

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

令和3年度

修士論文

超臨界水を用いた金ナノ粒子担持触媒の合成

2022年2月28日提出

指導教員 秋月 信 講師

47- 206649 朱 崢瑋

<b>第 1 章 緒言</b> .....	3
1.1 金ナノ粒子の触媒活性.....	3
1.2 触媒担体の効果.....	4
1.3 金担持触媒の合成方法.....	4
1.4 超臨界水を利用した合成法.....	5
1.4.1 超臨界水の物性.....	5
1.4.2 超臨界水熱合成法.....	6
1.4.3 超臨界水含浸法.....	7
1.5 実験目的.....	7
<b>第 2 章 実験手法</b> .....	12
2.1 実験装置.....	12
2.2 試薬.....	12
2.3 反応条件.....	12
2.4 分析.....	13
<b>第 3 章 超臨界水中での CeO<sub>2</sub> の合成とモルフォロジー制御</b> .....	15
3.1 pH 制御.....	15
3.2 亜臨界水熱.....	16
<b>第 4 章 金ナノ粒子の合成</b> .....	24
4.1 合成方法.....	24
4.2 実験結果.....	24
4.3 メカニズム推測.....	24
<b>第 5 章 金ナノ粒子の担持</b> .....	29
5.1 合成-担持同時進行.....	29
5.2 実験結果.....	29
5.3 担持のみ.....	30
<b>第 6 章 総括と今後の展望</b> .....	43
6.1 総括.....	43
6.2 今後の展望.....	44
参考文献.....	45
謝辞.....	49

# 第1章 緒言

## 1.1 金ナノ粒子の触媒活性

金、元素記号 Au は原子番号 79 の元素である。金の単体は人類が古くから知る固体金属であり、多くの時代と地域で貴金属として価値を認められてきた。一方、化学では金は極めて安定な金属であり、化学的作用が乏しいと考えられてきた。しかし、1987 年春田ら<sup>[1]</sup>は卑金属酸化物の  $\text{TiO}_2$  に担持した金ナノ粒子を一酸化炭素の低温酸化反応の触媒として使い、その高い触媒活性を発見した。それ以来、金の触媒作用が注目され、金の独特な触媒性能が明らかになってきている。

金が触媒として活性を示す条件は主に三つある。<sup>[2]</sup>

1. 担体の選択 低温での触媒反応は、担体が反応に直接関与することが多い。金の担体の選択によっては、反応の種類や選択性が大きく変わることがある。そのため、担体の選択が重要である。

2. 金粒子径の制御 金の触媒作用は 10 nm 以下の粒子で担持することで発見されたが、その中で、2-6 nm の範囲に最適値があると考えられている。この範囲では、金粒子のサイズが小さくなるにつれて、触媒表面の金の割合が高くなり、反応サイトが増える。2 nm よりさらに小さい金粒子は 200 個の Au 原子により構成される金クラスターになる。このサイズよりさらに小さくなると物性が激変し、触媒活性が良くなる場合と悪くなる場合がある。

3. 接合界面 金担持触媒では、金ナノ粒子と担体の接触界面の周縁部が反応の活性サイトになることが多い。そのため、高い触媒活性を得るには接合界面の周縁部を大きくする必要がある。金の小さい粒子が半球状に担体と密着して接合することが求められる。

金は担体を選ぶことにより様々な反応に対して優れた触媒活性を示し、一部はすでに実用化に至っている（下記 1 と 2 の分野）。主な応用分野として、以下の 5 つが挙げられる。<sup>[3]</sup>

- 1) 空気浄化  $\text{CO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  の常温酸化
- 2) ディーゼル排ガス浄化  $\text{NO}_x$  除去 (Pd との合金)
- 3) 水素製造 水性ガスシフト反応, 水素中の  $\text{CO}$  の選択酸化除去
- 4) 気相選択酸化 プロピレンの酸素と水素によるエポキシ化
- 5) 液相選択酸化 グルコース水溶液の酸素酸化によるグルコン酸の合成, 過酸化水素の酸素と水素からの合成

その中でも、 $\text{CO}$  の酸化反応は金触媒の最も重要な応用の一つである。金触媒は  $\text{CO}$  の酸化反応の応用において注目を集め、最も使われている触媒の一つとなっている。<sup>[4-8]</sup>

## 1.2 触媒担体の効果

CO の酸化反応に Au の担体として金属酸化物が多く使われている。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[9]</sup>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[10]</sup>、MnO<sub>x</sub><sup>[11]</sup>等が報告されており、担体と CO の間の電子輸送によって特に活性化された酸化中間体が生成し、CO と O<sub>2</sub> を活性化し CO<sub>2</sub> の生成をサポートする。その中でも CeO<sub>2</sub> は最も有効な担体の一つとして注目を集めている。それは Ce<sup>4+</sup>カチオンから Ce<sup>3+</sup>カチオンへの可逆な酸化還元挙動が簡単に達成されるためである。この酸化還元挙動は酸素空孔に強く関係している。酸素空孔は特に CeO<sub>2</sub> 表面にあり、CeO<sub>2</sub> が環境と酸素種を交換するサイトである。この意味で、CeO<sub>2</sub> はその酸素貯蔵能力から、酸素バッファと見なすことができる。<sup>[12]</sup> よって、CeO<sub>2</sub> の酸素貯蔵能力は Au-CeO<sub>2</sub> 担持触媒の活性に大きく関係する。

H Mai らはナノロッド型、ナノキューブ型、ナノ多面体型三つのモルフォロジーを持つ CeO<sub>2</sub> を合成し、それぞれの酸素貯蔵能力を比較した<sup>[13]</sup>。ナノロッド型、ナノキューブ型の酸素貯蔵能力はナノ多面体型より遥かに高いことを発見した。ナノロッドやナノキューブでは表面とバルクの両方にて酸素貯蔵が行われるが、ナノキューブの場合、バルクでは行えず、表面に制限される。ナノロッドやナノキューブはより反応性の高い(100)/(110)が露出することが原因と考えられる。

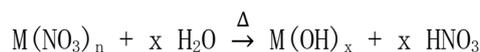
X Huang らは金を三つのモルフォロジーを持つ CeO<sub>2</sub> に担持し、CO 酸化反応に対する触媒活性を検証し、ナノロッド型>ナノキューブ型>ナノ多面体型となることを報告している。<sup>[14]</sup>

## 1.3 金担持触媒の合成方法

金担持触媒の調製法は主に以下の三つのステップに分けられる。すなわち、担体の合成反応と金ナノ粒子の合成反応、担体に担持する反応である。

担体 CeO<sub>2</sub> には先ほど紹介したようにロッド型およびキューブ型の合成が求められる。形の制御に水熱合成は多く使われる。

水熱合成法とは金属塩の水溶液を加熱し、加水分解反応により金属水酸化物が生成し、さらに高温で金属水酸化物の脱水縮合が発生し、金属酸化物を合成する方法である。



H Mai らは水熱合成におけるナノロッド型、ナノキューブ型、ナノ多面体型 CeO<sub>2</sub> の生成メカニズムを検討した<sup>[15]</sup>。Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を Ce 原料とし、反応温度と塩基(NaOH)濃度が CeO<sub>2</sub> のモルフォロジーの調整に使われた。CeO<sub>2</sub> ナノ多面体は比較的低い塩基濃度

( $C_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) で、 $100\sim 180^\circ \text{C}$  の温度範囲にて生成した。ナノロッドは、 $100^\circ \text{C}$  ではるかに高い塩基濃度 ( $C_{\text{NaOH}} = 6\text{--}9 \text{ mol L}^{-1}$ ) の条件で合成した。高い塩基濃度を維持しつつ熱処理温度を  $140^\circ \text{C}$  から  $180^\circ \text{C}$  に上昇させると  $\text{CeO}_2$  ナノキューブが生成する。

合成反応は溶解・再結晶のメカニズムで起こることが確認され、その中で六角形の  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  中間体種を同定した。 $\text{Ce}(\text{OH})_3$  は一般では非異方的にナノ多面体に成長するが、塩基濃度を上げることで、溶解再結晶の速度が加速され、異方的に成長する  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  はやがてナノロッド型になる。しかし、この場合でさらに温度を上げると、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$  は  $\text{CeO}_2$  に転化しナノキューブ型になる。

この合成法は以降多く使われるようになった<sup>[16,17]</sup>が、合成時間が長い(24 h の水熱処理)ことと、高濃度の塩基を使うことが欠点と思われる。

その他、水熱合成にテンプレート試薬を使用し、 $\text{CeO}_2$  のモルフォロジーを制御する手法がある。<sup>[18]</sup>この方法でも有機テンプレート試薬の使用が避けられないことが問題とされている。

一方、金ナノ粒子のサイズは、 $\text{CeO}_2$  に担持されているか否かにかかわらず、調製法に対して非常に敏感である。pH、濃度、塩基の使用、温度、あるいは光の有無などのパラメータがある。<sup>[19]</sup>金を合成し担体に担持するには、沈殿析出法が一番使われる方法である。この方法は担体  $\text{CeO}_2$  を  $\text{HAuCl}_4$  溶液に入れて、尿素、または水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、炭酸塩などの塩基試薬で pH を調整し、Au を沈殿させ、担体に分散する手法である。<sup>[20]</sup>この方法により得た触媒は濾過、洗浄の後、焼成処理する必要がある。

## 1.4 超臨界水を利用した合成法

### 1.4.1 超臨界水の物性

水の状態は液体、気体、固体に変化することが知られている。水の相図 Fig1.1<sup>[21]</sup>に示すように、水の状態は温度、圧力によって制御できる。相図の気体、液体の間の線は圧力による水の沸点の変化を示している。常温常圧下、水の沸点は  $100^\circ \text{C}$  である。すなわち、 $1 \text{ atm}$  では水は  $100^\circ \text{C}$  を超えると液体から気体へと変化する。圧力を上げると、水が液体から気体へ変化する温度も上昇する。固体と液体共存の状態を維持しさらに圧力を上げ、 $374^\circ \text{C}$ 、 $22.1 \text{ MPa}$  に達すると、水の液体と気体が同じ密度になり、区別がつかなくなる。 $374^\circ \text{C}$ 、 $22.1 \text{ MPa}$  を臨界点と呼び、臨界点の温度、圧力を臨界温度( $T_c$ )、臨界圧力( $T_p$ )と呼ぶ。臨界点を超える水を超臨界水と呼ぶ。臨界点を超えない高温高压液体水(約  $200^\circ \text{C}$ – $350^\circ \text{C}$ )を亜臨界水と呼ぶ。

超臨界水は通常の水では見られない性質を示すようになる。 $25 \text{ MPa}$  下の水の密度、粘度、イオン積および誘電率の温度依存性が Fig1.2(NIST Chemistry WebBook, NIST

Standard Reference Database Number 69 のツールにより作成、Fig1.3 同)、Fig1.3、Fig1.4 に示す。

Fig1.2 に示すように臨界点以下では水の密度は温度の上昇と共に徐々に下がるが、臨界点を超えると急激に減少するようになる。そのような密度変化が比誘電率やイオン積の温度依存性にも大きく影響を与えている。

Fig1.3 に示すように、臨界点以下では水の粘度は温度の上昇と共に下げて、臨界点を超えるとさらに低下する。400°Cの水の粘度は 29.2  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  気体並みの数値になる。誘電率は溶媒の極性を示す指標である。常温常圧の水は極性溶媒と知られている。常温では水の誘電率数値は 80 程度である。Fig1.4 に示すように、水の誘電率も温度上昇と共に減少し、臨界点を超えるとさらに減少する。400°Cになると、非極性溶媒と近い 2.5 となる。

Fig1.4 より、イオン積は常温において  $1.0 \times 10^{-14}$  程度であるが、温度の上昇につれてまずは増大し、約 250°C程度で極大値を取る。この状態から更に温度が上昇するとイオン積は減少する。臨界点を超えるとイオン積はさらに激減し、非常に低い値を取るようになる。金属塩類が水中に溶解するとき、錯体イオンが生成することが多く、溶解反応はプロトンや水酸化物イオンが担うとされている。従って、イオン積の増大は溶解度の増大に寄与し、逆にイオン積の減少は溶解度の減少に寄与する。

イオン積と誘電率の数値から見て、超臨界水は常温常圧の水と異なり、イオン性の無機塩類が溶けにくくなり、低極性の有機物が溶けやすくなる。さらに、臨界点付近では温度や圧力に小さい変化が起きても物性が激変する場合もある。同じ水システムでも、このような性質を利用して、水の物性を制御し、色んな反応に適した反応場を作り出すことが期待出来る。

#### 1.4.2 超臨界水熱合成法

水熱合成法は従来から広く使われる重要な金属酸化物の合成法と知られている。一般的な水熱合成は原料の金属塩溶液をテフロン内筒付きのステンレス鋼オートクレーブに入れて、温度と圧力をかけ反応を行う。

水熱合成法の温度と圧力を臨界点以上まで上げて反応を行う手法を超臨界水熱合成法と呼ぶ。阿尻らは初めて超臨界水熱合成法を金属酸化物の合成に使用し、十種類の金属酸化物ナノ粒子の合成に成功した。さらに温度と圧力の制御によって粒子のサイズと形が大きく変化することを報告した<sup>[22]</sup>

この研究を機に、超臨界水を無機金属酸化物合成の反応場に応用する技術が開発され、単相から複合酸化物様々な金属および金属酸化物微粒子が合成されている。

超臨界水熱合成の利点として、高温高压の超臨界条件では反応速度が極めて速く、また無機物の溶解度が低いため、ナノ粒子の合成に適していることと臨界点の近くは反応平衡の変化により粒子の形状が大きく変化することが挙げられる。

### 1.4.3 超臨界水含浸法

超臨界水含浸法は、超臨界水熱合成法と、超臨界水の高拡散性を組み合わせ、様々な形状の担体表面に直接ナノ粒子を合成して担持する技術である。

この手法は毒性の高い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も利点として挙げられる。

超臨界水含浸法を用いた担持触媒の合成例として、大津らは超臨界水合成を使い  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{PbO}$  を多孔質のアルミナに担持できることを報告している<sup>[23]</sup>。その他にも  $\text{CuO/ZSM5}$ <sup>[24, 25]</sup>、 $\text{CuO/ZSM48}$ <sup>[24, 26]</sup>、 $\text{CuO/HY}$ <sup>[24]</sup>、 $\text{ZSM5}$ <sup>[27, 28]</sup>、 $\text{Beta}$ <sup>[27, 28]</sup>、 $\text{HY}$ <sup>[27, 28]</sup>、 $\text{SAPO-11}$ <sup>[28]</sup>、 $\text{MCM41}$ <sup>[28]</sup>、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[29][20]</sup>、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[30]</sup>、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[30]</sup>、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[31]</sup>、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[31]</sup>、 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ <sup>[32]</sup>、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ <sup>[33]</sup>等様々な担持触媒を合成した報告がある。

### 1.5 実験目的

酸化セリウムに担持した金触媒は優秀な触媒として期待されている。触媒調製において金ナノ粒子のサイズと担体  $\text{CeO}_2$  モルフォロジーの制御が重要になる。酸化セリウムに担持した金触媒調製に水熱合成法と沈殿析出法が多く用いられるが、高濃度の塩基と有機テンプレート試薬使用、反応時間が長いなど改善の余地がある。

従来の調製法に比べて、超臨界水を用いた合成法の利点は粒子のサイズや超臨界水の高拡散性を利用し微粒子の均一的な担持が実現可能、凝集の原因の一つとなる熱処理工程の簡略化と、有機溶媒やテンプレート試薬の使用を避けられることなどが挙げられる。

しかし、超臨界水を用いた  $\text{CeO}_2$  に担持した金触媒調製の検討は十分にされていない。特に金微粒子の合成および  $\text{CeO}_2$  に担持に関する研究は非常に少ない。

本研究は超臨界水を用いた合成法により  $\text{CeO}_2$  の合成反応、金微粒子の合成反応および  $\text{CeO}_2$  に担持させる反応を行い、理想的なサイズやモルフォロジーの制御方法および効率の良い担持条件の検討し、 $\text{Au}$  が高分散して  $\text{CeO}_2$  に担持した触媒を合成することを目的とした。

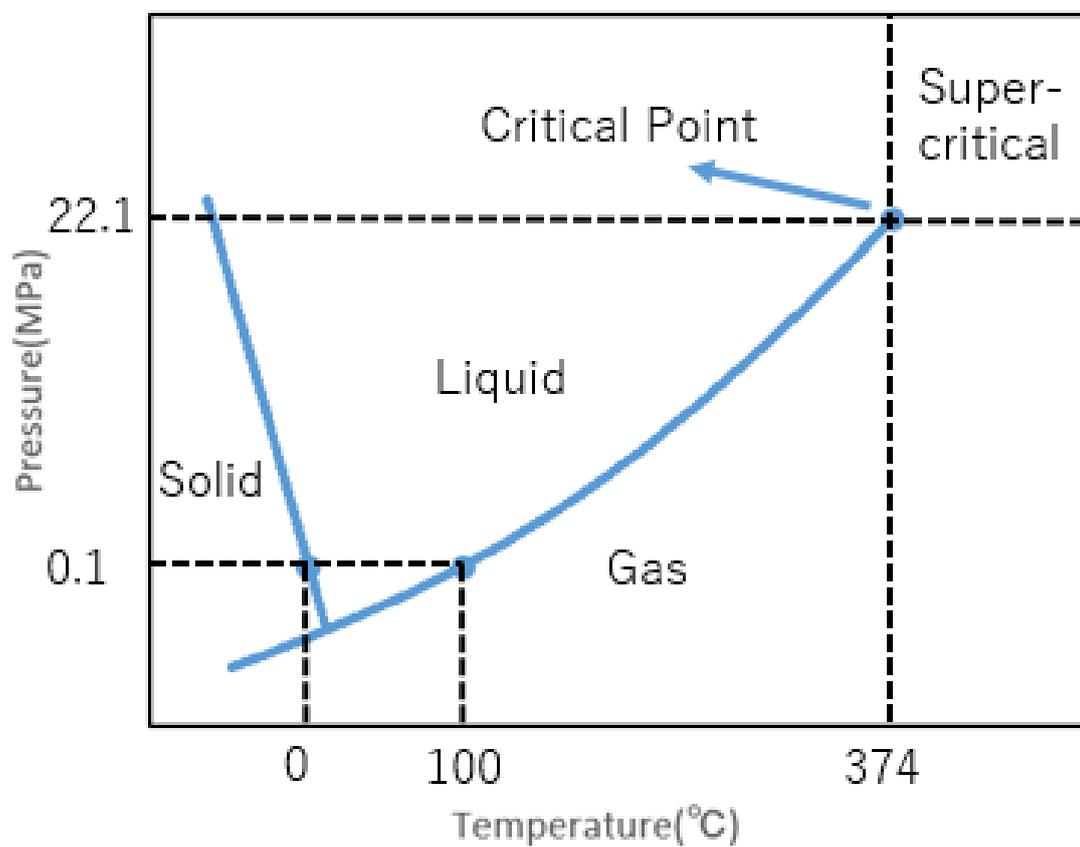


Fig1.1 水の相図

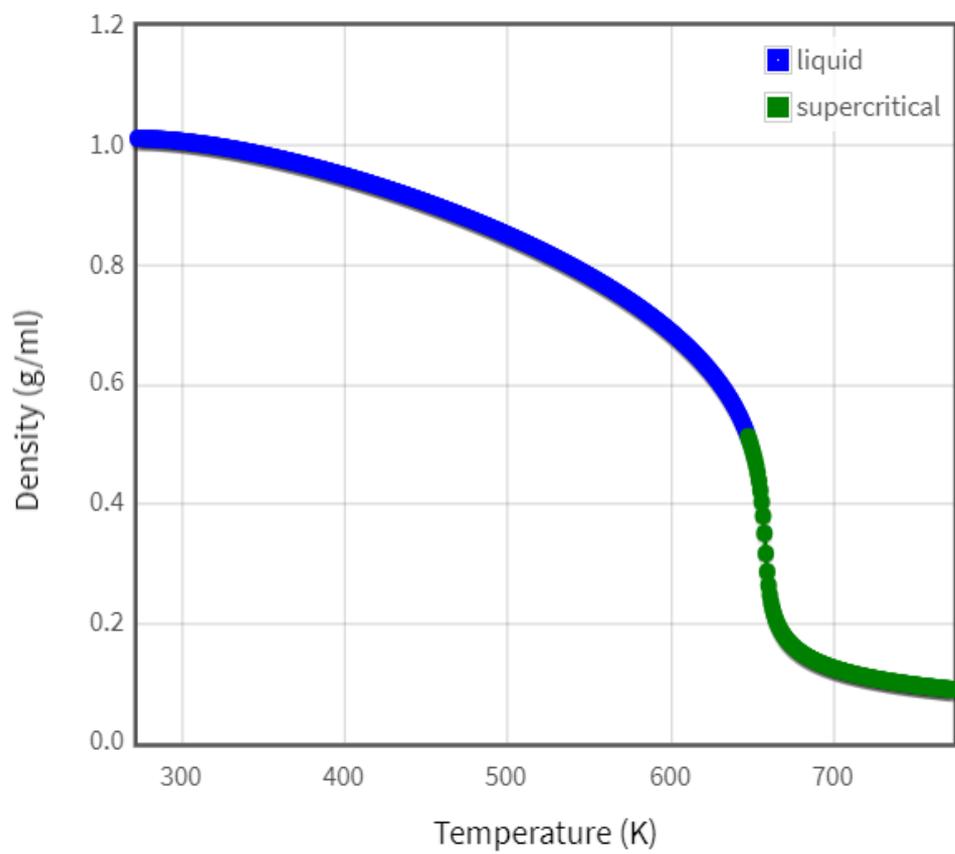


Fig1.2 25 MPa 下の水の密度の温度依存性

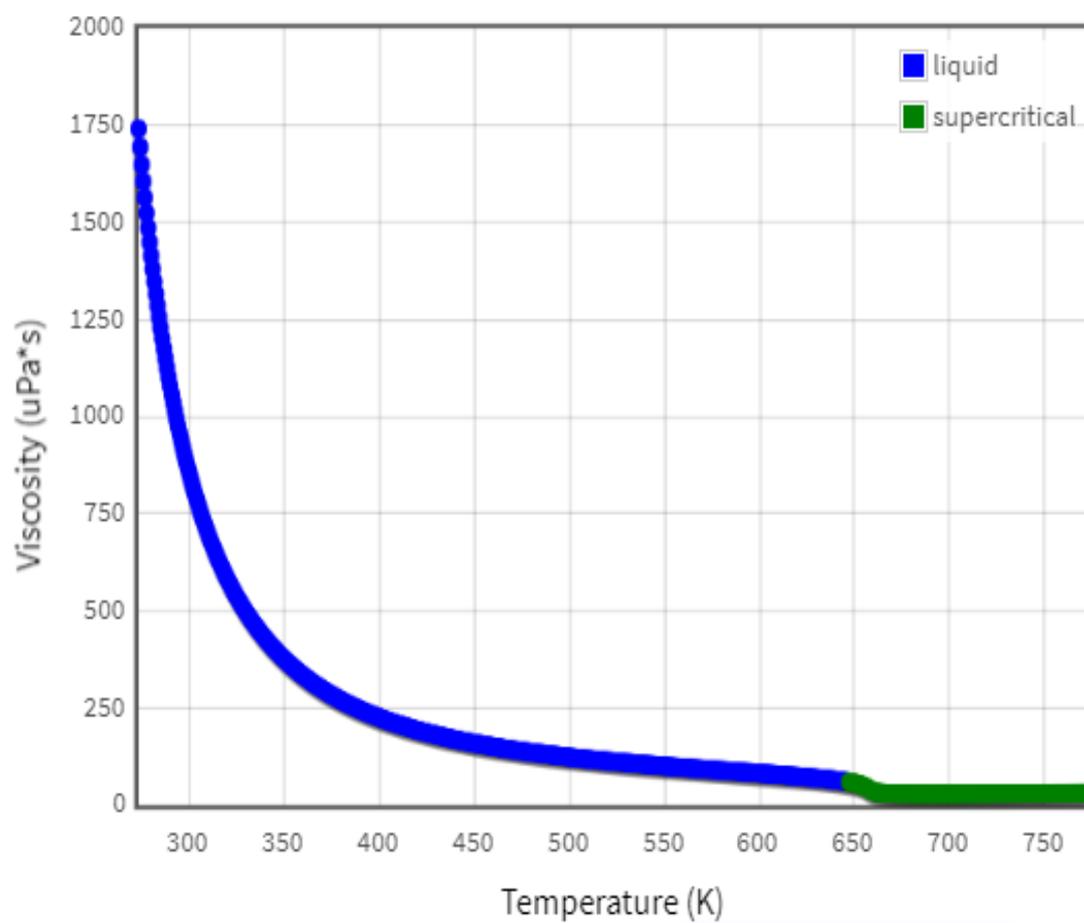


Fig1.3 25 MPa 下の水の粘度の温度依存性

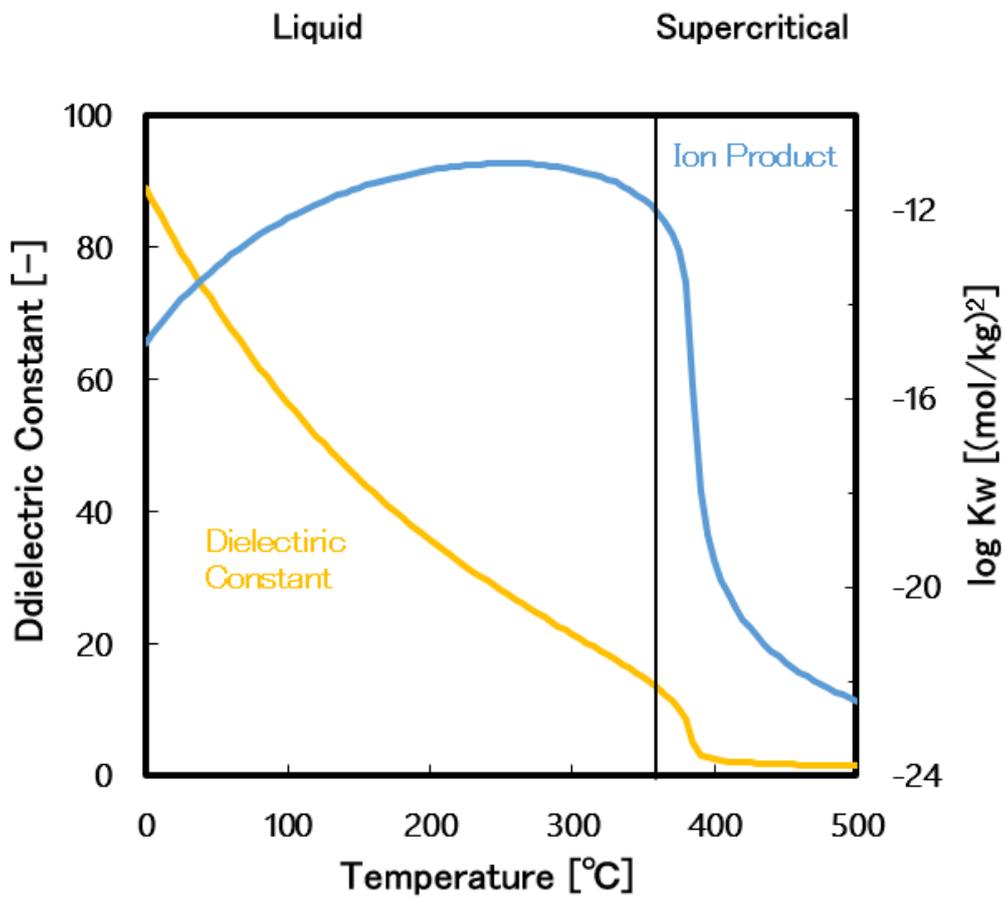


Fig.4 25 MPa 下の水の誘電率及び  
イオン積の温度依存性

## 第2章 実験手法

### 2.1 実験装置

反応に使用したバッチ式反応器を Fig2.1 に示す。

長さ 10cm の SUS316 制 3/8 チューブの両端に SUS316 製の Swagelok 社製の 3/8 キャップを取り付けたものを反応器とした。その内容積の実測値は 3.97 mL である。一般的な合成反応は反応器に試薬を入れ、キャップを固く取り付け、密封した。その後反応器を所定の温度に設定されたサンドバスに入れて加熱した。

反応器をサンドバスに入れる瞬間からサンドバスから取り出した瞬間までの時間を反応時間とした。

取り出した反応器は直ぐに室温の冷却水に入れ、室温まで冷却した。反応器のキャップを取り外し、反応後の生成物は試験管に移し、4000 rpm、5 min の遠心分離後、上澄み液を捨てる。固体生成物は蒸留水で洗い、遠心分離して三回繰り返したら 75°C で 24 h 乾燥した。

その他の反応装置を各章にて紹介する。

### 2.2 試薬

本研究で用いた出発物質を以下に示す

水 DSW (Distilled Water) アクエリアス (RFD240HA, ADVANTEC 製) により精製

テトラクロロ金(III)酸三水和物  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和光純薬 試薬特級 99%

水酸化セリウム  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和光純薬 化学用

硝酸セリウム六水和物  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和光純薬 和光特級

クエン酸三ナトリウム二水和物  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和光純薬 試薬特級 99%

リン酸三ナトリウム十二水和物  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和光純薬 試薬特級 99%

過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  和光純薬 試薬特級 30%

水酸化ナトリウム NaOH 和光純薬 試薬特級 97%

### 2.3 反応条件

400°C、30 MPa、3 min を基本的な反応条件と設定した。原料の充填量は反応時の溶液密度と反応器体積から決定した。反応時の溶液密度は NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 を用い、金属塩水溶液を水と仮定して計算した。その他具体的な反応条件を各章にて紹介する。

## 2.4 分析

透過型電子顕微鏡および付属のエネルギー分散型 X 線分析 TEM-EDS

東京大学物性研究所物質設計評価施設電子顕微鏡室所有の機材を用い資料の観察と同定を行った。使用した機種は以下の二種である。

JEOL JEM-2100

JEOL JEM-2010F

TEM 観察用の試料は固体粉末をメタノールに入れ、超音波をかけ分散させてから、カーボン蒸着した銅製のマイクログリッド膜に、自然乾燥させることで作製した。

粉末 X 線回折 (XRD)

東京大学物性研究所物質設計評価施設 X 線測定室所有の粉末 X 線回折装置 XRD を用いて試料の同定を行った。測定に乾燥させた試料を使用し、適量の試料を XRD 用ガラス板に載せて測定した。

機種 リガク製粉末 X 線回折計 (SmartLab 3kW)

線源 CuK $\alpha$  (波長 1.54056 Å)

管電圧 35kV

管電流 20mA

スキャン解像度 0.0002

スキャン速度 4.0° /min

走査軸  $2\theta / \theta$

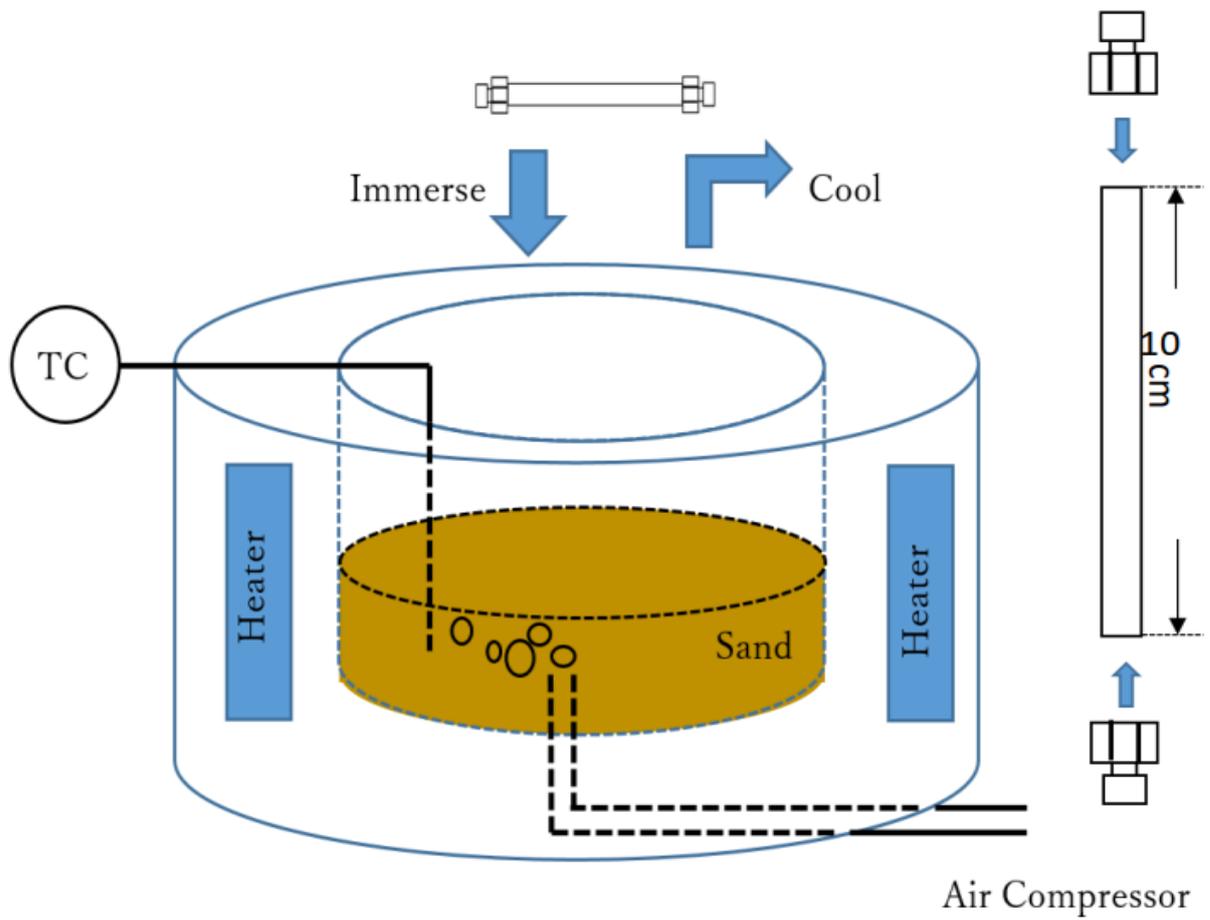


Fig2.1 バッチ式反応装置

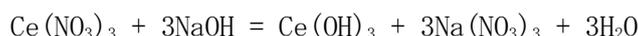
### 第3章 超臨界水中での CeO<sub>2</sub> の合成とモルフォロジー制御

超臨界水中での CeO<sub>2</sub> の合成とモルフォロジー制御条件を検討するため、超臨界水中で CeO<sub>2</sub> を合成した。

#### 3.1 pH を制御した超臨界水での合成

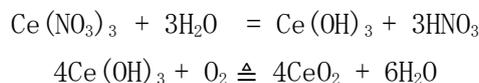
二酸化セリウムのモルフォロジーは、pH を調節することで制御した。3 価のセリウム塩溶液を酸性、中性、塩基性に制御した。

硝酸セリウム(III)の水溶液を 0.1 M の濃度とし、その pH を測定したところ、3.93 であった。また、0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 7.10 および 8.93 になるように調整を行った。pH を 3.93 から 7.10 に調整する過程で、ごく少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。7.10 から 8.93 に調整する過程で、水酸化ナトリウム溶液を添加し続けると、溶液の pH は 7.5 付近で長く維持した。また、白色の沈殿物の生成も確認され、水酸化セリウム(III)が生成されたことが示唆される。



その後、反応液をバッチ式反応装置に入れて 400°C、30 MPa にて反応させた。

二酸化セリウムの生成機構は先ず三価セリウムの加水分解により水酸化セリウムが生成する。その後、高温で脱水反応が起こり、酸素によって 4 価の酸化セリウムに酸化される。



比較のため、二酸化セリウムは焼成法で合成した。

乳鉢に水酸化セリウム(IV)の固体を適量入れる。この乳鉢をマッフル炉に入れ、100 分間かけて 500°C までで昇温した後、この温度で 3 時間焼成し、その後、室温まで自然冷却した。焼成後、固体は白色から淡黄色に変化し、酸化セリウムが生成していることがわかる。

水酸化セリウムは高温で脱水反応を起こす



なお、1.0360 g の CeO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O を投入したところ、0.8533 g の CeO<sub>2</sub> を獲得した。よって、n は約 5.67 と算出出来る。

Fig3.1 は、酸性条件下で合成した二酸化セリウムの形状を示したものである。酸性条件下で合成した二酸化セリウムは、サイズが大きく、ミクロンサイズの立方体型結晶であった。

Fig3.2 に中性条件下で合成した二酸化セリウムの TEM 画像を示す。図ではわかりにくい形態だが TEM 像を拡大すると、Fig3.3 のように、二酸化セリウムの結晶が 10 nm 以下の小さなナノ粒子で多数構成されていることがわかる。結晶の格子筋が観察でき、その間隔を測定すると 0.31 nm で、多面体二酸化セリウムの露出結晶面 (222) の

間隔に最も近くなっていることがわかる。したがって、中性条件下で合成した二酸化セリウムは、微小な多面体結晶であると結論づけることができる。

Fig3.4は、アルカリ性条件下で合成した二酸化セリウムの結晶である。この条件下での二酸化セリウムは多面体形状であることが容易にわかる。粒子径は10nm前後が多い。同時に、中性条件下の二酸化セリウムと同じ0.31 nmの間隔で格子縞が観察され、これは多面体二酸化セリウムの露出した結晶面の間隔である(222)。この結果は、この条件下で二酸化セリウムが多面体であることをさらに裏付けるものである。

Fig3.5は、焼成により合成した二酸化セリウムのTEM写真である。その結果、アルカリ性の条件と同様、多面体の二酸化セリウムが得られ、粒子径も10 nm前後とほぼ同じになった。この試料では、多面体二酸化セリウムの(222)結晶面間隔0.31 nmも観察された。

二酸化セリウムの形態は、超臨界水中のpH調節によってある程度制御することに成功したが、最も効率が良いとされるロッド型の合成には成功しなかった。

### 3.2 亜臨界水熱合成法による合成

報告されているロッド型のCeO<sub>2</sub>の亜臨界水熱合成法<sup>[34]</sup>を用い、二酸化セリウムを合成した。

この方法では、1.7369 gのCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>Oと0.0152 gのNa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (mol比100:1)を5 mLのDSWに溶解し、その後15分間十分に攪拌する。その時点で白い沈殿が形成された。続いて、30 wt%過酸化水素水溶液 (mol比Ce:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:100:0.6) 2.42 μLを加え、30分間激しく攪拌し、白色沈殿物が黄色に変化するのを観察した。よく攪拌された反応液2 mLをバッチ式反応器に加え、230°Cで24時間反応させた。(圧力は2 MPa程度)

遠心分離により固体生成物を分離し、洗浄、乾燥後、XRDおよびTEMで観察した。Fig3.6のXRD図から、亜臨界水熱法と焼成法により合成した二酸化セリウムは同じく蛍石型CeO<sub>2</sub>であることが分かった。Fig3.7のTEM図から、二酸化セリウムはロッド型とキューブ型が混在していることがわかる。

ロッド型は長さ200 nm程度、幅数十 nm程度であった。

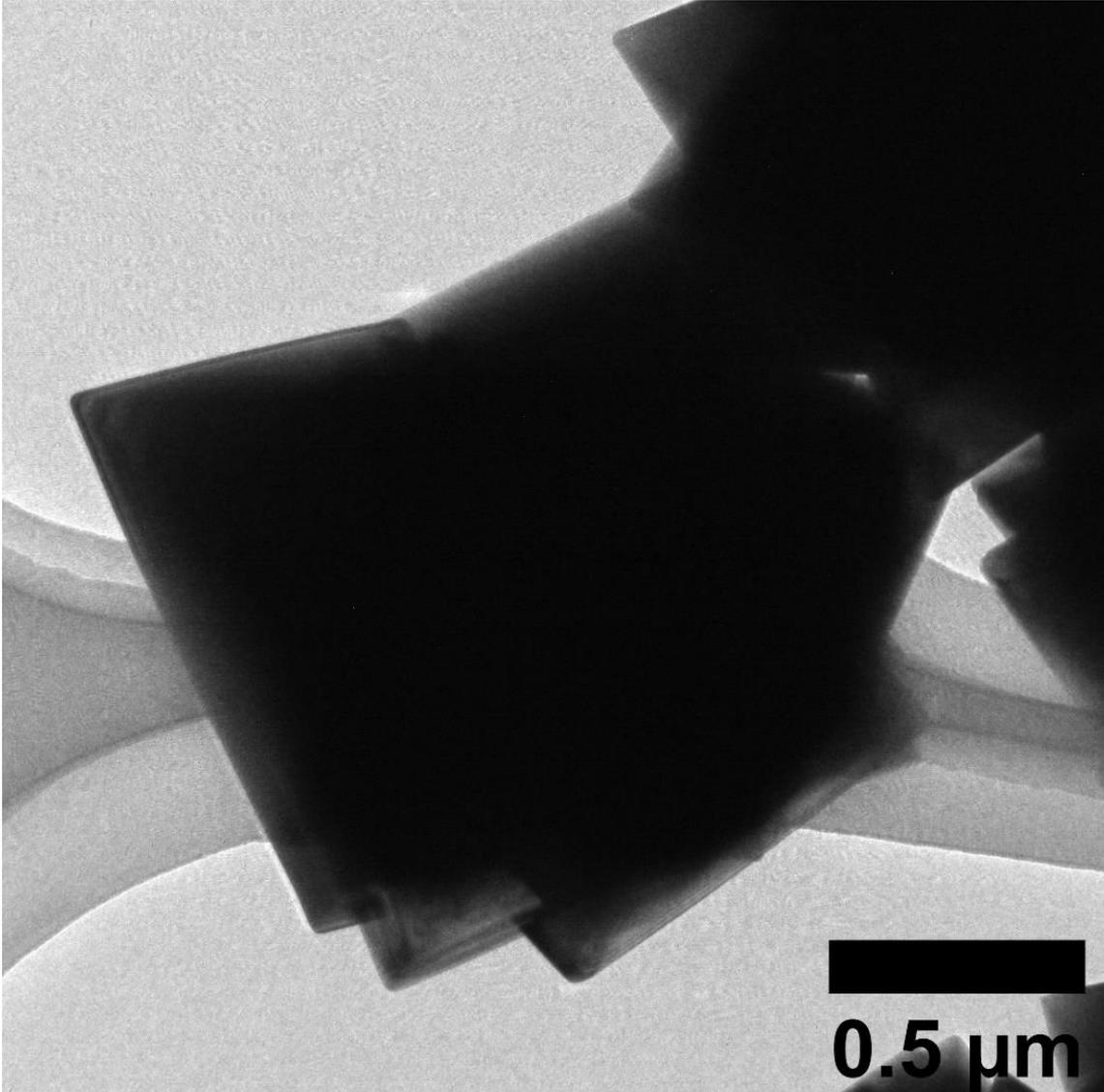


Fig3.1 超臨界水熱法(酸性条件)で合成した  
CeO<sub>2</sub>のTEM像

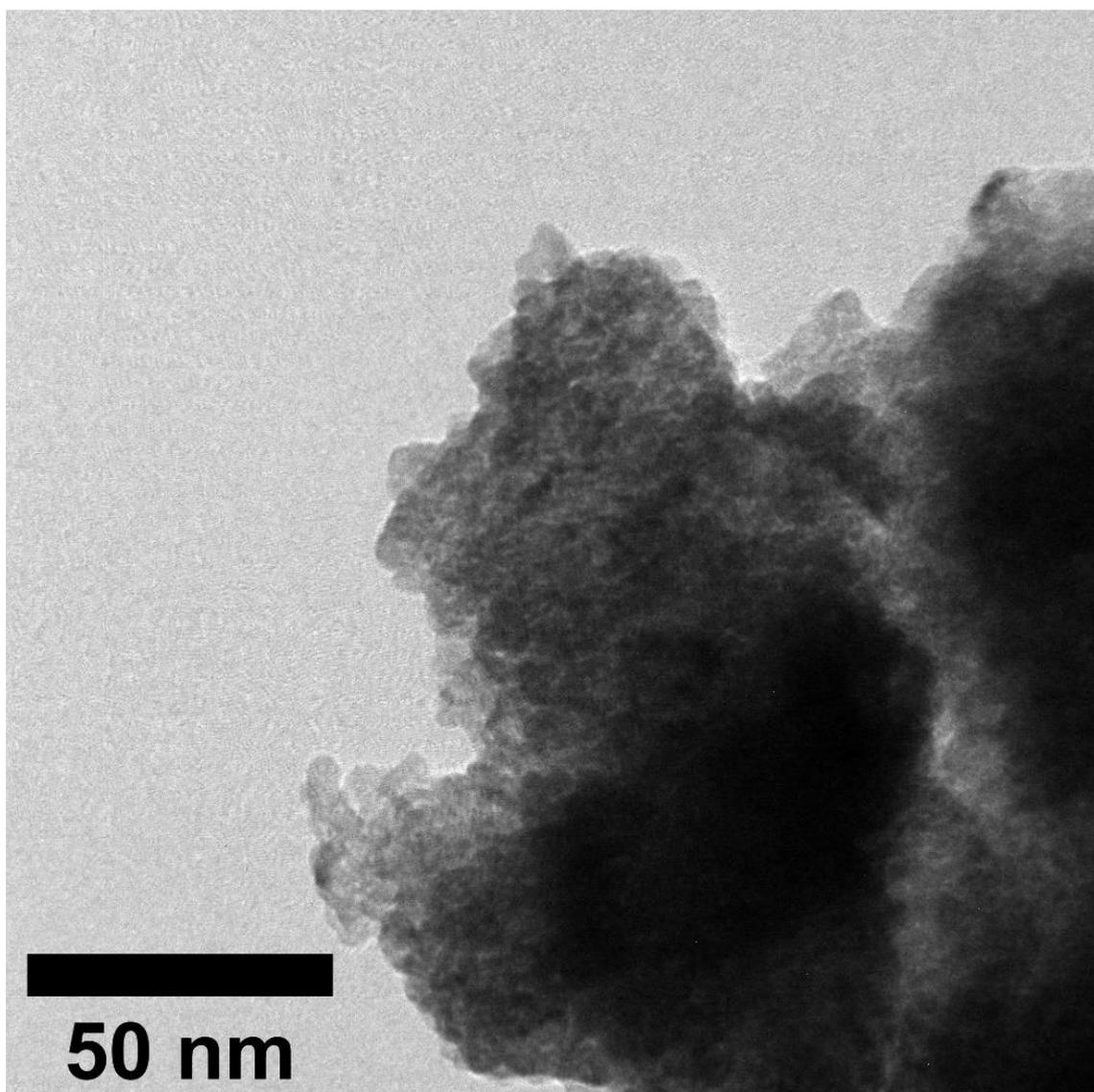


Fig3.2 超臨界水熱法(中性条件)で合成した



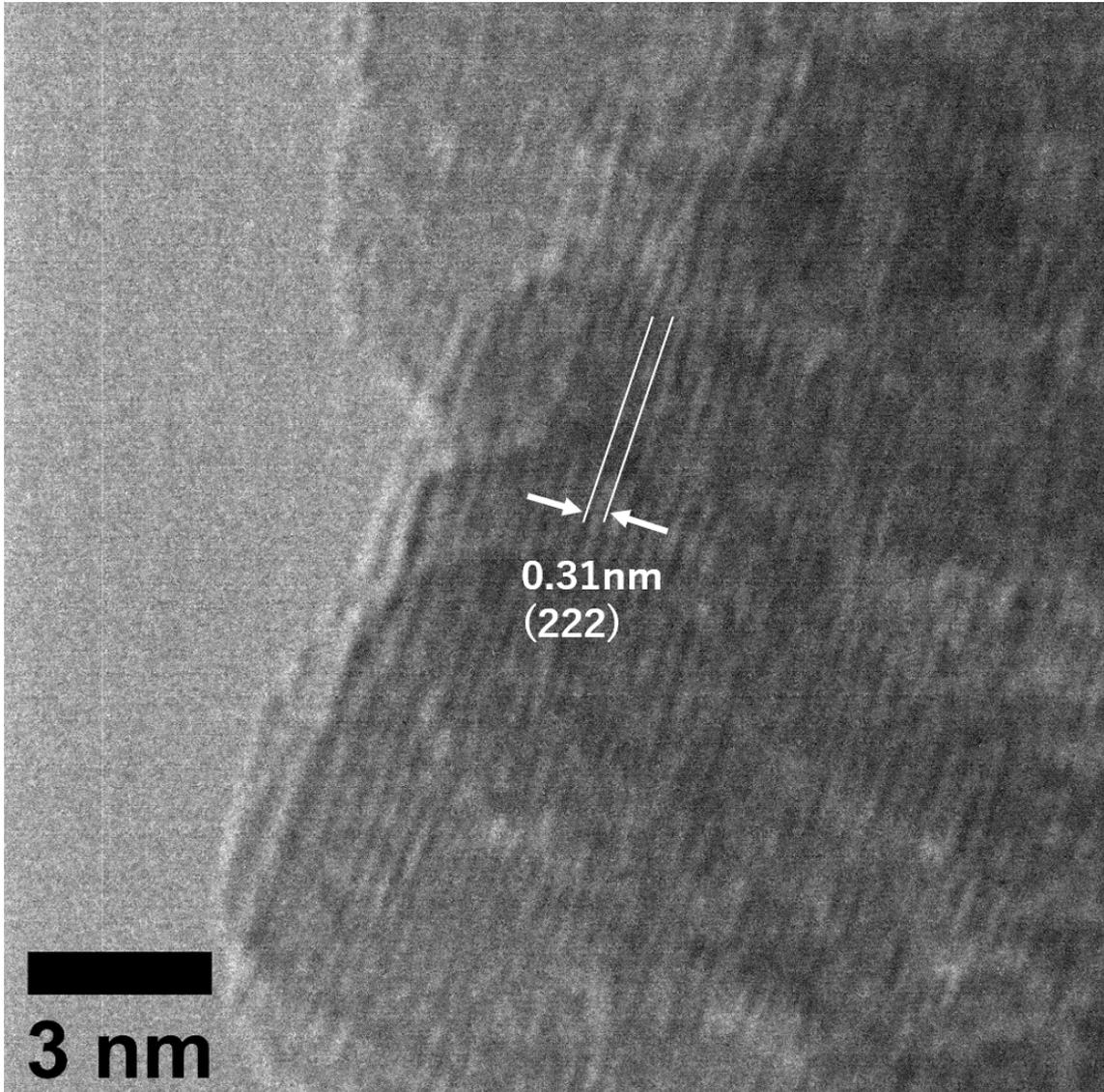


Fig3.3 Fig3.2 の拡大図

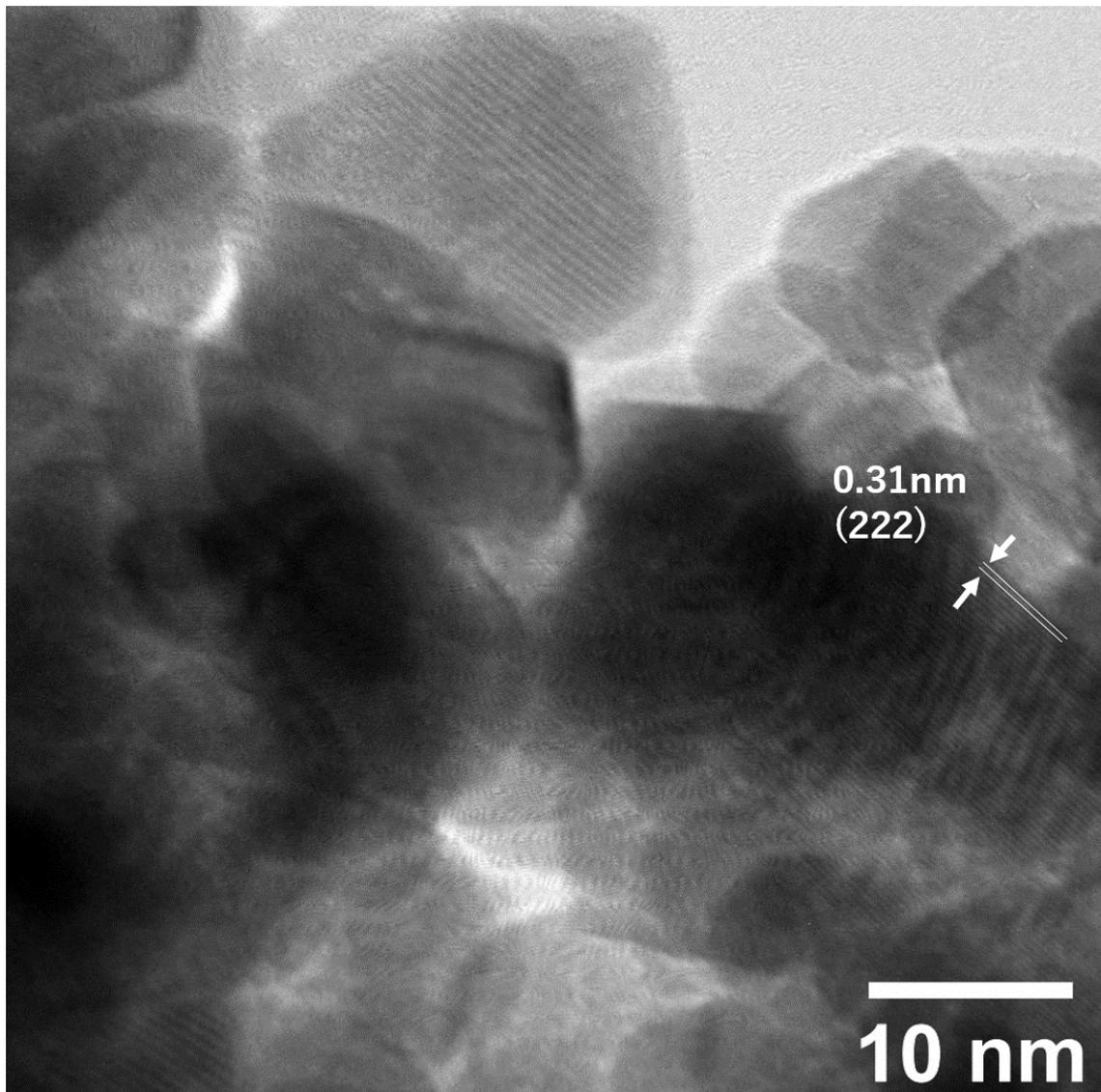


Fig3.4 超臨界水熱法(アルカリ性条件)で合成した  
CeO<sub>2</sub>のTEM像

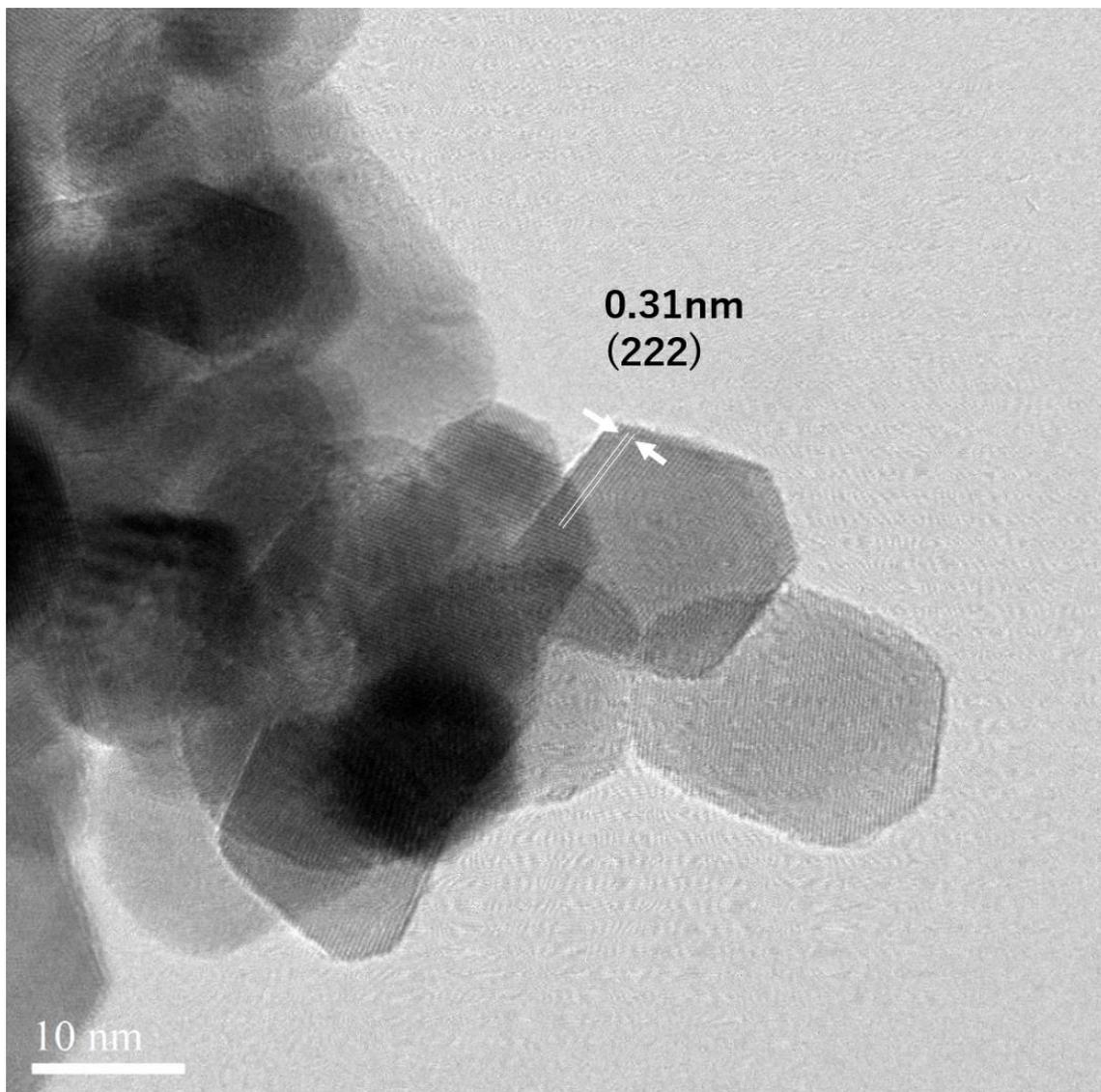


Fig3.5 焼成法により合成した  
CeO<sub>2</sub> の TEM 像

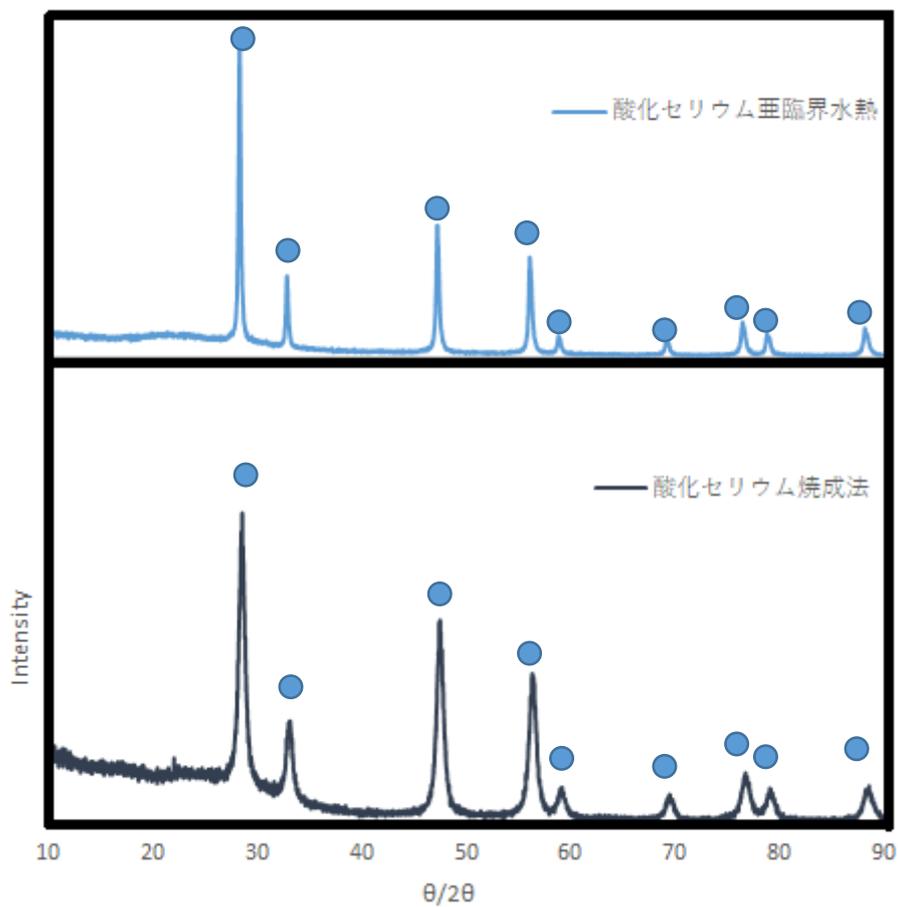


Fig3.6 焼成法と亜臨界水熱法に

より合成した CeO<sub>2</sub> の XRD 結果

○：蛍石型 CeO<sub>2</sub> ピーク

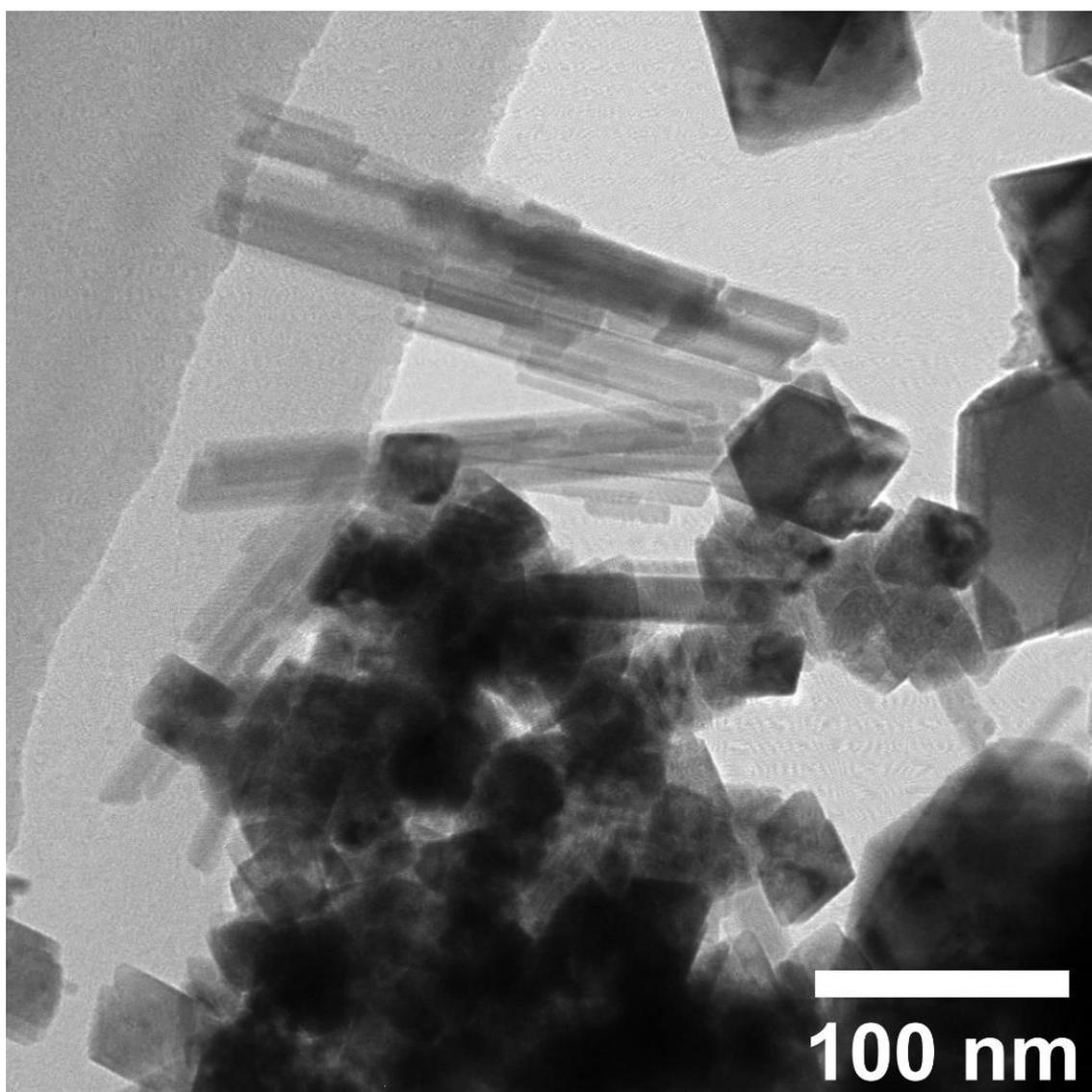


Fig3.7 亜臨界水熱法により合成  
した  $\text{CeO}_2$  の TEM 像

## 第4章 金ナノ粒子の合成

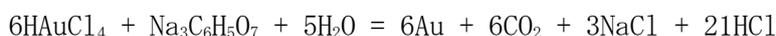
### 4.1 合成方法

1mM HAuCl<sub>4</sub> 溶液をバッチ式反応器に添加し、400°C、30 MPa で反応を行った。この過程で、還元剤の有無の影響を調べるために、34mM 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

比較のため、金コロイドも一般的な条件で合成した<sup>[35]</sup>

合成条件は 50 mL 1 mM HAuCl<sub>4</sub> 溶液を沸騰まで加熱し 5 mL 34 mM クエン酸三ナトリウムを入れて攪拌しながら 95 °C 付近 20 min くらい維持して反応させる。クエン酸ナトリウムを加えてから数秒後、黄色の溶液は急速に黒くなり、10 秒後濃い赤色に変化した

テトラクロロ金酸はクエン酸三ナトリウムに還元される。



自然冷却後、金コロイドに体積比 1:1 の DSW を入れて超音波で 5 分処理した。

### 4.2 実験結果

上記三つの条件で得られた金を含むコロイドを TEM で観察した。Fig4.1 は、一般的な条件で合成した金コロイド中の金の形状を示す。

この条件下で合成した金は、大きさは十数 nm から 30 nm に分布した。また、深刻な凝集現象が観察された。

超臨界条件下で還元剤を加えて合成した金ナノ粒子を Fig4.2 に示す。

画像中の黒っぽい球状の粒子が金ナノ粒子で、周囲の球状の粒子は反応によって生成された塩化ナトリウムと思われる。

塩化ナトリウムに囲まれているものの、超臨界状態で合成した金ナノ粒子の大きさは、金コロイドと近似していて、数 nm から 30 nm に分布する。金コロイドと比べて凝集が少なく、ほとんどが単独の粒子である。

還元剤を添加しない反応でも、金は合成した。Fig4.3 に示すように、金は上記と同様の暗色の球状粒子で、凝集は少ない。

しかし、粒径が比較的大きく、20 nm から 120 nm まで分布していた。

### 4.3 メカニズム推測

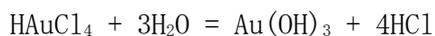
還元剤を添加しない金ナノ粒子生成のメカニズムは、以下のように推測している。テトラクロロ金酸では、金は三価である。0 価の金に転化するには、還元剤が必要になる。



反応システムにある還元性種は Cl<sup>-</sup> と O<sup>2-</sup> が挙げられる。金を含む化合物の分解反応により Au が析出し、塩素か酸素気体を放出する機構が考えられる。

超臨界水熱合成法は金属酸化物の合成に多く用いられるが、金属の合成には限定的である。その中、澤井ら<sup>[36]</sup>が超臨界水熱合成を用いて酢酸銀から銀ナノ粒子を合成するにあたって酢酸銀の加水分解と脱水縮合より酸化銀を生成し、酸化銀の分解反応により銀が析出する機構を提唱した。

よって同族の酸化金が分解して金を生成する機構が十分に考えられる。テトラクロロ金酸を高温で加水分解した後、脱水縮合反応により酸化金を生成する。酸化金は高温の反応条件下では不安定であり、分解して金を生成する。



これらの結果から、超臨界水熱法は還元剤を添加せずに金ナノ粒子を合成でき、得られた粒子は一般的な方法で合成した金コロイドよりも凝集しにくい、と結論付けることができる。この結論は、後述の XRD で観察される金の特徴的なピークによって裏付けられている。

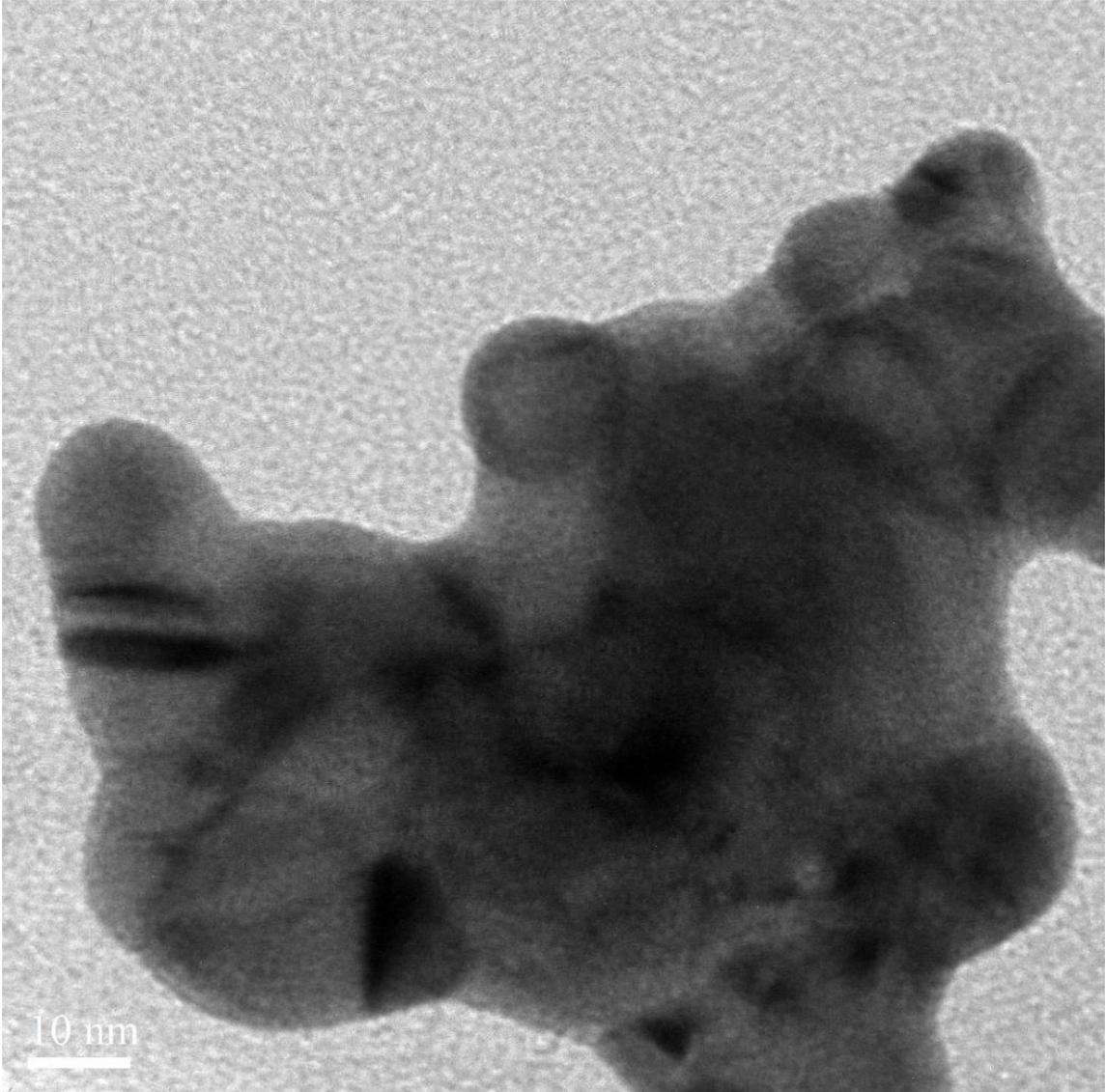


Fig4.1 金コロイドのTEM像

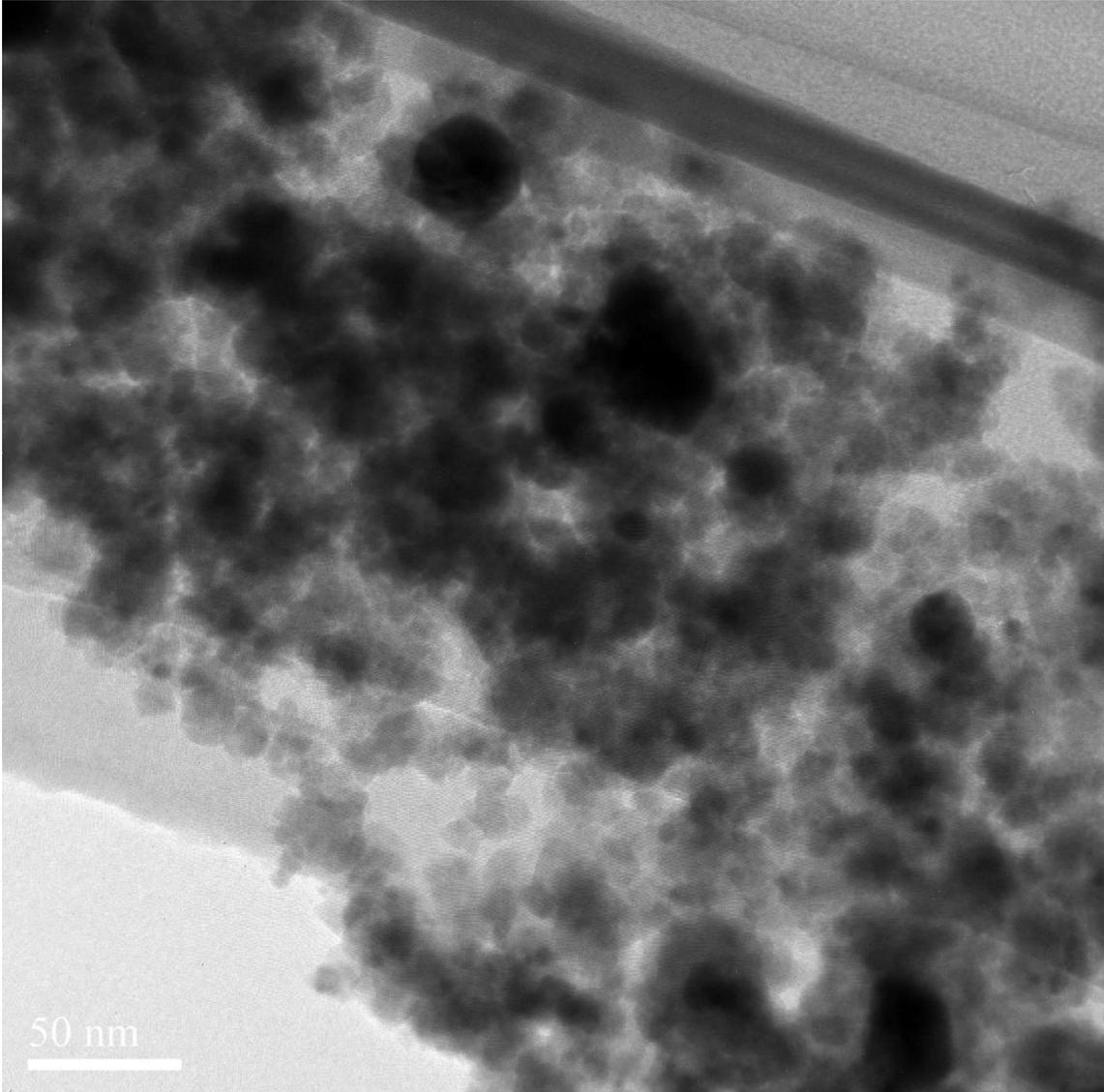


Fig4. 2 超臨界水熱(還元剤添加)

により合成した金の TEM 像

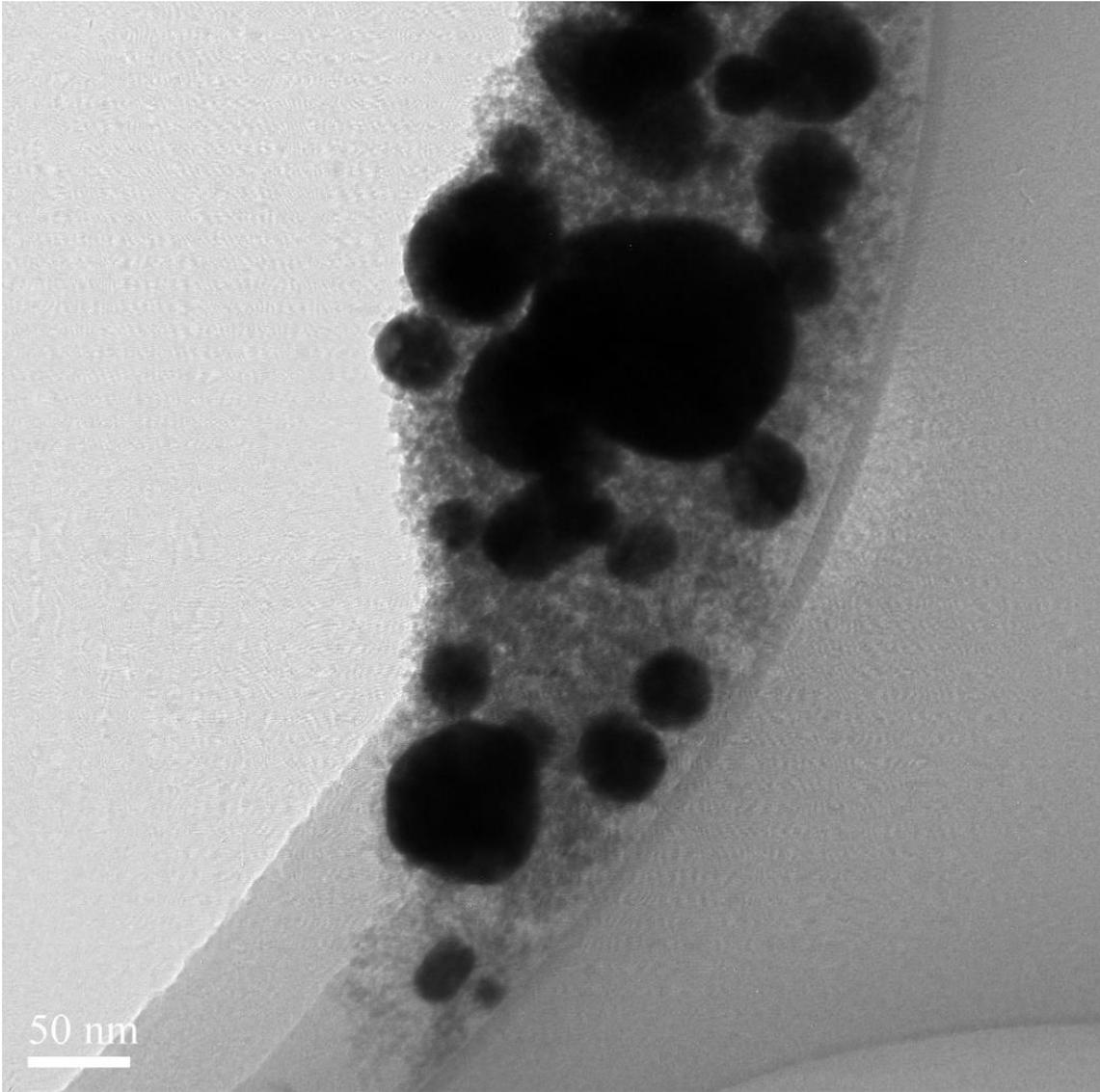


Fig4.3 超臨界水熱(還元剤無添加)により合成した金のTEM像

## 第5章 金ナノ粒子の担持

### 5.1 合成-担持同時進行

まず、超臨界含浸法を用いて、二酸化セリウムの形態の違いが金の担持に及ぼす影響を検証した。HAuCl<sub>4</sub>の20.6 mM溶液を、前述のロッド型、キューブ型混合CeO<sub>2</sub>および焼成条件で合成した一般のCeO<sub>2</sub>粉末にAu質量分率が5%になるように混合し、金と二酸化セリウムを含む濁液をバッチ反応器に封入して400°C、30 MPaで反応させた。反応生成物をXRDで同定し、TEMで観察した。

Fig5.1は、焼成により合成した多面体型CeO<sub>2</sub>と、金を担持したCeO<sub>2</sub>のXRDパターンである。すべての試料で蛍石型CeO<sub>2</sub>の特徴的なピークが検出され、すべての形態のCeO<sub>2</sub>が同じ結晶構造であることがわかる。CeO<sub>2</sub>とは対照的に、金を担持した試料は金の特徴的なピークをはっきりと示しており、この条件下で金の合成に成功したことを示している。金とCeO<sub>2</sub>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。

また、合成過程で還元剤を添加していないため、四章で合成した還元剤を添加しない超臨界水熱合成の生成物が、金の塩化物や酸化物ではなく、確かに金ナノ粒子であることが証明された。

### 5.2 実験結果

生成物をTEMで観察すると、金はCeO<sub>2</sub>上に担持されていることが確認できなかった。さらに、Fig5.2に示すように、TEMで回折パターンを確認すると、XRDの結果とは逆に、CeO<sub>2</sub>のピークのみが確認され、Auのピークは確認されなかった。TEM用の試料は粒子を分散させるために超音波処理を行ったことを考慮し、超音波処理を行わずにTEMで再観測を行った。

Fig5.2に示すように、未処理試料のTEM回折パターンはAuのピークを示し、X線回折の結果と一致した。したがって、TEMで金ナノ粒子が観察されなかった理由は、試料作成時の超音波処理により、Auが脱落し、重くなって分散媒のエタノールより下に重力で沈み、TEM用の試料の作成時に銅板上に落とされなかったため、CeO<sub>2</sub>のみが観察された可能性が高いと思われる。

Fig5.3に示すように、超音波処理されていない試料では、TEMでAuが観察された。

しかし、このAuの写真をEDXで分析したところ、Auしか含まれていないことが分かった。(Fig5.4)さらに、CeO<sub>2</sub>の領域を選んでEDX分析を行ったところ、Auを含まないことがわかった。(Fig5.5と5.6)

CeO<sub>2</sub>の配置を、より効果的と思われるロッド、キューブ型の混合物(超臨界水熱により合成)に変えて観察した。Fig5.7に示すように蛍石型CeO<sub>2</sub>とAuの特徴的なピークが観察された。超音波処理の前後にかかわらず、TEM像Fig5.8のようにAuの(111)結晶面は0.22 nmの間隔であることが確認され、CeO<sub>2</sub>上に担持したAuナノ粒子がごく微

量にしか観察されていなかった。Au の投入質量分率から推測される観察すべき量とはかけ離れている、偶然だと考えられる。

以上の結果から、次のような結論が得られる。Au ナノ粒子の超臨界水熱合成を用いた場合には Au の凝集は弱い、CeO<sub>2</sub> 担体の存在下では Au は強い凝集挙動を示し、担体上に均一に分布していないことがわかった。さらに、Au は CeO<sub>2</sub> との結合が弱く、超音波処理すると簡単に脱落してしまう。そのため、超臨界含浸法を用いて、Au ナノ粒子の合成と担体保持を同時に完了させることは困難であった。

### 5.3 担持のみ

Au の原料を合成済みの Au コロイドに変更し、超臨界水の高い拡散性のみを利用して、Au ナノ粒子を CeO<sub>2</sub> 上に担持することを試した。

XRD 測定を行ったところ、蛍石型 CeO<sub>2</sub> と Au の特徴的なピークが確認された。Fig5.9 に示す。

その後、TEM で観察したところ、超音波処理の有無にかかわらず、CeO<sub>2</sub> 上に Au が分散している様子が確認された。Fig5.10 に示す。色の濃い球状粒子は Au ナノ粒子で、色の薄い粒子は CeO<sub>2</sub> である。拡大図では Au の (111) 結晶面 0.22 nm の間隔とロッド型 CeO<sub>2</sub> の露出した結晶面 (220) 0.26 nm が確認された。これはロッド型 CeO<sub>2</sub> に Au が担持されていることを示している。

Fig5.11 には EDX 分析の結果を示す。Au と Ce の両方の元素が存在し、上記の結果と一致した。

四章に合成した金コロイドの中の Au ナノ粒子と比較すると、CeO<sub>2</sub> に担持された Au ナノ粒子は凝集が少なく、ほとんど独立した粒子であることがわかる。担体である CeO<sub>2</sub> 上により分散して分布している。これは、超臨界処理後、もともと凝集していた Au が再分散し、担体の CeO<sub>2</sub> 上に担持されることを示している。

Fig5.10.1 と Fig5.10.2 から、超音波処理前後の試料には有意な変化は見られず、前の担持実験に比べて、この試料では Au 粒子と CeO<sub>2</sub> がより強く結合していることを示している。

超臨界水熱合成では、CeO<sub>2</sub> への Au ナノ粒子の担持と合成を同時に行うことはできなかったが、Au ナノ粒子の担持と合成を同時に行うことで、CeO<sub>2</sub> への Au ナノ粒子の担持を可能にした。超臨界水処理には、Au の凝集を抑え、分散させる効果があることが分かる。

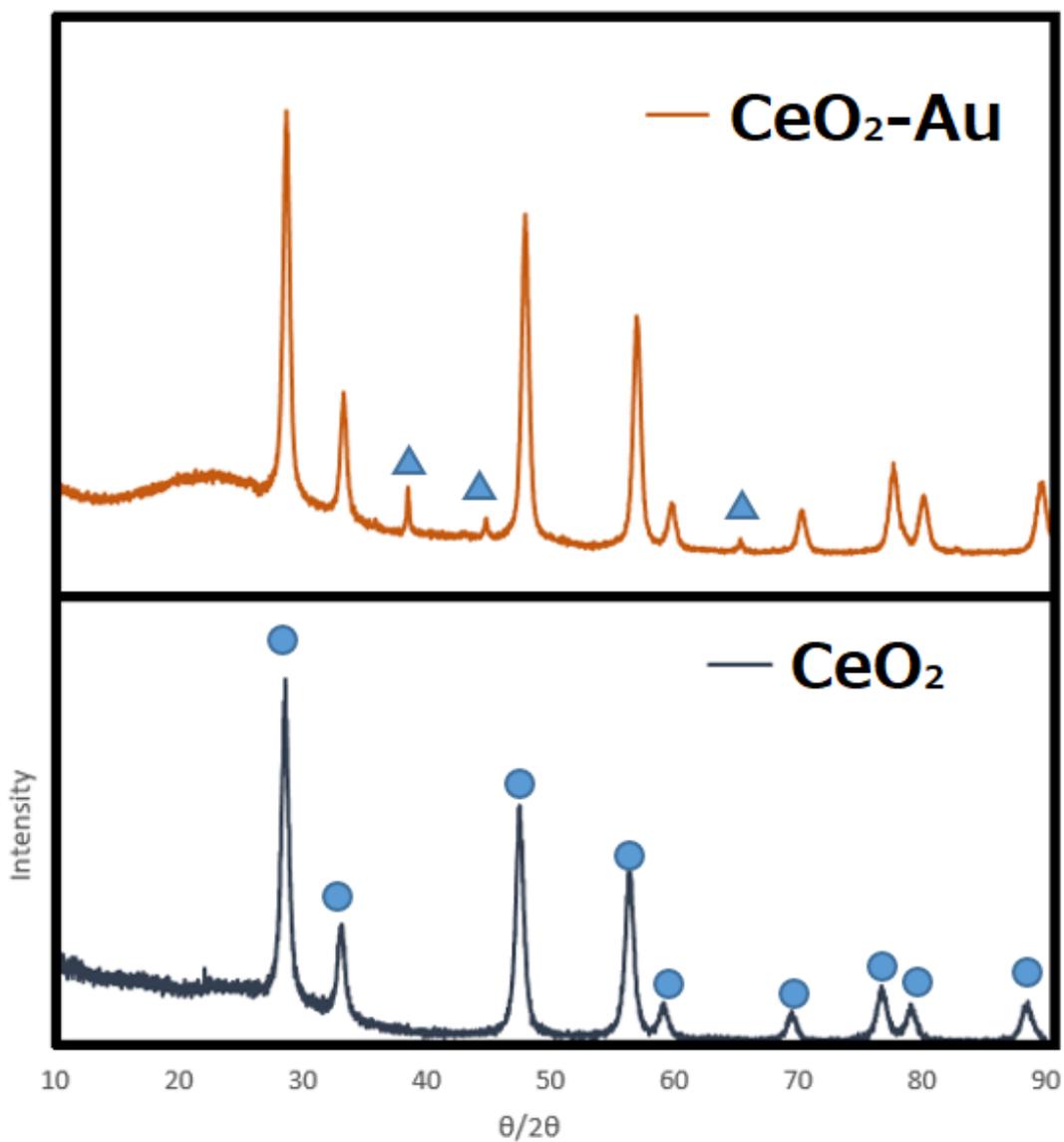


Fig5.1 担持実験 XRD 測定結果

CeO<sub>2</sub> (焼成法)-Au (HAuCl<sub>4</sub> 原料)

○ : 螢石型 CeO<sub>2</sub> ピーク

△ : Au ピーク

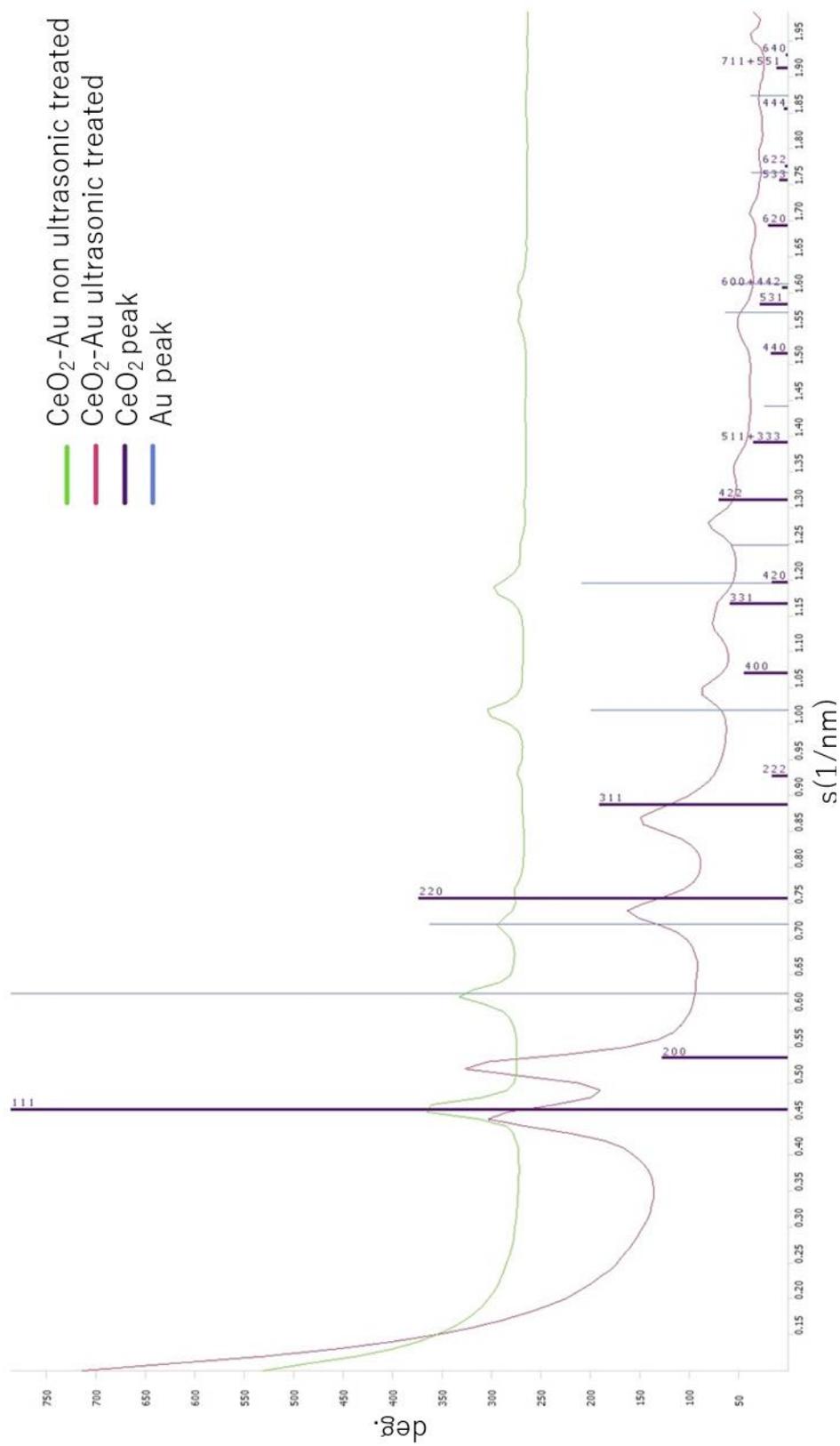


Fig5.2 超音波処理前後

TEM 回折画像

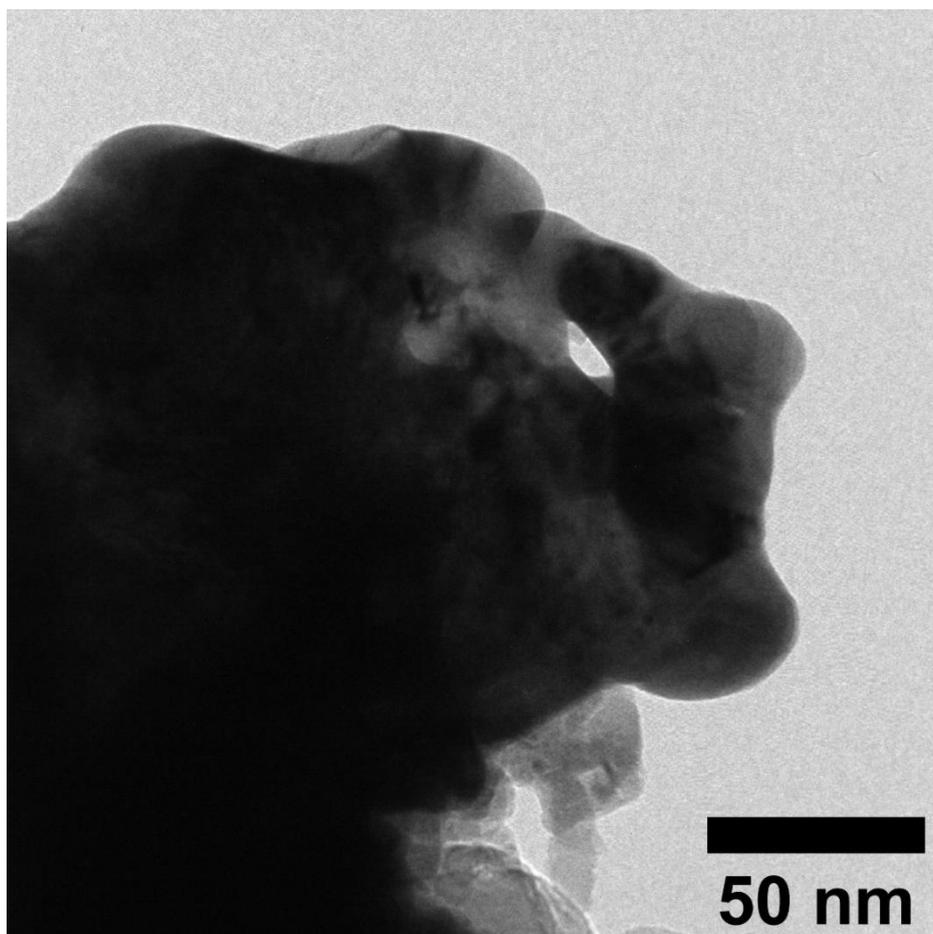


Fig5.3 超音波処理されていない試料の TEM 像

CeO<sub>2</sub> (焼成法)-Au (HAuCl<sub>4</sub> 原料) (Au)

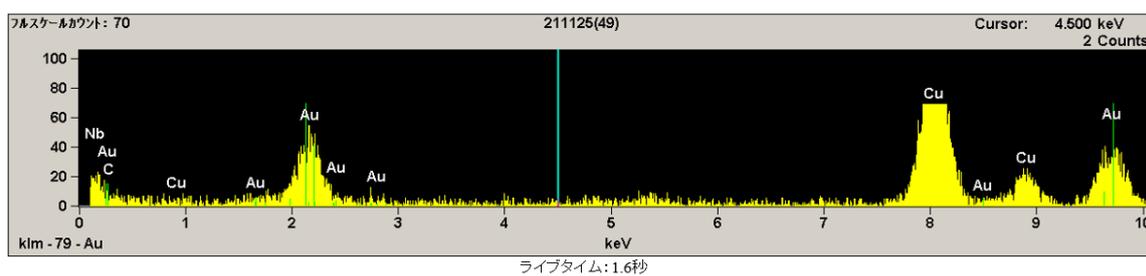


Fig5.4 Fig5.3 部分の EDX 像

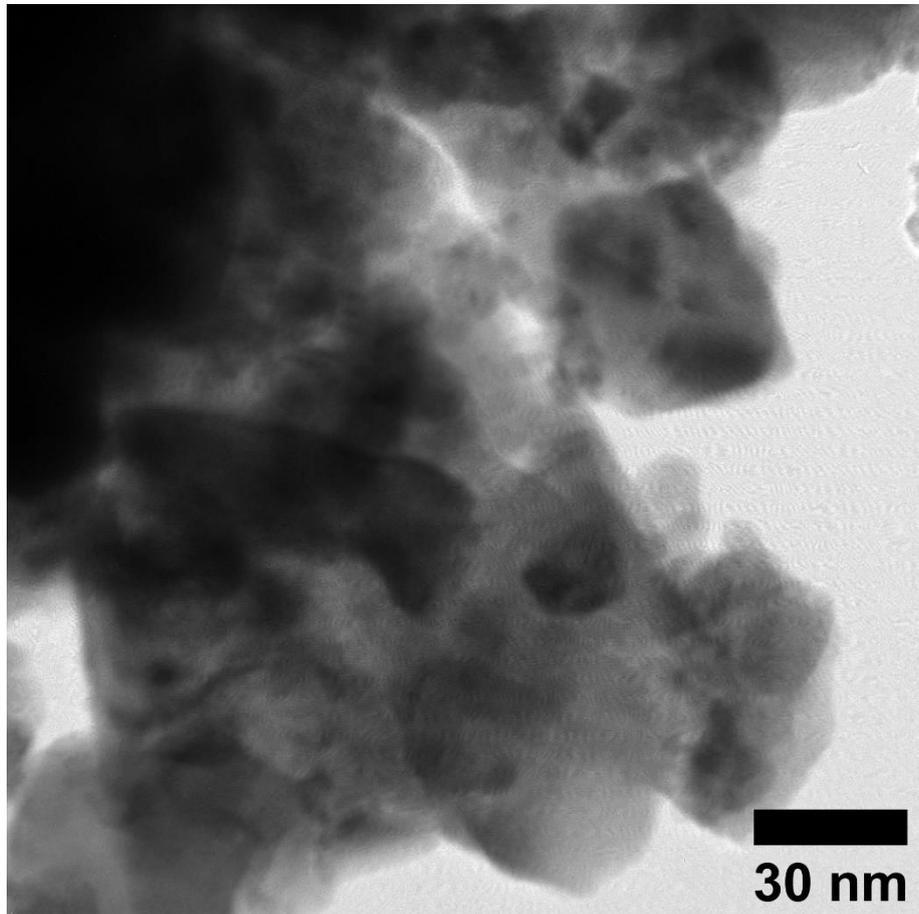


Fig5.5 超音波処理されていない試料の TEM 像

$\text{CeO}_2$  (焼成法)-Au ( $\text{HAuCl}_4$  原料) ( $\text{CeO}_2$ )

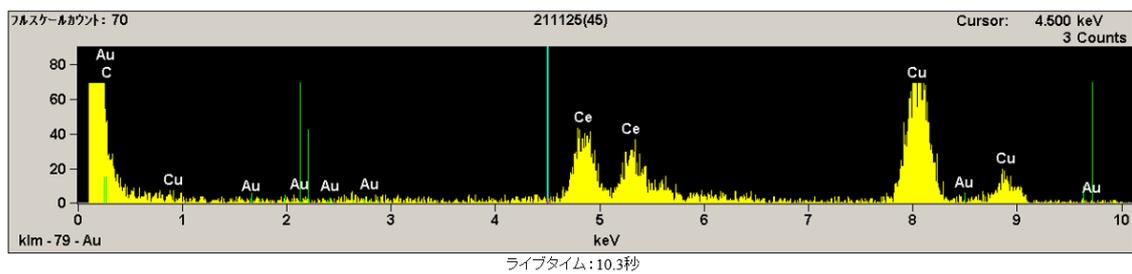


Fig5.6 Fig5.5 部分の EDX 像

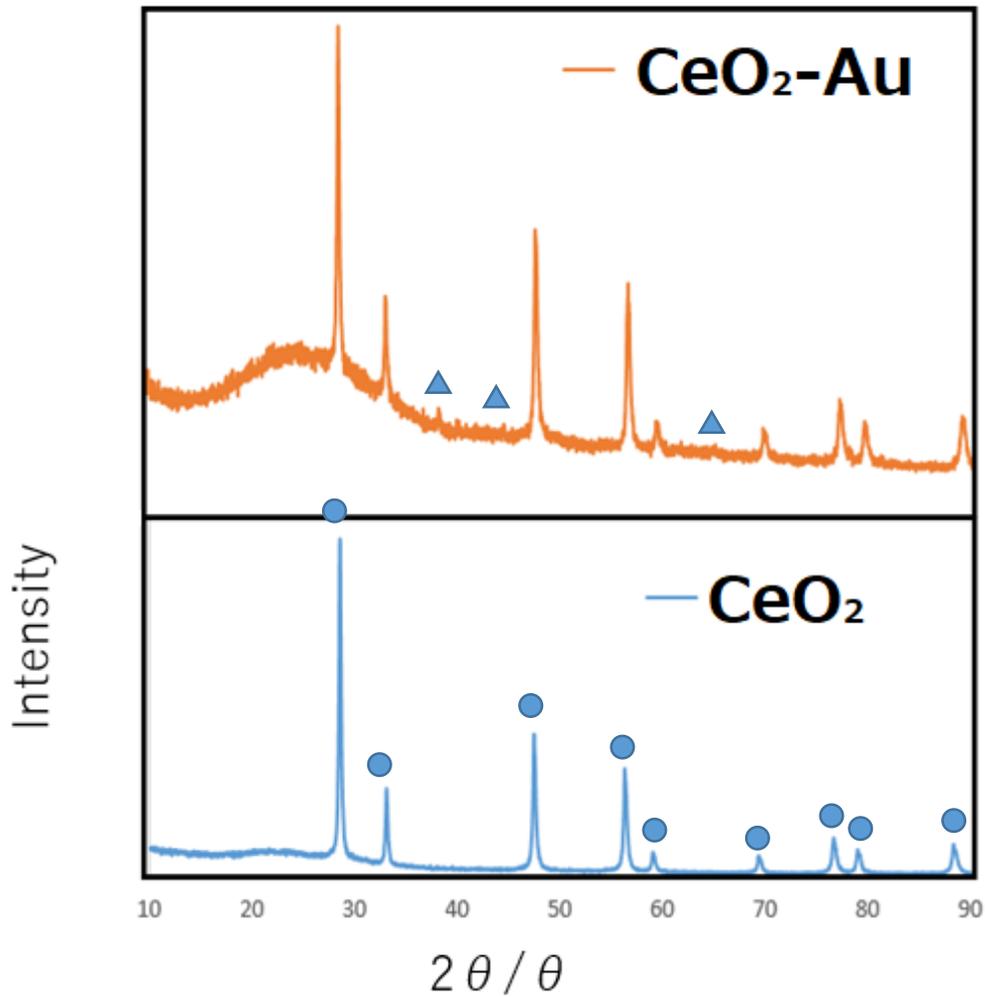


Fig5.7 担持実験 XRD 測定結果

CeO<sub>2</sub> (亜臨界水熱法)-Au (HAuCl<sub>4</sub>原料)

$\circ$  : 螢石型 CeO<sub>2</sub> ピーク

$\Delta$  : Au ピーク

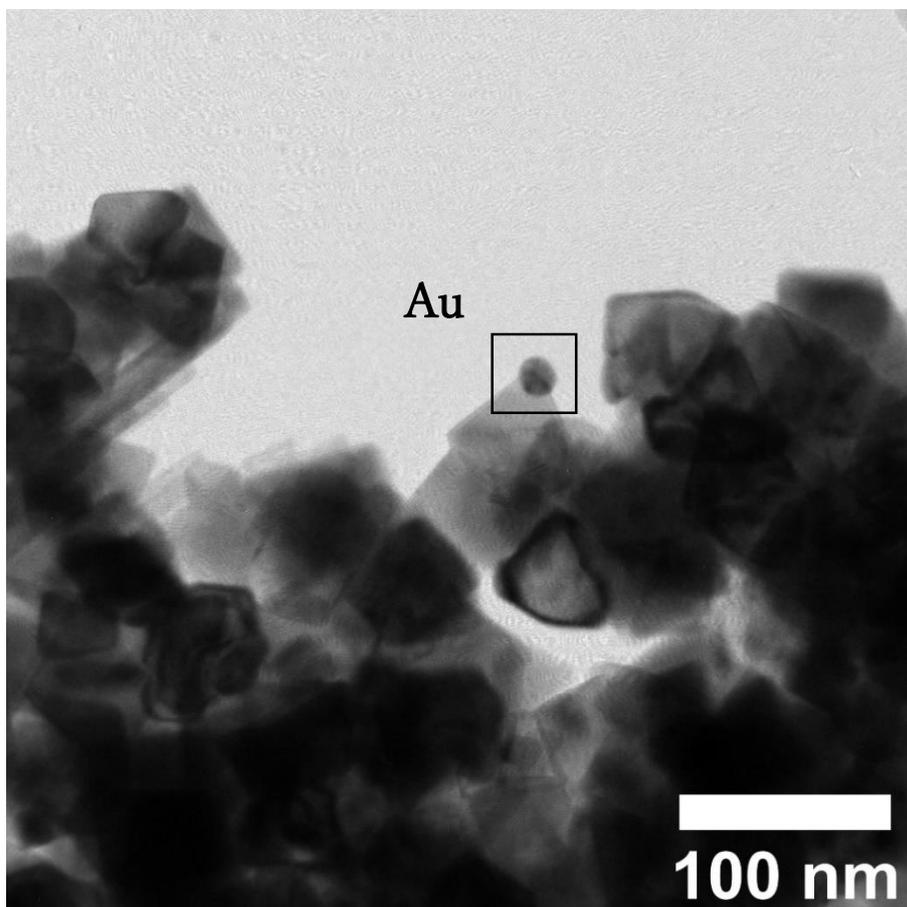


Fig5.8 超音波処理されていない試料の TEM  
像(亜臨界水熱法により合成した担体)

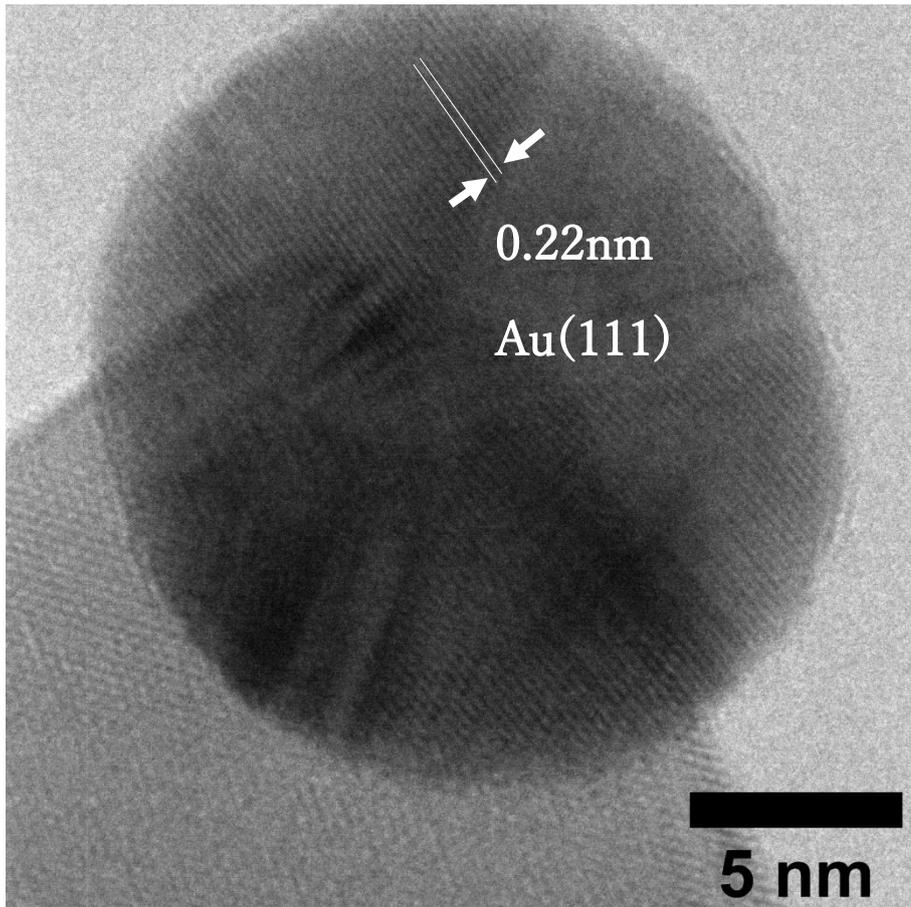


Fig5. 8. 1 Fig5. 8 黒枠部分拡大図

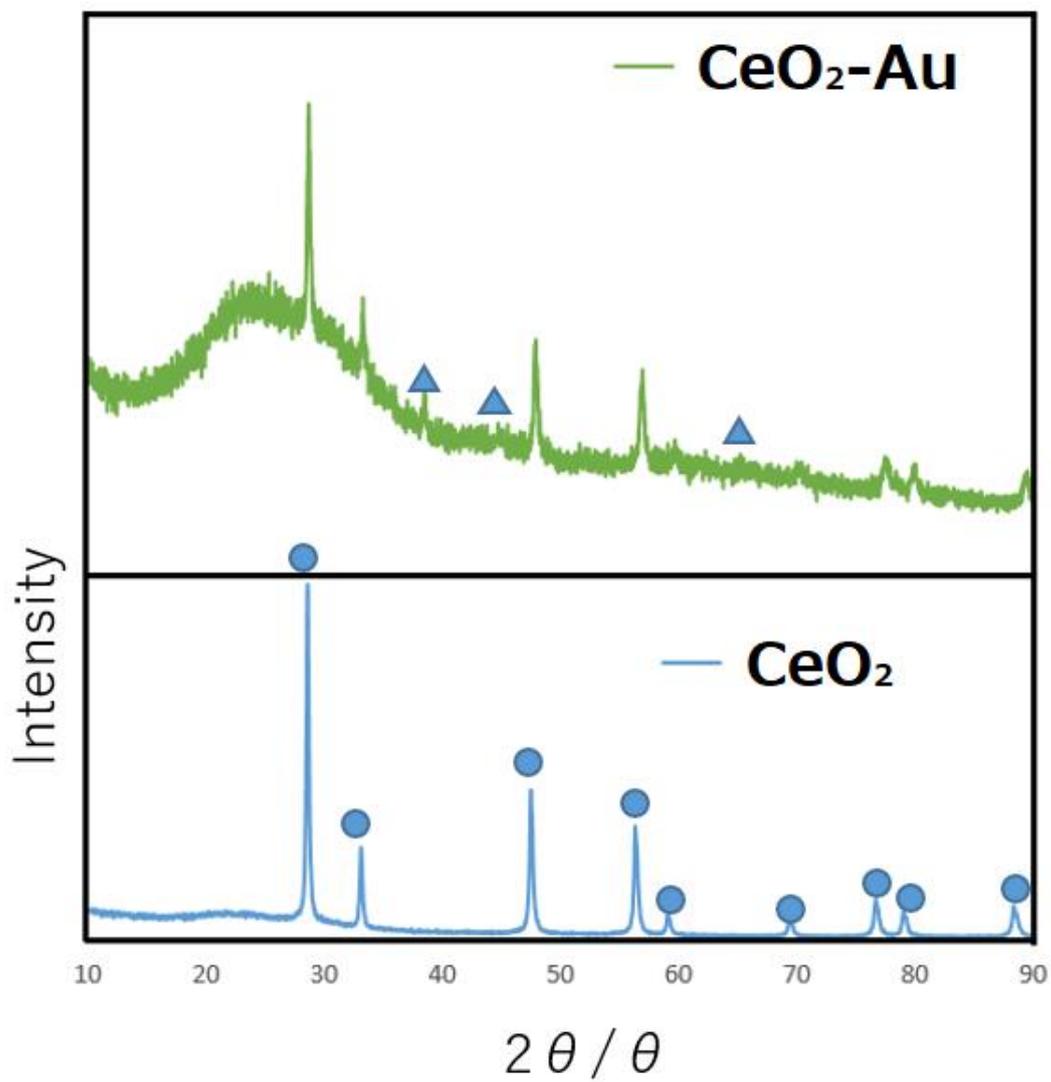


Fig5.9 担持実験 XRD 測定結果

CeO<sub>2</sub> (亜臨界水熱法)-Au(コロイド原料)

○：蛍石型 CeO<sub>2</sub> ピーク

△：Au ピーク

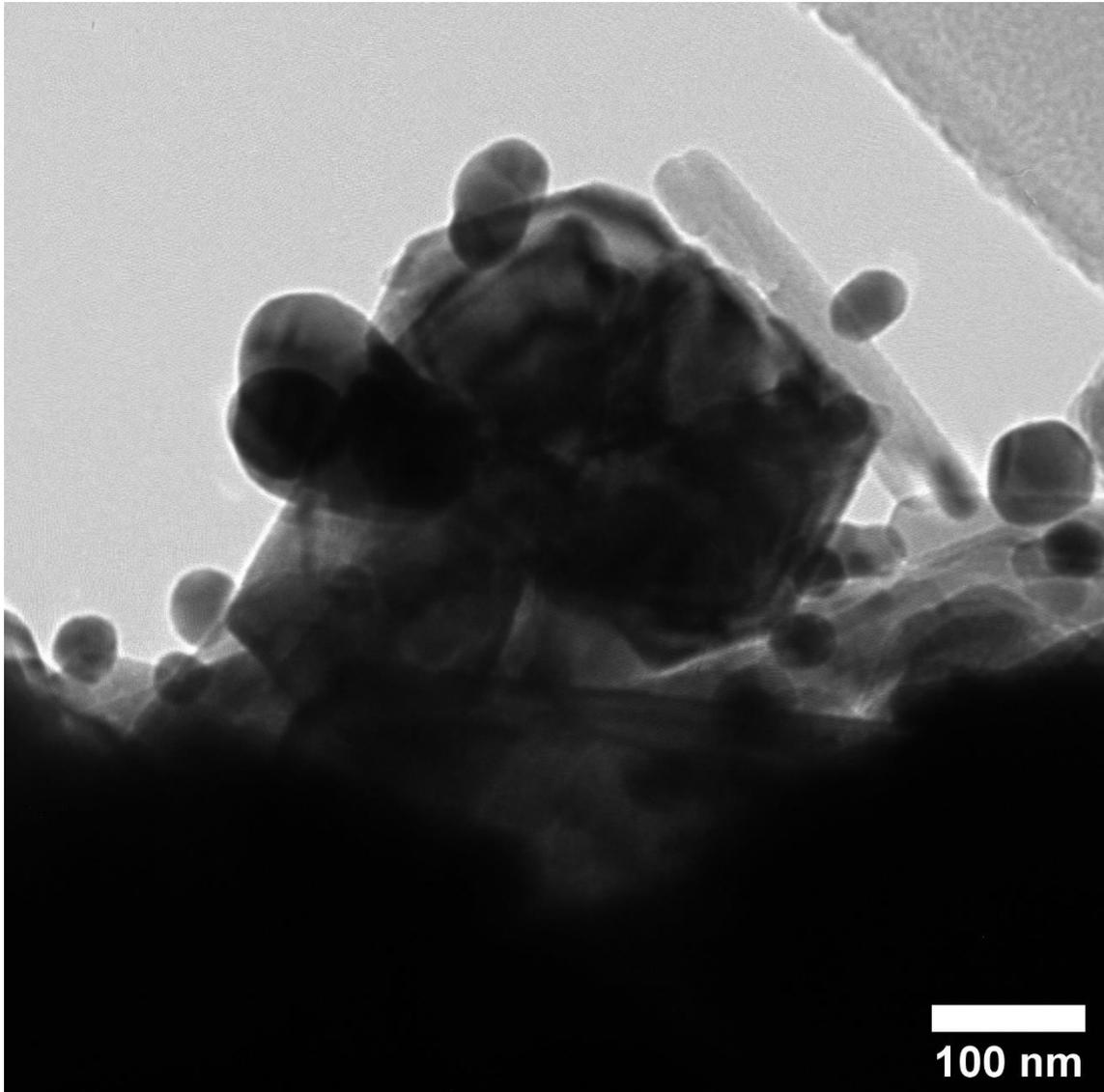


Fig5. 10. 1 超音波処理されていない試料の TEM 像

CeO<sub>2</sub> (亜臨界水熱法)-Au (コロイド原料)

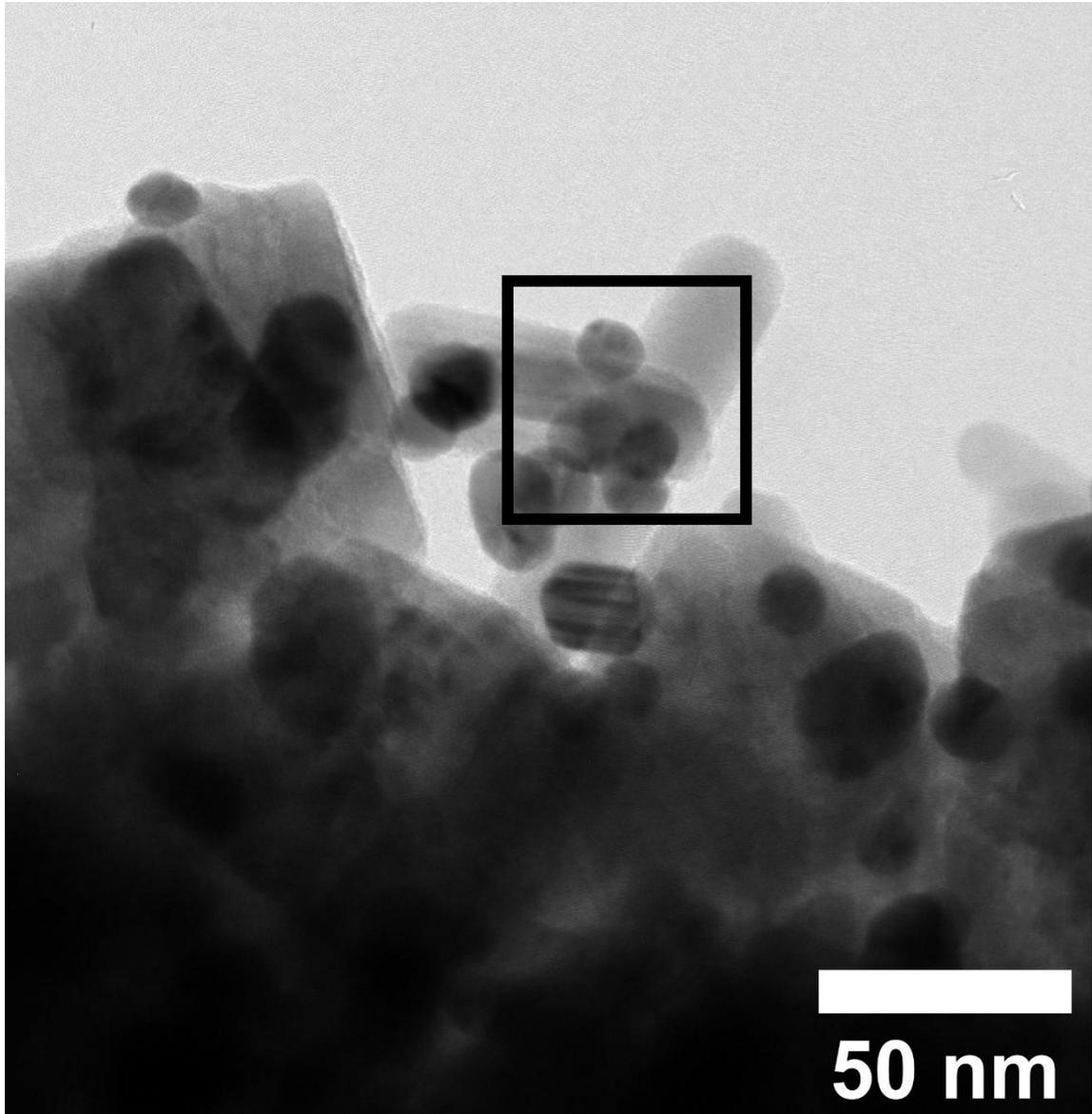


Fig5.10 超音波処理された試料の TEM 像

$\text{CeO}_2$  (亜臨界水熱法)-Au(コロイド原料)

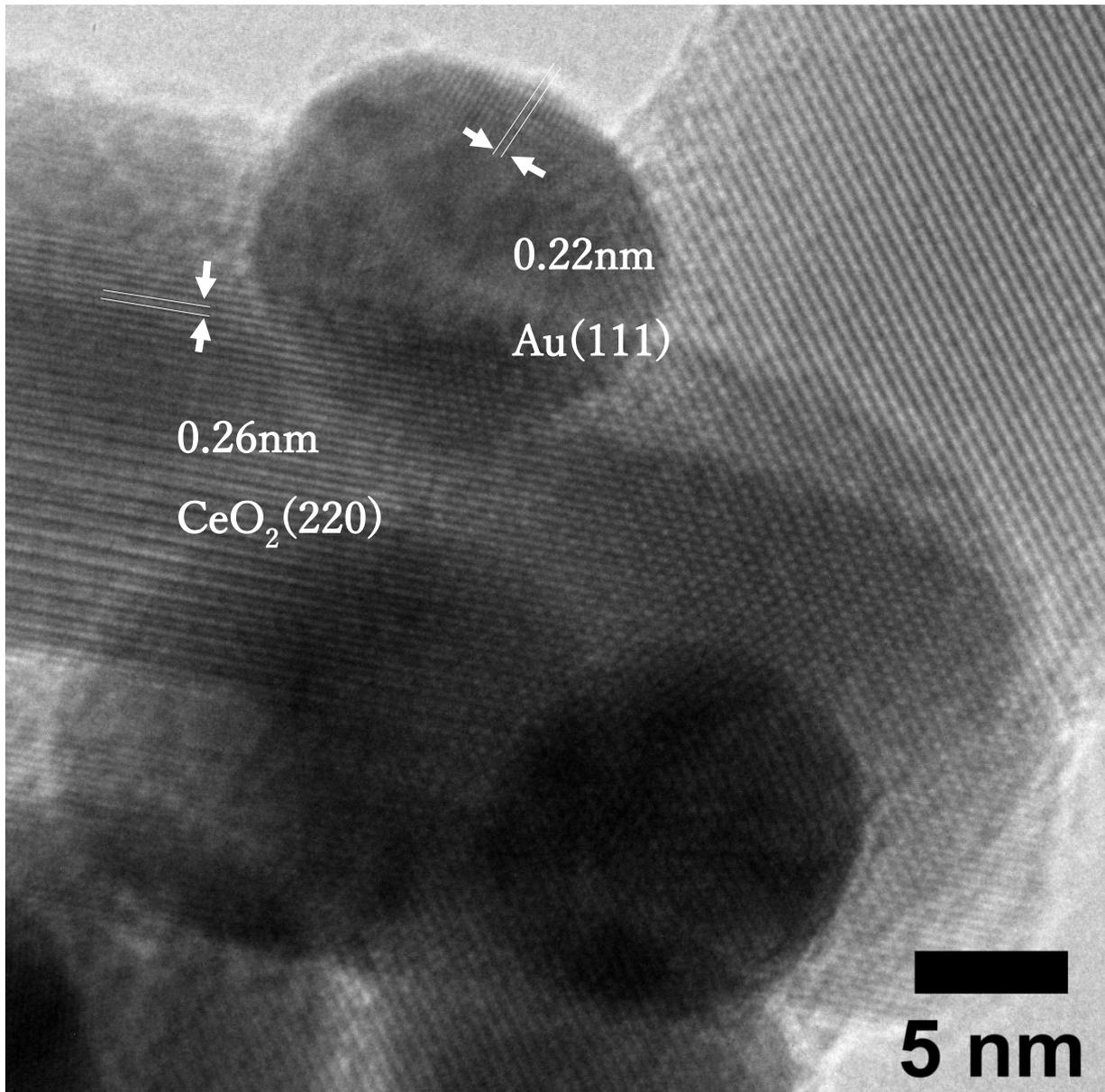


Fig5. 10. 3 Fig5. 10. 2 黒枠部分拡大図

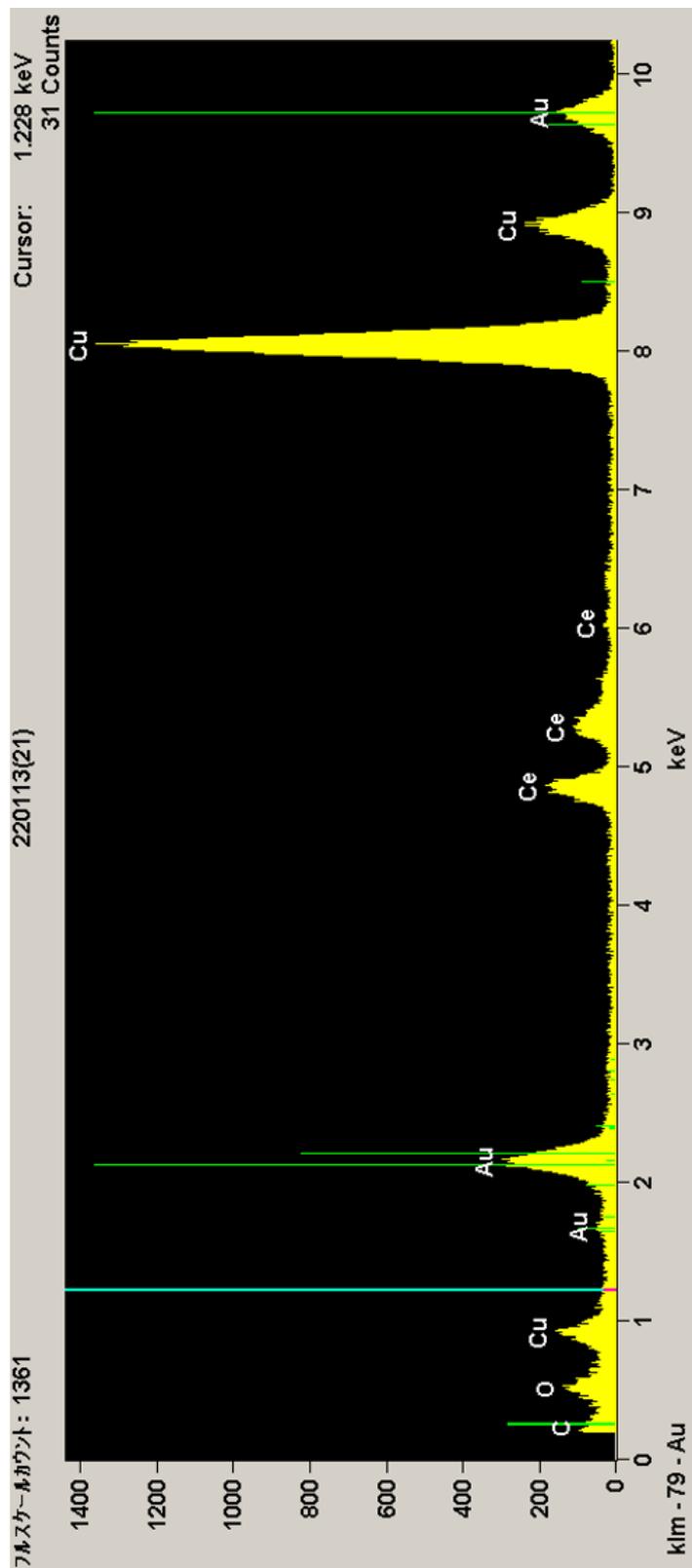


Fig5.11 Fig5.10 部分の EDX 像

## 第6章 総括と今後の展望

### 6.1 総括

本研究では、二酸化セリウム担体に高分散に担持させた金触媒の合成における超臨界水の応用可能性を検討することを目的とし、金触媒の合成を3段階に分けて調査・研究した。

第3章では、超臨界水中での条件変更が二酸化セリウム担体のモルフォロジーに与える影響について検討した。二酸化セリウムは、pHを調整し超臨界水熱法を用いて合成した。二酸化セリウムの形態をさらに調整するために、亜臨界水熱合成法を用いて合成し、比較のために焼成法で二酸化セリウムを合成した。生成物はXRDにより蛍石型二酸化セリウムと判定された。その形態をTEMで観察したところ、超臨界水熱合成のpH変化によりキューブ型および多面体型の二酸化セリウムが生成し、その大きさと形態に大きな変化が見られた。亜臨界水熱合成では、ロッド型とキューブ型の二酸化セリウムが生成した。焼成法では、超臨界水熱アルカリ条件下で合成したものと同様の形態の二酸化セリウムが合成した。超臨界水熱合成法は多面体型とキューブ型を作り分けることが可能だが、ロッド型を合成できなかった。

第4章では、超臨界水中での金ナノ粒子の合成が試みられた。還元剤を使用した場合と使用しない場合の実験を行った。また、通常加熱条件下で合成した金コロイドと比較した。TEMで観察したところ、超臨界水熱条件下で金ナノ粒子の合成に成功していることを確認した。還元剤の添加・非添加は、金合成の成功には影響がないが、金粒子の大きさには影響した。還元剤添加の合成では、より小さい金ナノ粒子が生成した。超臨界水熱合成で合成した金は、通常条件下で合成した金コロイドに比べて凝集が非常に少なく、短時間で、簡単に行うことができた。

第5章では、金ナノ粒子への超臨界合成の利用が試みられている。まず、超臨界含浸法を利用し金ナノ粒子を合成する同時にその場で酸化セリウムに担持することを試した。しかし、TEMやEDXの結果をXRDの結果と比較すると、この方法で合成した金はより凝集し、二酸化セリウムと強固に結合しないことがわかった。その後、金の原料を予め合成した金コロイドに変えて担持実験を行ったところ、この条件下で二酸化セリウムに金をより分散させ、均一に担持させることができることが判明した。

第4章で合成した金と第5章の金担持の結果を比較すると、金の超臨界水熱合成はより分散しているが、担体の存在下で大きく凝集することになる。金コロイドの金ナノ粒子は凝集しているが、超臨界処理で再分散、二酸化セリウムに均一な担持をすることができた。超臨界水は、金の凝集を止めることができ、ユニークな役割を担っていることがわかる。

以上の検討から、超臨界水を用いた合成法は金を担持した触媒の合成において三つのステップ：CeO<sub>2</sub>の合成とモルフォロジー制御、金ナノ粒子の合成、金ナノ粒子の担持の何れにも独特な作用を発揮できることが明らかになった。

## 6.2 今後の展望

本研究は超臨界水が金を担持した二酸化セリウム触媒の合成において基礎的な応用を検証した。本手法の特徴は、担持粒子のモルフォロジーやサイズの制御性と、超臨界水の高拡散性を利用した高分散な担持が可能にあることが示された。本研究は超臨界水が金を担持した触媒調製の応用に基礎的な知見を得た。超臨界水を利用した担持技術の更なる発展とより優れた触媒調製法の確立する上で参考になることを期待する。

## 参考文献

- [1] Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., and Yamada, N., Chem. Lett. 405(1987)
- [2] 竹歳絢子 春田正毅 金ナノ粒子化による新しい触媒機能の創出 BUNSEKI KAGAKU Vol. 63, No. 12, pp.959- 964(2014)
- [3] 春田正毅ナノ粒子化による金の触媒作用創出：現代の錬金術 J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 51, No. 11, 2008
- [4] Bond, G.C.; Thompson, D.T. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. Gold Bull. 2000, 33, 41-51.
- [5] Chen, M.S.; Goodman, D.W. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. Catal. Today 2006, 111, 22-33
- [6] Cortie, M.; Laguna, A.; Thompson, D. Gold 2006 highlights of 4th international conference on the science, technology and industrial applications of gold. Gold Bull. 2006, 39, 226-235
- [7] Reina, T.R.; Moreno, A.A.; Ivanova, S.; Odriozola, J.A.; Centeno, M.A. Influence of vanadium or cobalt oxides on the CO oxidation behavior of Au/MO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. ChemCatChem 2012, 4, 512-520.
- [8] Laguna, O.H.; Pérez, A.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A. Synergy between gold and oxygen vacancies in gold supported on Zr-doped ceria catalysts for the CO oxidation. Appl. Catal. B 2015, 177, 385-395.
- [9] Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Andreev, A.; Giovanoli, R. Low-temperature water-gas shift reaction on Au $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Appl. Catal. A 1996, 134, 275-283.
- [10] Wang, H.; Zhu, H.; Qin, Z.; Liang, F.; Wang, G.; Wang, J. Deactivation of a Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst during CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. J. Catal. 2009, 264, 154-162.
- [11] Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials. Catal. Rev. Sci. Eng. 1996, 38, 439-520.
- [12] Aneggi, E.; Boaro, M.; Leitenburg, C.D.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. Insights into the dynamics of oxygen storage/release phenomena in model

ceria-zirconia catalysts as inferred from transient studies using H<sub>2</sub>, CO and soot as reductants. *Catal. Today* 2006, 112, 94-98.

[13] Hao-Xin Mai, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, and Chun-Hua Yan. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380-24385

[14] Xin-Song Huang, Hao Sun, Lu-Cun Wang, Yong-Mei Liu, Kang-Nian Fan, Yong Cao Morphology effects of nanoscale ceria on the activity of Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 224-232

[15] Hao-Xin Mai, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, and Chun-Hua Yan. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380-24385

[16] Rui Si and Maria Flytzani-Stephanopoulos Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au-CeO<sub>2</sub> Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction *Angew. Chem.* 2008, 120, 2926 -2929

[17] Tianqi Lei · Changxi Miao · Weiming Hua · Yinghong Yue · Zi Gao Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO<sub>2</sub> over Au/CeO<sub>2</sub> Nanorod Catalysts *Catalysis Letters* (2018) 148:1634-1642

[18] Wang, Z. L.; Feng, X. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13563.

[19] Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts: Structure and CO Oxidation Activity Miguel Angel Centeno, Tomás Ramírez Reina, Svetlana Ivanova, Oscar Hernando Laguna and José Antonio Odriozola *Catalysts* 2016, 6, 158;

[20] Fu, Q.; Kudriavtseva, S.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Gold-ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Chem. Eng. J.* 2003, 93, 41-53.

[21] Wagner, W., Pruss, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387-535 (2002).

- [22]Tadafumi Adschiri, Katsuhito Kanazawa, and Kunio Arai Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[9]2615–18(1992)
- [23]J. Otsu, Y. Oshima / New approaches to the preparation of metal or metal oxide particles on the surface of porous materials using supercritical water: Development of supercritical water impregnation method *J. of Supercritical Fluids* 33 (2005) 61-67
- [24] K. S. Lin, H. P. Wang and Y. W. Yang, *Chemosphere*, 39, 1385 (1999).
- [25] K. S. Lin and H. P. Wang, *Langmuir*, 16, 2627 (2000).
- [26] K. S. Lin and H. P. Wang, *Appl. Catal. B-Environ.*, 22, 261 (1999).
- [27] N. Mo, W. Tandar and P. E. Savage, *J. Supercrit. Fluids*, 102, 73 (2015).
- [28] K. Tomita, S. Koda and Y. Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3341(2002)., CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- [29] Y. J. Lu, Y. M. Zhu, S. Li, X. M. Zhang and L. J. Guo, *Biomass Bioenergy*, 67, 125 (2014).
- [30] Y. Karakuş, F. Aynacı, E. Kıpçak and M. Akgün, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 7298 (2013).
- [31] P. G. Duan, Y. P. Xu, F. Wang, B. Wang and W. H. Yan, *Biochem. Eng. J.*, 116, 105 (2016).
- [32]M. Akizuki and Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, 84, 36 (2013).
- [33]N. Kometani, S. Hirata and M. Chikada, *J. Supercrit. Fluids*, 120, 443 (2017).
- [34] Yong Chena, Tianmo Liua, Chunlin Chenb, Weiwei Guoa, Rong Sunc, Shuhui Lvb, Mitsuhiro Saitob, Susumu Tsukimotob, Zhongchang Wangb Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nano-rods *Ceramics International* 39 (2013) 6607-6610
- [35]Dung Van Dao, Thuy T.D. Nguyen, Periyayya Uthirakumar, Yeong-Hoon Cho, Gyu-Cheol Kim, Jin-Kyu Yang, Duy-Thanh Tran, Thanh Duc Le, Hyuk Choi, Hyun You Kim, Yeon-Tae Yu, In-Hwan Lee, Insightful understanding of hot-carrier generation and transfer in plasmonic Au@CeO<sub>2</sub> core-shell photocatalysts

for light-driven hydrogenevolution improvement Applied Catalysis B:

Environmental 286 (2021) 119947

[36] 澤井 理 超臨界水を利用した微粒子担持技術とその応用 2009年度東京大学  
博士論文

## 謝辞

この研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻秋月研究室において、2020年4月から2022年1月までの2年間に行った研究成果をまとめたものです。2年間の研究生活では、多数の方々にお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

指導教官の秋月信先生には、機材の使い方や実験操作の注意点、実験計画などの基本的なことから、私の研究に対して多くのアドバイスをいただきました。研究で行き詰まっているときには、適切なアドバイスをいただき、大変勉強になりました。論文の執筆・発表の際には、秋月先生から非常に丁寧な添削を受けました。研究室の物性研係のとして、秋月先生には研究室の事務でもいろいろと気にかけていただいています。心から感謝申し上げます。秋月先生の生徒になったことは、とても幸運だと思います。

大島義人先生には、ゼミで多くの貴重なアドバイスをいただき、いつも私の研究の問題点を指摘し、適切なアドバイスをしていただきました。

副査の多部田茂先生のコメントをさまざまな角度から見直すことができ、この研究をより良いものにすることができました。

研究のキャラクターゼーションは、東京大学物性研究所の装置を使って行い、物性研究所の方々にも協力していただきました。電子顕微鏡研究室の濱根大輔さんには、TEMを使ったサンプルの貴重な写真をたくさん撮っていただいた上に、私の研究に基づいた貴重なコメントをたくさんいただき、多くの新しいアイデアを得ることができました。X線研究室の矢島健さんには、X線回折の試料作成、装置の操作、分析方法などを細かく指導していただきました。化学分析室の石井理恵子さんの協力を得て、ICP-AES測定を行い、貴重なデータを得ることができました。

研究室の研究員根津由紀子さんや助教主原愛さんは、研究や研究室事務に関することで多くの手助けをしてくださいました。研究室の仲間李 菲さん、Anna Esperanza Q. Legaspiさん、王 一琦さん、周 睿さん、陳 雯婧さん、王若瑤さん、李 雪さん、張 宛瑩さん、王 咏旭さん、王 雪鈺さん、李 琰琛さん、徐 思琪さん、徐 芹さん、張 瑞子さんには仲良くさせて頂きました。研究の助言をいただいたり、一緒に楽しくおしゃべりしたり、ゲームしたり、美味しい物を食べたりしました。おかげさまで二年間の研究生活を楽しく過ごせました。

最後に私の意見を尊重し、私の留学生生活を支援し下さった両親に厚く感謝申し上げます。