

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

平成 29 年度 修士論文

超臨界水を反応場とする
担持固体触媒の合成に関する研究

2018年2月22日提出

大島研究室 47176850 李 夢婷

(指導教員 大島 義人 教授)

目次

第 1 章 緒言	4
1.1 担持固体触媒	4
1.1.1 担持固体触媒とは	4
1.1.2 担体	5
1.1.2.1 担体とは	5
1.1.2.2 担体の役割	5
1.1.3 触媒活性の決定因子	6
1.1.4 担体状態の分類	7
1.1.5 担持固体触媒合成法	7
1.2 超臨界水を反応場とする担持固体触媒の合成	7
1.2.1 超臨界水の性質	8
1.2.2 古典核生成論	9
1.2.2.1 結晶の形成	9
1.2.2.2 核生成と結晶成長	10
1.2.3 超臨界水熱合成	11
1.2.4 超臨界水含浸法	12
1.2.5 超臨界水含浸法における固体触媒合成の検討	12
1.3 研究目的	14
1.3.1 目的	14
1.3.2 検討項目	14
1.3.3 研究対象	15
第 2 章 実験方法	22
2.1 試薬	22
2.1 実験装置及び手順	23
2.3 調製試料の分析・評価	23
2.3.1 評価内容	24
2.3.2 粉末 X 線回折	24
2.3.3 透過型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析	26

第3章 各操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響	28
3.1 反応時間の依存性	28
3.1.1 実験条件	28
3.1.2 実験結果	28
3.2 温度・圧力の影響	34
3.2.1 実験条件	34
3.2.2 実験結果	34
3.3 金属塩水溶液濃度の影響	39
3.3.1 実験条件	39
3.3.2 実験結果	39
第4章 異なる金属種による担持性の検討	42
4.1 担持の担持粒子の格子定数の差による担持性への影響	42
4.2 超臨界水中に金属酸化物の溶解度と担持の関係性	46
4.3 金属酸化物と担持の関係性における対イオンの影響	50
4.4 金属塩の溶解度の影響	54
第5章 結言	59
参考文献	61
謝辞	63

第1章 緒言

1.1 担持固体触媒

触媒は化学反応を促進する物質であり、自身は反応の前後で変化しないもので、化学工業ではよく用いられている。工業に使用されている触媒は、大きく均一系触媒と不均一系触媒に分類される。近年、地球環境に配慮した持続可能な科学技術に対する要求の高まりから、従来の均一系触媒に比べ、分離、回収が容易で、廃棄物の削減に繋がるため、不均一系金属担持触媒の利用が注目されている^[1]。化学工業では、金属の単体をカーボン・アルミナ・無機物等に固定した担持固体触媒が古くから使用されてきた。これらの固体触媒はろ過により反応液から分離でき、再使用も可能である。また、高い貴金属ナノ微粒子を担体に分散させ、触媒活性が高くなるだけでなく、限りある資源の有効利用という点ではグリーンケミストリーに合致した触媒であると言える。本論文では、担持固体触媒の有効的な合成手法について展開していく。

1.1.1 担持固体触媒とは^[2]

担持固体触媒とは、触媒活性成分は担体に分散させる構造を持っている触媒である。固体触媒活性成分には大きく分けると金属触媒と金属化合物触媒がある。しかし、金属微粒子は表面反応性が高いため、固体化学的な安定性を確保する必要があるから、金属微粒子それ自体を触媒として使う代わりに、機械的強度も表面積も大きく細孔特性の優れた担体物質に分散させ、金属微粒子の機能を反応雰囲気下で生かす場合が少なくない。

このような構造の触媒では、触媒活性成分は土台としての担体に分散させることで、機械的な強度を向上させることや、触媒活性を増やすことなどのメリットを挙げられるほか、金属微粒子の触媒作用を生かす一方、担体それ自体との積極的に相乗効果を発揮させる場合もある。また、化学反応性とは異なる新規な機能を付与することもある。リン酸型燃料電池に用いる導電性の高いカーボンブラックを担体とする触媒はその一例と言える。さらに、高分子物質に金属微粒子を担持して使用する場合、金属粒子の保護・安定化効果ばかりでなく、液相反応媒質からの触媒の分離を容易にする狙いととも、

反応基質との親和性を生かし、濃縮効果、立体効果、反応選択性向上などの、いわゆる高分子効果も期待されている。

1.1.2 担体

1.1.2.1 担体とは

触媒担体は、触媒活性を持つ物質をその表面に分散させ、保持することにより不均一系触媒の機能を高める物質である。したがって、担体となる物質は、一般的に触媒活性を持つ物質の活性な表面をできるだけ大きくし、高分散な状態を保つために、多孔質で大きな表面積を有する必要がある。

担体の多くは微粒子の集合体であり、粒子間が細孔となり、一次粒子の外表面が表面積を与える。一次粒子が集まって二次粒子が形成され、その成形体が触媒担体となる。一次粒子の間がマイクロ孔やメソ孔が形成し、二次粒子の間がマクロ孔となる。担体の物性の中でも、比表面積と細孔は最も重要な物性の一つであり、化学種によって大きく変化する。

1.1.2.2 担体の役割^[3]

担体に様々な役割があり、活性成分を高分散化するための単なる土台ではなく、活性成分と担体との相互作用により活性成分の性質を大きく変える特性も持っている。ここでは、担体の主な役割について説明する。

- ・ 機械的強度の向上

液相における攪拌時にはプロペラや自身との接触などでも触媒粒子が保持される必要がある。そのような状況に耐えうる機械的強度を確保するために、担体が必要となる。

- ・ 耐熱性の向上、活性成分の固定・隔離

触媒成分だけでは耐熱性は確保できず、活性成分を担体に高分散化することにより、シンクリングを防ぐだけでなく触媒自体の熱的安定性を確保できる。

- ・ 担体の等電点、イオン種の相互作用

多くの金属酸化物担体では、表面に水酸基を有し、触媒調製時に加える水溶液の pH によって H^+ を吸着あるいは解離する。この時電荷がゼロになる pH のことを等電点という。各種担体は固有の等電点を持つが、その等電点より低い pH では表面水酸基は H^+ を吸着して水溶液中のアニオンを吸着し、等電点よりも高い pH では表面水酸基は H^+ を解離して水溶液中のカチオンと結合する。（イオン交換）

- ・活性点の均一化

活性サイトを適度に分散させることによって均一な活性種を確保でき、結果として生成物選択性を向上する。

- ・活性成分との相互作用

触媒を活性化し実際に使える状態にした時、活性成分と担体とが相互作用して活性成分の電子状態が変化し、触媒活性や生成物の選択性に影響を与える。例えば、水素化脱硫触媒である $CoMo/Al_2O_3$ 触媒では、担体の Al_2O_3 上に MoS_2 が高分散化して MoS_2 が一種の担体となり、さらに Co 種が MoS_2 上に分散して相互作用し、いわゆる $CoMoS$ 相と呼ばれる活性相が得られることが報告されている。このような触媒活性が大きく向上することがわかっている。

- ・多成分化による機能の複合化

金属酸化物を 2 種類以上複合することにより、単独の酸化物が示す酸性よりも強い酸性を示し、高表面積化するというような機能の複合化である。

以上で述べた通り、担体に様々な役割がある。担体はその重要性和共通性から、すでに多種の材料と仕様のもものが製造されている。主要な担体を Table 1 に示す。

1.1.3 触媒活性の決定因子

A. 活性成分の粒子径（分散度）依存性^[1]

粒子の分散度とは、担持固体触媒において担持された微粒子がどのくらい細かく分散しているかを表す目安で、 $FE=N_s/N_T$ と定義される。ここで、 N_T は触媒中の全微粒子数、 N_s は表面に露出している微粒子数である。一般に、 FE と平均粒子径 d は反比例の関係にある。また、微粒子表面積は FE に比例する。分散度（粒子径）によって、表面積あたりの触媒活性が変化する。一般に、高分散度になると、担体と接する微粒子の割合が多くなることから、担体との電子の相互作用を受けやすくなると考えられ、触媒活性が高い。

B. 担体効果及び添加効果

担持固体触媒の活性を支配する因子について、前項で述べた分散度効果に加え、担体効果、添加効果がある。三者は互いに関連していると思われる。担体の表面積が大きければ一般に高分散触媒が得られ、調整法にもよるが、担体の性質により分散度も異なる。高分散になれば、担体との相互作用は強くなる。また、担体の酸性質が電子状態を変化させ、例えば、トルエン酸化活性に影響を与える。金属添加による合金形成の過程は、分散度（粒子径）の影響を受ける。また、アルカリなどの添加効果は担体の酸・塩基性質に依存すると報告する。実用触媒は、分散度、担体、添加の効果が複雑に絡み合い、多元化されていると言える。

1.1.4 担持状態分類

担持固体触媒の活性・選択性は担体への活性成分の分布により変わる。Fig1-1に活性成分の分布様式を示す。

担体表層に分布するのは、担体を触媒成分溶液に浸ると、活性成分を担体に強く吸着することで形成した担持状態である。これは、反応速度が大きくて反応よりも拡散が律速になる場合に適している。

均一担持とは、担体を浸る際に競争吸着剤を加えることで外層の活性点が増えることから得られた担持模様である。この型の担持は、高分散の活性点が増えるので、通常の反応律速の場合に有効である。ほとんどの触媒反応は反応律速の条件で行うので、均一担持が有利である。また、局所的な担持率が低くできるため活性物質の凝集を防ぐことができる。

より強い競争吸着剤を使う場合^[4]、競争吸着剤は担体の外層に強く吸着するので、活性成分は内層に移動した結果、内層担持のものが得られる。競争吸着剤の濃度を高めると中心担持となる。

以上のように、競争吸着剤の有無、その濃度、添加量及び浸る時間、反応速度などは活性成分の分布を変えることができる。本研究では、活性物質の凝集に役たち、通常で速度で触媒反応が起こられる均一担持に着目する。

1.1.5 担持固体触媒合成法^[1]

担持固体触媒を調製する場合、粒径・細孔制御、高表面積化、担体への分散手法、微量不純物の除去など様々な合成法があるが、代表的な合成法を紹介する。

沈殿法（ゲル化法）：金属塩の溶液をアルカリで中和して沈殿を生成させる。沈殿を洗浄、乾燥後適当な活性化処理する。複数の金属沈殿を同時に沈殿させるでき、均質な触媒が得やすい。沈殿生成の時の濃度、中和速度、pH、熟成時間などが触媒の物性に影響する。

含浸法：担体を金属塩水溶液に浸した後乾燥し、触媒有効成分は担体の表面に分散固定する方法である。

イオン交換法：担体表面のイオン交換能を利用して、活性成分イオンを含む溶液に担体を浸し、イオン交換により活性成分を担体表面に固定する方法である。分散状態が均質になりやすいが、担持量はイオン交換容量の制約を受ける。担持後、適当の洗浄をしてから乾燥する。

気相合成法：気体分子同士の気相反応により触媒を調製する方法である。超微粒子のSiO₂、TiO₂などが塩化物と水との反応で合成させる。

担持固体触媒に関する様々な合成手法が研究されているが、Table.2に示すように、担持量がイオン交換容量の制約を受けること、乾燥により粒子が凝集すること、プロセスの複雑さなどの問題点がある。このような問題点を解決する有効な手法として、近年、超臨界水を反応場とする超臨界水含浸法が注目されている。

1.2 超臨界水を反応場とする担持固体触媒の合成

1.2.1 超臨界水の性質

化学物質は温度や圧力などといった条件変化により、固体、液体、気体の三つの相状態で存在するが、全ての物質には、臨界点を超える超臨界状態もある。水の場合は、臨界点(647.3 K, 22.1 MPa)を超えた温度、圧力の水を超臨界水という。Fig.1-2に水の温度-圧力線図を示す。ここで三重点温度より低温では、圧力変化によって固体と気体の間を移り変わるが、三重点温度より高温の場合、液体と気体は蒸気圧曲線に分けられ、圧力調整により気液相転移が生じることが分かる^[5]。また、温度と圧力の上昇とともに、

臨界点になると、気液界面がなくなり、液体と気体の区別がつかない均一な超臨界状態になる。すなわち、温度をいくら変化させても、蒸発や凝縮などの相変化は起こらないと言い換える。Fig.1-4 に 30 MPa における水の密度の温度依存性を示す^[6]。臨界点近傍では、若干の温度変化に伴い密度が大きく変化することが分かる。流体物性は、密度の直接の関数であるから、その他の物性値も大きく変化すると考える。Table.3 に超臨界流体と気体、液体の物性値の比較を示す。密度や粘度、拡散係数、熱伝導度などの値は、気体と液体の中間の値を取る。密度は、気体に比べて数百倍で、液体並みの高い値を持っており、溶媒の密度が大きいほど物質を溶解する力が大きくなることから、超臨界流体は液体並みの溶解力を持っていると期待される。一方、粘度、拡散係数は気体に近いので、気体並みの大きな流動性を持っている。また、動粘度は液体より小さい値を取り、自然対流が起こりやすいと考えている。これらの物性値から、超臨界流体の密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に対応する高密度な状態まで連続的に変化させることが可能であり、密度の関数として表せる多くの平衡や輸送物性の制御が可能になる。

また、水の密度と密接に相関する誘電率の物性値が温度・圧力条件によって大きく変化する。誘電率は、反応の平衡や速度の支配因子の一つであり、臨界点近傍での誘電率の大きな変化は、溶解の反応平衡や速度の大きな変化を示唆している。Fig.1-3に水の誘電率(ϵ)の温度依存性を示す^[7]。常温の水の誘電率は大きく、そのため塩類は解離して溶解する。ところが温度が上昇し、臨界点を超えると誘電率はFig.1-3に見られるように急激に低下し、塩類などの無機化合物の溶解性は減少して析出してくる。臨界点近傍での誘電率の変化により、微粒子を合成することが可能となる。

1.2.2 古典核生成論

結晶成長は相変化の過程、過飽和あるいは過冷却状態に到達、核生成、結晶成長といった三つの段階が含まれている。これらの過程は熱力学と動力学条件に従っている。

1.2.2.1 結晶の形成^[8]

結晶の形成は気相、液相、固相とも発生するが、ここでは液相からの結晶を述べる。溶液から結晶するには溶存物質が過飽和になるのが不可欠。過飽和溶液にするアプローチとしては、飽和溶液の温度を下げる、飽和溶液の溶媒を減少する、化学反応で不溶性物質を生成するなどがある。同じく液相である融液からの結晶は、過冷却、すなわち融液の温度は結晶する物質の溶融点よりも低いことが必要となる。

1.2.2.2 核生成と結晶成長

核生成という相変化が起こるにはシステムの相変化駆動力が十分大きくならないといけない。相変化駆動力 ΔG はシステムの初期状態のモル自由エネルギー G_α と最終状態のモル自由エネルギー G_β により決まる。

$$\Delta G = G_\alpha - G_\beta$$

溶液システムでは

$$\Delta G = \Delta \mu_i = \mu_i^S - \mu_i^C \approx RT\sigma'$$

上式中、 μ_i^S は溶質の初期状態のモル化学ポテンシャル、 μ_i^C は最終状態である結晶のモル化学ポテンシャル、 σ' は溶液の過飽和度。

液相結晶システムでは、溶液の過飽和度をコントロールすることで、相変化駆動力を変化させて結晶過程を制御することができる。駆動力が十分大きくなると相変化が起こり、核が生成する。核とはある臨界的な大きさを持ち、引き続き生長できる微小な結晶のこと。核生成の過程は均一核生成(Homogeneous nucleation)と不均一核生成(Heterogeneous nucleation)が存在している。

液相中で均一核生成の場合、固相の核が生成した時点から、システムの自由エネルギーは相反する変化の傾向を持つ。固相の生成でシステムの自由エネルギーが減少(ΔG_v)するが、固相界面の表面エネルギーの増加(ΔG_s)でシステムの自由エネルギーが大きくなる。液相システム中、相変化をもたらすシステムの自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s$$

$$\Delta G_v = -V\Delta g_v$$

$$\Delta G_s = S\sigma$$

になる。上式中、 ΔG_v は体積自由エネルギーの変化、 ΔG_s は表面自由エネルギーの変化、 V は新しい相の体積、 Δg_v は単位体積の新相と液相の自由エネルギーの差、 S は新相の表面積、 σ は単位面積の相界面の表面エネルギー。

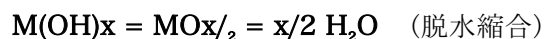
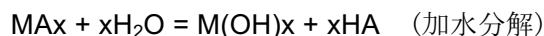
核の半径を R 、核の数を n に仮定すると、システムの自由エネルギー変化は

$$\Delta G = -V\Delta g_v + S\sigma = -4/3\pi R^3 n\Delta g_v + 4\pi R^2 n\sigma$$

同じシステム中、 Δg_v と σ は固定値であるため、 ΔG は R の値により決まる。核が消えず成長するには、 R が臨界半径 R_c より大きくなる必要がある。 R_c は溶存物質の種類、温度、溶液の過飽和度により決まり、臨界半径に到達する前に、エネルギーの供給が必須である。

1.2.3 超臨界水熱合成^[8]

水熱合成法とは、金属酸化物や金属塩の水溶液を高温高压容器内で 150～300 °C、蒸気圧で反応させて金属酸化物を合成する方法であり、一般的に金属塩の加水分解により金属水酸化物が生成し、脱水縮合、凝集によって金属酸化物微粒子が生成するというメカニズムで進行すると考えられている。高温高压の熱水の存在下で行われる化合物の合成あるいは結晶成長のことで、常温常圧では水に溶けない物質も容易に溶解するため、通常は得られないような物質の合成、成長が可能である。



M : 金属イオン A: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻のようなアニオンである。

超臨界水熱合成の場合、臨界点近傍ではこの水熱合成反応の平衡や速度、生成物(金属酸化物)の溶解度が大きく変化する。そのため、温度を変化させることで反応部に極めて大きな過飽和度を急激に与えられ、結晶化する。古典的な核生成理論によると、核生成の頻度は過飽和度の増加につれて大きくなり^[9]、平均粒子径は小さくなるため Fig.1-9 微粒子を合成することが可能となる。超臨界水熱合成法はこのような超臨界領域における流体特性と従来から金属酸化物の晶析法として用いられてきた水熱合成法を組み合わせた手法である。

1.2.4 超臨界水含浸法

前節で述べたように、超臨界水は気体並みの高拡散性と晶析に高過飽和度が与えられることがわかる。本研究では、主に超臨界水の高拡散性と晶析を組み合わせる超臨界水含浸法と呼ばれる合成法を利用することで、固体金属触媒活性成分の担体への均一担持制御に着目し、検討を行った。

超臨界水含浸法のメカニズムについて(a)^[10]バルク中に生成した微粒子を担体に吸着する(b)^[11]金属イオンを担体に吸着してから結晶化するというような二つの仮定が報告された。AgがAl₂O₃への担持実験により(b)の妥当性を検証して粒子の担持スキームを解明した。超臨界水含浸法における微粒子担持を行う場合、担体を金属塩水溶液に浸るうちに、触媒活性成分とする金属イオンが担体表面に吸着される。超臨界水の高温高压状態になると、誘電率が急激に下がり、水熱合成を担体表面に高速に進行している間、高過飽和度を与えられ微粒子を析出するというメカニズムで進行すると考える。Fig.1-7に担持スキームを示す。

1.2.5 超臨界水含浸法における固体触媒合成の検討

超臨界水を用いてさまざまなナノ材料の合成かが検討されてきた。超臨界水熱合成は主に酸化物のナノ粒子を合成する手法である。単一の金属種からなる金属酸化物ナノ粒子の合成を中心とし、サイズ・形態の制御が注目されている。例えば、流通式超臨界水熱合成によりCeO₂及びAlOOHが合成され、亜臨界条件では、粒子サイズの増大が見られた一方で、超臨界条件ではオストワルト熟成が起こらず、より小さい粒子の合成が可

能であったと報告されている^[12]。また、担体 MnO_2 を使い、 Fe_2O_3 を担持させた検討も報告されているが、担体が劣化することを示される。さらに、 Al_2O_3 に Fe_2O_3 , NiO , CuO の生成機構が検討された^[23]。 Fe_2O_3 , NiO , CuO の順に溶解度が大きくなるが、この順に核生成が起こるのが遅く最終的なサイズが大きくなることを示され、また、核生成が終わってからの粒子サイズ増大は、担体と担持された部分いずれも凝集すると報告されている。

1.3 研究目的

1.3.1 目的

前文に述べた通り、担持された微粒子の均一性と微粒子同士の凝集は担持固体触媒の活性に大きく影響を及ぼす。多くの検討では超臨界水含浸法により、担持固体触媒を調製したと報告され、水の物性の変化を利用して担持された微粒子の担持状態を制御できると期待されている。しかし、様々な合成法では、均一担持条件が不明であるといった技術難点が存在している。

以上を踏まえ、本研究では、超臨界水を反応場として、超臨界水の高拡散性と晶析を組み合わせる超臨界水含浸法により、担持金属酸化物ナノ粒子の合成と均一担持の制御に向けた条件の解明に着目する。また、異なる金属種を用い、担持できる微粒子の種類に関する影響要素を詳細に検討する。

1.3.2 検討項目

まず、担持の際に各操作パラメータが与える担持粒子への影響について検討を行った。また、異なる金属種を用い、各金属種が担持への要因を解明した。主に、以下の三つから検討を展開した。

担体と担持粒子の格子定数の差による担持性への影響、超臨界水中に金属酸化物の溶解度と担持の関係性、金属塩の溶解性、この三つから実験を行った。

- (i) 担体への格子整合性が異なる微粒子を超臨界水熱合成反応によって合成し、格子整合性の観点から担体 TiO_2 への担持性について検討を行った。
- (ii) 金属種—イオン種の組み合わせを変えて、対イオンと金属イオンの種類によって担体への担持性を解明した。

- ① 超臨界水熱合成によって微粒子生成の有無と担持状態の関連性について分析した。
- ② 出発物質である金属塩の溶解性は担持性に影響する金属塩水溶液濃度に関連すると考え、常温で水への溶解性が違う金属塩は担持性との関係を明らかにした。

1.3.3 研究対象

本研究では、表面積の大きな TiO_2 を担体として使用した。 TiO_2 は、金属触媒の支持担体として用いられる一方、それ自身は光が当たった時に、表面で化学反応が起こり、非常に強い酸化力を示す光触媒機能を持っているため注目されている。また、 TiO_2 は超臨界水中に安定性があるから^[14]、検討例が少ない TiO_2 を金属触媒活性成分を担持する担体として、超臨界水含浸法により均一担持触媒の合成に関する研究を行なった。

異なる金属酸化物の超臨界水中への溶解度には大きな差があり、溶解度の低い酸化物は瞬時に核生成が完了し、高過飽和度が与えられる^[13]。前文で述べたように、過飽和度は高いほど、粒子サイズが小さくなるため、担持の際に各操作パラメータが与える担持粒子への影響に関する実験を行った際、超臨界水中に溶解度の低い、粒子サイズがより細かい Fe_2O_3 を担持目標粒子とした。

また、異なる金属種と担持性の解明実験において、担持粒子の格子定数、超臨界水中に金属酸化物の溶解度と金属塩の溶解性この三つから考える。まず、格子構造の観点から、I.担体との格子整合性が異なる Ag_2O 、 Fe_2O_3 、 ZnO を担持目標粒子として検討を行う。II.また、Iの結果に基づいて、超臨界水中に Ag_2O 、 Fe_2O_3 、 ZnO の溶解度曲線进行分析し、それぞれの溶解度の挙動と粒子生成及び担持状態との繋がりを解明する。III. 常温で溶解度が異なる CH_3COOAg 、 AgNO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などを出発物質として反応させた結果を比較し、対イオンの種類による担持の可否と金属塩溶解度の担持への影響を検討する。

Table 1 主要な触媒担体				
担体	形状	表面積 m^2g^{-1}	細孔容積 cm^3g^{-1}	実用の例
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	球	≤ 1	-	選択酸化・水素化用
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	球、粉など	110~340	0.3~0.9	脱硫触媒・水素化触媒など
TiO_2	球、	20~90	0.2~0.3	アンモニア脱硝触媒
SiO_2 gel		200	-	硫酸製造用
活性炭	粉	1200~1600	0.7~0.9	貴金属触媒

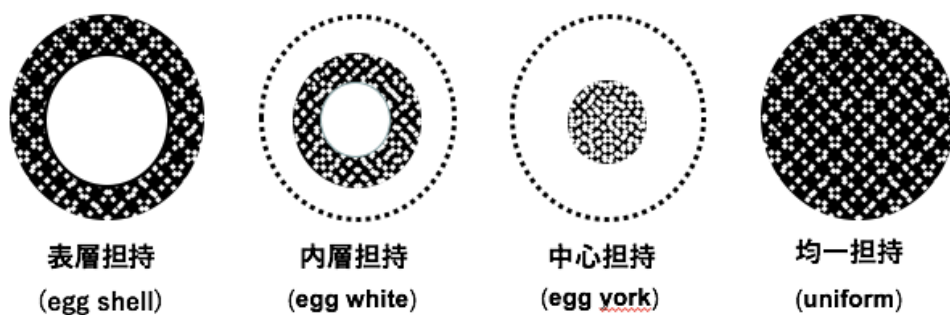


Fig1-1 触媒粒子の活性成分の分布

Table 2 各粒子合成法の比較

	サイズ	結晶性	凝集	担持量
ゲル化法	△	○	△	○
イオン交換法	△	△	○	△
気相合成法	△	○	△	○

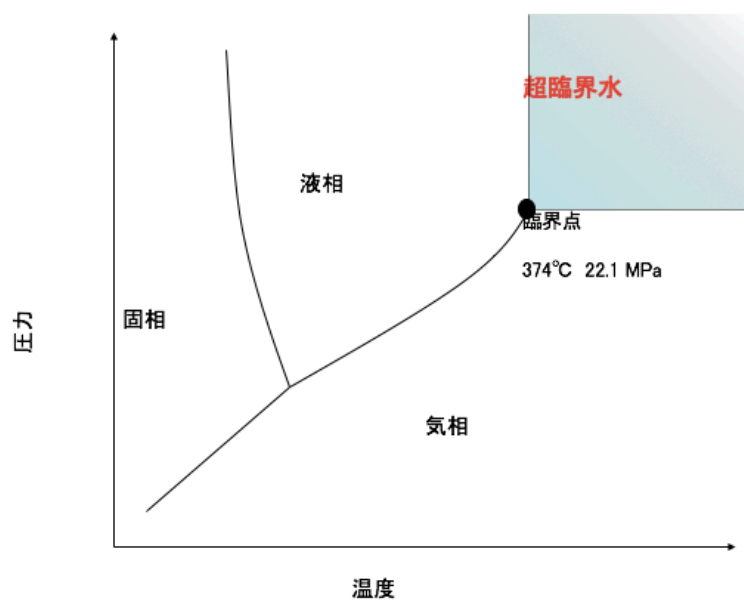


Fig1-2 水の相図

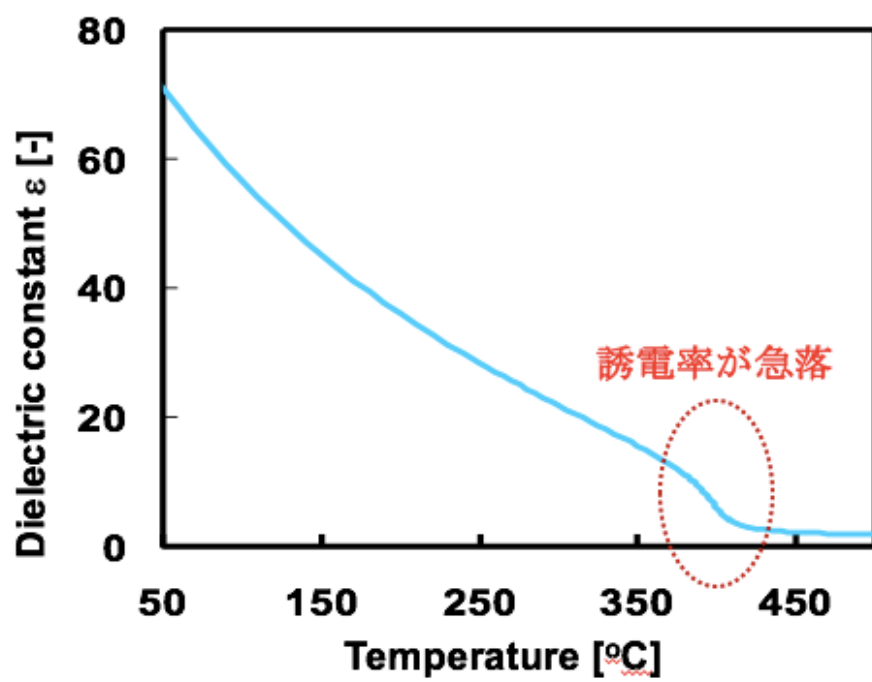


Fig1-3 25 MPaにおける水の誘電率の温度依存性

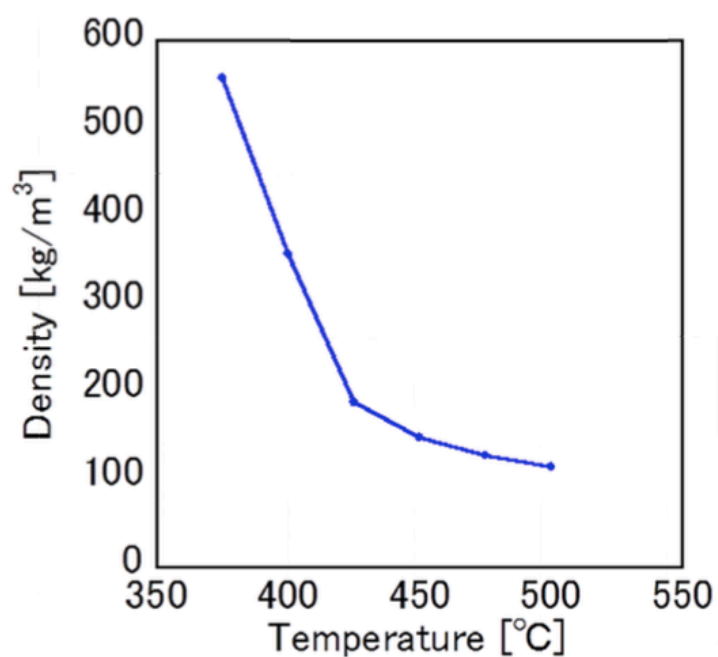


Fig.1-4 35 MPaにおける水の密度の温度依存性.

Table 3 気体、液体及び超臨界流体のマクロ物性⁴⁾

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 [kg · m ⁻³]	0.6-2	300-900	700-1600
拡散係数 [10 ⁻⁹ m ² · s ⁻¹]	1000-4000	20-700	0.2-2
粘度 [10 ⁻⁵ Pa · s]	1-3	1-9	200-300
熱伝導率 [10 ⁻³ W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	1	1-100	100
動粘度 [10 ⁻⁷ m ² · s ⁻¹]	100	1-10	10

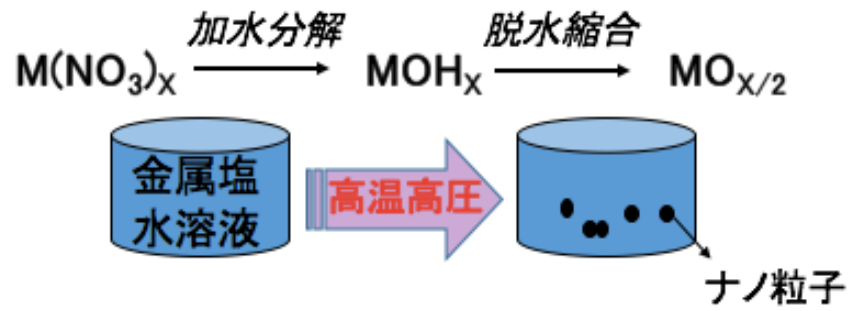


Fig.1-6 超臨界水熱合成反応メカニズム.

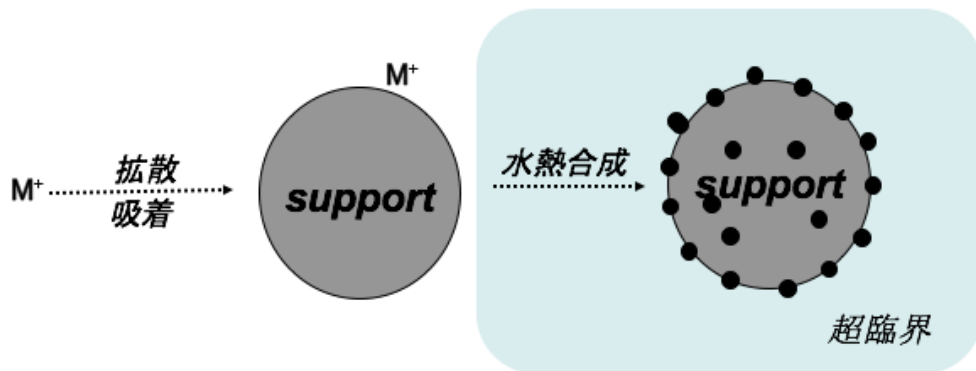


Fig1-7 超臨界水含浸法による担持スキーム

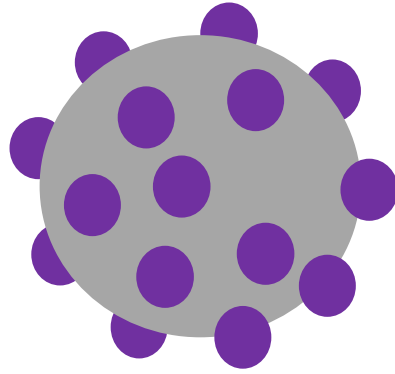


Fig.1-8 均一担持モデル.

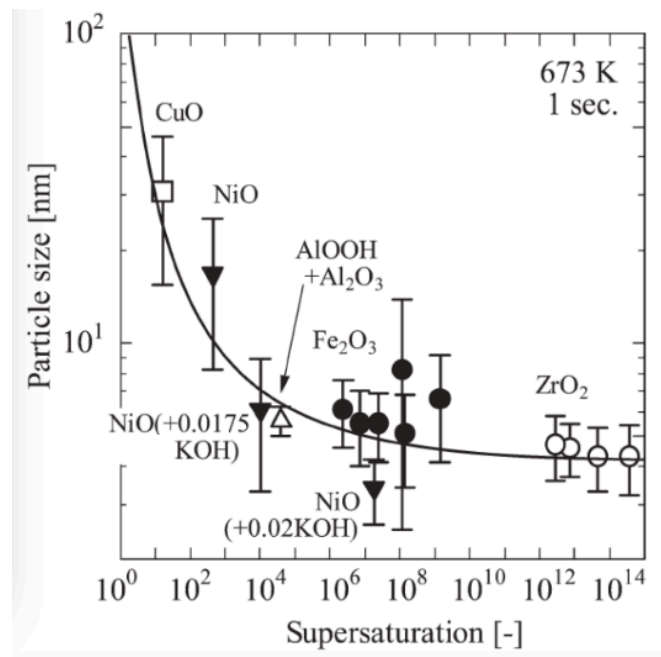


Fig.1-9 平均粒子サイズと過飽和度関係. [6]

第 2 章 実験方法

本章では、実験に用いた試薬や分析に用いた装置などについて述べる。

2.1 試薬

実験について、以下の試薬を用いた。

(1) 水

蒸留水 (アクエスアス (RFD240HA, ADVANTEC 製) により精製)

(2) 粒子合成用原料

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和光純薬製

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和光純薬製

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和光純薬製

AgNO_3 和光純薬製

CH_3COOAg 和光純薬製

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和光純薬製

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和光純薬製

(3) 担体

TiO_2 和光純薬製

(4) 分析用

ICP 標準液 銅

ICP 標準液 銀

ICP 標準液 亜鉛

ICP 標準液 鉄

*ICP 標準液は全て関東化学製である。

2.2 実験装置及び手順

担持固体触媒の合成

Fig.2-1に示す、回分式装置を用いてTiO₂担体にナノ金属酸化物を担持する超臨界水熱合成実験を行った。長さ12 cmのSUS316製 1/2チューブ(肉厚1.0 cm)の両端にSUS316製のSwagelok社製1/2キャップを取り付けたものを反応器とし、その内容積は10.79 mlであったと算出した。Fig.2-2に実験手順を示す。金属塩水溶液と担体を反応器に充填し、所定の温度に設定されたサンドバス(マツキ科学;流動層加熱バス TK-3K)に浸漬させることで反応を始める。反応器が加熱されている時間を反応時間とし、水浴で急冷することで反応を止める。

急冷後に反応器内の回収物を適量の蒸留水で洗い出し、洗浄液と共に調製試料とした。調製試料を乾燥させる場合には、デカンテーションと遠心分離(KUBOTA 社製; 2420)を数回行った後に、過熱せずに真空乾燥した。

2.3 調製試料の分析・評価

2.3.1 評価内容

回収した粒子はX線回折装置(XRD)、透過型電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分析装置(TEM-EDS)による分析を行った。また、濾過の際に回収した濾液は、ICP-AESにより、溶存している金属種の定量を行った。以下で各分析について述べる。

2.3.2 粉末 X 線回折(PowderX-rayDiffractionAnalysis:powderXRD) ^{[14][15]}

X線結晶解析においては、単結晶にX線を照射して得られる回折斑点が解析に用いられる。一方、微少な結晶の集合体である粉末試料にX線を照射すると、結晶の格子面はさまざまな方向を向いているので、あらゆる方向に回折X線が生じ、リング状の回折像(デバイ・シェラー環)が得られる。結晶性物質のX線回折パターンは、各化合物の各結晶形に対して固有であるため、ここで得られる面間隔や回折X線の強度を利用して、試料を定性及び定量分析する手段が粉末X線回折法である。XRDは非破壊検査であり、試料調製法を工夫することにより、粉末、塊状、繊維状など様々な形状の試料を測定できるといった一方、微量成分は検出できない(一般に0.1~10%)といった特徴を持つ。

本研究において、粒子の金属種の同定に使用した。粉末粒子 20~100 mg 程を XRD 用スライドガラスの上ののせて測定試料を作製した。

測定条件

X 線源	: CuK α
管電圧	: 35 kV
管電流	: 30 mA
走査範囲	: 10-90 deg

サンプリング幅 : 0.01 deg

走査速度 : 4 deg/min

2.3.3 透過型電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分析(Transmission Electron Microscope Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy : TEM-EDS) ^{[14][16]}

(i) 透過型電子顕微鏡

薄膜や粉末試料に高速の電子線を照射して、試料を透過した電子線を鏡筒下部の蛍光板に投影することで像を観察する。100 ~1000 kVに加速された電子線を使い、分解能は0.1 ~0.2 nmである。物質内部の微細な構造を原子・分子レベルで直接観察するほか、電子線回折など試料の結晶構造に由来する情報を得る分析装置としても用いられる。本研究においては、生成粒子の形状やサイズの評価および粒子表面状態の観察として使用した。また、TEM 像より粒度分布の評価も行った。TEM 観察試料は、粉末粒子を水もしくはメタノールに超音波分散し、分散液10 ~20 μ l をピペットで TEMグリッド(約100 μ m の金属メッシュに数マイクロメートルの網目状の支持膜を張ったもの)に滴下して作成した。

(ii) エネルギー分散型X線分析試料から発生した特性X線を直接半導体検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法。検出した特性X線のエネルギーに比例したパルス電流を生じさせ、これを多チャンネル波高分析器で選別して測定する。通常の分解能は~140 eV (Mn : マンガンのK α 発光(5.9 keV)に対して)程度である。

装置名:日本電子, JEM2100(東京大学物性研究所, 電子顕微鏡室)

測定条件

加速電圧 : 200 kV

TEM グリッド : 銅

分散溶媒 : 水、ヘキサン

2.3.4 誘導結合型プラズマ発光分析(ICP-AES) ^{[14][17]}

回収したろ液中の溶存金属イオンの定量分析を誘導結合型プラズマ発光分析で測定した。原料の転化率は、それを基に計算した。

使用装置:誘導結合型プラズマ発光分析装置

HORIBA JY138KH ULTRACE : 東京大学物性研究所共同利用

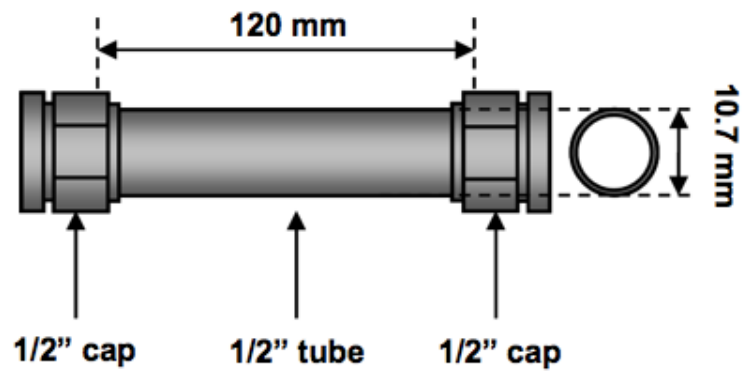


Fig.2-1 回分式反応器.

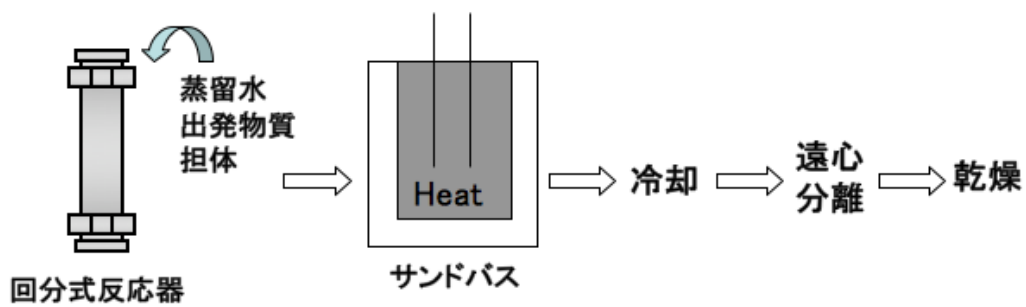


Fig.2-2 実験手順.

第3章 各操作パラメータが担持粒子に及ぼす影響

Fe_2O_3 の溶解度は超臨界水中では低いため、核生成が結晶成長より優先して高速で進行し、核生成してから結晶成長がメインとなると予想する。 Fe_2O_3 の TiO_2 への担持実験を行う際に、反応温度・圧力の変化により決まる酸化物の過飽和度は、核生成の進行に大きく影響するため、担持状態の反応温度・圧力依存性を解明する必要がある。また、反応時間の変化からなる粒子のサイズと分散性の差異と、金属塩水溶液濃度の違いからなるバルク・担体表面の結晶変化に関する検討は不可欠であると考えている。反応時間、温度、圧力及び金属塩水溶液濃度といった実験条件を変えて、担持粒子の形態、粒子径、分散性などに及ぼす影響について検討を行った。

3.1 反応時間の依存性

3.1.1 実験条件

反応温度： 673 K

反応圧力： 35 MPa

出発物質： $0.03 \text{ mol l}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

担体： TiO_2 (50-300 nm)

添加量： 1 wt%

反応時間： 1 min, 3 min, 5 min

3.1.2 実験結果

反応時間が粒子径、結晶性及び担持粒子の状態に与える影響について検討を行った。本項では、 0.03 mol l^{-1} 硝酸鉄水溶液 (1% を添加) を出発物質として用いた。反応条件は圧力 673 K、35 MPa、反応時間を 1 min, 3 min, 5 min と変化させて反応を行なった。Fig.3-1, Fig.3-2 に反応時間 1 min、5 min で調製した粒子の TEM 像をそれぞれ示す。1 min では球形の微粒子が均一に担持されている一方、反応時間を 5 min までに延長するにつれてナノ Fe_2O_3 が凝集し、バルク中に結晶したことが確認された。また、Fig.3-3 に

示す粒度分布の時間変化により、反応時間が長くなるとともに、粒子径が増大する傾向が見られた。Fig.3-2 より、担体の表面とバルク中、いずれにおいても粒子形の増大を確認できた。Fig.3-4 に結晶相同定の XRD スペクトルを示す。Fe₂O₃ のみのピークが検出され、Fe₂O₃ の単相合成を確認した。Fig.3-5 に転化率の時間依存性と反応器内部温度の時間依存性を示す。1min より前に鉄イオンの転化率は顕著的に増加し、その後転化率は少し増え、5min に 81%になる。超臨界水中では、鉄イオンの溶解度が低いために、反応の開始直後に、核生成が高速に起こり、その後、反応時間の延長とともに、粒子成長が進んで、粒子肥大化になることが明らかになった。

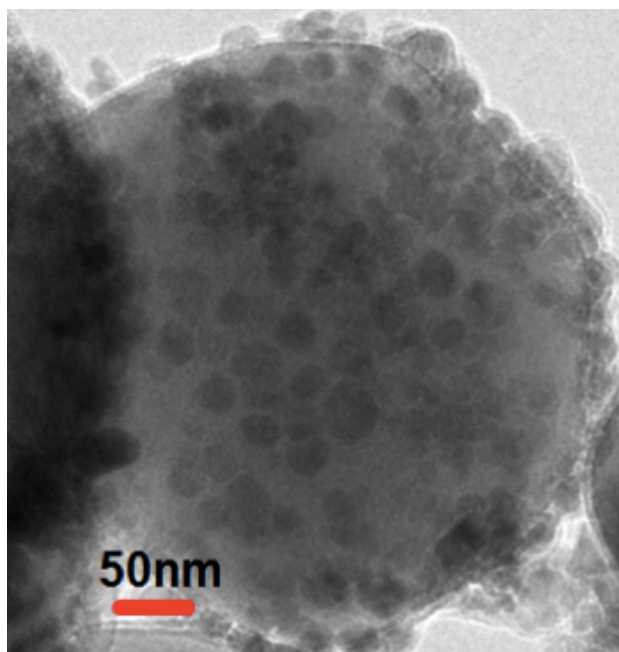


Fig.3-1 担持粒子のTEM 像
673K,35MPa,1min,0.03M

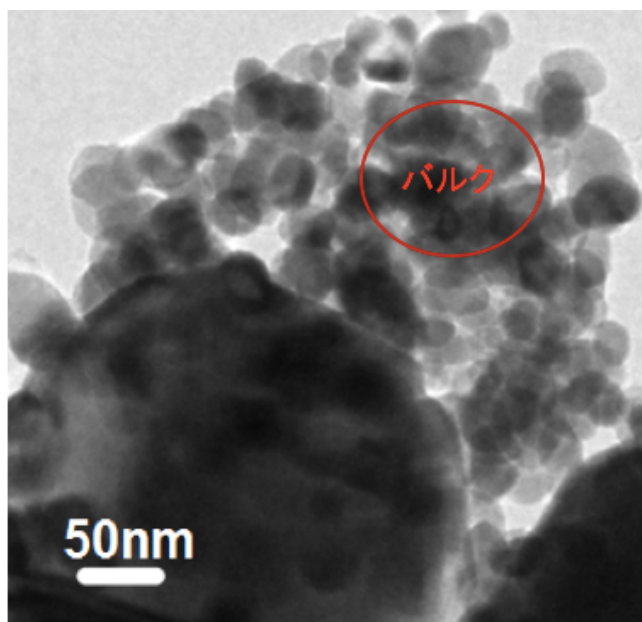


Fig.3-2 担持粒子のTEM 像
673K,35MPa,5min,0.03M

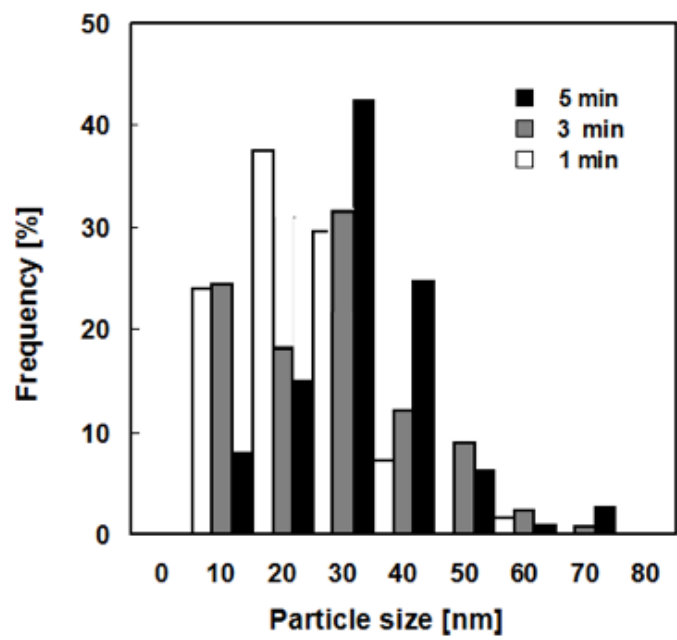


Fig.3-3 粒径分布の反応時間依存性

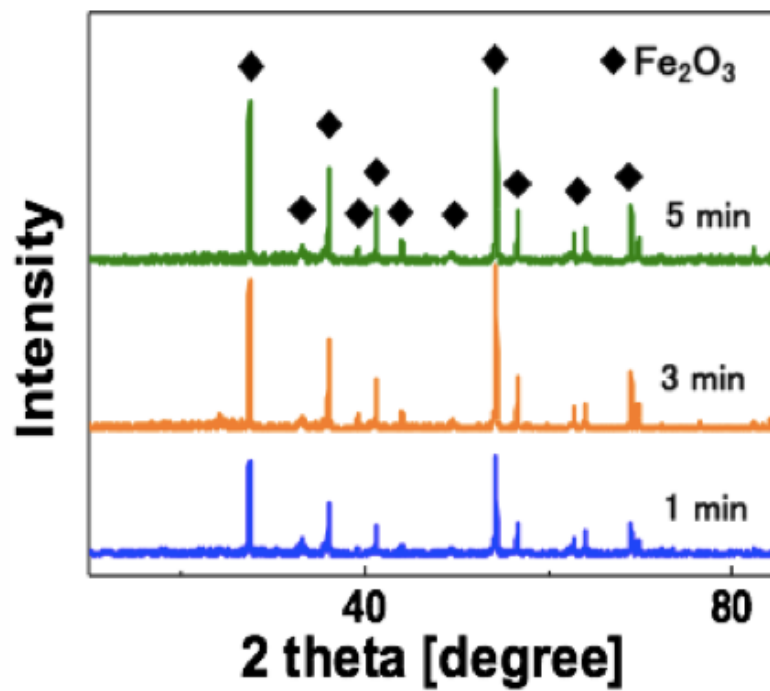


Fig.3-4 XRD測定

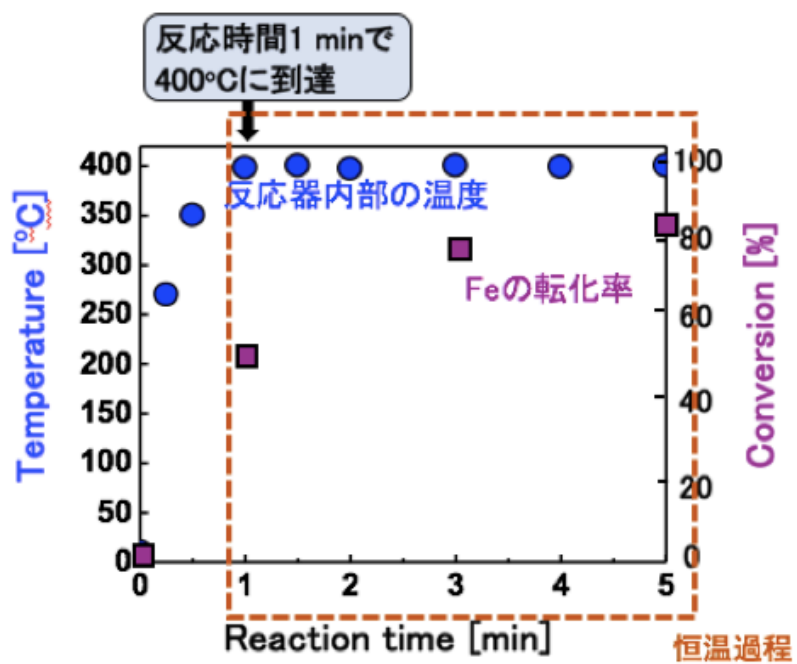


Fig.3-5 Fe 転化率の滞留時間依存性

3.2 温度・圧力の影響

3.2.1 実験条件

出発物質: $0.03 \text{ mol l}^{-1} \text{ Fe(NO)}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

担体: TiO_2 (50-300 nm)

添加量: 1 wt%

反応時間: 1 min

3.2.2 実験結果

反応温度・圧力が担持粒子の形態や粒子径及び担持状態に及ぼす影響について検討した。TEM像Fig.3-6、Fig.3-7、Fig.3-8により、温度を623、673、773 K、圧力を30、35、40 MPaと変化させたところ、いずれの条件においても、 TiO_2 に球形のナノ Fe_2O_3 が担持することが確認された。平均粒子サイズの温度依存性をFig.3-9に示す。昇温とともに担持された粒子サイズが増加したと見られた。Fig.3-10に平均粒子サイズの圧力依存性を示す。圧力の増加につれて担持された粒子サイズはわずかに減少することが分かった。高压では粒子径への影響が小さい、低压低温の方が小さい粒子の生成に適すと示した。超臨界水中での担持メカニズムはFig.3-11に示しているように(a)^[10]バルク中に生成した微粒子を担体に吸着する(b)^[11]金属イオンを担体に吸着してから結晶化するというような二つの仮定が報告された。超臨界水熱合成では一般的に高温ほど過飽和度が大きく、粒子径は小さくなると考えられるが、担体がある本系では過飽和度の小さい低温(623 K)であっても、担体表面での不均質核生成が起りやすいため、核生成速度は過飽和度の大きさに比例することで、結果として凝集の起きにくい低温の方が小さい粒子の生成に適していた可能性が考えられる。また、前節において反応時間の延長が担体表面とバルク相の粒子サイズへの影響を検討したが、低温にしても担体表面での不均質核生成が起りやすい本系では、時間延長とともに粒子サイズの変化を解明するため、623 K、35 MPaの条件において5 minまで反応を続けた結果、Fig.3-12 TEM像に示す。担体の表面とバルク中、いずれにおいても35 nm程度の粒子を生成し、粒子形の増大を確認できた。これはより低温623 Kにおいても、反応時間の増加につれて核生成は担体表面とバルク相中同時に進行し、粒子成長がメインで粒子サイズが増えると考えられる。

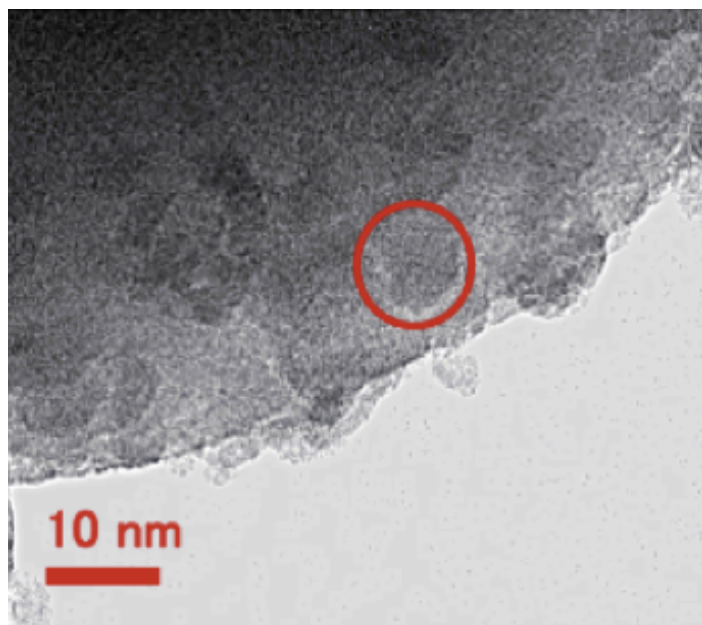


Fig.3-6 担持粒子のTEM像
623K, 35MPa

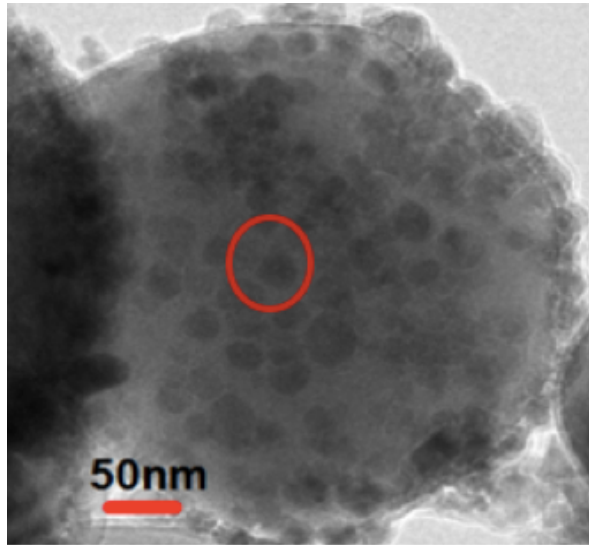


Fig.3-7 担持粒子のTEM像
673K, 35MPa

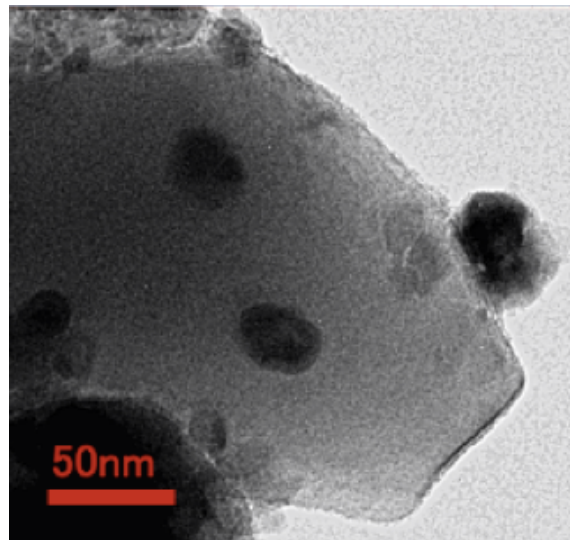


Fig.3-8 担持粒子のTEM像
673K, 30MPa

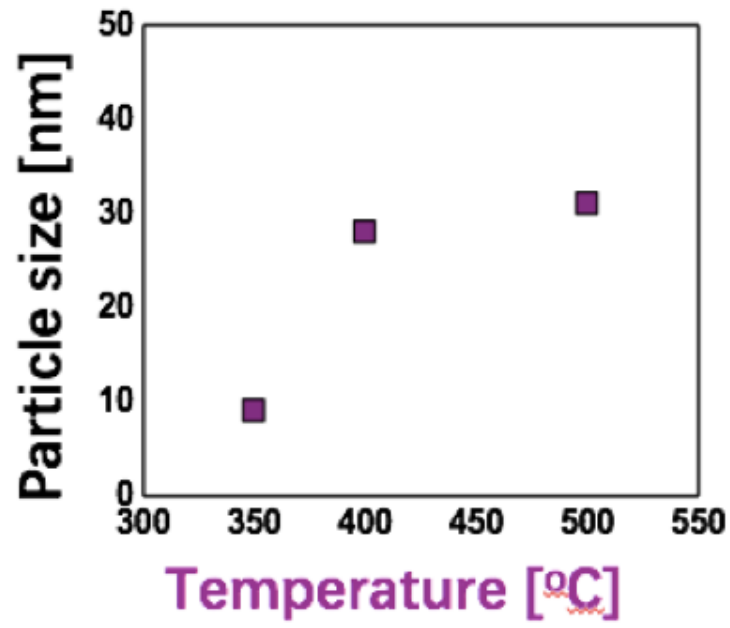


Fig.3-9 平均粒子サイズの温度依存性

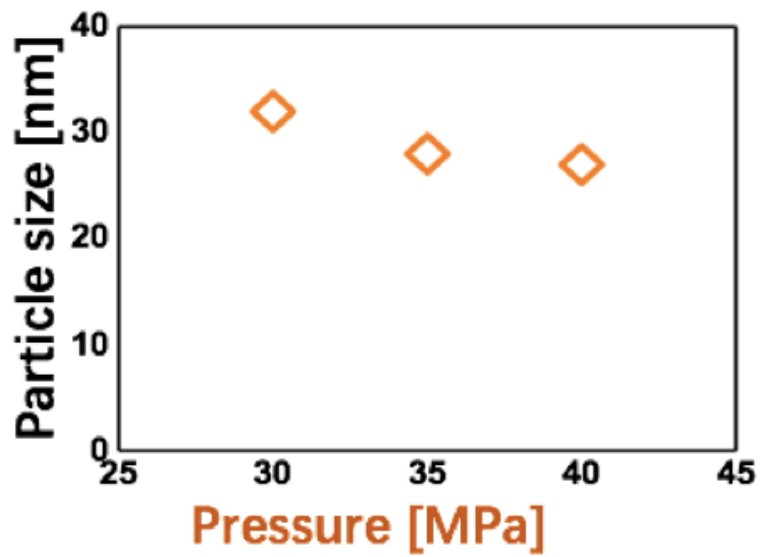


Fig.3-10 平均粒子サイズの圧力依存性

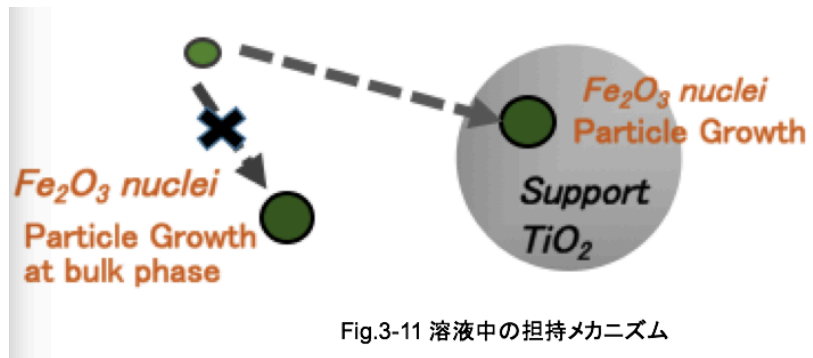


Fig.3-11 溶液中の担持メカニズム

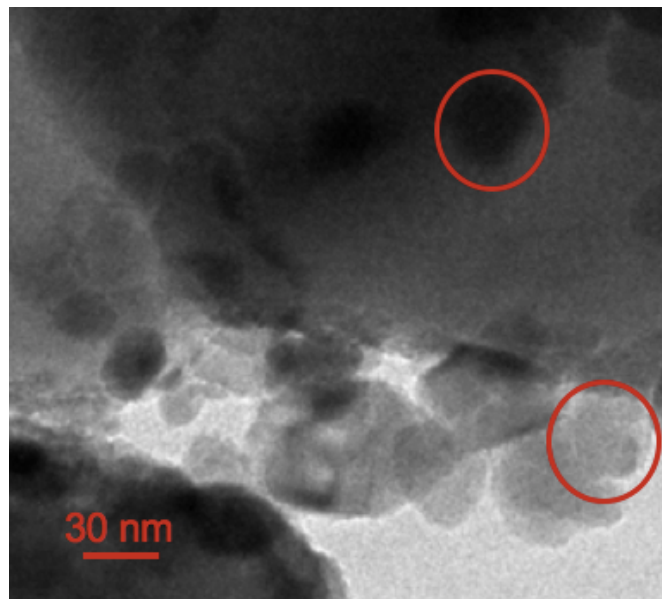


Fig.3-12 Fe₂O₃のTEM像, 623 K、35 MPa、5 min.

3.3 金属塩水溶液濃度の影響

3.3.1 実験条件

反応条件：673 K、35 MPa、1 min

出発物質： $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.03 mol l^{-1} , 0.1 mol l^{-1}

担体： TiO_2

3.3.2 実験結果

金属塩水溶液濃度が担持粒子の形態や粒子径及び分散度に及ぼす影響について検討した。Fig.3-12, Fig.3-13 より、0.03 mol l^{-1} では、均一に担持された球形の結晶の生成が確認されたのに対し、濃度の高い0.1 mol l^{-1} では四角形のナノ Fe_2O_3 結晶が生成し、またバルク中の結晶が多く確認できた。また、Fig.3-14 に粒子サイズの濃度依存性を表す。濃度が高いほど平均粒子径が大きくなる傾向が示された。同時に Fig.3-13 0.1 mol l^{-1} の TEM 像より担体表面とバルクいずれの粒子径が増加したと見られた。その原因としては、金属塩水溶液濃度が濃い場合、高過飽和度が与えられたため、溶液中での核生成が起きやすくなり、バルク中に結晶化して担持されなかったと考えられる。また、微粒子同士で凝集効果による平均粒子径が増大したと考えられる。

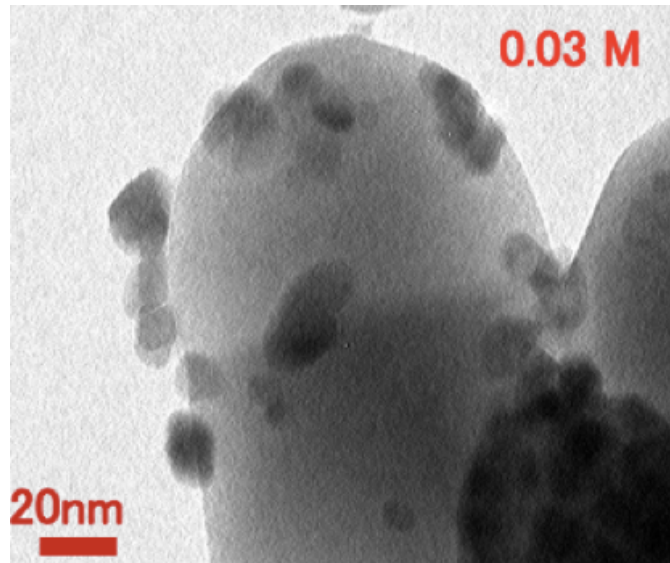


Fig.3-12 担持粒子のTEM像
673K, 35MPa, 0.03M

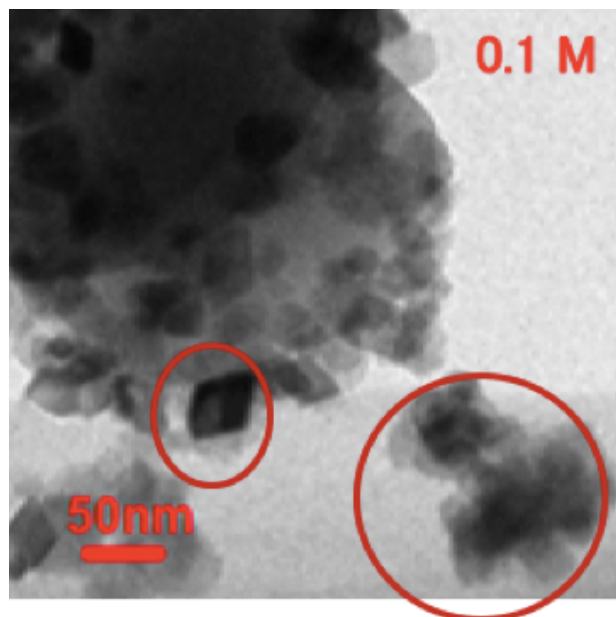


Fig.3-13 担持粒子のTEM像
673K, 35MPa, 0.1M

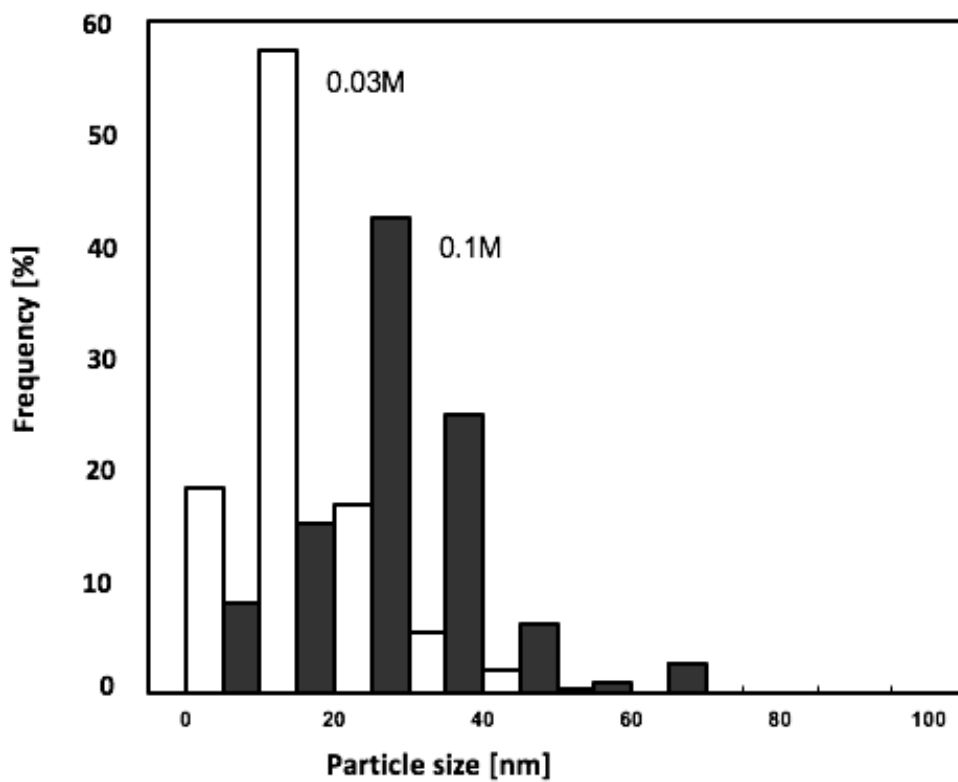


Fig.3-14 平均粒子サイズの濃度依存性

第四章 異なる金属種による担持性の検討

本章では、担体に担持できる金属粒子の知見を取得するため、異なる粒子の生成や担持性を予測する手法として検討を行う。主に、担体と担持粒子の格子定数の差による担持性への影響、超臨界水中に金属酸化物の溶解度と担持の関係性、金属酸化物と担持の関係性における対イオンの影響、金属塩の溶解性の影響、これらの四つから分析した。

4.1 担体と担持粒子の格子定数の差による担持性への影響

結晶子の構造は微粒子の物性に大きく影響するとされ、担体と担持目標粒子の結晶構造が似るほど、担持しやすいと考えられる。格子定数のずれの度合いは^[18]

$$2|(a_1-a_2)/(a_1+a_2)| \quad (a \text{ は各物質の格子定数})$$

で定義し、この値が小さいほど、格子定数の整合性が高くなり、担持粒子と担体の単結晶構造がより似ると考える。

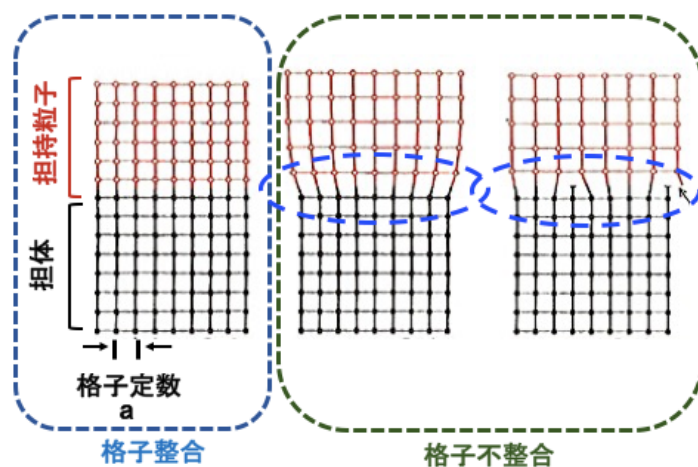


Fig.4-1 格子整合モデル. [18]

反応温度： 673 K

反応圧力： 35 MPa

出発物質： $0.03 \text{ mol l}^{-1} \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3COOAg 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn}$ 、

反応時間： 1 min

本節では担体に対する格子整合性が異なるナノ金属酸化物 Ag_2O 、 ZnO 、 Fe_2O_3 を検討目標とし、担体への担持性を比較した。 CH_3COOAg 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を出発物質として、673 K、35 MPa の条件で超臨界水熱合成反応によって、それぞれ金属酸化物を合成し、格子整合性の観点から担体 TiO_2 への担持性について検討を行った。

Table.4 に各生成した金属酸化物と担体の格子定数のずれの度合いを示す。Fig.4-2、Fig.4-3、Fig.4-4 に TiO_2 との格子整合性の異なる Ag_2O 、 Fe_2O_3 、 ZnO の担持状態を示す。 Ag_2O と Fe_2O_3 が担体 TiO_2 に担持することが確認できるに対して、格子定数の整合性は Ag_2O 、 Fe_2O_3 よりやや低い ZnO は TiO_2 に担持しない、生成した粒子と担体が混ざっている状態であることが分かった。すなわち、金属酸化物と担体の格子定数の一致性から担持状態を予測できる可能性が示唆されたが、詳しい関連性はさらに検討する必要がある。

担体との組み合わせ	格子定数のずれ (%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	9.4
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	11.7
ZnO/TiO_2	16

Table.4 触媒の組み合わせにおける各定数のずれの度合い.



Fig.4-2 TEM image of Ag₂O/ TiO₂ ;673 K, 35 MPa, 0.03 mol⁻¹.

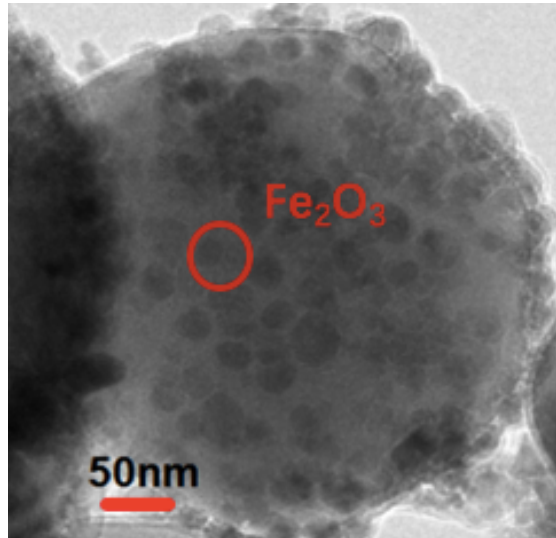


Fig.4-3 TEM image of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; 673 K, 35 MPa, 0.03 mol^{-1} .

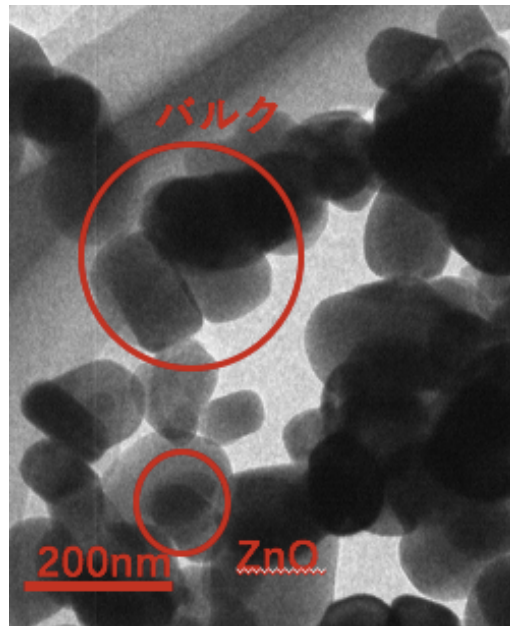


Fig.4-4 TEM image of ZnO/TiO_2 ; 673 K, 35 MPa, 0.03 mol^{-1} .

4.2 超臨界水中に金属酸化物の溶解度と担持の関係性

超臨界水中での金属酸化物の溶解度により、過飽和度が変わるため、粒子生成の有無や担持性に大きく影響される。前文で述べたように、溶解度の低い酸化物は瞬時に核生成が発生し、粒子サイズが小さくなるとされる。超臨界水超臨界水中に金属酸化物の溶解度と担持性の関係を解明するため、前節で検討した Ag_2O 、 ZnO の例を挙げでそれぞれの超臨界水中での溶解度を分析した。

Fig.4-7、Fig.4-8 より CH_3COOAg 由来の Ag_2O の溶解度曲線^[11]と $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 由来の ZnO の溶解度曲線を示す。酢酸銀水溶液中の酸化銀の溶解度は臨界点近傍では最大値をとる。673 K の反応条件では、瞬時に高過飽和度が与えられ、不均質核生成が起こりやすい担体の表面に高速に核生成が起こり、Fig.4-5 のように 10 nm 程度の細かい Ag_2O 粒子が担持された。また、580°C 付近には極大値をとり、Fig.4-9 に CH_3COOAg 由来の Ag_2O の XRD 測定結果、 Ag_2O と Ag 粒子のピークを検出された。より高温区域で熱分解ことからであると推測する。 CH_3COOAg を用いた担持実験を行う場合、超臨界水熱合成に適合したと思う。その他、前節で検討した担体 TiO_2 との格子整合性の高い Ag_2O は担体 TiO_2 に載せやすいというような予測に当たった。

続いて、Fig.4-8 より $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 由来の超臨界水中に ZnO の溶解度曲線^[19]を示す。 Ag_2O の溶解度曲線と比べ、金属種によって金属酸化物の溶解度が大きく異なることが確認できる。 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 水溶液中の酸化亜鉛の溶解度の最大点は酸化銀の場合に比べて 500°C 高温区域に位置することを示す。Fig.4-6 に生成する微粒子と担体が混ざった状態を表示し、担持された粒子はほとんどないと明確する。この原因としては、臨界点を越えた超臨界水中に、最大点より低温では、バルク中に核生成が優先的に起こったことである。また、担体へのずれの度合いが高い ZnO は担持しないの原因の一つではないかと思う。

以上の結果から、金属種により生成する金属酸化物の溶解度が大きく異なることが示されたが、生成物の溶解度で粒子の担持性を予測する可能性がある。



Fig.4-5 TEM image of Ag₂O/ TiO₂;673 K, 35 MPa, 0.03 mol⁻¹CH₃COOAg.

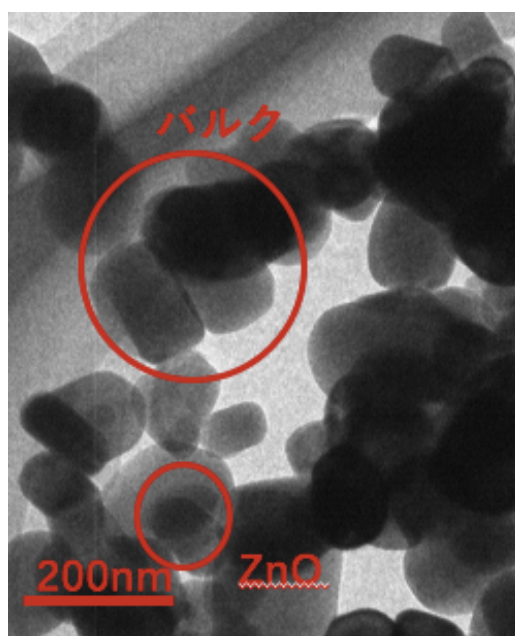


Fig.4-6 TEM image of ZnO/ TiO₂;673 K, 35 MPa, 0.03 mol⁻¹(CH₃COO)₂ Zn.

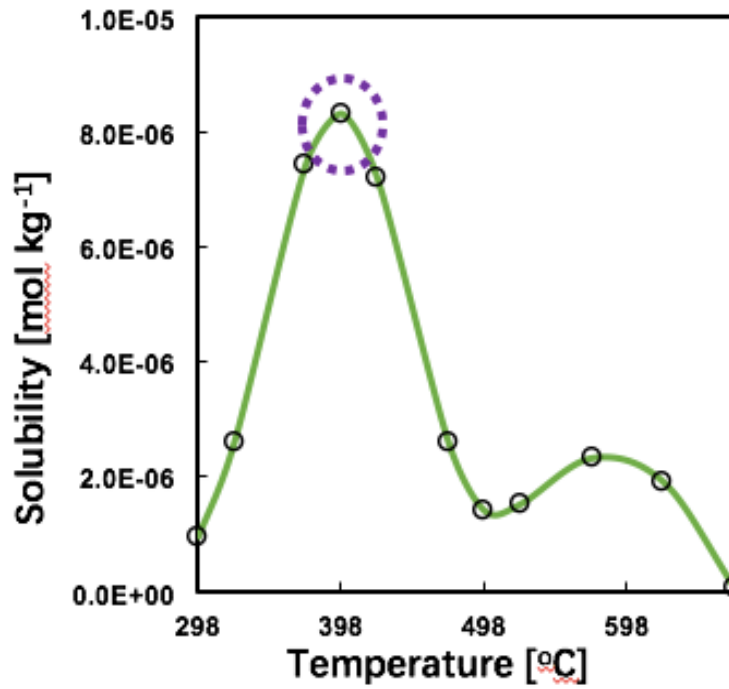


Fig.4-7 Solubility curve of Ag₂O originating in CH₃COOAg.

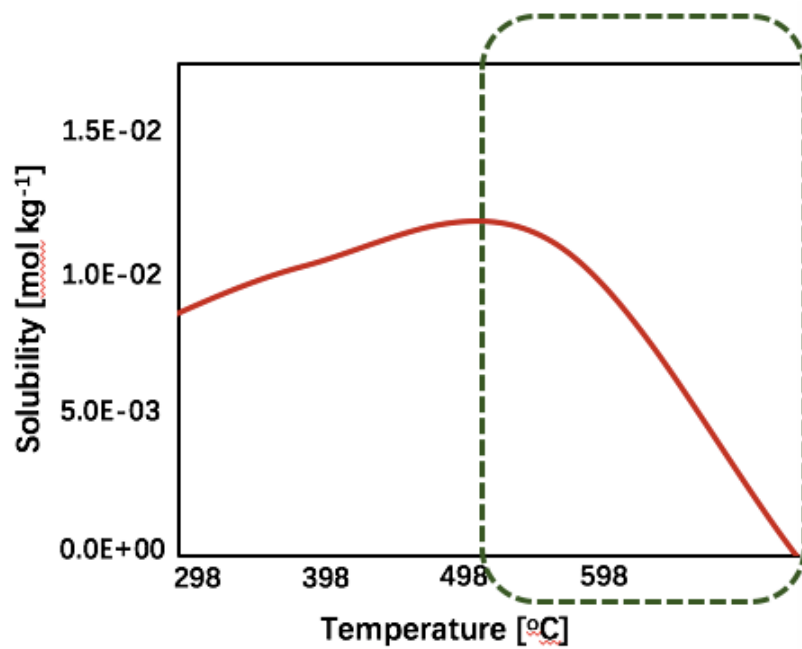


Fig.4-8 Solubility curve of ZnO originating in (CH₃COO)₂Zn.

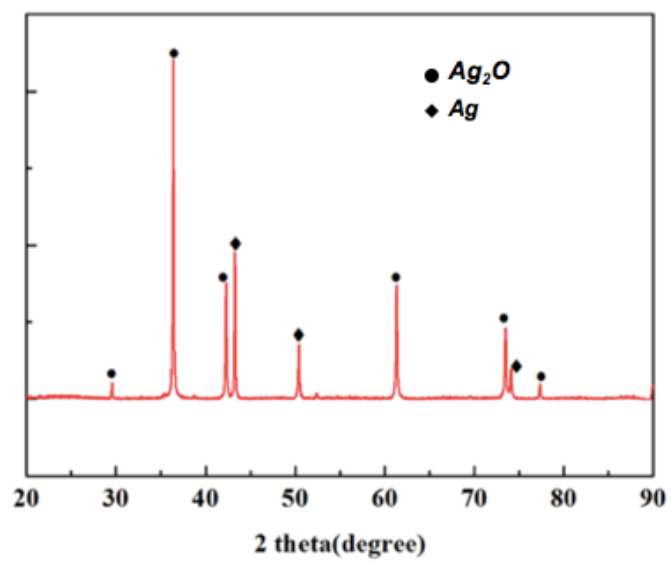


Fig.4-9 XRD 測定結果

4.3 金属酸化物と担持の関係性における対イオンの影響

反応温度：673 K

反応圧力：35 MPa

反応時間：1 min

超臨界水中での出発物質とする対イオンにより、粒子生成の有無や担持性に大きく影響される。対イオン種類と担持性の関係を解明するため、 TiO_2 を担体として Ag_2O 、 CuO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 の担持実験を行った。 TiO_2 に対する金属種と対イオンの組み合わせの生成粒子種類と担持結果をTable.5にまとめる。金属種はAgの場合、 CH_3COOAg と AgNO_3 を出発物質として反応させた結果、 CH_3COOAg を用いたAgについては、 TiO_2 表面への担持は確認できた。一方で、 AgNO_3 からの微粒子は確認できなかった。同じく、金属種はCuの場合、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ を用いたCuについては、 TiO_2 表面への担持は確認できた。それに反しては、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ からのCu微粒子は TiO_2 表面に検出されなかった。また、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ から Fe_2O_3 を作製した場合、担持微粒子を検出したに対し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を出発物質とした結果、微粒子は確認できなかった。そのため、対イオンの種類によって担持の可否が影響を受けると言える。

続いて、同じ酢酸塩でも、金属種によって担持状態が分析する。Fig.4-10、Fig.4-11、Fig.4-12によると、出発物質として酢酸塩を用いた銀では、 TiO_2 表面上へ5 nm程度の金属酸化粒子を担持することができた。出発物質として酢酸塩を用いた銅では、 TiO_2 表面上へより大きいサイズの50 nm程度の金属酸化粒子を担持することが見られた。一方で、出発物質として酢酸塩を用いた亜鉛についてはバルク相のみ析出していた。

以上の結果から、対イオンの種類によって担持の可否が影響を受ける。同じ対イオンでも、金属種によって担持状態が異なる可能になる。

さらに、銀、銅でも硝酸塩を出発物質とした場合では、担体表面とバルク相のいずれにも結晶の析出は確認できなかった。これは硝酸塩の溶解度が高いため、粒子が生成しても残存の NO_3^- と結合して再溶解すると予想される。金属塩の溶解性が担持粒子の生成と担持性に与える影響を解明するため、次の研究を進めていく。

金属種	対イオン種	TiO ₂ への担持
Ag⁺	CH₃COO⁻	Ag₂O 粒子が担持
	NO ₃ ⁻	粒子生成しない
Fe³⁺	NO₃⁻	Fe₂O₃ 粒子が担持
	SO ₄ ²⁻	粒子生成しない
Cu²⁺	CH₃COO⁻	CuO 粒子が担持
	NO ₃ ⁻	粒子生成しない
Zn²⁺	CH₃COO⁻	バルク相に ZnO 粒子

Table.5 各金属-イオン種の組み合わせと担持結果.

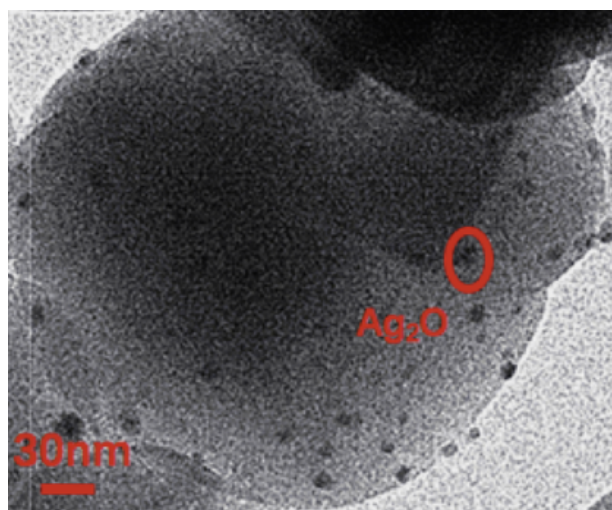


Fig.4-10 TEM image of Ag_2O particles with TiO_2 , prepared at 673 K, 35 MPa, using $0.03 \text{ mol}^{-1} \text{CH}_3\text{COOAg}$ aq.

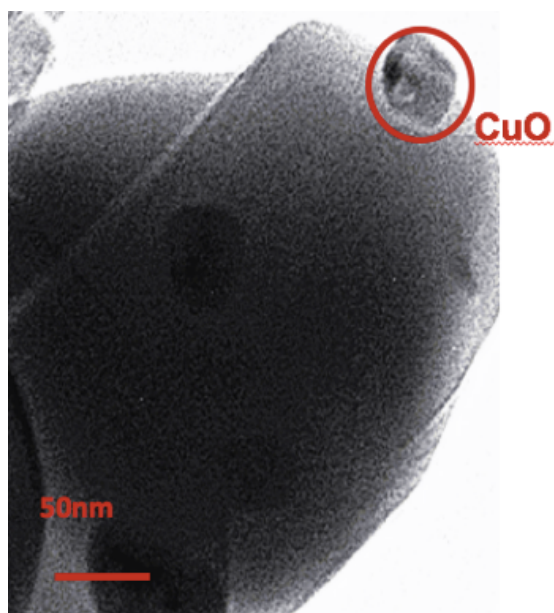


Fig.4-11 TEM image of CuO particles with TiO_2 , prepared at 673 K, 35 MPa, using $0.03 \text{ mol}^{-1} (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ aq.

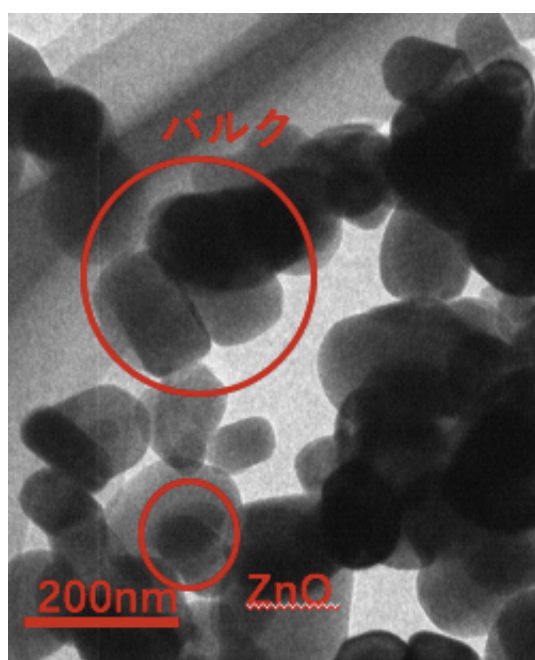


Fig.4-12 TEM image of ZnO particles with TiO₂, prepared at 673 K, 35 MPa, using 0.03 mol⁻¹(CH₃COO)₂Zn aq.

4.4 金属塩の溶解性の影響

前節で硝酸銀水溶液を用いた場合では、粒子の生成は確認できなかったことから、硝酸銀が水に溶けやすいため、仮に粒子が生成しても、急冷過程において残存する NO_3^- と結合して再溶解することで予想される。また、前章において原料濃度の検討を行うべく、溶解性の違う金属塩濃度が担持性に影響を及ぼすことも確認されている。そのため、常温において金属塩水溶液の溶解性が異なる金属塩水溶液を出発物質として、超臨界水熱合成によって生成したナノ粒子の担持性について検討を行った。

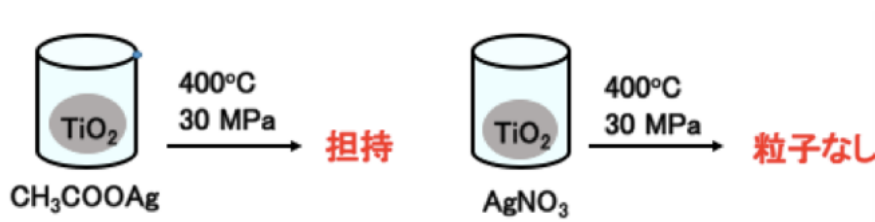


Fig.4-13 溶解度により担持結果の比較

20℃の室温で水に溶解度が違う $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AgNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 、 CH_3COOAg 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液を出発物質として実験を行なった。それぞれ金属塩水溶液の溶解度と微粒子生成及び担持状態の結果をTable.6にまとめる。常温では水に溶けにくい $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、 CH_3COOAg より超臨界水熱合成で微粒子を合成して担体に担持されたことをFig.4-11、Fig.4-6、Fig.4-10にそれぞれのTEM像で確認できた。 CuO と Ag_2O は担体に載せるに対し、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ を出発物質として反応を行なった結果、バルクに ZnO 粒子の結晶を析出した。Fig.4-14に CuO 、 ZnO 、結晶相同定のXRDスペクトルを示す。 CuO 、 ZnO のみのピークが検出され、 CuO 、 ZnO の単相合成を確認した。前回の検討例によって超臨界水熱合成で作製した Ag_2O は高温で熱分解されたと知られた。また、Fig.4-15に水にやや溶けやすい $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ より反応させ

た生成した粒子のTEM像を示す。20 nm程度の Fe_2O_3 粒子を担持することを分かった。一方で、水に溶解しやすい AgNO_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を出発物質とした場合では、担体表面とバルク相のいずれにも結晶の析出は確認できなかった。常温で水に溶解しやすい AgNO_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ は超臨界水熱合成による微粒子生成が難しいことを確認した。また、ICPから計算した各金属種の転化率はFig.4-16に示す。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 、 CH_3COOAg からの金属種が80%以上の転化率に至って微粒子に生成したことを知られた。 AgNO_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を出発物質として反応させた結果、金属イオンが大量に溶存し、30%以下の転化率になることを確認した。

Support : TiO_2 , 673 k, 35 MPa, 1 min

金属塩	溶解性 g/100ml	TiO ₂ への担持
$Fe_2(SO_4)_3$	440	粒子生成しない
$AgNO_3$	216	粒子生成しない
$Cu(NO_3)_2$	125	粒子生成しない
$Fe(NO_3)_3$	112	担持
$(CH_3COO)_2 Zn$	43	バルク相
$(CH_3COO)_2 Cu$	6.8	担持
CH_3COOAg	1.02	担持

Table.6 各金属塩の溶解性と担持結果.

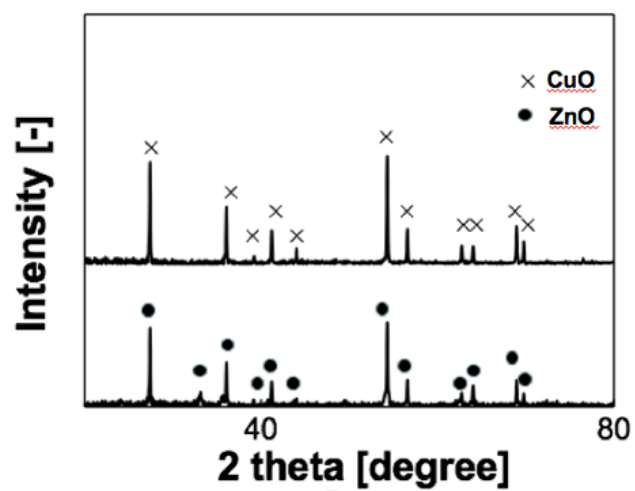


Fig.4-14 CuO, ZnOのXRD結晶相同定

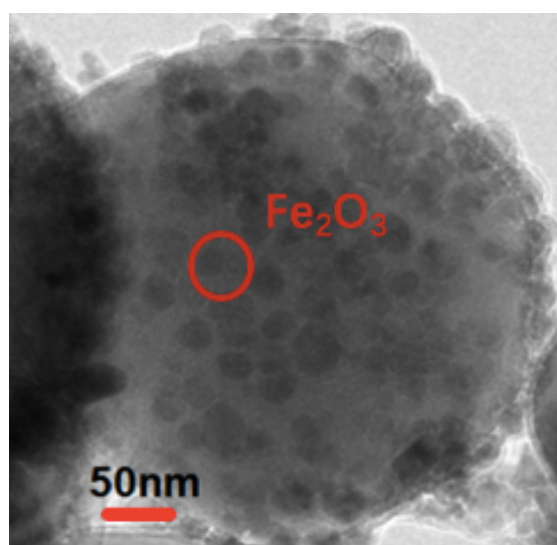


Fig.4-15 TEM image of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; 673 K, 35 MPa, 0.03 mol l^{-1} .

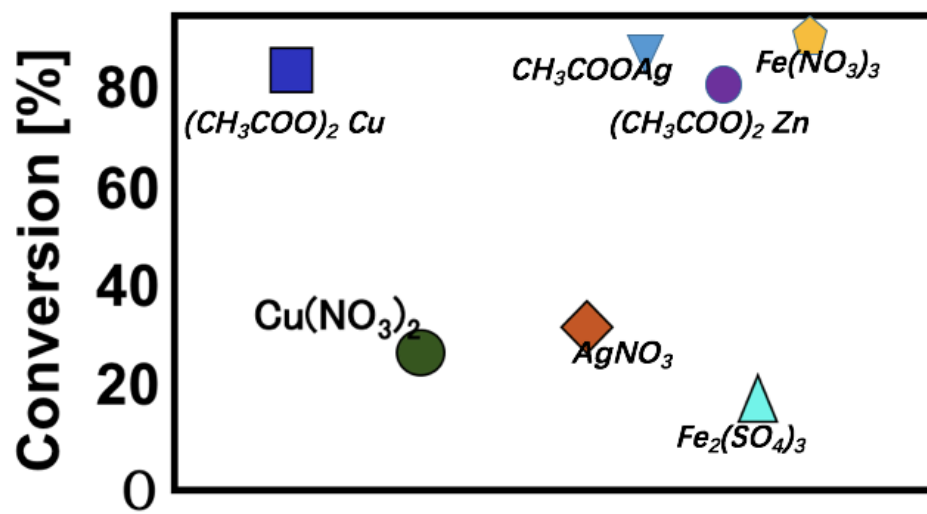


Fig.4-16 ICPから計算した各金属種の転化率.

第5章 結言

まとめ

本研究では、超臨界水を反応場として、超臨界水の高拡散性と晶析を組み合わせる超臨界水含浸法により、固体金属触媒活性成分の担体への均一担持制御を目的とし、検討を行ってきた。また、異なる金属種を用い、担持できる微粒子の種類に関する影響要素を詳細に検討した。ここでは、本研究で得られた知見をまとめる。

超臨界水を反応場とする担持固体触媒の合成の可能性について検討して、担持状態の操作パラメータ（温度、圧力、濃度）依存性を確認した。

- ・ 反応時間の経過と共に担体の表面とバルク中、いずれにおいても粒子径が増大する。
- ・ 反応時間の延長とともに、恒温階段では、粒子成長は主導
- ・ 低圧低温の方が担体表面での微小粒子の生成に適する
- ・ 濃度が薄いほど、担体表面への核生成に有利

異なる金属種による担持性の検討を行ない、各金属種の担持への影響を確認した。

- ・ 同じ対イオンでも、金属種によって担持状態が影響を受ける
- ・ 担持の可否は、出発物質の水への溶解性と関連する

溶解性の高い出発物質として反応すれば、微粒子が生成したにしても、急冷の段階で、最溶解することが発生する可能性が高いから、ナノ粒子の生成や担持などが難しいと確認した。

- ・ 担持粒子と担体の格子整合性が高いほど、担持状態が良い
- ・ 金属酸化物の超臨界水中の溶解度は担持状態への推測ができる

今後の展望

本研究では、超臨界水含浸法の基礎的知見の取得に努め、超臨界水を利用した総合的な方法論の確立を目指した。その中で、本手法の最大の特徴は、1. 簡単な担持粒子の物性の制御性. 2. 超臨界水の高拡散性を最大限に利用した高分散な微粒子担持にあることが示された。簡易的な操作により、様々形状の材料にも金属種が異なる微粒子が担持できることから、超臨界水を利用した表面技術や、担持触媒の生産など多分野への応用が期待できる。

参考文献

- [1] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, and T. Tsukuda: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9374-9375.
- [2] 江口浩一, 触媒化学, 丸善, (2011).
- [3] 上松敬, 触媒化学応用化学シリーズ, 朝倉書店, (2004).
- [4] T. Ogawa, J. Watanabe, Y. Oshima, *J. Supercrit. Fluids*, 45, 80-87 (2008)
- [5] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 丸善, (2008).
- [6] 岩澤康裕, 表面化学, 化学同人, (2010).
- [7] Uematsu, M., and E. U. Frank. "Static dielectric constant of water and steam." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9.4 (1980): 1291-1306.
- [8] 李国昌, 王萍. 结晶学教程. 北京:国防工业出版社, 2014.
- [9] Sue, Kiwamu, et al. "Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method." *Green Chemistry* 8.7 (2006): 634-638.
- [10] J.-Y. Chang, F.-D. Mai, B. Lo, J.-J. Chang, S.-H. Tzing, A. Ghule, Y.-C. Ling, Transportation of silver nanoparticles in nanochannels of carbon nanotubes with supercritical water, *Chem. Commun.*, 18, (2003), 2362-2363.
- [11] J.-Y. Chang, J.-J. Chang, B. Lo, S.-H. Tzing, Y.-C. Ling, Silver nanoparticles spontaneous organize into nanowires and nanobanners in supercritical water, *Chem. Phys. Lett.*, 379, (2003), 261-267.
- [12] Adschiri, T., et al., *Journal of Nanoparticle Research* (2001) 3 (2-3), 227
- [13] Sue, Kiwamu, et al. "Continuous hydrothermal synthesis of Fe₂O₃, NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673K and 30MPa." *Chemical Engineering Journal* 166.3 (2011): 947-953.
- [14] 澤田清, 若手研究者のための機器分析ラボガイド, 講談社, (2006)
- [15] 日本表面科学会, ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡, 丸善, (2004)
- [16] 日本表面科学会, 透過型電子顕微鏡, 丸善, (2003)
- [17] 山口政俊, 升島努, 齊藤寛, 能田均, パートナー分析化学Ⅱ, 南江堂, (2007)

[18] R.N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, and H. Sakurai: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20250-20253.

[19] Sue, K., et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2011) 50 (16), 9625

謝辞

本論文を作成するにあたり、多くの方々から御助力を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

日本での留学生活が、自分にとっては非常に貴重な人生経験でした。かけがえのない日々を過ごしたことができ、一生忘れられない思い出を作ることができました。

指導教官である大島義人教授には、ゼミ、ディスカッションでの的確なアドバイスをいただき、どんなときでも懇切丁寧な指導をしていただいたことを深く感謝致します。大友順一郎先生には、ゼミでのご指摘やアドバイスをいただき深く感謝しております。

秋 月信先生には、普段の研究から最終の論文要旨まで、大変ご丁寧なコメントを頂きました。

東京大学物性研究所の矢島健先生には XRD 装置の扱いに関してご指導を頂きました。電子顕微鏡の分析に関しては、物性研究所の浜根大輔先生からご協力を頂きました。また、同じく物性研究所の小池正義先生には、ICP-AES の測定に関してご指導を頂きました。

大島研の横哲さんには、装置の扱いやデータの分析から、研究の悩みまでたくさんの助言を頂きました。大島研の下田絵里子さんには、普段生活や研究に悩みがあった際に助けを頂きました。大友研修了の野田直人さん、菊池典晃さんには、電子顕微鏡サンプルの作製に関して助言を頂きました。諸先輩方には、大変お世話になりました。

また、研究生を送る傍ら、大島大友研の同期と一緒に飲み会や旅行を楽しみました。皆さんのおかげで充実な学生生活を送ることができました。

最後に、自分を支えてくださった両親に深く感謝致します。

