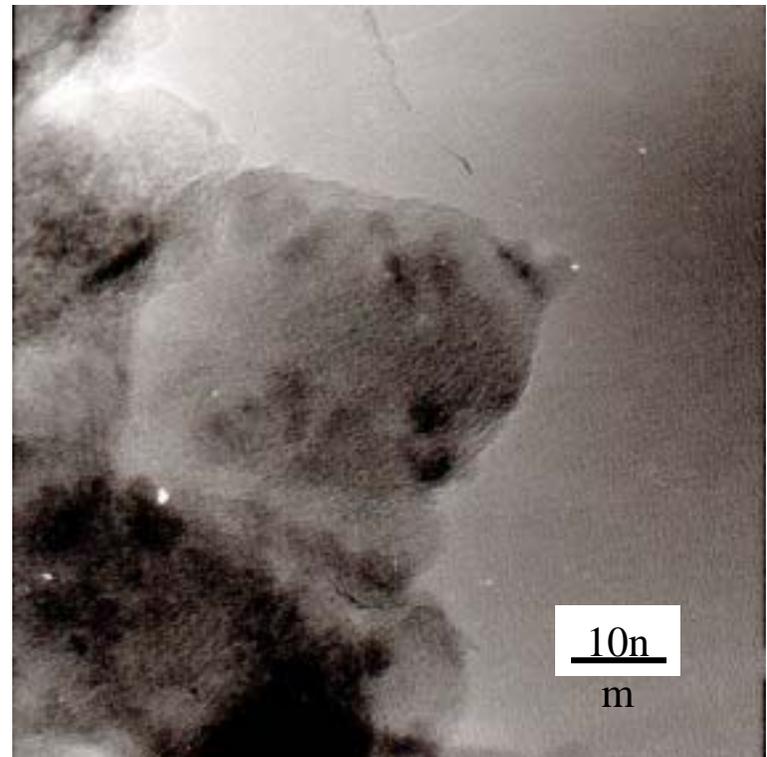


10 nm

TiO₂担持Ni-Znナノ粒子のTEM観察(2)



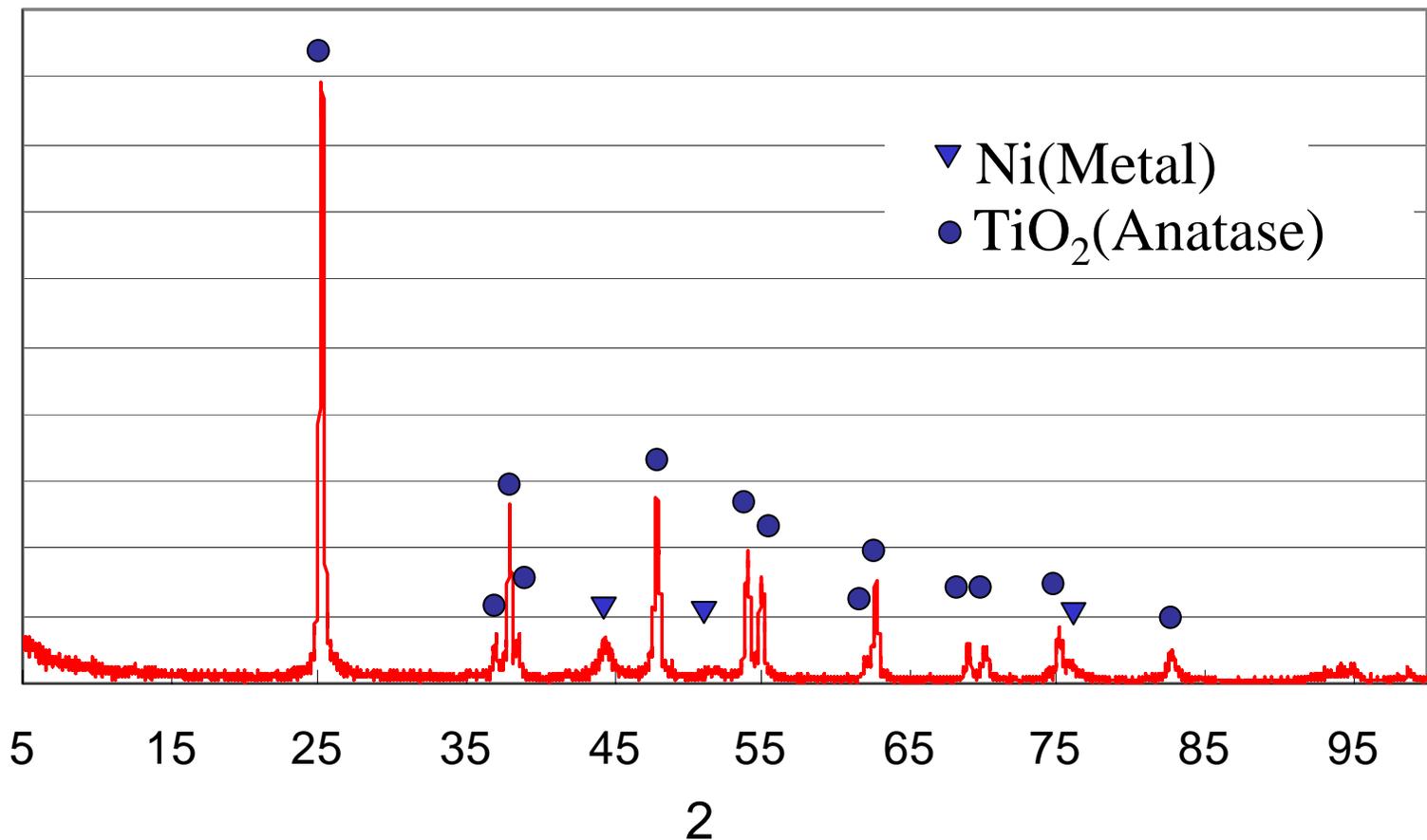
Zn/Ni=0.2



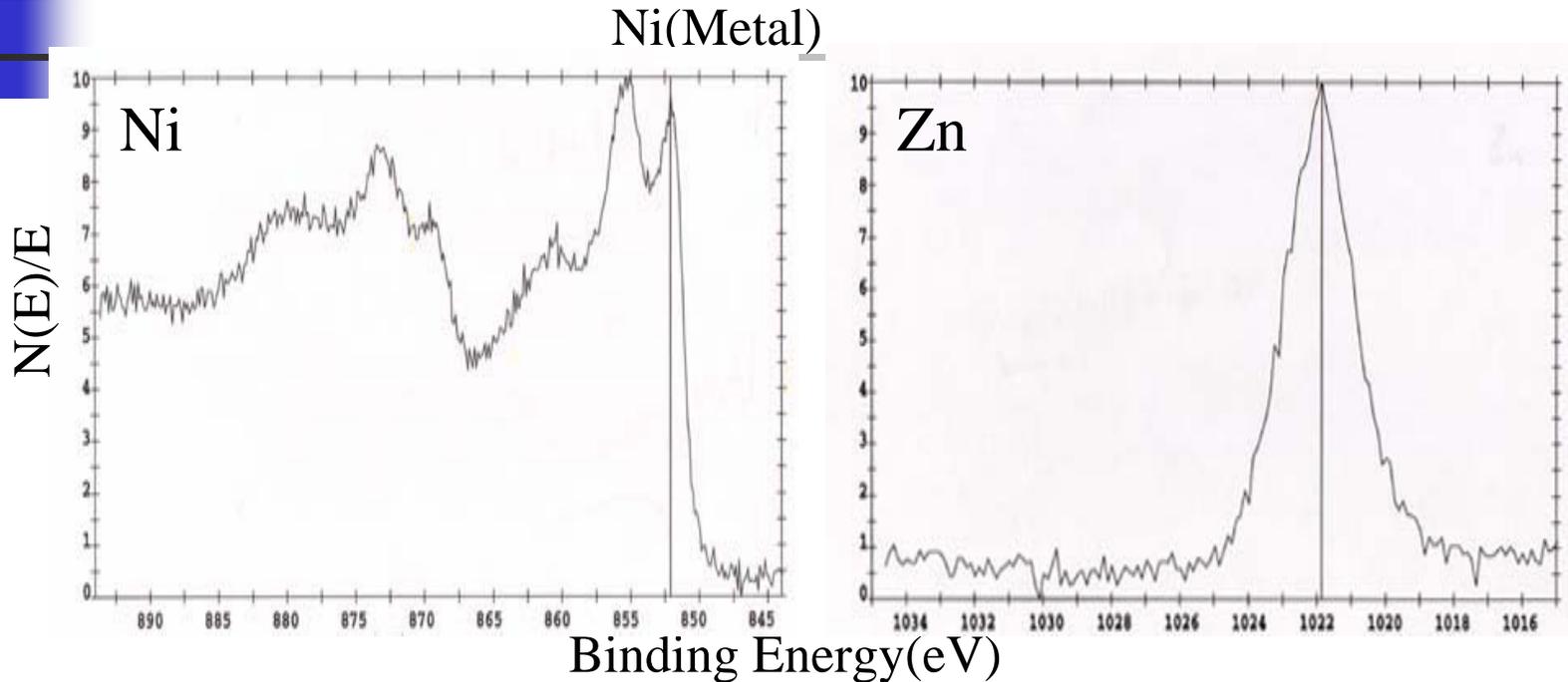
Zn/Ni=1.0

Zn/Ni = 0.2のXRD分析

500 で1h 熱処理・結晶化



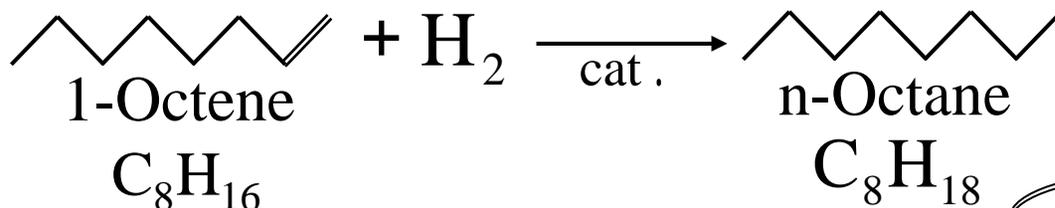
ESCA測定の結果(Zn/Ni=0.2)



- Ni: 酸化状態0価と2価
- Znは同定できない
- Bを含有

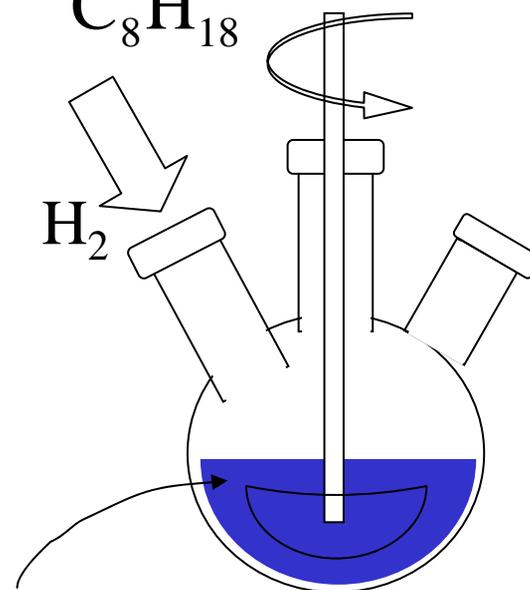
	Ni/TiO ₂	Ni-Zn/TiO ₂
B	26.7%	39.4%
Ni	73.3%	55.1%
Zn		5.6%

1 オクテンの水素化反応



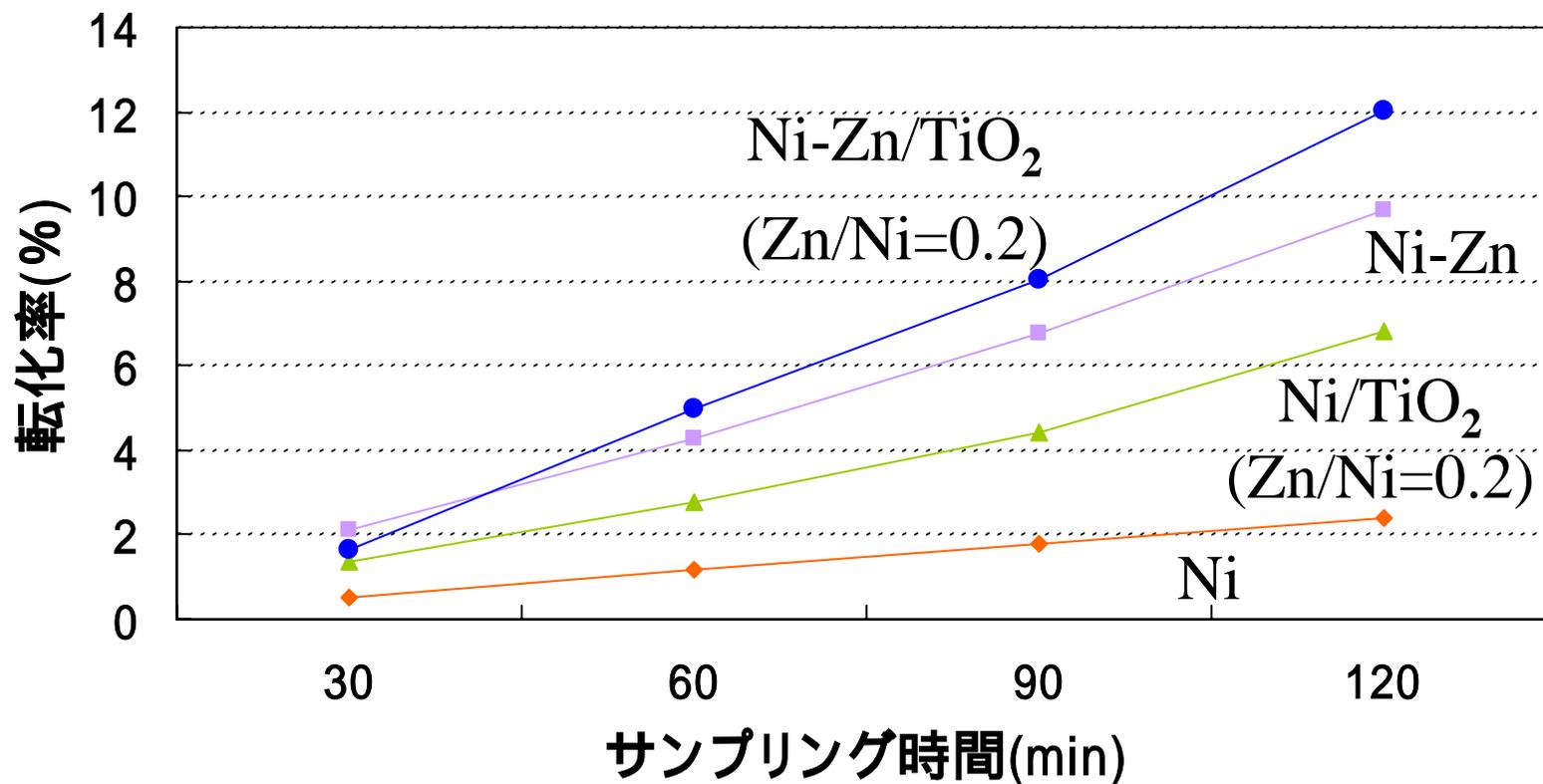
空気による失活を防ぐため、窒素雰囲気下で調製後引き続き1-オクテンの水素化を行う

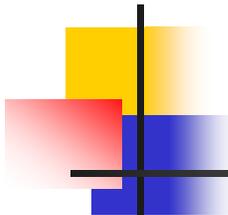
- 1 オクテン = 5cm³
- 水素流量 = 5.0 × 10² mol/h
- サンプルングは30分毎に4回



Ni-Zn/TiO₂ in 2-propanol(50ml)
+ 1-Octene

1-オクテンの水素化活性(1)



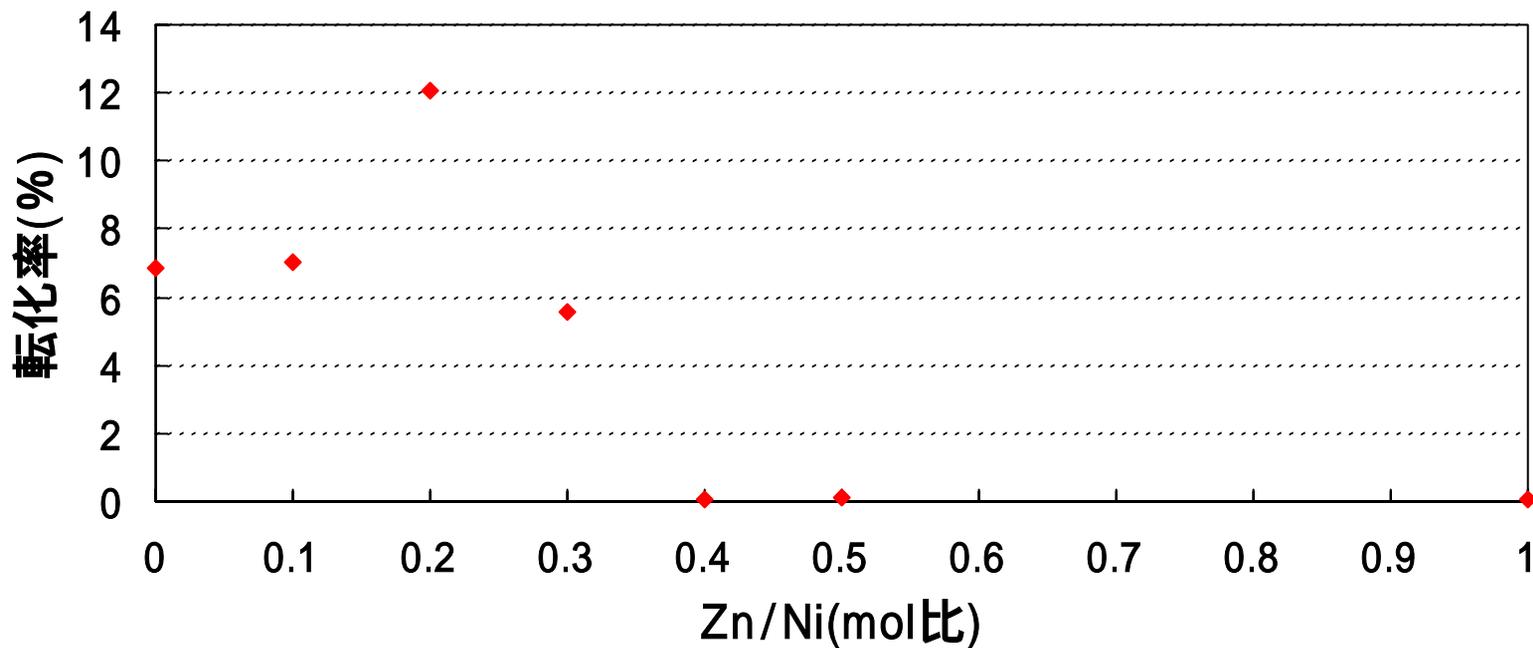


1-オクテンの水素化活性

- 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/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。

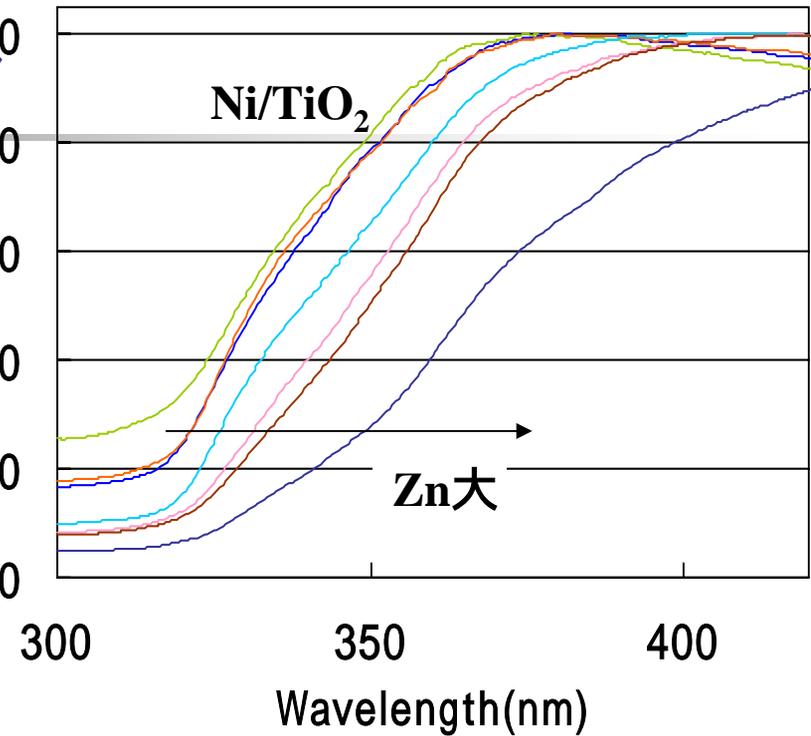
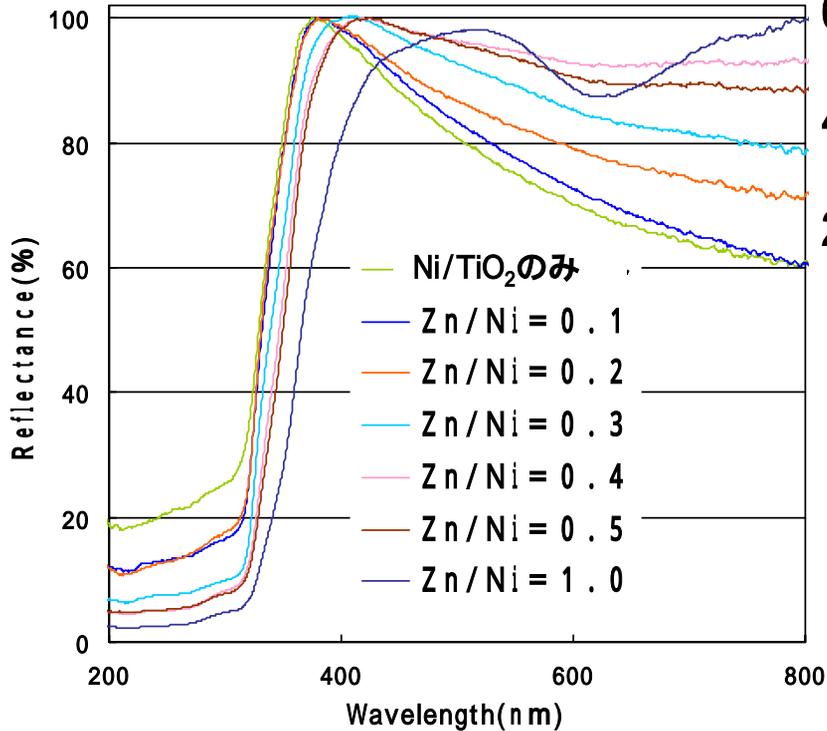
1-オクテンの水素化活性(2)

Ni Zn/TiO₂系におけるZn量と転化率の関係
(120分後)

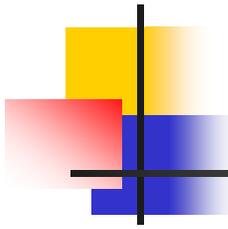


UVスペクトル

拡大



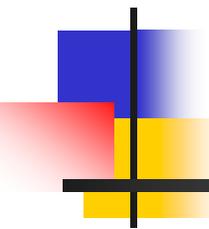
- Zn量が増加するとB.G.がレッドシフト
- Zn/Ni = 1.0の時、600nm付近に吸収



講演内容

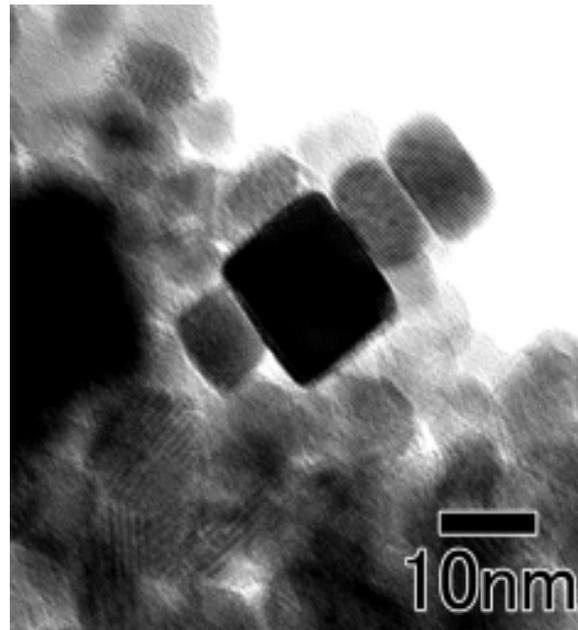
ナノレベルの材料設計

- 単分散粒子合成とゲル - ゾル法
- Ni-Znナノ粒子合成
- 粒子表面へのナノ粒子の選択析出
 - 選択析出法
 - 液相還元法
- ナノ酸化物粒子



ナノ酸化物粒子

アンチモン酸鉄ナノ粒子

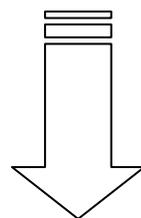


多元研・杉本教授研究室との共同研究

緒言

アンチモン酸鉄 (FeSbO_4) は高活性高選択性酸化触媒

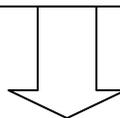
用途: エタノールからのアセトアルデヒド合成触媒
メタノールのアンモニア酸化触媒
プロピレンのアンモ酸化触媒 etc



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

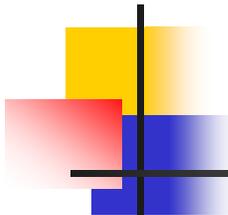
酸化鉄と酸化アンチモン粉末を混ぜて1000 で焼成
酸化アンチモン()にアンモニウム鉄クエン酸塩を蒸発、
乾燥させたあと500 で仮焼
FeSbO₃を共沈させ、900 で仮焼



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



ゲル-ゾル法

↓

アンチモン酸鉄ナノ粒子

↓

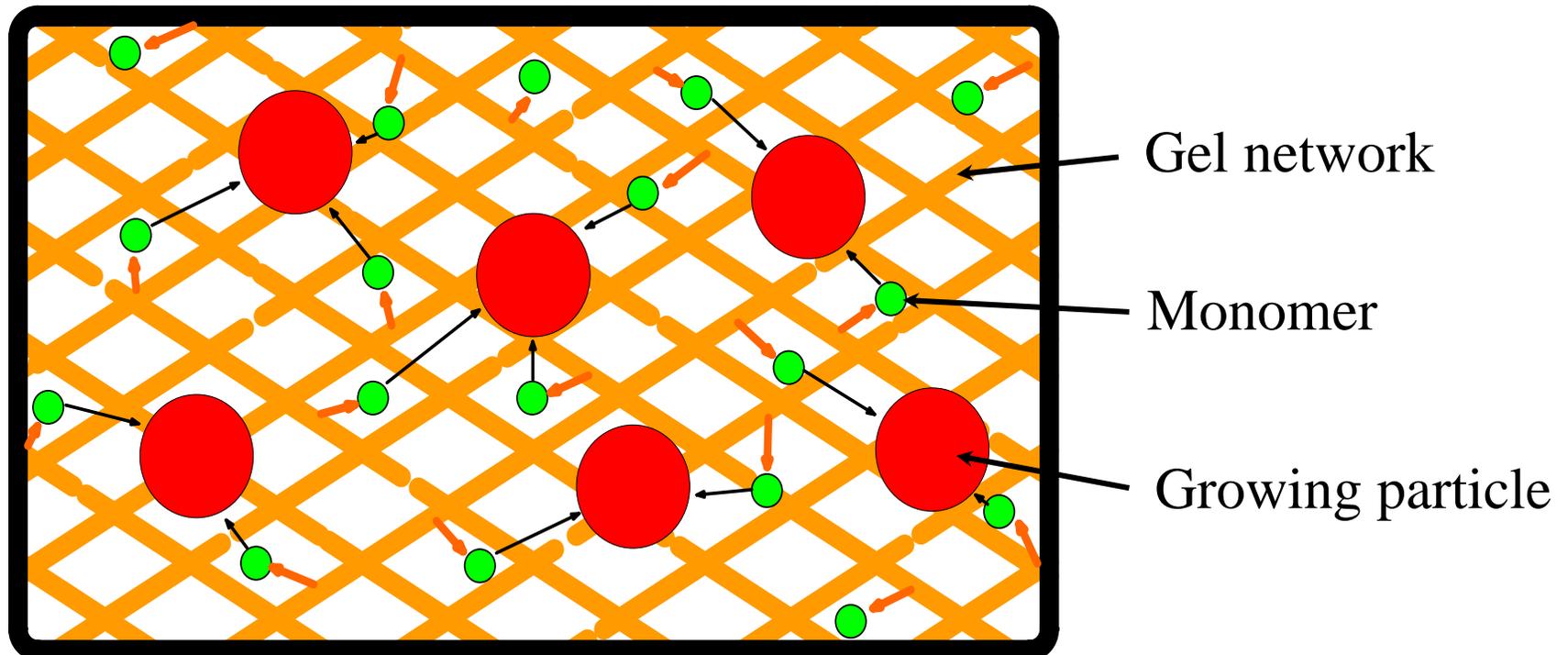
高活性な結晶面を有する触媒粒子を選択合成

↓

高活性な工業触媒の調製

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.



アンチモン酸鉄ナノ粒子の調製方法

FeCl₃+SbCl₅溶液

NaOH水溶液

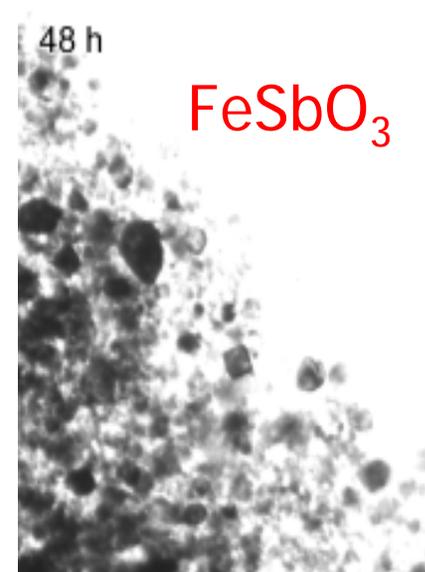
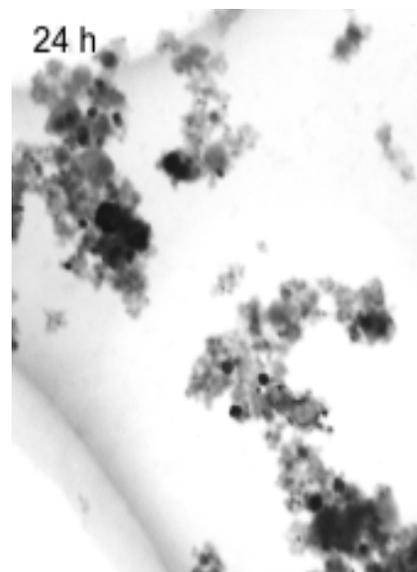
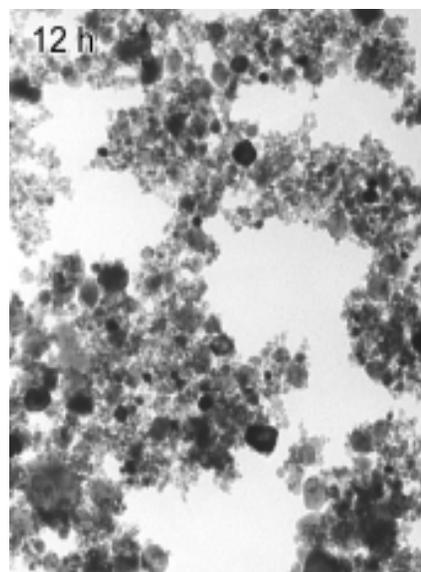
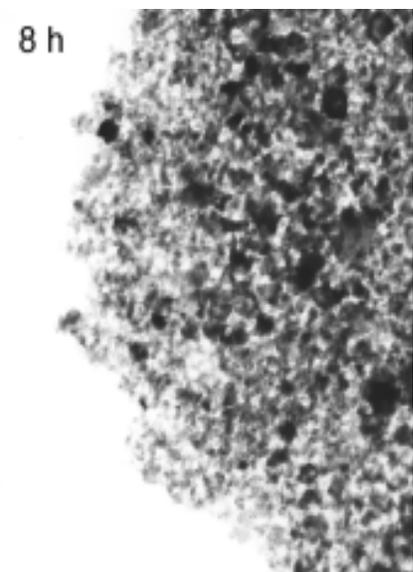
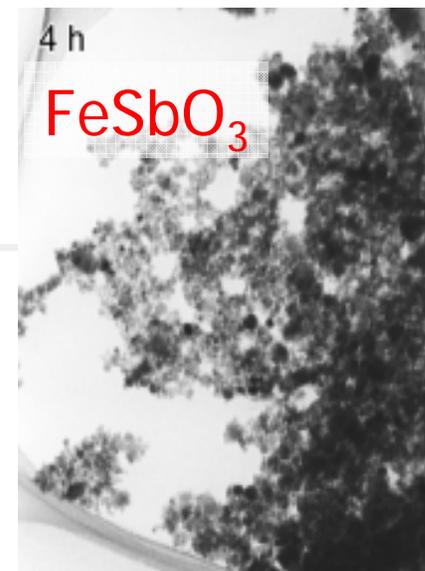
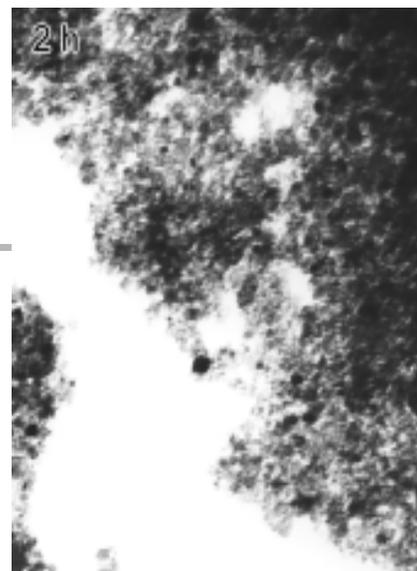
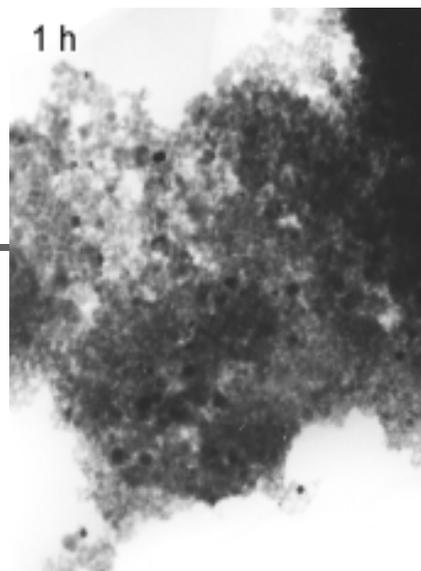
Fe,Sb水酸化物ゲル

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Sb}^{5+}]_0 = 0.5\text{M}$$

標準条件:

初期pH=1.6、250℃、2日経時

アンチモン酸鉄ナノ粒子(FeSbO₄)



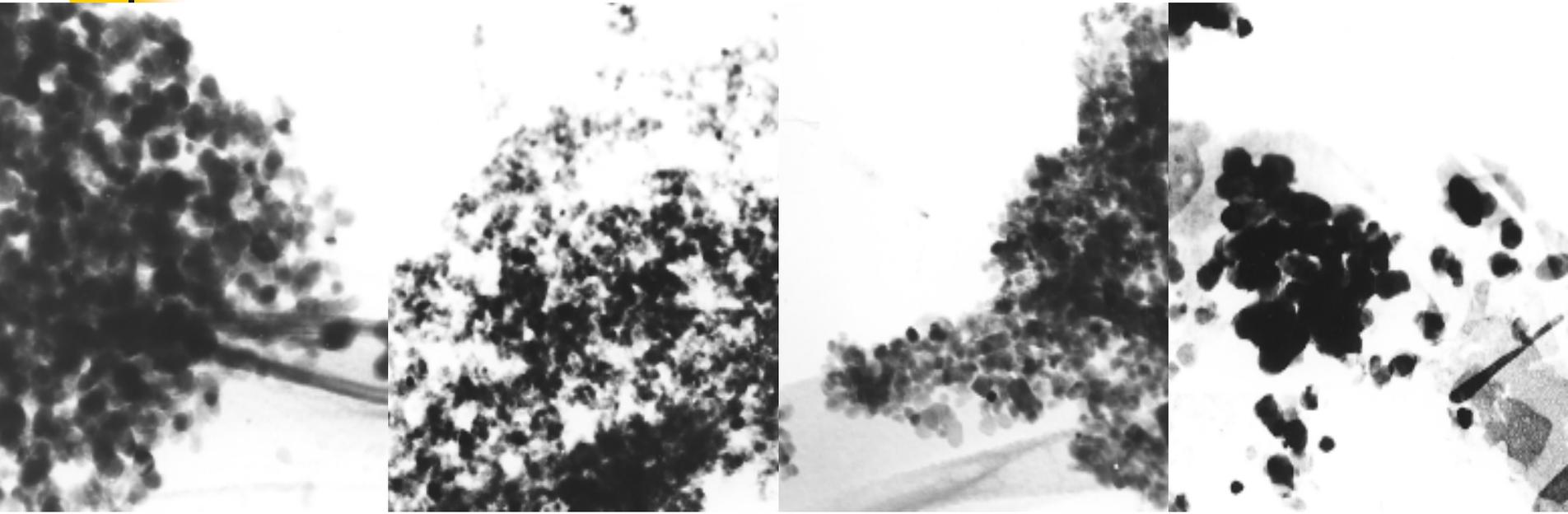
pHの効果 250

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

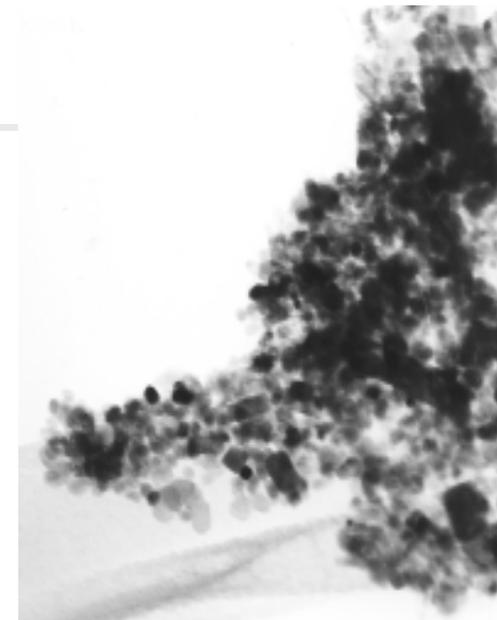
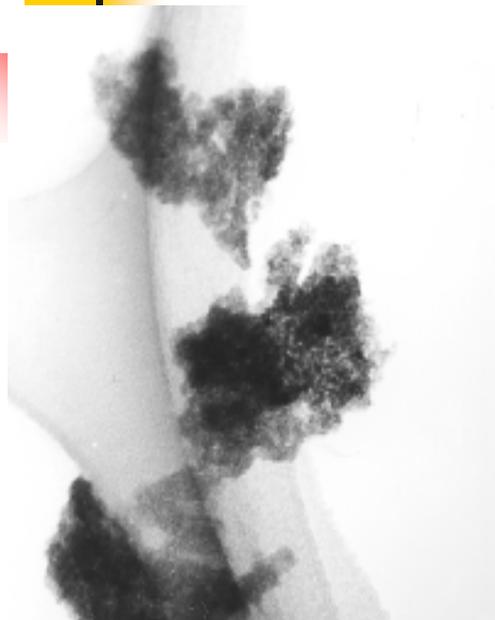
FeSbO_4 以外のFe-Sb酸化物

反応温度の効果

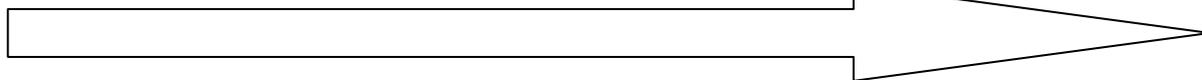
100

200

250



100 nm



粒子サイズが大

形態制御

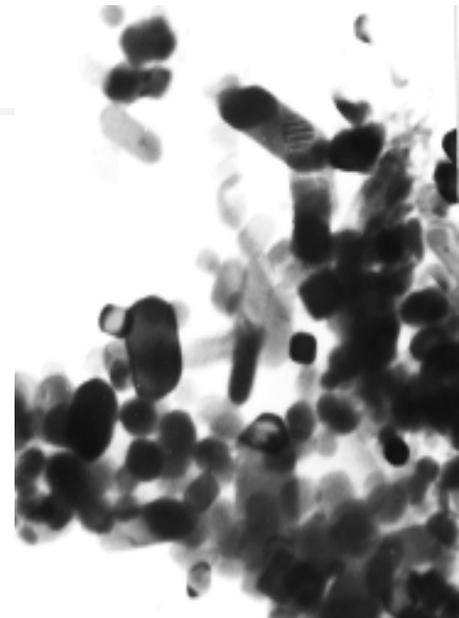
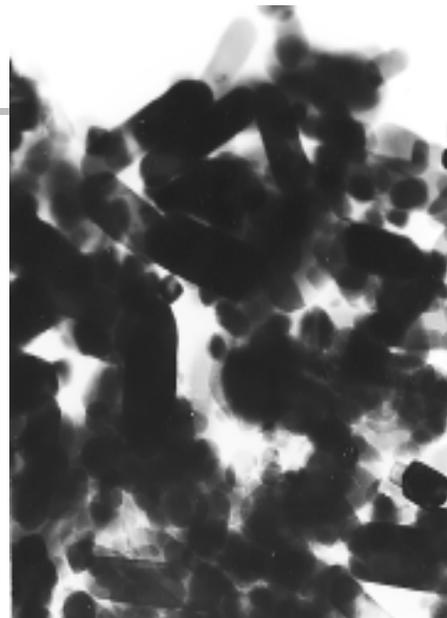
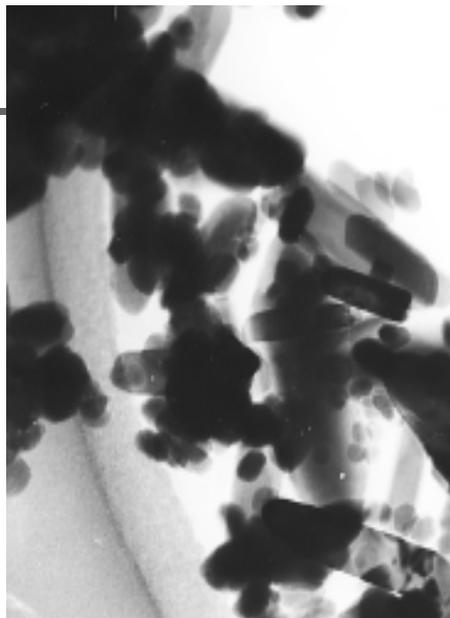
トリエタノールアミン(TEOA)添加効果

無添加

0.075 M

0.10 M

0.15 M



100 nm

TEOA: $N(C_2H_4OH)_3$

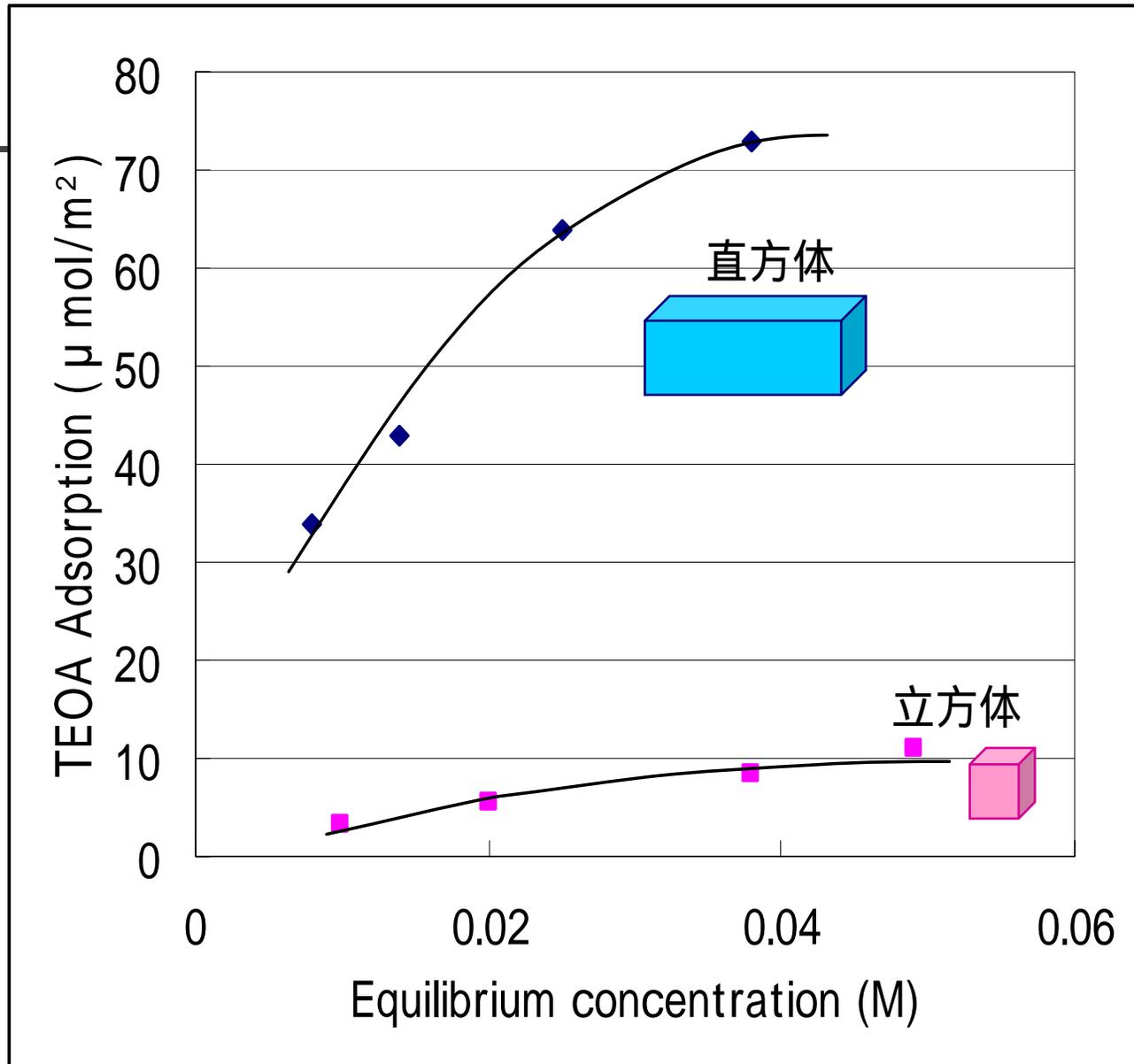
TEOA添加により、立方体から直方体に形状が変化

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: $C_2H_5OH/O_2/N_2=5.8/18.8/75.3$

反応温度: 210 (固定床流通式反応装置)

反応式



触媒反応結果

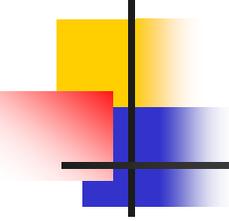
サンプル名	形状・サイズ	アスペクト 比	比表面積 (m ² /g)	アセトアルデヒド への転化率(%)	単位表面積 ¹⁾ 当たりの活性
無添加100	球形1~2nm	-	151.2	26.9	1.2
無添加250	立方体4~5nm	1.31	62.1	31.9	3.4
TEOA 0.075M、250	直方体 5~25 x 7 nm	1.84	27.1	24.1	5.9
TEOA 0.10M、250	直方体 5~30 x 7 nm	2.11	31.2	55.0	11.7
TEOA 0.15M、250	直方体 5~30x11nm	1.51	29.4	9.9	2.2
従来法高活性触媒 ²⁾			40.5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



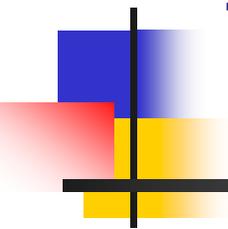
講演内容

おまけ

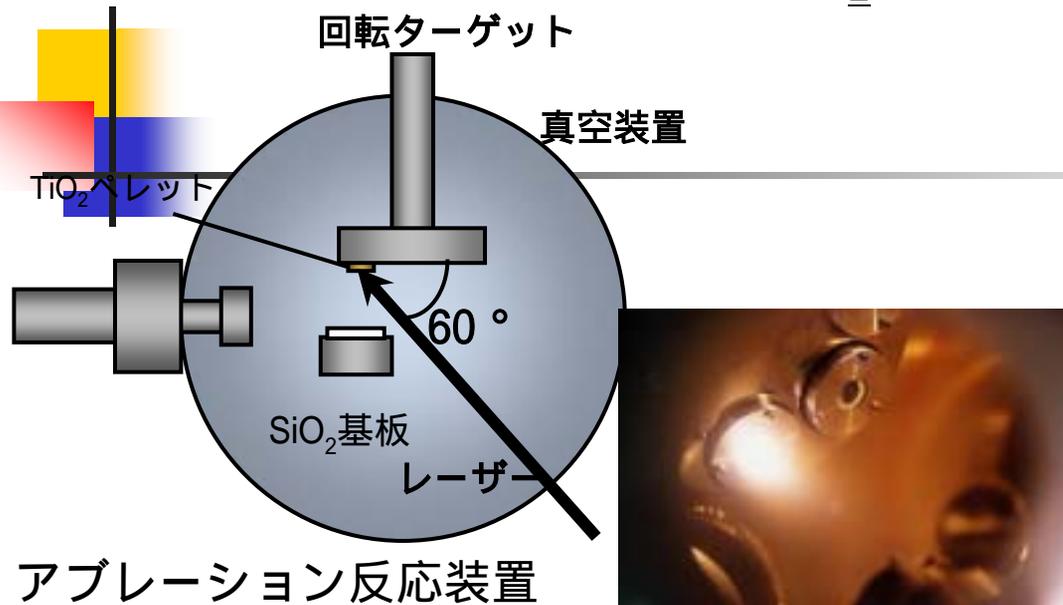
- レーザーアブレーション法

ナノメンブレン合成

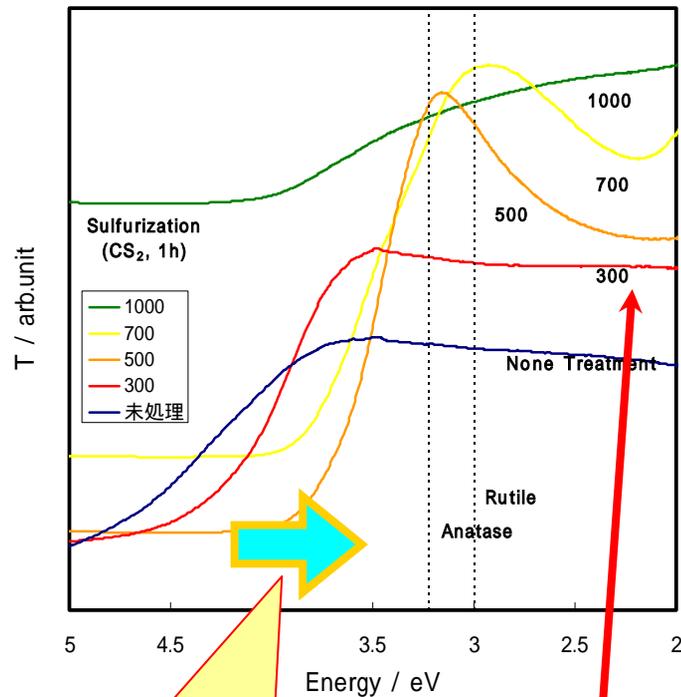
レーザーアブレーション法による TiO₂薄膜の形成と部分硫化



レーザーアブレーション法によるアナターズ型チタニアナノ薄膜形成とCS₂による部分硫化



UV-visible吸収スペクトル

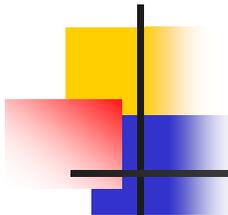


部分硫化が進むにつれて、吸収端が可視光側にシフト

硫化温度によって硫化度が変化する

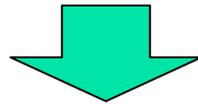


CS₂硫化処理 (1000 , 1 h)



光触媒の特異性

- 電子と正孔の生成
 - 光励起はバルクの役割
- 電子 + プロトン 水素生成
 - 水素生成は表面触媒機能



- 表面機能とバルク機能の両方の制御が必要