

超臨界水を用いた金ナノ粒子担持触媒の合成

2022年3月修了 環境システム学専攻 47-206649 朱 崢瑋

指導教官：秋月 信 講師

キーワード：超臨界水 ナノ粒子 金担持触媒

1. 緒言

金ナノ粒子の担持触媒は一酸化炭素の低温酸化反応、水蒸気改質反応、汚染物質酸化分解反応などの反応に高い活性を示し、環境浄化、燃料電池、電気化学センサーなどに広く応用できると期待されている^[1]。その担体としては金属酸化物が多く用いられるが、中でも CeO_2 は有望な担体として注目されている。 CeO_2 の表面には酸素空孔が多く存在するため、金ナノ粒子と担体が強固に結合すると考えられる。また、 CeO_2 の形態が担持触媒性能に大きく影響することが知られている。Rui Si らは、多面体型、ロッド型、キューブ型の形態の異なる CeO_2 に金ナノ粒子の担持を試み、ロッド型が一番金と強固に結合し、触媒活性が高いことを報告している^[2]。

臨界点 (374 °C、218 atm) を超える水は超臨界水と呼ばれる。極性の指標である誘電率の値が極めて小さくなり、塩などの無機物はほとんど溶けなくなる。この特徴を利用して金属塩の水溶液を急速に昇温して超臨界状態にし、金属または金属酸化物の微粒子を合成する技術を超臨界水熱合成法と呼ぶ。また、超臨界水は高拡散性を有するため、様々な形状の担体にナノ粒子が分散して担持することにも利用できる。この手法は有機溶媒の使用を避けられること、凝集の原因の一つである熱処理工程が簡略化できることといった利点を持つ。超臨界水を用いた担持触媒の合成例として、大津らは MnO_2 、Ag、PbO を多孔質の Al_2O_3 に担持できることを報告している^[3]。また他にも、超臨界水を用いて CuO/HY 、ZSM-5、SAPO11、MCM41、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の様々な担持触媒を合成した報告がなされている^[4]。

本研究は超臨界水を用いて金ナノ粒子を CeO_2 に高分散担持した触媒を合成することを目的とした。研究の方針として、触媒調製を以下の三つのステップに分けて検討を行った。まず、形態を制御した CeO_2 の合成を試み見た。続いて、金ナノ粒子のみの合成を検討した。これらに基づき、最後に担持触媒の調製を行った。

2. 実験方法

2.1 CeO_2 の合成と形態制御

CeO_2 は超臨界水熱合成法、亜臨界水熱合成法、焼成法三つの方法により合成した。

超臨界水熱合成法においては、pH によって CeO_2 の形態を制御することを試み見た。0.1M の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液 (pH 3.93) および水酸化ナトリウムで pH を 7.10 または 8.93 に調整した溶液を反応液とした。反応液をバッチ式反応装置 Fig. 1 に入れて 400°C、30MPa にて反応を行った。遠心分離と蒸留水による洗浄後、75°C で 24 h 乾燥した。

また、ロッド型の CeO_2 を合成出来たと報告されている亜臨界水熱合成法^[6]を用いた合成を行った。この方法では、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_3$ (mol 比 100:1) を蒸留水に溶解し、15 分間十分に攪拌した。続いて、30wt% 過酸化水素水溶液 (mol 比 $\text{Ce}:\text{H}_2\text{O}_2$ 100 : 0.6) を加え、30 分間激し

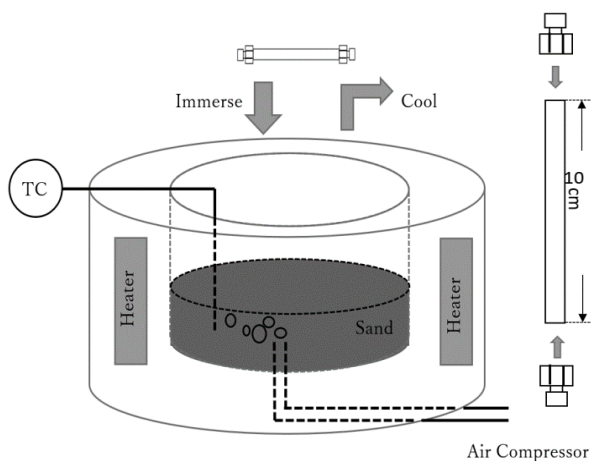


Fig. 1 バッチ式反応装置

く攪拌した。反応液をバッチ式反応装置(Fig. 1)に入れ、230°Cで24時間反応させた。

比較のため、焼成法による CeO_2 の合成も行った。 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ をマッフル炉で 500°C、3h 焼成した。

2.2 金ナノ粒子の合成

超臨界条件下での金ナノ粒子合成は、1mM の HAuCl_4 溶液をバッチ式反応器に入れ、400°C、30MPa で行った。反応における還元剤の有無の影響を調べるために、クエン酸三ナトリウムを添加した場合と添加しない場合の2組の反応を実施した。

また、比較用の金コロイドをテトラクロロ金酸の還元反応により合成した^[7]。1mM の HAuCl_4 溶液を沸騰まで加熱し、34mM のクエン酸三ナトリウム溶液を入れて攪拌しながら 95°C で 20min 反応させた。

2.3 金ナノ粒子の担持実験

超臨界水熱合成を用いて金ナノ粒子を合成すると同時にその場で CeO_2 に担持する実験と、超臨界水を利用し予め合成した金ナノ粒子(金コロイド)を CeO_2 に担持する実験を行った。同時合成の実験では、20.6mM の HAuCl_4 溶液と、2.1 で合成した CeO_2 粉末に金質量分率が5%になるように混合し、Fig. 1 のバッチ式反応装置に封入して 400°C、30MPa で反応させた。担持の実験では、金原料を金コロイドに変えて実験を行った。

2.4 分析

生成物の分析は、透過型電子顕微鏡と簡易なエネルギー分散 X 線分光法(TEM-EDX)にて粒子の形態観察と元素分布分析を、X 線回折(XRD)にて結晶構造の同定を行った。

3. 結果と考察

3.1 CeO_2 の合成と形態制御

各条件で合成された CeO_2 を TEM で観察した。結果を Fig. 2 に示す。超臨界水熱法(酸性条件)で合成した粒子は、ミクロンサイズのキューブ型結晶であった。中性条件下で合成した粒子では結晶の格子筋が観察でき、その間隔は 0.31nm であることから、多面体型 CeO_2 の露出結晶面 (222) と考えられる。また粒子サイズは 10nm 以下と小さなナノ粒子であった。アルカリ性条件下で合成した粒子は多面体型であり、粒子サイズが 10nm 前後であった。多面体型 CeO_2 (222) 結晶面間隔 0.31nm も確認された。

亜臨界水熱により合成した CeO_2 はロッド型とキューブ型が混在していることがわかった。このうちロッド型粒子は長さ 200nm 程度、幅数十 nm 程度であった。

焼成法により合成した粒子は多面体

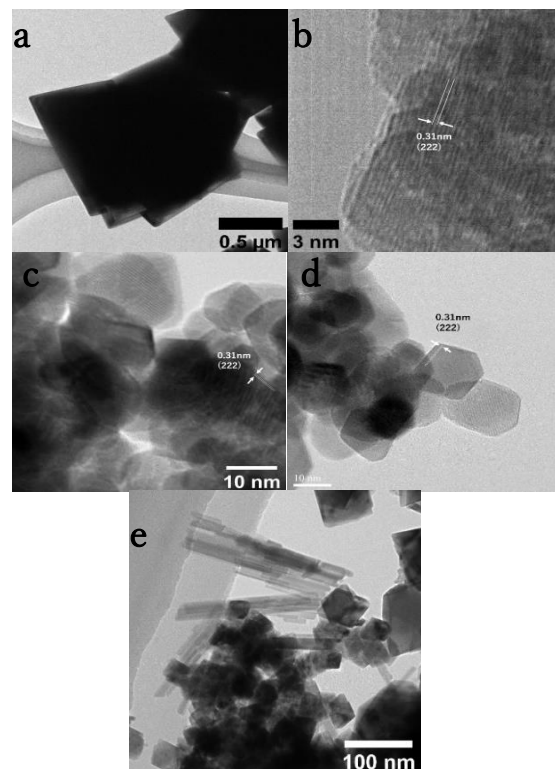


Fig. 2 合成した CeO_2 の TEM 像

- (a) 超臨界水熱法(酸性条件) (b) 超臨界水熱法(中性条件)
(c) 超臨界水熱法(アルカリ性条件) (d) 焼成法
(e) 亜臨界水熱法

型であり、サイズが 10nm 前後であった。

Fig. 3(a)、(b)には亜臨界水熱合成法と焼成法により合成した CeO_2 の XRD を示す。いずれの場合も蛍石型の CeO_2 であることを確認した。なおその他の CeO_2 はサンプル量が少なく XRD データの取得は困難であった。

3.2 金ナノ粒子の合成

超臨界水熱合成法で得られた粒子と還元法で調製した金コロイドを TEM で観察した。結果を Fig. 4 に示す。なお、粒子は TEM-EDX と TEM の回折像から金粒子であることを確認している。

超臨界条件下で還元剤を加えて合成した金ナノ粒子は数 nm から 30nm であった。還元剤を添加しない反応では粒径が 20nm から 120nm と大きい粒子が生成した。

一方、金コロイド中の金の大きさは十数 nm から 30nm であった。超臨界水熱法と比較して、粒子が凝集していることが観察された。

3.3 金ナノ粒子の担持

ロッド型の CeO_2 が金担持触媒の担体に適しているという既報^[2]を踏まえ、亜臨界水熱合成法で合成した CeO_2 を担体とした実験を行った。なお、比較のため、焼成法で合成した多面体型の CeO_2 を担体にした実験も行った。

Fig. 3(c)(d)に、 HAuCl_4 溶液を原料にして担持実験を行った場合の XRD 画像測定結果を示す。未担持の試料 Fig. 3(a)(b)と比べて金を担持した試料では金のピークが確認でき、この条件で金の合成が可能であることを示している。また、金と CeO_2 以外に目立ったピークは観測されず、試料には結果に影響を与えるような不純物が含まれていないことが確認された。

焼成法により合成した CeO_2 に金を担持した粒子を TEM で観察したところ、Fig. 5(a)に示す通り大きく凝集した金のクラスターが確認された。Fig. 6(a)に示す EDX 測定の結果から、金がこの部分に集中していることが分かった。

一方、亜臨界水熱法により合成した CeO_2 については、金が担持されている場所を確認できなかった。XRD では金が検出されていることを踏まえると、凝集して狭い範囲にしか存在しないことが考えられる。

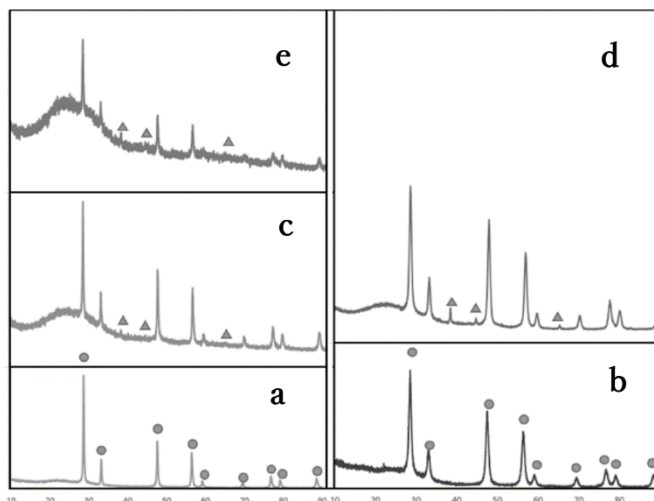


Fig. 3 XRD 測定結果

○ CeO_2 ピーク △Au ピーク
 (a) CeO_2 (亜臨界水熱合成法) (b) CeO_2 (焼成法)
 (c) CeO_2 (亜臨界水熱合成法)-Au(HAuCl_4 原料)
 (d) CeO_2 (焼成法)-Au(HAuCl_4 原料)
 (e) CeO_2 (亜臨界水熱合成法)-Au(コロイド原料)

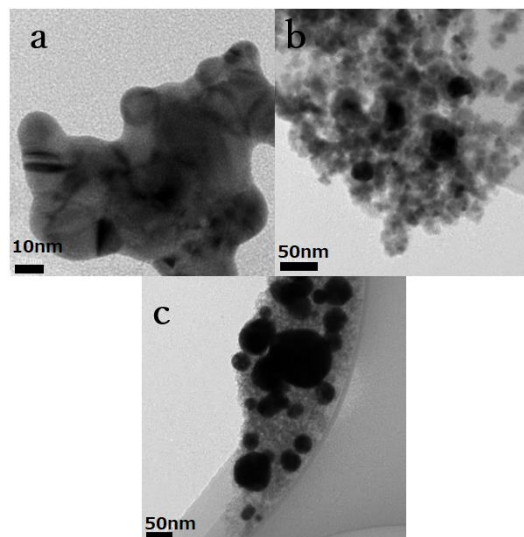


Fig. 4 金 TEM像

(a)コロイド調製法
 (b)超臨界水熱法(還元剤使用)
 (c)超臨界水熱法(還元剤不使用)

よって今回検討した条件では金は合成できるものの、触媒として不適当な凝集した状態で存在することが分かった。

続いて金コロイドを出発物質として担持実験を行った。TEM の観察結果を Fig. 5(b) に示す。原料としたコロイド Fig. 4(a)と比較して、金が凝集しておらず、CeO₂ に分散していることがわかった。EDX Fig. 6(b)では金と CeO₂ が共存していることが分かる。

これより、予め合成した金コロイドを CeO₂ と混合し超臨界水処理することで凝集していた金を分散して CeO₂ に担持できることが分かった。

4. 結言

本研究は金担持触媒の調製の三つのステップにおいて超臨界水を用いた合成法の応用を検討した。CeO₂ の合成において多面体型とキューブ型の合成に成功した。超臨界水熱条件では Au ナノ粒子の合成が可能であることを証明できた。超臨界水金を分散して CeO₂ に担持できることも明らかにした。本研究から得た知見から触媒調製に高温高压水反応場の更なる応用が期待出来る。

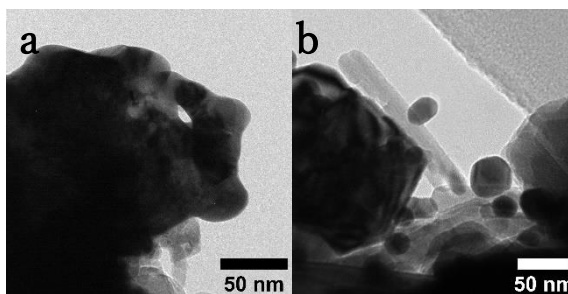


Fig. 5 担持実験の TEM 像
(a) HAuCl₄ 原料 (b) 金コロイド原料

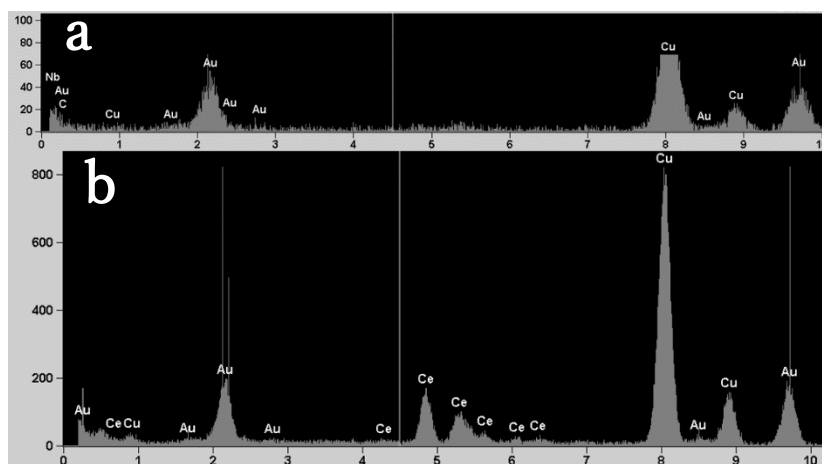


Fig. 6 Fig. 5 の TEM 像範囲
における EDX 測定結果

(a) Fig. 5(a) の範囲 (b) Fig. 5(b) の範囲

参考文献：

- [1] 春田 正毅 *Mol. Sci.* **6**, A0056 (2012)
- [2] R. Si *et al.* *Angew. Chem.* **120**, 2926–2929 (2008)
- [3] J. Otsu and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, **33**, 61 (2005)
- [4] Y. Zhang *et al.* *Korean J. Chem. Eng.*, **35(9)**, 1932-1940 (2018)
- [5] H. Mai *et al.* *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, **24381- 51**, (2005)
- [6] D. Dao *et al.* *Appl. Catal. B: Environmental* **286** 119947(2021)
- [7] Y. Chen *et al.* *Ceram. Int.* **39** 6607–6610(2013)