

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 25 年 3 月 13 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760599

研究課題名（和文）優れた活性および耐久性を示す高機能性シリカ被覆脱水素触媒の開発

研究課題名（英文）Development of functional silica-coated metal catalysts with high durability and superior catalytic activity for dehydrogenation

研究代表者

中川 敬三 (NAKAGAWA KEIZO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60423555

研究成果の概要（和文）：

金属触媒をシリカ層で被覆することにより耐久性の向上が期待できるが、物質移動の抑制による活性低下や反応対象物質が極めて小さい分子に限定され、シリカ被覆金属触媒の他分野への応用が制限される。そこでシリカ被覆金属触媒におけるシリカ層を多孔化・薄膜化するなど精密に構造設計することによって、金属粒子のシントリング耐性を有しつつ反応物質の拡散性を向上させ、優れた触媒活性が得られることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The coverage of metal catalysts with silica layers is an effective method to enhance the stability of catalysts. On the other hand, it brings about the possibility of decrease of activity because the silica coverage could suppress diffusion rate of reactant. In addition, the application could be confined to catalytic reaction associated with small molecules. In this study, we prepared metal catalysts covered with porous and thin silica layers. It was found that the silica-coated metal catalysts had remarkable thermal stability of the metal without major sintering and showed high catalytic activity because the microporous and thin silica layers enable the high diffusion rate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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，シリカ被覆，多孔性シリカ，シントリング，担持金属触媒，脱水素反応，有機ハイドライド

1. 研究開始当初の背景

触媒材料は化学製品の製造のみならず環境負荷物質の低減やエネルギー創出において重要な役割を果たすが、高温反応や還元雰囲気下では活性を示す金属粒子がシントリング等により劣化するため、高い耐久性を有

する触媒の開発が必要不可欠である。

触媒の耐久性を向上させる方法として、触媒表面を別の安定な物質で被覆する研究が進められている。特に金属粒子表面を化学処理や構造制御し易いシリカ層で被覆することは、過酷な条件下における金属粒子のシ

タリングや溶出・脱落等を防ぎ金属粒子の劣化に対する耐久性を向上させるだけでなく、新たな機能性の付与が可能となる。これまでシリカ被覆処理により Au, Pd, Pt, Fe, Ni など様々な金属粒子のシンタリング耐性の向上が可能となっており、これらシリカ被覆金属触媒を利用した数多くの触媒応用例が報告されている。金属粒子とシリカ層との化学的相互作用によりプロパンの水蒸気改質反応における炭素析出が抑制され触媒が長寿命化するなど、シンタリング耐性以外にも特徴的な効果が報告されている。しかしながら一方では、金属ナノ粒子のシリカ被覆は、物質移動抑制による活性低下や極めて小さな反応物質に限定されるという問題を生じさせ、シリカ被覆金属触媒の他分野への応用を制限することにも繋がっているのが現状である。

2. 研究の目的

このような問題に対し、我々はシリカ被覆金属触媒におけるシリカ層の精密な構造設計が重要であると考え、特に触媒性能に直結すると予想されるシリカ層の多孔構造及びシリカ層厚さに注目した。これらを制御することにより優れた耐久性及び活性を両立する担持金属触媒の設計が期待できる。

本研究ではメチル基やフェニル基といった異なる官能基を有する有機シランを適用し、多孔性シリカ層により被覆された炭素担持 Pt 触媒の調製を行った。さらに有機シラン濃度を調節することでシリカ層厚さの制御を行った。得られた触媒について、高温加熱処理に対する Pt のシンタリング耐性、及びモデル反応としてこれまでの反応対象物質と比べると比較的分子サイズが大きく、また新たな水素キャリアシステムとして注目される有機ハイドライドの脱水素反応により触媒性能を評価した。

3. 研究の方法

有機シランを前駆体に用いたゾルゲル反応により、シリカのシロキサン結合で構成される無機ネットワーク中に有機官能基を導入する方法が提案されており、シリカの多孔性や反応物の吸着性や拡散性、そして表面反応性の制御に効果的である。我々は有機シランをシリカの原料に利用し、様々な官能基を導入したシリカ層で被覆された Pt ナノ粒子の調製を行った。またシリカ被覆炭素担持 Pt 触媒のシリカ層の物理化学的性質が耐久性や触媒活性に与える影響を調べるため、多孔性や疎水性、膜厚さの異なるシリカ層で被覆された炭素担持 Pt 触媒を調製した。

担体となるカーボンブラック (CB) (Vulcan XC-72) を塩化白金酸水溶液中に分散し、アンモニア水を用いて CB 上に Pt 前駆体を析出さ

せる。未析出の Pt 種を取り除くためその溶液を一旦ろ過した後、再度アンモニア水溶液中へ分散し、これを 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES)、次いで種々の有機シラン (テトラエトキシシラン (TEOS)、フェニルトリエトキシシラン (PhTES)、メチルトリエトキシシラン (MTES)) を用いて、加水分解、重縮合反応により有機シリカを形成させた。CB 担持 Pt 触媒 (Pt/CB) を被覆するシリカ層の厚さを調節するため、有機シランの濃度を変化させた。得られた試料は水素雰囲気中で加熱処理することにより、Pt 前駆体の還元を行った。以降得られた触媒を、 SiO_2 (有機シラン)/Pt/CB と示す。

シクロヘキサン脱水素反応は以下の二通りの反応装置を利用して行った。回分式反応器では外部加熱温度 523 K、冷却温度 278 K の沸騰還流条件下において 150 min 反応させた。基質にはシクロヘキサンを用い、基質量 1.0 ml、触媒量 0.3 g の条件で反応を行った。シクロヘキサンより生成した水素をガスピュレットにて採集した。一方、常圧固定床流通式反応装置では加熱温度 523K、接触時間 $0.001\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、Pt 量 0.0015mmol の条件で反応を行い、ガスクロマトグラフによりシクロヘキサンの転化率を測定した。

4. 研究成果

(1) シリカ被覆 Pt 触媒のシンタリング

以下には主に PhTES を用いて調製したシリカ被覆 Pt 触媒の結果を示す。図 1 に 973 K で加熱処理後の各触媒の TEM 像と Pt 粒子径分布を示す。Pt/CB の Pt の平均粒子径 d_{av} は、623 K 還元時では 1.9 nm であったのに対して 3.4 nm に増大し、粒子径分布は 2-8 nm と

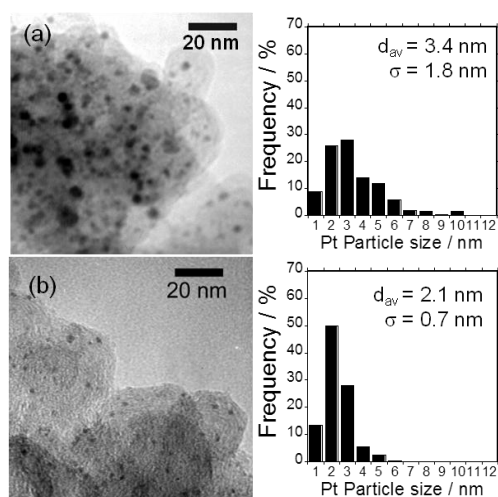


図 1 973 K で加熱処理後の各触媒の TEM 像と Pt 粒子径分布, (a) Pt/CB, (b) $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ (SiO_2 :11.2 wt%).

非常にブロードであることがわかる。一方、 $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ (SiO_2 :11.2 wt%)では d_{av} は 2.1 nm と Pt/CB に比べ小さく粒子径分布もシャープになっており、高いシンタリング耐性があることが確認できた。

表 1 に 973 K で加熱処理後の各触媒におけるシリカ担持量及び CO 化学吸着測定より算出した Pt 粒子径を示す。触媒調製時における PhTES の添加量を変更したところ、シリカ担持量が 11-38 wt%と変化した。Pt/CB の場合では Pt 粒子径が 4.0 nm であるのに対し、 $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ ではシリカ含有量の低い場合でも Pt 粒子径は 2.2 nm と粒子径が小さく保たれており、高いシンタリング耐性が得られることがわかった。またこれらの結果は TEM 像の結果と同様の傾向が得られた。シリカ層は触媒全体を被覆していると考えられるため、シリカ担持量が減少するに従いシリカ層が薄膜化されていると考えられる。

表 1 973 K で加熱処理後の各触媒における SiO_2 担持量と Pt 粒子径

触媒	SiO_2 担持量 (wt%)	Pt 粒子径 (nm)
Pt/CB	-	4.0
$\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$	11.2	2.2
	22.9	2.3
	37.8	2.0

(2) シリカ層のキャラクターゼーション

次に Pt/CB 触媒を被覆するシリカ層について検討する。シリカ層で被覆された Pt/CB 触媒は、CB 上に Pt 前駆体が吸着した状態で、APTES 及び有機シランの連続的な加水分解や重縮合反応により調製される。APTES のアミノ基と CB 上のカルボキシル基や水酸基との相互作用を通じて CB 担体上に吸着し、その結果 1nm 程度の均一なシリカ層で Pt 前駆体/CB 触媒が被覆される。そしてこれらが核形成サイトとして機能し、それに続く有機シランの加水分解や重縮合反応によるシリカの不均一核生成が起こり、有機シリカ層による被覆が起こると考えられる。

図 2 に $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ の異なる温度で加熱処理した時の FT-IR スペクトル変化を示す。シリカ層中に導入されたフェニル基に由来する結合の吸収ピーク (700 and 740 cm^{-1}) が高温で加熱するに従い減少していることがわかる。また図 3 の窒素吸着測定の結果より加熱処理に従い細孔容積が増加した。加熱処理によりシリカ層中のフェニル基が分解され、 SiO_2 層が多孔質化することが考えられる。また $\text{SiO}_2(\text{TEOS})/\text{Pt}/\text{CB}$ と $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ よりもマイクロ孔が大きく増加することもわかった。

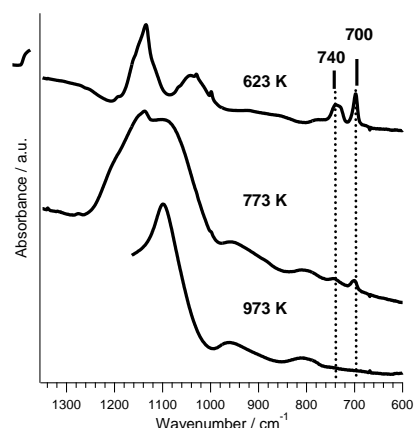


図 2 $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ の異なる温度で加熱処理した時の FT-IR スペクトル変化

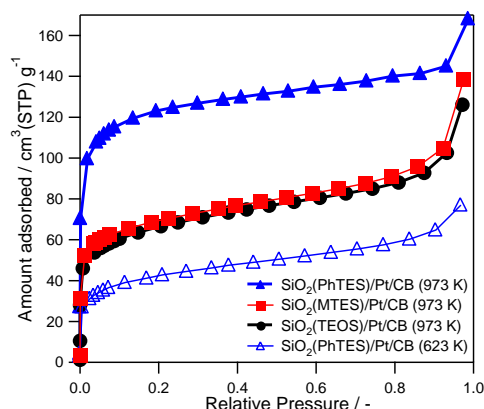


図 3 各触媒における窒素吸着等温線

(3) シクロヘキサン脱水素活性

図 4 に 973 K で加熱処理後のシリカ被覆 Pt 触媒におけるシリカ担持量の変化に伴うシクロヘキサン脱水素反応の転化率を示す。まず Pt/CB (973 K) では 26%であったのに対し、すべてのシリカ被覆 Pt 触媒において Pt/CB (973 K) を上回る結果が得られた。シリカ被覆 Pt 触媒に注目すると、 $\text{SiO}_2(\text{TEOS})/\text{Pt}/\text{CB}$ と $\text{SiO}_2(\text{MTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ ではシリカの含有量を低くするに従い転化率が向上していることがわかる。一方、興味深いことに $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ では前者とは挙動が異なりシリカの含有量が高い触媒でもシクロヘキサンの転化率が高いことがわかった。

Pt/CB では加熱処理により Pt 粒子がシンタリングを起こし、転化率が 26%と低い活性となったことが考えられる。これに対し、シリカ被覆 Pt 触媒では図 1 及び表 1 で示されるように Pt のシンタリングが抑制され Pt/CB (973 K) を上回る活性になったと考えられる。シリカ被覆 Pt 触媒においては、活性種である Pt を覆うシリカ層が薄くなることで反応物質であるシクロヘキサンのシリカ層中への拡散性が向上し、転化率が向上したと考えられる。また $\text{SiO}_2(\text{PhTES})/\text{Pt}/\text{CB}$ の場

合ではシリカ層中に多くのマイクロ孔が形成されシクロヘキサンの十分な拡散性が得られ、シリカの含有量が多い場合でも高い転化率が維持されたと考えられる。

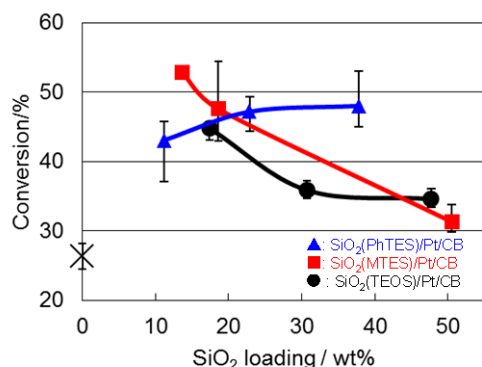


図4 973 Kで加熱処理後の触媒におけるシリカ含有量の変化に伴うシクロヘキサン脱水素反応の転化率

(4) 結言

シリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層を多孔質化及び薄膜化することにより、過酷な反応条件下においても高いシタリング耐性を有し、比較的大きな反応物質の関わる触媒反応においても優れた触媒活性が得られることが明らかとなった。このようにシリカ層を多孔質化・薄膜化するなど最適な形に設計した触媒において熱耐久性と反応物質の拡散性向上の効果が得られ、優れた触媒活性が得られることが明らかとなった。今後、シリカ層の細孔径制御や疎水性付与などによる反応分子の選択性向上など、シリカ層への新たな機能の付与によりシリカ被覆金属触媒の新たな応用が期待できるであろう。

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 6 件)

- ① Keizo Nakagawa, Tetsuya Okayama, Yusuke Tanimoto, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama, Toshihiro Moriga, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida, Preparation of Carbon-Supported Pt Catalysts Covered with Microporous Silica Layers Using Organosilanes: Sintering Resistance and Superior Catalytic Performance for Cyclohexane Dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, Vol. 419 - 420, 2012, pp. 13-21
DOI: 10.1016/j.apcata.2011.12.020

- ② Keizo Nakagawa, Tomoya Hoshino, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama, Laylla Rkiouak, Vincent Dubois, Sophie Hermans, Preparation of Pd nanoparticles covered with organosilica layers and catalytic properties for cyclohexane dehydrogenation, *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 41, No. 10, 2012, pp. 1308-1310
DOI: 10.1246/cl.2012.1308

- ③ 中川 敬三, 機能性シリカ層で被覆された金属ナノ粒子の調製と触媒材料への応用, 査読有, *粉体工学会誌*, Vol. 48, No. 1, 2011, 28-33
<http://www.sptj.jp/>

- ④ Keizo Nakagawa, Yusuke Tanimoto, Tetsuya Okayama, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama, Sakae Takenaka, Masahiro Kishida, Sintering Resistance and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Covered with a Microporous Silica Layer using Methyltriethoxysilane, *Catalysis Letters*, 査読有, Vol. 136, No. 1-2, 2010, pp. 71-76
DOI: 10.1007/s10562-010-0311-6

- ⑤ Keizo Nakagawa, Yusuke Tanimoto, Tetsuya Okayama, Ken-Ichiro Sotowa, Shigeru Sugiyama, Toshihiro Moriga, Catalytic Property of Carbon-Supported Pt Catalysts Covered with Organosilica Layers on Dehydrogenation of Organic Hydride, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 査読有, Vol. 175, 2010, pp. 201-208
DOI: 10.1016/S0167-2991(10)75025-4

- ⑥ Keizo Nakagawa, Sakae Takenaka, Hideki Matsune, Masahiro Kishida, Preparation of Silica-coated Pt-Ni Alloy Nanoparticles Using Microemulsion and Formation of Carbon Nanofibers by Ethylene Decomposition, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 査読有, Vol. 175, 2010, pp. 793-796
DOI: 10.1016/S0167-2991(10)75162-4

[学会発表] (計 15 件)

- ① 中川敬三, 金属ナノ粒子の表面被覆処理による触媒機能向上に関する研究, 化学

- 工学会第 78 年会研究奨励賞受賞記念講演 (招待講演)、2013. 3. 19、大阪大学 (大阪府)
- ② 中川敬三、有機シリカ被覆 Pd 触媒のシンタリング耐性と回分式シクロヘキサン脱水素反応、第 110 回触媒討論会 (触媒討論会 A)、2012. 9. 25、九州大学 (福岡県)
- ③ 中川敬三、有機シリカ被覆 Pd 触媒のシンタリング耐性と回分式シクロヘキサン脱水素反応、触媒学会西日本支部第 3 回触媒科学研究発表会、2012. 6. 29、関西大学 (大阪府)
- ④ 中川敬三、Preparation of Pd nanoparticles covered with thin silica layers and the catalytic property for cyclohexane dehydrogenation、International Association of Colloid and Interface Scientists 2012 (IACIS 2012)、2012. 5. 13、仙台国際センター (宮城県)
- ⑤ 中川敬三、Effects of microporous silica coverage of carbon-supported Pt catalysts using different organosilanes for cyclohexane dehydrogenation、24th Symposium on Chemical Engineering、2011. 12. 3、ホテル現代慶州 (慶州市)
- ⑥ 中川敬三、シリカ被覆 Pt 触媒の活性向上に及ぼす多孔性シリカ層の設計、化学工学会中国四国支部第 5 回中四国若手 CE 合宿、2011. 9. 10、安芸グランドホテル (広島県)
- ⑦ 中川敬三、Preparation of carbon-supported Pt catalysts covered with microporous silica layers using organosilanes、Molecules、Solids and Reactivity (MOST) seminar (招待講演)、2011. 9. 6、ルーヴァン・カトリック大学 (ベルギールーヴァン=ラ=ヌーヴ)
- ⑧ 中川敬三、多孔性シリカ被覆 Pt 触媒の高温熱処理下におけるシンタリング耐性とシクロヘキサン脱水素活性、Chem-Eng 研究会サマーセミナー (2011)、2011. 8. 8、月ヶ谷温泉 月の宿 (徳島県)
- ⑨ 中川敬三、多孔性シリカ層により被覆された Pt 触媒の固定床流通式反応器におけるシクロヘキサン脱水素反応、化学工学会第 76 年会、2011. 3. 22、東京農工大 (東京都)
- ⑩ 中川敬三、Dehydrogenation Activity of Organic Hydride in A Fixed-Bed Flow Reactor over Pt Catalysts Covered with Microporous Silica Layer、23rd Symposium on Chemical Engineering、2010. 12. 4、九州産業大学 (福岡県)
- ⑪ 中川敬三、多孔性シリカ層で被覆された炭素担持白金触媒の脱水素特性に及ぼすシリカ層厚さの影響、第 3 回化学工学 3 支部合同徳島大会、2010. 10. 23、徳島大学 (徳島県)
- ⑫ 中川敬三、有機シランを用いた多孔性シリカで被覆された炭素担持 Pt 触媒のシンタリング耐性と脱水素特性、化学工学会第 42 回秋季大会、2010. 9. 6、同志社大学 (京都府)
- ⑬ 中川敬三、Sintering Resistance and Dehydrogenation Property of Pt Nanoparticles Covered with Microporous Silica Layer using Organosilanes、JSPS (先端研究拠点事業) 先進微粒子ハンドリング科学セミナー、40th APhS Seminar in Switzerland、2010. 8. 12、スイス連邦工科大学 (スイスチューリッヒ)
- ⑭ 中川敬三、Catalytic Property of Carbon-Supported Pt Catalysts Covered with Organosilica Layers on Dehydrogenation of Organic Hydride、The 10th International Symposium on the "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts" (PREPA10)、2010. 7. 11、ルーヴァン・カトリック大学 (ベルギールーヴァン=ラ=ヌーヴ)
- ⑮ 中川敬三、Preparation of Silica-coated Pt-Ni Alloy Nanoparticles Using Microemulsion and Formation of Carbon Nanofibers by Ethylene Decomposition、The 10th International Symposium on the "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts" (PREPA10)、2010. 7. 11、ルーヴァン・カトリック大学 (ベルギールーヴァン=ラ=ヌーヴ)
- 〔図書〕 (計 1 件)
- ① 中川敬三、他、株式会社技術情報協会、触媒の設計・反応制御 事例集 : 第 7 章 第 2 節

触媒表面のシリカ被覆によるシンタリング耐性の向上、2013、印刷中

〔その他〕

ホームページ等

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/155080/profile-ja.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 敬三 (NAKAGAWA KEIZO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60423555

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし