

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月30日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760597

研究課題名（和文）構造を制御した中空カーボン粒子に内包させた金属ナノ粒子の反応性に関する研究

研究課題名（英文）Study on reactivity of the metal nanoparticles encapsulated in structurally designed hollow carbon sphere

研究代表者

原田 隆史（HARADA TAKASHI）

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・技術職員

研究者番号：00379314

研究成果の概要（和文）： コア-シェル構造体は金属ナノ粒子を安定に固定化できることから固体触媒の新たな形態として期待される。本研究では、パラジウムおよびニッケルナノ粒子を内包したコア-シェル構造体の調製と、シェル構造が触媒反応に与える影響について検討した。その結果、ナノ粒子がシェルに内包されることで粒子同士の凝集が抑制でき、熱処理を行ってもほとんど活性の低下なく再利用できることを見出した。また、シェルの細孔が減少するほど基質や生成物の物質拡散が抑制され、活性が低下することがわかった。

研究成果の概要（英文）： Core-hollow shell nanocomposites are expected as the facile structure of heterogeneous catalyst because they can stably immobilized metal nanoparticles inside the shell. In this work, preparations of core-hollow shell structure encapsulating palladium or nickel nanoparticles and effect of the core-hollow shell structure on the catalytic properties were investigated. As a result, core-hollow shell structure provided high thermal stability of metal nanoparticles toward coalescence and/or aggregation due to the physical isolation of each metal nanoparticle from neighboring nanoparticles. Core-hollow shell nanocomposites with smaller pore volume showed lower catalytic activity because of the inhibition of mass transfer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒調製化学・コア-シェル構造体・触媒・ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

バルクの金属をナノ粒子化することで、バルクとは異なる触媒特性、光学特性、電子特性、磁気特性が発現することが報告されている。また、資源の有効利用の観点からも非常に注目されている。ナノ粒子としての特性は、

粒子一つに含まれる原子数や、露出面によって大きく変わるため、ナノ粒子のサイズ・形状のコントロールは非常に重要である。通常、金属ナノ粒子は不安定であり、容易に凝集・凝結してしまうため、有機配位子やポリマーなどの保護剤で表面を被覆することで安定

化させ、サイズ・形状の制御を行っている。またこのような保護剤を用いることで、ナノ粒子は比較的容易に調製でき、高い活性を示すことから、幅広く利用されている。しかしながら、これらのナノ粒子は溶媒中に溶解した状態で供給されるため、①分離・回収・再利用などの後処理に多段階のプロセスを要する、②保護剤により表面活性点が一部被覆されている、③気相反応への応用が難しく、反応条件によっては凝集してしまう、といった問題点を持つ。

このような問題点を解決するために、調製した金属ナノ粒子を活性炭や酸化物などに固定化して固体触媒とする試みが行われている。その中で、金属ナノ粒子を中空の粒子で内包したコア-シェル構造体が注目されている。申請者らはこれまでに、ポリマーを用いて調製した均一なサイズのナノ粒子をもとに、コア-シェル構造を形成させることに成功し、①中空カーボンに内包された金属ナノ粒子の表面はポリマーなどの保護剤のない「裸」の状態である、②そのため、ポリマーで保護されたナノ粒子よりも高い活性を示す、③活性の低下なく繰り返し反応を行えることを見出した。このように、金属ナノ粒子を内包させたコア-シェル構造体が、金属ナノ粒子を安定化させた固体触媒として非常に有効であることをこれまでに明らかにしている。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子を中空粒子に内包させたコア-シェル構造体が、固体触媒として高い触媒活性を示すことは明らかにしてきたが、コア-シェル構造が触媒反応に与える影響については未だよくわかっていない。そこで本研究課題では、中空部分のサイズやシェルの細孔構造を変化させたコア-シェル構造体を調製し、物性を評価するとともに、様々な触媒反応に用いることで、コア-シェル構造が触媒反応に与える影響について検討した。金属ナノ粒子としてはパラジウム (Pd) とニッケル (Ni) を選択し、Pd については液相の反応を、Ni については気相の反応に用いた。得られた結果からコア-シェル構造のもつ特性を明らかにし、新奇な金属ナノ粒子固体触媒として展開するための指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) Pd ナノ粒子を内包したコア-シェル構造体の調製

ポリビニルピロリドン (PVP) を保護剤として、塩化パラジウム (H_2PdCl_4) をエチレングリコール中で還元することにより Pd ナノ粒子を調製した (Pd-PVP)。得られた Pd-PVP をエタノール溶媒中に分散させ、テトラエト

キシシラン (TEOS) を加えて加水分解、脱水縮合させることによって、シリカで被覆させたパラジウムナノ粒子 ($Pd@SiO_2$) を調製した。この $Pd@SiO_2$ を再びエタノール溶媒中に分散させ、TEOS とオクタデシルトリメトキシシラン (ODTMS) を同時に加水分解させた後、熱処理して ODTMS のアルキル鎖を除去することで細孔構造を持つ 2 層目のシリカ層を形成させた ($Pd@mSiO_2$)。得られた $Pd@mSiO_2$ の細孔内にフェノール樹脂を吸着させ、減圧下で炭化処理した。最後に、フッ酸水溶液を用いてシリカを除去して目的のコア-シェル構造体 ($Pd@hmC$) を得た。

得られた触媒のキャラクタリゼーションは、TEM、窒素吸脱着測定などを用いて行った。活性はアルコールの酸化反応を用いて評価した。水を溶媒として、酸素を充填した風船を接続し、80 °C で所定時間行った。生成物は、GC を用いて分析した。

(2) Ni ナノ粒子を内包したコア-シェル構造体の調製

シクロヘキサンにポリオキシエチレンセチルエーテル ($n=15$) を加え、50 °C で攪拌して溶解させた。その後、 $Ni(NO_3)_2 \cdot aq$ 、ヒドラジン-水和物を加え、2 時間攪拌させた。TEOS、続いてアンモニア水を加えてさらに 2 時間攪拌し、加水分解、脱水縮合させることでシリカ層を形成させた。沈殿物は遠心分離、2-プロパノールで洗浄した後、80 °C で一晩乾燥させた。得られた粉末は 550 °C で焼成し、さらに 550 °C で水素還元することで目的のコア-シェル構造体 ($Ni@SiO_2$) を調製した。活性は一酸化炭素 (CO) の選択メタン化反応を用いて評価した。CO 選択メタン化反応は常圧固定床流通反応装置を用い、6 wt% Ni 触媒を石英製の反応管に入れ、水素中 550 °C で 1 時間還元した後、5600 ppm CO、21% CO_2 、 H_2 balance の組成の反応ガスを W/F=0.2 g·s/ml で流通させて 200-280 °C で反応を行った。生成ガスはオンラインガスクロマトグラフにより分析した。

4. 研究成果

(1) Pd ナノ粒子を内包したコア-シェル構造体の調製

これまでに調製に成功している白金やロジウムの時と同様に 900 °C で炭化処理を行なって調製した $Pd@hmC$ の TEM 像を Fig.1 に示す。原料として用いた Pd-PVP は平均粒径 2.1 nm であるのに対して、得られた $Pd@hmC$ では Pd が大きく凝集していることがわかる。そこで、フェノール樹脂の炭化温度を下げて調製を行った。得られた $Pd@hmC$ の TEM 像を Fig. 1 に示す。炭化温度 800 °C でも Pd ナノ粒子の凝集が確認できた。炭化温度を 700 °C まで下げると、Pd の平均粒径

は、7.2 nm まで減少したが、ナノ粒子の凝集を完全に防ぐことはできなかった。この原因を調べるため、Pd@mSiO₂ の XAFS 測定を行ったところ、Pd が酸化されていることが確認できた。そこで、フェノール樹脂を充填する前に、一度水素雰囲気下、300 °C で還元処理を行った。その結果、得られた Pd@hmC の Pd の平均粒径を 4.6 nm まで減少することに成功した。

バルクの PdO と Pd の融点は、それぞれ 870 °C と 1550 °C である。ナノ粒子はバルクの金属と比べて融点が低くなることが知られており、水素還元を行っていない場合は、炭化処理を行った際に、融点の低い PdO ナノ粒子の融解・凝集が起り、粒子径が大きくなったと考えられる。

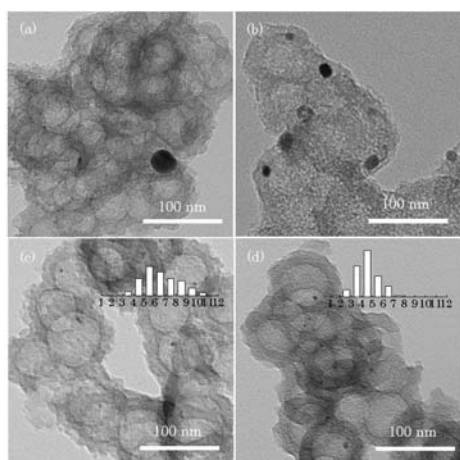


Fig.1 TEM images of Pd@hmC carbonized at (a) 900 °C, (b) 800 °C, (c) 700 °C without H₂ treatment and (d) 700 °C with H₂ treatment.

(2) Pd@hmC の耐熱性

コア-シェル構造体とすることによる Pd ナノ粒子の耐熱性について検討した。比較として、含浸法で調製した活性炭 (AC) 担持 Pd 触媒 (Pd/AC) についても同様の実験を行った。400 °C から 700 °C の範囲で窒素雰囲気下で焼成した後の Pd@hmC と Pd/AC の TEM 画像から算出した Pd の平均粒径を Fig.3 に示す。

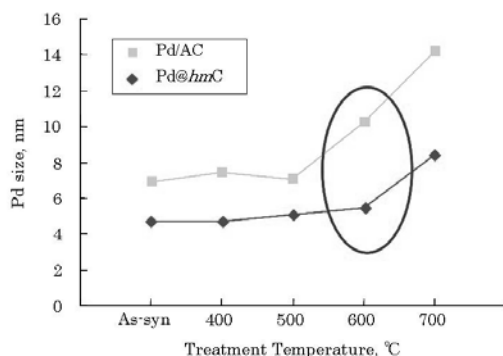


Fig.2 Pd average particle sizes of Pd@hmC and Pd/AC treated at various temperatures.

Pd/AC では、600 °C 以上で粒子サイズの著しい増加が見られるが、Pd@hmC では、600 °C まで粒子サイズの変化は見られなかった。Pd@hmC は、ナノ粒子同士がシェルに隔てられているため、Pd/AC と比較して、ナノ粒子の凝集を抑制できたと考えられる。

(3) Pd@hmC の再利用性

Pd@hmC と市販の Pd/AC 触媒を用いて、ベンジルアルコールの酸化反応を行い、各触媒の再利用性を調べた。ベンジルアルコールの酸化反応後、80 °C で乾燥を行い、再び反応に用いたところ、Pd@hmC、Pd/AC とともに収率が半分に低下した (Pd@hmC : 37%→18%、Pd/AC : 50%→25%)。反応後の触媒について、TEM 観察と CO 吸着量を測定したところ、Pd@hmC、Pd/AC とともに Pd の粒子径に変化は見られなかったが、Pd あたりの CO 吸着量 (CO_{irr}/Pd) が反応前に比べて約 60% に低下しており (Fig.3)、Pd 表面への吸着種の存在が示唆された。実際に He 中で昇温して脱離するガスを質量分析により調べたところ、どちらの触媒からも、350 °C 付近でベンゼン環由来のフラグメントが確認され、この副生成物が Pd 表面に強く吸着していたため、再利用を行っても活性が低かったものと思われる。

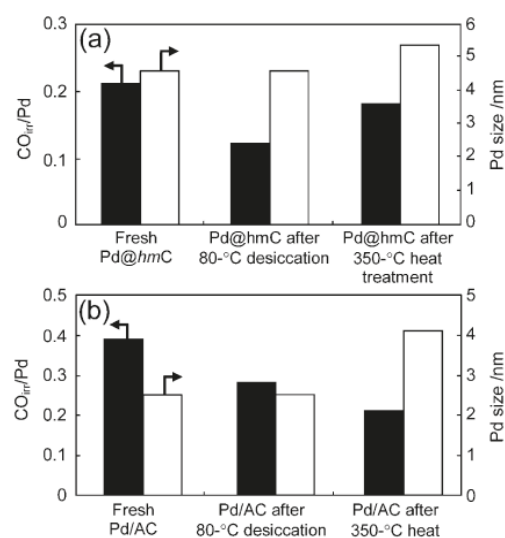


Figure 3. CO_{irr}/Pd and Pd particle size of (a) Pd@hmC and (b) Pd/AC samples before and after the catalytic run followed by two different post-treatments.

そこで、副生成物を Pd 表面から除去するために、Pd@hmC を空気中 350 °C で焼成し、再利用を行った。その結果、85 % 程度まで収率を回復することができた。350 °C で焼成後の Pd@hmC の CO 吸着量から求めた Pd 粒子径と TEM 像から見積もられた粒子径が一致したことから、350 °C で焼成を行うことで、副生成物は完全に除去していることがわかった。さらに、350 °C で再利用した Pd@hmC をもう一度反応に用いたところ、活性の低下

なく再利用できたことから、さらなる Pd 粒子の凝集は抑制できていると考えられる。

一方、Pd/AC を 350 °C で焼成し、再利用を行ったが、収率の回復は見られなかった。Pd の粒径が 2.5 nm から 4.1 nm に増大していたことから、粒径の増大による活性サイトの減少が原因と考えられた。再度 350 °C で焼成し、再利用したところ、さらなる活性の低下が確認された。このことから 2 度目の 350 °C 焼成においても、Pd の凝集が起きたと考えられる。

以上の結果、Pd@hmC はシェル構造によって Pd/AC よりも高い耐熱性が得られるため、350 °C の焼成においてもナノ粒子の凝集が抑制でき、高い収率を維持したまま、再利用が可能であったと考えられる。

(4) Ni ナノ粒子を内包したコア-シェル構造体の調製

調製した Ni@SiO₂ の TEM 像を Fig.4 に示す。TEM 像より、Ni@SiO₂ は直方体状の中空シリカにナノ粒子が内包されたコア-シェル構造となっていることが確認された。ナノ粒子は一つのシリカシェル中に複数個内包されており、その大きさは約 1~4 nm であった。中空シリカの大きさは約 20~100 nm、シリカシェルの厚みは約 10 nm であり、中空部分は 10~20 nm であった。N₂ 吸脱着測定の結果、中空シリカシェルは比表面積が 315 m²/g であり、4 nm 程度の細孔を有していることが分かった。また、Ni@SiO₂ の XRD パターンから、非常にブロードではあるが金属ニッケルのピークが確認できた。

中空構造の生成機構を調べるため、ヒドラジンを加えた段階で析出した粒子を分析したところ、ニッケル塩とヒドラジンとの反応により生成した錯体粒子であることが確認された。また、調製条件を変えて得られた Ni@SiO₂ について検討を行ったところ、Ni(NO₃)₂ の濃度を薄くして調製した場合は、中空構造の大きさが小さくなり、ヒドラジンを加えずに調製した場合は、中空シリカ粒子はまったく得られなかった。

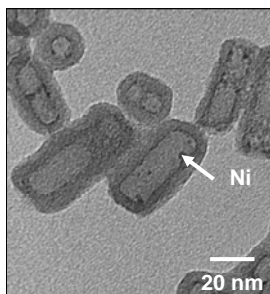


Fig.4 TEM image of Ni@SiO₂

以上のことから、逆ミセル中で Ni(NO₃)₂ とヒドラジンとの反応で生成した錯体粒子の周りにシリカが被覆し、その後の熱処理などで錯体粒子が分解することで、中空構造が形成され、Ni ナノ粒子が析出したことがわかる。

そのため、ニッケルナノ粒子はシリカの内部にのみ選択的に析出したと考えられる。

(5) Ni@SiO₂ の細孔構造が触媒活性に与える影響

シリカシェルの細孔は焼成温度によって変化することが知られている。そこで、500 °C、700 °C、900 °C で焼成した Ni@SiO₂ の N₂ 吸脱着測定を行い、細孔を評価したところ、焼成温度が上がるにつれマイクロ孔が焼結し減少していることが確認された。また、このことは比表面積が 500 °C で 300 m²/g、700 °C で 130 m²/g、900 °C で 120 m²/g となったことから確認できる。

一方、500 °C、700 °C、900 °C で焼成した Ni@SiO₂ の TEM 像から Ni の粒径分布を見積もったところ、平均粒径は 500 °C で 4.0 nm、700 °C で 4.7 nm、900 °C で 4.9 nm となり、焼成温度が上がるにつれて少し大きくなるものの、比較的小さなサイズを維持していることがわかった。

Fig.5 に各焼成温度で処理した触媒を用いた CO 選択メタン化反応の結果を示す。500 °C で焼成したものが最も高い活性を示し、反応温度 250 °C で 1300 ppm まで CO 濃度を低減できた。しかし、それ以上の反応温度では、焼成温度が上がるにつれて副反応が進行し CO 濃度の増加が見られた。また、反応温度が高くなるにつれて、生成した CH₄ の濃度が仕込み CO 濃度よりも高くなっているのは、反応ガス中に存在する CO₂ のメタン化も進行しているためである。より高温で焼成した Ni@SiO₂ ほど、CO のメタン化反応の活性は低下するが、CO₂ のメタン化は抑制されていることがわかる。このような反応性の違いは Ni のサイズがそれほど変化していないこと

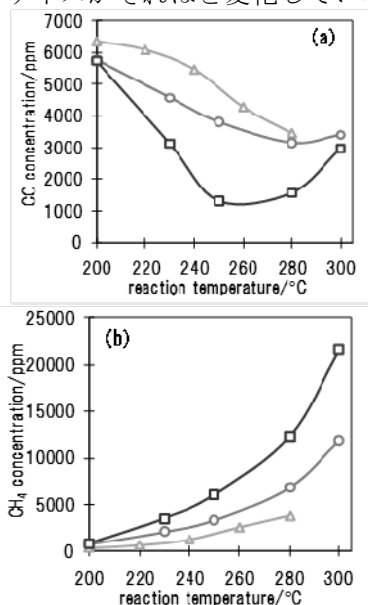


Fig.5 CO (a) and CH₄ (b) concentration over Ni@SiO₂ catalysts : 500 °C (□) ; 700 °C (○) 900 °C (Δ) in selective methanation of CO.

から、シリカシェルのみクロ孔の減少によるものだと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

T. Harada, S. Ikeda, F. Hashimoto, T. Sakata, K. Ikeue, T. Torimoto, M. Matsumura, "Catalytic activity and regeneration property of a Pd nanoparticle encapsulated in a hollow porous carbon sphere for aerobic alcohol oxidation", *Langmuir*, 26 (2010) 17720-17725, 査読有.

[学会発表] (計7件)

- ① 三阪拓司・原田隆史・池田 茂・松村道雄、
「チタニア-シリカ担体上のニッケル触媒を用いたCO選択メタン化反応へのチタニア含有量の影響」第109回触媒討論会、2012.3.28-29、東京都。
- ② T. Harada, T. Misaka, T. Sugita, S. Ikeda, M. Matsumura "Synthesis and Catalytic Properties of Nickel Nanoparticles Encapsulated in a Hollow Silica Shell by using a Nickel Hydrazine Complex as a Mold" 第21回日本MRS学術シンポジウム、2011.12.19-21、横浜市。
- ③ T. Harada, T. Misaka, T. Sugita, S. Ikeda, M. Matsumura "Preparation of Nickel Nanoparticles/Hollow Silica (Core/Shell) nanocomposites by using a Nickel Hydrazine Complex as a Mold" 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology Symposium, 2011.11.10-11、Osaka。
- ④ 三阪拓司・原田隆史・池田 茂・松村道雄
「中空チタニア-シリカ混合シェルに内包させたニッケルナノ粒子を用いたCO選択メタン化反応」第108回触媒討論会、2011.9.20、北見市。
- ⑤ T. Harada, F. Hashimoto, T. Torimoto, S. Ikeda, M. Matsumura "Preparation and catalytic properties of palladium nanoparticles encapsulated in hollow porous carbon sphere" PACIFICHEM 2010、2010.12.15-22、Honolulu。
- ⑥ 原田隆史、橋本史広、鳥本 司、池田 茂、松村道雄、「多孔性カーボン粒子に内包させたパラジウムナノ粒子によるアルコール酸化反応」、第106回触媒討論会、2010.9.15-18、山梨。
- ⑦ T. Harada, F. Hashimoto, T. Torimoto, S. Ikeda, M. Matsumura "Preparation and catalytic properties of metal nanoparticle-mesoporous hollow carbon (core-shell) composite" TOCAT6/APCAT5, 2010.7.18-23, Sapporo。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 隆史 (HARADA TAKASHI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・技術職員

研究者番号：00379314