

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

超臨界含浸法を用いた多孔質シリカ中での高活性バイメタルナノ粒子触媒の開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-01-07 キーワード (Ja): キーワード (En): Bimetallic Nanoparticles, Immobilization, Supercritical CO ₂ , CO Oxidation 作成者: 松山, 清 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001580

超臨界含浸法を用いた多孔質シリカ中での 高活性バイメタルナノ粒子触媒の開発

松山 清 (工学部生命環境化学科)

Development of Highly Catalytically Active Bimetallic Nanoparticle Formation in Porous SiO₂ by Supercritical Fluid-assisted Immobilization

MATSUYAMA Kiyoshi (Department of Life, Environment and Applied Chemistry, Faculty of Engineering)

Abstract

The supercritical carbon dioxide (scCO₂) for the impregnation and deposition of metal nanoparticles are effective for uniformly decorating and impregnating porous materials. In this work, Cu-Ru bimetallic nanoparticles were successfully immobilized in the mesopores of hierarchical porous SiO₂ by using scCO₂-acetone solution. STEM-EDX mapping measurements demonstrated that Cu and Ru atoms were homogeneously scattered in mesopores of hierarchical porous SiO₂. The resulting Cu-Ru@SiO₂ exhibited high activity. The catalytic activity of bimetallic Cu-Ru@SiO₂ for CO oxidation was higher than that of monometallic Cu@SiO₂, Ru@SiO₂ and Rh@SiO₂.

Keywords : Bimetallic Nanoparticles, Immobilization, Supercritical CO₂, CO Oxidation

1. 緒言

我が国の産業競争に不可欠である希少元素(レアアース・レアメタル等)は、資源ナショナリズムや資源採掘にともなう環境負荷などの要因により、長期的な安定供給の点で問題とされてきた。このため、希少元素の安定供給が求められ、同時に希少元素の利用量低減、リサイクル技術や代替材料の開発が急務とされている。特に自動車用の排ガス浄化触媒などに利用されるロジウム (Rh) 等の希少元素である白金族金属は、近年のアジア地域における自動車の普及にともなう排ガス浄化触媒の需要の高まりの影響を受けて、その供給が非常に不安定となっている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。近年、このような希少元素の枯渇問題を解決するための手法として、バルク状態では相分離して混ざり合わない金属の組み合わせをナノレベルで固溶化し、新規ナノ合金触媒(バイメタルナノ粒子触媒等)を合成する元素間融合技術が検討されている⁽⁴⁾。様々な手法によるバイメタルナノ粒子触媒の開発とその工業的規模での実用化が期待され、ルテニウム Ru (原子番号 44; 990 円/g) およびパラジウム Pd (原子番号 46; 7,000 円/g) から、Rh (原子番号 45; 30,000 円/g) よりも優れた一酸化炭素 (CO) 酸化の触媒特性を有する Pd-Ru 系バイメタルナノ粒子触媒が合成されている⁽⁷⁾(本報に記載した Ru, Pd, Rh および Cu の単価は、2020 年 7 月の相場価格平均値)。合成された Pd-Ru 系バイメタルナノ粒子触媒は、Pd と Ru の単金属のみで合成されたナノ粒子触媒よりも活性の向上が確認されている⁽⁸⁾。Pd-Ru 系バイメタルナノ粒子は、CO 酸

化反応において Rh を上回る触媒活性を有する。近年では安価でありながら高い酸素親和性を有する銅 Cu (原子番号 29; 0.7 円/g) と一酸化炭素吸着性を有する Ru に着目して、より低コストの触媒作製が行われており、Cu と Ru のナノ粒子複合化による CO 酸化活性の向上が報告されている⁽⁹⁾。

一方、超臨界流体は、図 1 に示すように臨界温度 T_c および臨界圧力 p_c を超えた非凝縮性高密度流体である。超臨界流体は従来の溶媒とは異なり、表 1 に示すようにその密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に相当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、温度・圧力を操作変数とすることにより溶解特性等の諸物性の大幅な制御が可能となる。さらに、低粘度かつ高拡散性であり液体と気体の利点を兼ね備えており、新規的な溶媒として近年注目を浴びている。このような超臨界流体の優れた溶媒特性を利用することにより、コーヒー豆の脱カフェイン、香料抽出など、液体溶媒では原理的、技術的に困難とされてきた高度分離プロセスがすでに工業規模で実用化され、さらに様々な方面への応用が期待されている⁽¹⁰⁾。

超臨界流体を用いた含浸技術は、上述した特有の高い拡散性・浸透性から、多孔質材料の数 nm 程度の微細細孔へのナノ粒子の含浸・固定化方法としても適しており、バイメタルナノ粒子触媒の触媒担体である多孔質シリカ (SiO₂) への固定化に極めて有効であることが期待できる^(11,12)。ここで、図 2 に本研究の操作概要について概略図を示す。一般に、Pd-Ru 系や Cu-Ru 系の混合物系において、相分離により固溶体を形成することは困難である^(13,14)。しかしながら、本研

究では、超臨界流体を用いてバイメタル前駆体を多孔質体の細孔に閉じ込めることにより相分離を抑制し、ナノレベルで複合化された Pd-Ru 系や Cu-Ru 系バイメタルナノ粒子の合成を試みた。本研究では CO₂ を使用した超臨界流体含浸法を用い、ナノレベルでの二種類の金属ナノ粒子の元素間融合の反応場として触媒担体である多孔質 SiO₂ の細孔を利用する^(15,16)。多孔質 SiO₂ には、触媒担体としてその工業的利用が期待でき、ミクロンスケールの貫通孔とその骨格内にはナノスケールの細孔から構成される二段階細孔 SiO₂ を用いた⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。

表1 気体、超臨界流体、液体の物性

Table 1. Properties of gas, supercritical fluid and liquid.

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 ⁻³ Pa・s]	1~3	1~9	200~300

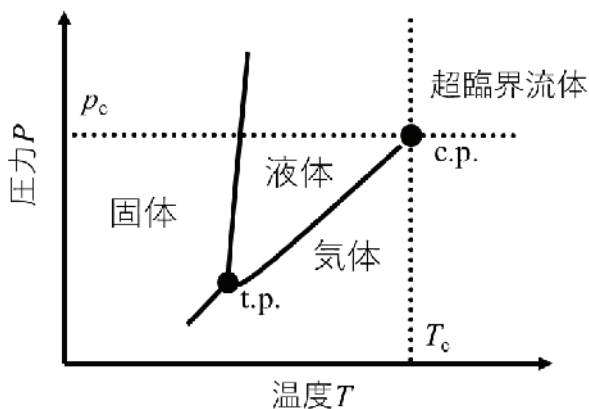


図1 純物質の状態図と超臨界流体

Fig. 1. Phase diagram of pure substance and supercritical fluid.



図2 本研究で提案するバイメタルナノ粒子触媒の合成法

Fig. 2. Principle of the formation of bimetallic nanoparticle catalysis.

また、Cu の酸素親和性と Ru の CO 吸着性に着目し、Rh 以上の触媒活性を有しながらも、Cu と Ru の二種類の金属から構成される Cu-Ru 系のバイメタルナノ粒子が固定化された多孔質 SiO₂ であるバイメタルナノ粒子触媒の作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 バイメタルナノ粒子の合成 触媒担体には、(株)ディーピーエス製の二段階細孔 SiO₂ (DualPore SiO₂; DPS)を使用した。Cu 前駆体として東京化成工業 (株) 製のビス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジジオナト) 銅 (II) (Cu(tmhd)₂)、富士フィルム和光純薬工業 (株) 製の酢酸銅 (II) (Cu(CH₃COO)₂)、富士フィルム和光純薬工業 (株) 製の硝酸銅 (II) (Cu(NO₃)₂) の三種類を、Ru 前駆体として東京化成工業 (株) 製のルテニウム (III) アセチルアセトナート (Ru(acac)₃)、ルテノセン、富士フィルム和光純薬工業 (株) 製の塩化ルテニウム (RuCl₃) の三種類を使用した。これらを任意の比率で配合しアセトンで溶解した後、超臨界 CO₂ (scCO₂) による含浸処理を施した。その後、水素還元処理により多孔質 SiO₂ 細孔内にて Cu-Ru 複合ナノ粒子を形成させた。調製した Cu-Ru 系のバイメタルナノ粒子触媒の担持比率は、エネルギー分散型蛍光 X 線 (XRF; 島津製作所 EDX-8000) にて評価した。

2.2 元素マッピング 多孔質 SiO₂ に固定化された Cu-Ru 複合粒子は、エポキシ樹脂に包埋して、マイクロトームを用いて薄膜化した後、広電圧超高感度原子分解能電子顕微鏡 (JEOL; JEM-ARM200CF) を用いて、HAADF-STEM と EDX 元素マッピング像を得た。

2.3 触媒活性試験 作製した Cu-Ru 系のバイメタルナノ粒子触媒に対し、マスフローコントローラーと TCD ガスクロマトグラフィー (島津製作所 GC-8A) から構成される CO 酸化反応試験装置を用い、CO 酸化反応により触媒活性を検討した。調製した SiO₂-CuRu 複合体 (0.1g) を反応器の中にガラスビーズと一緒に詰め、CO、He、O₂ を 2 : 78 : 20 の割合の混合ガスを反応管に 100 ml・min⁻¹ で流通させ、ガスクロマトグラフィーにより反応後のガス組成を測定し、反応率を決定した。

3. 結果および考察

3.1 Ru および Cu の SiO₂ に対する吸着量および触媒活性 図3 と表2 に本研究で使用した二段階細孔 SiO₂ の SEM と窒素吸着法により測定した二段階細孔 SiO₂ の比表面積等の物性値を示す。超臨界含浸処理における Cu と Ru の前駆体の最適化について、多孔質シリカに対する前駆体の吸着量および触媒活性の点から評価した。図4 に Cu および Ru の前駆体の吸着量を示す。前駆体のシリカに対する吸着量や超臨界相に対する溶解特性の違いにより吸着量が大きく変

化していることがわかる。また、Cu および Ru ナノ粒子を担持した SiO₂ の CO 酸化活性に及ぼす前駆体の構造の影響を図 5,6 に示す。前駆体の違いにより、触媒活性が大きく異なることがわかる。

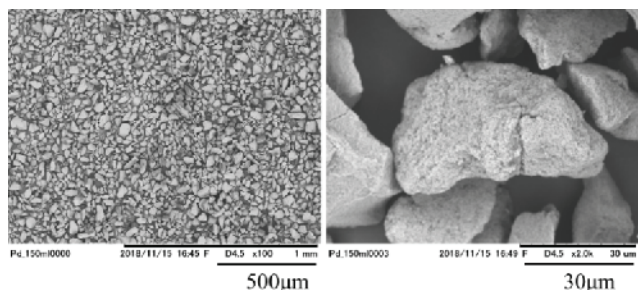


図 3 二段階細孔構造を有する SiO₂ の SEM (左図; 低倍率, 右図; 高倍率)

Fig. 3. SEM images of dual-pore monolithic SiO₂ (left; lower magnification, right; higher magnification).

表 2 二段階細孔 SiO₂(DPS)の物性値

Table 2. Properties of dual-pore monolithic SiO₂(DPS).

BET surface area [m ² ·g ⁻¹]	Pore volume [cm ³ ·g ⁻¹]	Pore diameter [nm]
587	0.642	4.4

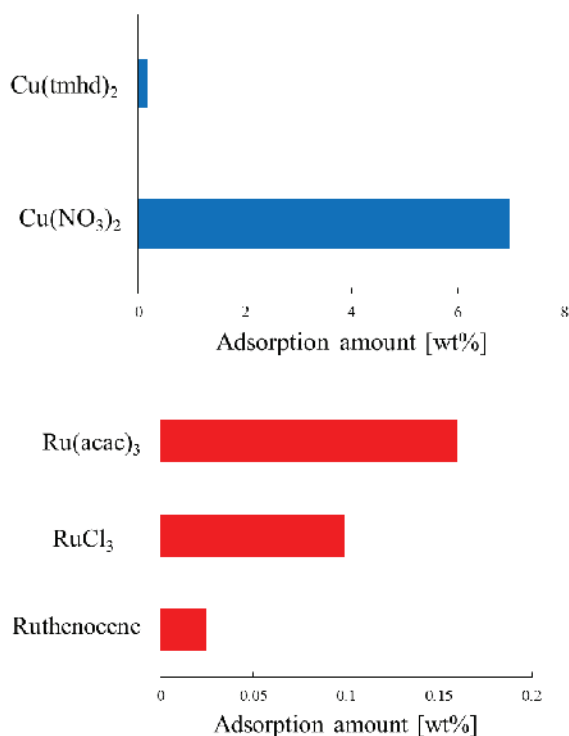


図 4 Cu(上図)および Ru (下図) 前駆体の二段階細孔 SiO₂ への吸着量の比較

Fig. 4. Adsorption amounts of Cu and Ru precursors on dual-pore monolithic SiO₂.

3.2 元素マッピングによる観察 図 7 に超臨界含浸処理により二段階細孔 SiO₂ に固定化された、Cu-Ru 複合ナノ粒子の HAADF-STEM 像と EDX 元素マッピングの分析結果を示した。図 7 を確認したところ、二段階細孔 SiO₂ 上に Cu と Ru が均一に分散し、固定化されていることが確認された。また、それぞれの元素のナノ粒子が重なって存在していることから、ナノレベルで複合していることが確認された。この EDX スペクトルより、Cu と Ru のピークが確認できる。このことから Cu と Ru の両方の元素が担体の細孔内に十分に存在していることが確認できた。

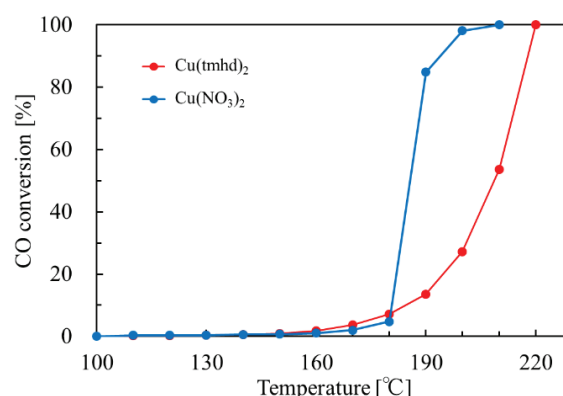


図 5 Cu ナノ粒子を担持した二段階細孔 SiO₂ の CO 酸化活性に及ぼす Cu 前駆体の構造の影響

Fig. 5. Effect of Cu precursor on the temperature dependence of the CO oxidation reaction by Cu@SiO₂.

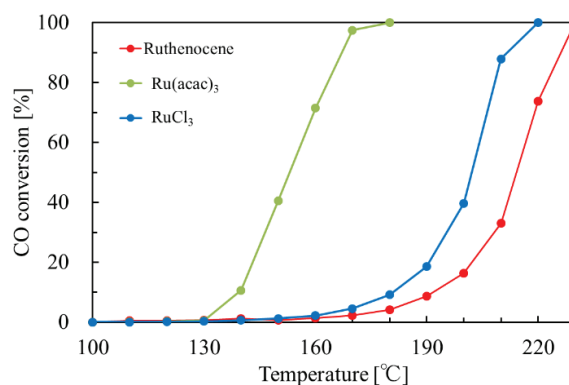


図 6 Ru ナノ粒子を担持した二段階細孔 SiO₂ の CO 酸化活性に及ぼす Ru 前駆体の構造の影響

Fig. 6. Effect of Ru precursor on the temperature dependence of the CO oxidation reaction by Ru@SiO₂.

3.3 Ru および Cu の前駆体の最適化 超臨界含浸処理における Cu と Ru の前駆体の配合比率と、多孔質 SiO₂ に固定化されたバイメタルナノ粒子の担持比率の関係を図 8 に示す。縦軸にはナノ粒子の担持比率、横軸には前駆体の配合比率を示した。図 8 より、それぞれの前駆体の配合比率が 1:1 のとき、Cu の担持割合が 90 wt.% に達していることが確認できた。これは前駆体として使用している Cu(tmhd)₂ と

Ru(acac)₃ のそれぞれの配位子数と溶解度が原因であると考
えられた。Ru(acac)₃ は Cu(tmhd)₂ と比較すると配位子数が多
く、嵩高い構造を形成していると考えられた。このことがそ
れぞれの吸着度の相違に起因していると考えられる。その
ため、分散溶媒中でのそれぞれの前駆体の濃度を考慮する
必要性があると指摘された。

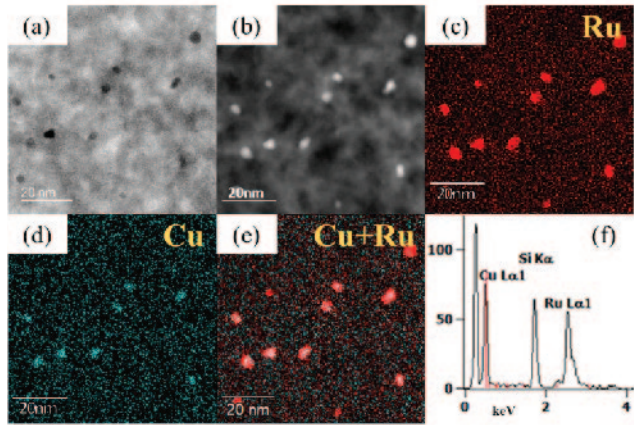


図 7 超臨界流体含浸法により二段階細孔 SiO₂ に担持され
た Cu-Ru 複合粒子の HR-TEM および HAADF-STEM による
EDX 元素マッピング、(a)HR-TEM、(b)HAADF-STEM、
(c)Ru の EDX 元素マッピング、(d)Cu の EDX 元素マッピ
ング、(e) Cu と Ru の EDX 元素マッピングの重ね合わせ、
(f)EDX スペクトル

Fig. 7. (a)HR-TEM, (b)HAADF-STEM of CuRu@SiO₂, (c)Ru-L
STEM EDX map (red), (d) Cu-L STEM EDX map (blue),
(e)overlay image of the maps shown in (c) and (d), (f)EDX
spectra.

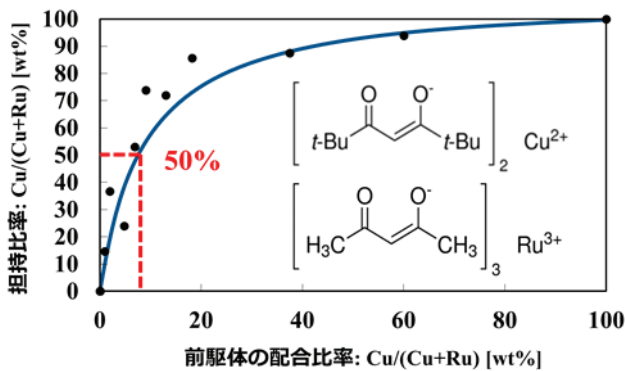


図 8 前駆体の配合比率とナノ粒子担持比率

Fig. 8. Effect of the precursor ratios in the reaction feeds on the
final composition of CuRu bimetallic nanoparticles in the
mesopores in the hierarchical SiO₂.

3.4 触媒活性試験 図 9 に任意の比率で調製した Cu-Ru 系
のバイメタルナノ粒子触媒の触媒活性試験の結果を示した。
多孔質 SiO₂ に Ru のみを担持した場合を 0%、Cu のみを担
持した場合を 100% として算出した。また、図 9(b)には、図
9(a)の試験結果から算出した T₅₀ 値 (CO 酸化反応が 50%進

行した温度) をまとめて示した。図 9(b)より Cu のみもしくは
Ru のみを担持させた場合では、T₅₀ 値が 210 °C、185 °C と
高い値を示したことから、CO 酸化活性が低いことがわかつた。
これに対し Cu と Ru の比率が 1:1 に近づくと、T₅₀ 値が
Rh よりも低い約 140 °C まで低下することが確認できた。こ
のことから、それぞれのナノ粒子が同じ比率で担持されて
いる場合は、Cu の酸素親和性と Ru の CO 吸着性が複合化
され、これらが共存したときの相互作用で、CO 酸化活性が
上昇すると考えられる。

図 10(a)に、Rh、Ru、Cu、Cu-Ru(物理混合)、Cu-Ru、Pd-Ru
を担持させた場合の CO 酸化活性評価の結果をまとめて示
した。このとき、Cu-Ru 系と Pd-Ru 系のバイメタルナノ粒子
触媒に関しては、活性が最も高かった担持比率 1:1 のバイメ
タルナノ粒子触媒の測定結果を表示した。また、図 10(b)に、
図 10(a)の CO 酸化活性評価の結果から算出した各試料の T₅₀
値 (CO の反応率が 50%における反応温度) を示した。超臨
界含浸法により調製した Cu-Ru 系のバイメタルナノ粒子触
媒は、単金属のみを担持した場合と物理混合によるものと
比較すると、低い T₅₀ 値を示した。このことより、2 種類
の金属がナノレベルで複合化することにより活性が上昇す
ることが示唆された。一方、単純なナノ粒子の担持された二
段階細孔 SiO₂ では、大きく触媒活性が向上しなかったこと
からも、ナノレベルでの Cu と Ru の複合化が、触媒活性の向
上につながっていることが寄与しているものと考察される。

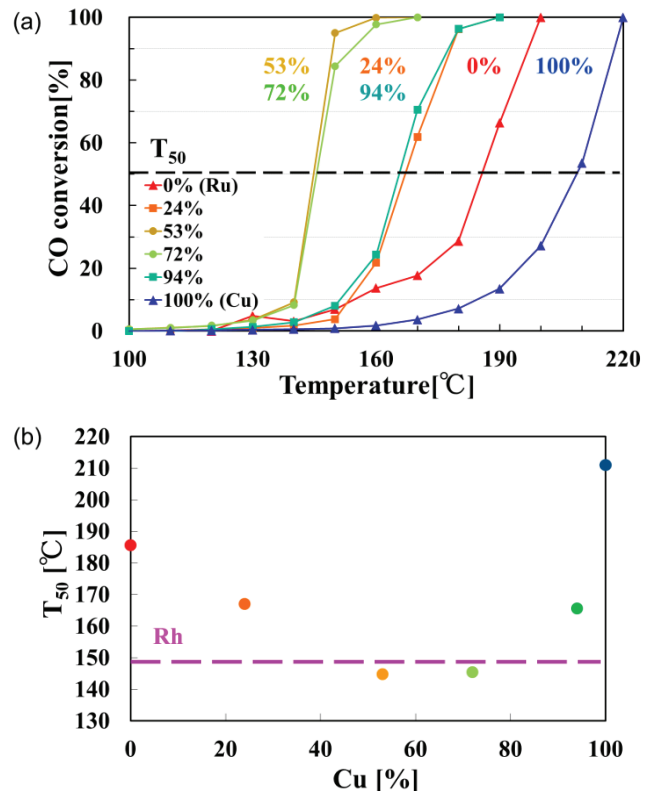


図 9 Cu-Ru 系バイメタルナノ粒子触媒の配合比率が CO
酸化試験に及ぼす影響、(a)CO 酸化試験に及ぼす酸化温度
の影響、(b)T₅₀ 値に及ぼす担持比率の影響

Fig. 9. (a)Effect of the metal composition of CuRu nanoparticles
on the temperature dependence of the CO oxidation reaction,
(b)relationship between the amount of Cu inCuRu@SiO₂ and T₅₀
(temperature at which the conversion of CO to CO₂ reaches
50%).

また、Cu-Ru 系のバイメタルナノ粒子触媒の T_{50} 値は、Rh よりも低い約 140°C であり、低温においても触媒活性を示すことがわかった。また Pd-Ru 系のバイメタルナノ粒子触媒の T_{50} 値と比較すると、お互いに約 140°C で触媒活性を有したため、これらは近い触媒活性を持つということが確認できた。

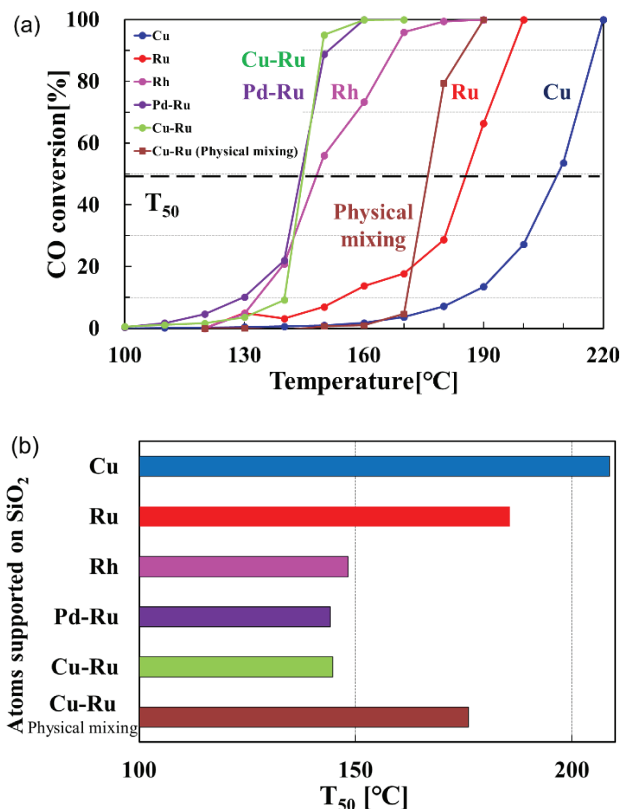


図 10 多孔質 SiO_2 に担持した Rh, Ru, Cu, Cu-Ru, Pd-Ru ナノ粒子触媒の CO 酸化試験、(a)CO 酸化試験に及ぼす酸化温度の影響、(b) T_{50} 値に及ぼす元素の影響

Fig. 10. (a)Temperature dependence of the oxidation of CO promoted by CuRu, Rh, Cu, Ru, and Cu + Ru nanoparticles immobilized on hierarchical porous SiO_2 , (b)relationship between the CuRu, Rh, Cu, Ru, Cu + Ru nanoparticles immobilized on hierarchical porous SiO_2 and T_{50} (temperature at which the conversion of CO to CO_2 reaches 50 %).

4. 結言

超臨界含浸法により、多孔質 SiO_2 の細孔中に Cu と Ru それぞれのナノ粒子を複合化・固定化し、Cu-Ru 系バイメタルナノ粒子触媒を合成することができた。また、HAADF-STEM の EDX 元素マッピングにより、Cu と Ru の複合ナノ粒子の様子を確認することができた。この触媒について CO 酸化反応により触媒活性試験を行ったところ、Cu-Ru の担持比率が 1:1 付近のときに T_{50} 値が約 140 °C を示し、最も高い活性を

持つことが確認された。さらに、合成した Cu-Ru 系のバイメタルナノ粒子触媒は、Rh よりも優れた触媒活性を有することがわかった。

5. 謝辞

本研究は福岡工業大学総合研究機構エレクトロニクス研究所の 2019 年度新任スタートアップ支援制度により実施したものである。

文 献

- (1) 森下祐一, 資源地質, Vol.63(1), pp.21-30(2013)
- (2) 藤永公一郎, 安川和孝, 高谷雄太郎, 大田隼一郎, 中村謙太郎, 加藤泰浩, 新たな深海底鉱物資源“レアアース泥”の探査と 開発に向けた取り組み, J. MMIJ, Vol.131, pp.648-655(2015)
- (3) 御手洗容子, Bao Zebin, 村上秀之, 阿部英樹, 松元達, 白金族金属の効率的利用, J. Japan Inst. Metals, Vol.75, pp.10-20(2011)
- (4) Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, and H. Kitagawa, Nature Communications, Vol.9, 510(2018)
- (5) F. Wang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nanba, M. Koyama, and H. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed., Vol.57, pp.4505-4509 (2018)
- (6) C. Rosler, D. Esken, C. Wiktor, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa, and R. A. Fischer, Eur. J. Inorg. Chem., Vol.2014, pp.5514-5521(2014)
- (7) K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, and H. Kitagawa, J. American Chem. Soc., Vol.136, pp.1864-1871(2014)
- (8) K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura, N.D.B. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and K. Nagaoka, Scientific Reports, Vol.6, 28265(2016)
- (9) B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, J. America Chem. Soc., Vol.139, pp.4643-4646(2017)
- (10) I. Ushiki, K. Matsuyama, R.L. Smith, Chapter 15 - Sustainable Approaches for Materials Engineering with Supercritical Carbon Dioxide, in: G. Szekeley, A. Livingston (Eds.) Sustainable Nanoscale Engineering, Elsevier 2020, pp. 395-414.
- (11) S.E. Bozbağ, and C. Erkey, J. Supercritical Fluids, Vol.96, pp.298-312(2015)
- (12) M. Türki, and C. Erkey, J. Supercritical Fluids, Vol.134, pp.176-183(2018)
- (13) S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, and S.R. Dharwadkar, J. Phase Equilibria, Vol.14, pp.638-642(1993)
- (14) H. Okamoto, J. Phase Equilibria, Vol.13, pp.440(1992)
- (15) K. Matsuyama, S. Tanaka, T. Kato, T. Okuyama, H. Muto, R. Miyamoto, and H. Bai, J. Supercritical Fluids, Vol.130, pp.140-146(2017)
- (16) K. Matsuyama, M. Motomura, T. Kato, T. Okuyama, and H. Muto, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.225, pp.26-32(2016)
- (17) K. Matsuyama, N. Tomiyasu, K. Inoue, R. Yokomizo, T. Okuyama, and H.Muto, J. Supercritical Fluids, Vol.160, 104818(2020)
- (18) T. Yamada, A. Ogawa, H. Masuda, W. Teranishi, A. Fujii, K. Park, Y. Ashikari, N. Tomiyasu, T. Ichikawa, R. Miyamoto, H. Bai, K. Matsuyama, A. Nagaki, and H. Sajiki, Catalysis Science & Technology, in press
- (19) Y. Ashikari, K.Maekawa, M. Takumi, N. Tomiyasu, C. Fujita, K. Matsuyama, R. Miyamoto, H. Bai, and A. Nagaki, Catalysis Today, in press