

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14534

研究課題名（和文）燃焼場を利用した高安定Agクラスター触媒の開発

研究課題名（英文）Highly stable Ag clusters developed by a combustion reaction

研究代表者

藤原 翔 (Fujiwara, Kakeru)

金沢大学・新学術創成研究機構・助教

研究者番号：70816628

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：燃焼法により合成したAg-TiO₂に発現する相互作用を利用することで、Agクラスター（～2 nm）を20wt%担持した触媒の開発に成功した。AgとTiO₂の相互作用が燃焼条件やAg担持量によってどのように変化するかを検討することで、Agクラスターを安定化するために最適な燃焼条件を見出した。燃焼法で調製したAgクラスターは高い酸化触媒活性を有しており、常温でCO酸化反応の進行が可能であることを発見した。またAgクラスター担持に関する知見は、様々なクラスター触媒（ZnOやVO_x）の担持に適用可能であり、これらクラスターがCO₂水素化反応や酸化カップリング反応を効率的に進行させることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

空気中に存在する有機物系の環境汚染物質を、外部からのエネルギー（加熱等）を必要とせず分解除去することは重要であるが、高価な貴金属触媒（AuやPt等）が必要であった。本研究の成果によって、貴金属の中で最も安価なAgでも室温で有機物の分解が可能となり、環境浄化分野への応用が期待できる。既存手法で合成されたAg触媒は室温での有機物分解反応に活性を有さないことから、燃焼合成法を利用することで高活性なAg触媒の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Utilizing the interactions induced in Ag-TiO₂ synthesized through the combustion synthesis, we successfully developed a catalyst with 20 wt% of Ag clusters (～2 nm). The effect of flame conditions and Ag content on the interaction between Ag and TiO₂ were investigated resulting in the identification of optimal conditions for stabilizing the Ag clusters. The Ag clusters prepared using the flame synthesis demonstrated high oxidation catalytic activity, which enables the CO oxidation at room temperature. Additionally, the flame conditions to stabilize Ag cluster can be applied to various cluster catalysts (such as ZnO and VO_x), revealing that these clusters efficiently facilitate CO₂ hydrogenation reactions and oxidative coupling reactions.

研究分野：粉体製造プロセス

キーワード：気相合成 燃焼合成 Ag触媒 固体触媒 CO酸化 Agクラスター

1. 研究開始当初の背景

酸化物担体に金属粒子を担持した担持金属触媒は、広く工業利用されている。その性能は活性点である金属表面積量に直結することから、いかに金属の微粒化と高担持量を両立するかが、重要な課題となっている。その中で Ag 触媒は、エチレン選択酸化用触媒として基礎化学品の製造を支えている。また貴金属の中では比較的安価であることから、自動車排ガス処理において高価な貴金属の代替が検討されている。加えて Ag をクラスター化 (1-2 nm 程度) することで、プロピレンやアルコールの選択酸化反応において特異的な選択性が発現することから、様々な触媒プロセスでの応用が期待されている。特に O₂ 分子を用いたプロピレン選択酸化による、酸化プロピレン合成が注目を集めている。酸化プロピレンはポリウレタン等の化成品原料として、国内で年産数十万トンが生産されている。代表的なプロセスとして塩素と水酸化カルシウムを用いたクロロヒドリン法が挙げられるが、酸化プロピレン生成量を超える副生物の生成が避けられないため、環境負荷が大きい。この問題を解決策として、O₂ とプロピレンから直接酸化プロピレンを合成する手法が提案されているが、既存触媒では選択性が低く主な生成物は CO₂ となってしまう。選択的な酸化プロピレン生成に、Ag クラスター (<3 nm) が有効と報告 (Lei et al, *Science* 2010) されているが Ag 担持量が 1wt% であるため、触媒重量当たりの生成速度が十分でない。

本研究では、Ag クラスター担持量を増やして活性サイトを増加させることで、C₃H₆O 生成速度の増加を試みる。問題は、Ag が他の貴金属と比較してタンマン温度(300°C程度)が低く、熱的安定性が乏しいという点である。特に Ag をクラスター化すると、表面エネルギーの増加により安定性が低下する。また活性サイトを増やすために Ag 担持量を増加すると、隣接する粒子間の距離が減少するため、凝集による粒子成長が起こりやすくなる。よって、Ag は他の貴金属と比較して、クラスター化と高担持量の両立がきわめて困難である。

Ag 触媒反応は概ね 200~400°C (Ag のタンマン温度と同程度) で進行することから、この温度域で Ag クラスターの安定化が必須である。適切な担体の選択や調製方法の工夫 (例: 液中での光析出法により 7.9wt% で 1.6 nm, *Langmuir* 2005, 21, 5588) により、Ag 粒子-担体間の相互作用を強化することで、Ag を安定化させることが可能であると報告されている。しかし工業レベルの Ag 担持量 (例: ~25wt%, JPH0523594A) における Ag クラスター(1-2 nm 程度)の担持には至っていない。このため、Ag クラスター触媒の工業利用を実現にむけ、Ag と担体の相互作用強化により、タンマン温度以上の反応場で Ag クラスターの安定化が望まれている。

2. 研究の目的

そこで本研究では Ag クラスターの安定化のため、Strong Metal-Support Interaction (SMSI) と呼ばれる金属-担体間の相互作用を利用する。SMSI は、TiO₂ 等の還元されやすい酸化物に担持した貴金属 (Pt 等) を、H₂ 等で還元した際に発現する。図 1 に示すように、担持された金属粒子によって活性化された還元剤 (H₂ 等) が酸化物担体を還元する。還元された酸化物担体は貴金属粒子の (一部) 表面を覆うことで、Ag 粒子の成長の抑制が期待できる。しかし Ag は H₂ に対して活性をほぼ有さず酸化物を十分に還元できないため、Ag による SMSI 発現は報告されていない。一方で、Ag と Pt が酸化チタン上に共存する場合、Pt により還元された酸化チタンが Ag と SMSI 状態になることが報告されている。(*J. Catal.*, 1983, 79, 348) よって、何らかの方法で担体酸化物を還元できれば、Ag において SMSI を発現させることが可能である。

そこで我々は燃焼合成法により Ag/TiO₂ を合成し、火炎中に含まれるラジカルで TiO₂ を還元して SMSI 発現することで、Ag クラスター安定化を試みた。既存の研究

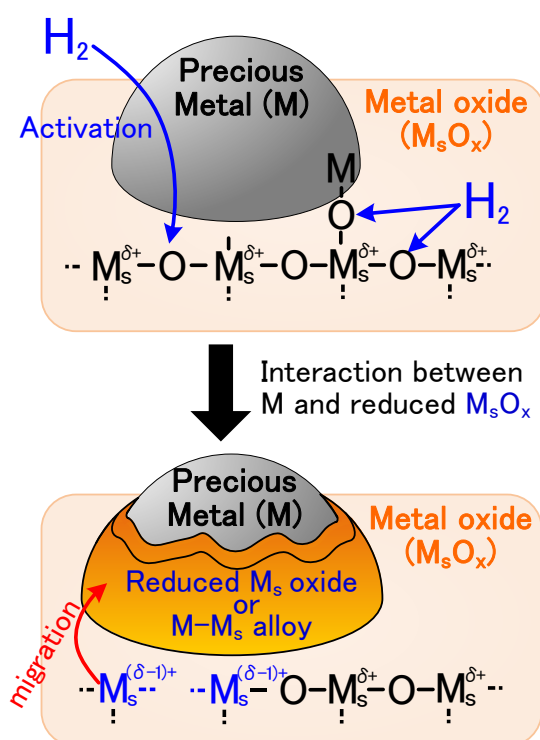


図 1 Schematic of Strong metal-support interaction

(*Appl. Catal. B*, 2014, 154, 9)において、燃焼合成法により Ag/TiO₂を調製すると、SMSIが発現して結晶性の TiO_x (x < 2) が生成し、高い光触媒活性を示すことを我々は見出している。しかし当該研究では光触媒活性を有する結晶性 TiO_xの生成に着目して研究を行ったため、Ag 量や燃焼条件によって Ag のサイズや熱的安定性がどのように変化するかは不明であった。そこで本研究では、燃焼法により合成した Ag-TiO₂に発現する SMSI を利用し、Ag クラスターが担持できることを実証するとともに、燃焼条件や Ag 担持量 (10-40wt%) が、Ag のサイズや安定性に与える影響について検討することを目的とする。

3. 研究の方法 触媒の調製方法

図 2 に示す Flame Spray Pyrolysis (FSP) 反応器を用いて Ag/TiO₂ 粒子を調製した。酢酸銀 (99%, Sigma-Aldrich) を体積混合比が 1:1 のアセトニトリル (≥99.5%, Sigma-Aldrich) と 2-エチルヘキサン酸 (99%, Sigma-Aldrich) に溶解した。この溶液に 1 vol% の酢酸を加えた後、Ti(IV)イソプロポキシド (97%, Sigma-Aldrich) を加え、前駆体溶液を調製した。前駆体溶液は $P = 3$ または 8 mL min^{-1} で二流体ノズルに送り、 5 L min^{-1} の分散ガス (O₂) により噴霧した。噴霧された前駆体溶液を、CH₄-O₂ ($1.5 \text{ L min}^{-1}/3.2 \text{ L min}^{-1}$) パイロット火炎で着火して燃焼させた。火炎より生成した粒子は真空ポンプ (SecoSV1040, Busch) で捕集し、ガラス繊維フィルター (Albet LabScience, GF6) で分離・回収した。

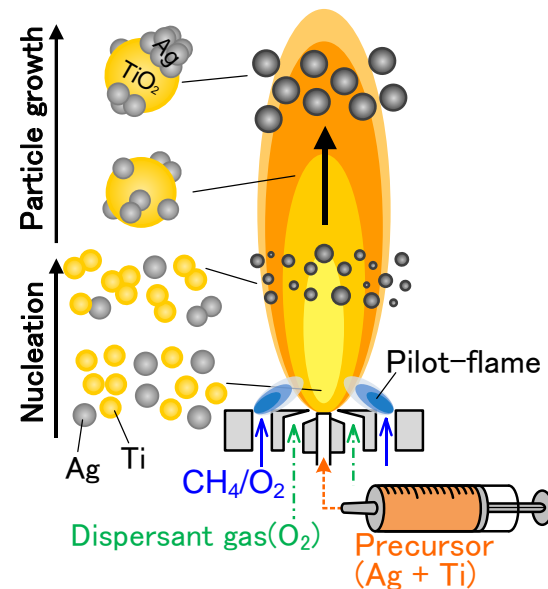


図 2 Schematic of Flame Spray Pyrolysis

比較対象として 10wt%Ag/TiO₂ を含浸法で

調製した。100 mL の H₂O に必要量の酢酸銀を溶解した後、0.5 g の市販 TiO₂ (P25, 日本アエロジル株式会社) を加えて 24 時間攪拌した。その後、エバポレーターを用いて 60°C で乾燥した。乾燥した粉末は乳鉢で粉砕した後、350°C で 4 時間焼成した。

触媒の物性評価

調製した Ag/TiO₂ 粒子の結晶相を同定するため粉末 X 線回析 (PXRD; MiniFlex 600, Rigaku) 測定を行った。結晶子のサイズは以下の Scherrer の式を用いて算出した。

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

K は Scherrer 定数 (0.89), λ は X 線の波長 (0.154 nm), β は回折ピークの半値幅, θ は回折ピーク角度である。N₂ 吸着試験装置 (BEL-mini II, MicrotracBEL) により -196°C における N₂ 吸着量を測定し、粒子の比表面積を Brunauer-Emmett-Teller 法により算出した。Ag サイズは高分解電子顕微鏡 (JEM-ARM200F, JEOL) を用い観察した。超音波分散により粒子を分散させたエタノールを、カーボン被覆 Cu グリッド (NP-C15, 応研商事) に滴下した後、乾燥させて粒子を TEM グリッドに担持した。

H₂ パルス滴定装置 (BELCAT II, MicrotracBEL) を用いて、Ag 粒子の表面積を推算した。試料管に封入したサンプル (20 mg 程度) の表面に吸着した水等を除去するため、150°C において 50 ml min^{-1} の Ar を 1 時間流通させ処理した。前処理後、標準状態における体積が 0.966 cm^3 の 10%H₂-Ar を 150°C に保持した試料へ導入し、Ag 粒子表面の Ag₂O と H₂ を反応 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$) させた。10%H₂-Ar の導入は、反応による H₂ が消費観察されなくなるまで複数回導入した。このとき、Ag 粒子表面に Ag₂O 分子が一層だけ存在しており TiO₂ と H₂ の反応が無視できると仮定して、以下の式より Ag 表面積を推算した。

$$SSA [\text{m}^2_{\text{Ag}} \text{g}^{-1}] = \frac{2 \times M_{\text{H}_2} \times N_{\text{av}}}{A_{\text{Ag}}} \quad (2)$$

$M_{\text{H}_2} [\text{mol g}^{-1}]$ は試料重量当たりの H₂ 消費量, N_{av} はアボガドロ数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ atom mol}^{-1}$), A_{Ag} は単位面積あたりに存在する Ag 原子の個数 ($11.5 \times 10^{18} \text{ atom m}^{-2}$) である。1 度目の測定終了後、150°C において試料を 10%O₂-He に暴露することで、Ag 粒子表面に Ag₂O を形成し、再度 H₂ パルス測定を行った。

触媒の活性評価

触媒活性は自作の固定層流通式反応装置を用いて行った。触媒粒子の表面に堆積した有機物を除去するため、事前に電気炉で触媒を 350°C で 2 時間焼成した。焼成した触媒 (0.03 g) と 1 g の石英砂を物理混合して石英製の反応管 (外径/内径: Φ 8/6 mm) に封入した。反応ガス (1%CO-20%O₂-N₂) を 30 mL_{STP} min⁻¹ で導入した。室温 (23~26°C) で 1 時間保持した後、1°C min⁻¹ で昇温して生成した CO₂ の濃度を NDIR 検出器 (GM70J0A1C0A0J, VAISALA) で測定した。反応温度は触媒層の下流側に挿入した直径 1mm の K 型熱電対で測定した。

4. 研究成果

図 3a に前駆体流量が 3 mL min⁻¹ の条件で調製した Ag/TiO₂ 粒子 (Ag = 10-40wt%) の PXRD パターンを示す。Ag 担持量に関わらず主要な TiO₂ の結晶相はアナターゼ型であった。25.5° 付近の TiO₂ (101) ピークより得られる結晶子サイズは、Ag 量によらず一定 (6~7 nm) であった。Ag (200) のピークは 44° 付近で観察された。Ag の結晶子サイズは、Ag 担持量によらず 4~5 nm であった。Ag 担持によって、Ti₄O₇ (29° と 31°) と Ti₃O₅ (33°) の 2 種類の TiO_x (x < 2) に由来するピークが観察された。Ag 量の増加に伴って TiO_x のピーク強度が増加しており、Ag を担持していない TiO₂ (Ag = 0 wt%) では TiO_x が生成しなかった。よって、TiO_x が Ag との SMSI によって生成したことが示唆された。図 3b に前駆体流量が 8 mL min⁻¹ の条件で調製した Ag/TiO₂ の PXRD パターンを示す。前駆体流量が 8 mL min⁻¹ の条件でも TiO_x が生成し、SMSI の発現が確認された。Ag の結晶子サイズは Ag 量に関わらず 5~6 nm であり、前駆体流量が 3 mL min⁻¹ の条件で調製した場合と同程度であった。アナターゼ TiO₂ (101) の結晶子サイズは Ag 量によらず、11~12 nm であり、3 mL min⁻¹ の条件で調製した場合の約 2 倍であった。結晶子サイズの増加は、前駆体流量の増加によって火炎が長くなり、火炎中に粒子が滞留する時間が長くなったことに起因する。前駆体流量の増加による粒子成長は、図 4 に示す比表面積からも明らかであった。前駆体流量が 3 と 8 mL min⁻¹ の条件で調製した粒子の比表面積は、それぞれ 157~208 m² g⁻¹ と 91~111 m² g⁻¹ であり、前駆体流量が小さな条件で調製した粒子の方が 1.5~2 倍大きな値であった。この比表面積の差は、担持される Ag のサイズにも影響を与えると予想される。

1~2 nm の Ag クラスターは XRD の検出限界以下である。このような Ag 粒子の存在を確認するため、H₂ パルス滴定法により、Ag 粒径を評価した。150°C における H₂ 消費量と式 (2) を用いて算出した Ag 比表面積を図 5 に示す。調製時の前駆体流量によらず、Ag 量の増加に伴い Ag 比表面積が増加した (図 5)。

1 度目の H₂ パルス滴定後に O₂ に暴露した試料の H₂ 消費量 (2nd run) を測定した。P = 3 mL min⁻¹ で調製した試料の H₂ 消費量は Ag 量が 30wt% 以上の場合、Ag 表面積が 1 度目より減少した。この減少はパルス滴定中に Ag 粒子が成長したか、合成後の材料に Ag₂O 粒子が含まれており、1 度目の測定で H₂ 消費量が多くなったためと考えられる。2 度目のパルス測定時における比表面積の低下は P = 8 mL min⁻¹ の条件で調製した粒子でより顕著に確認された (図 5b)。例えば Ag 量が 20wt% の場合、Ag 比表面積の減少

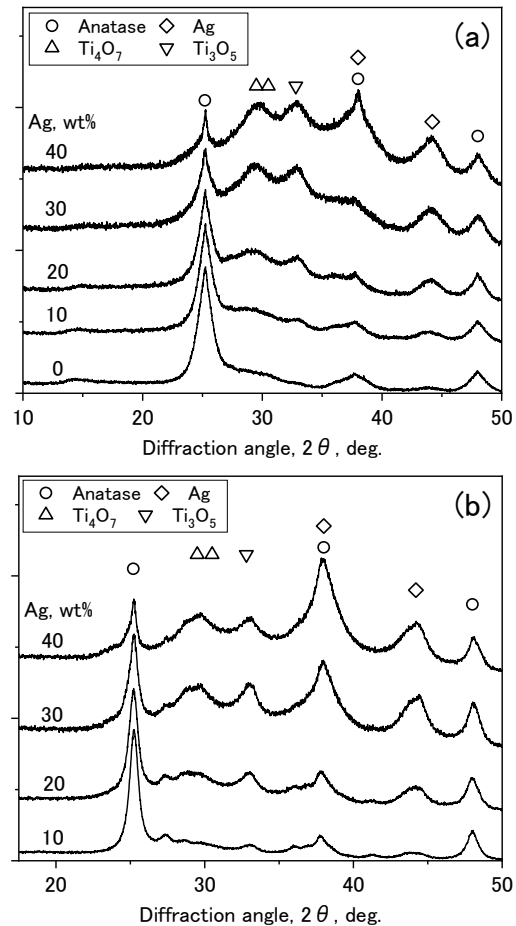


図 3 XRD patterns of FSP-made Ag/TiO₂ (Ag = 10-40wt%) prepared at the precursor feed rate of (a) 3 and (b) 8 mL min⁻¹.

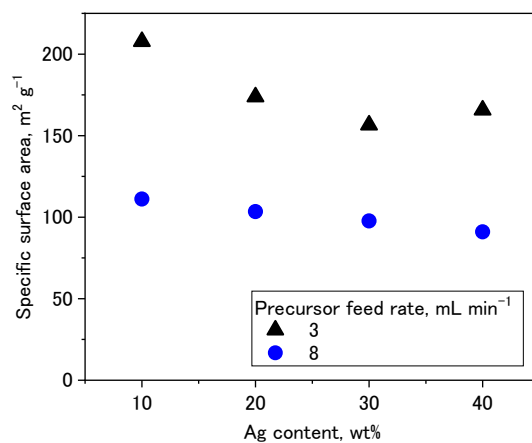


図 4 SSA of Ag/TiO₂ (Ag = 10-40wt%) prepared at the precursor feed rate of 3 and 8 mL min⁻¹.

は $P = 8 \text{ mL min}^{-1}$ で調製した材料のみ観察された。よって、 $20\text{wt}\% \text{Ag/TiO}_2$ を $P = 3 \text{ mL min}^{-1}$ の条件で調製することで、安定性の高い Ag クラスターを大量 ($20\text{wt}\%$) に担持できることが判明した。この粒子の Ag 表面積は $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、球形の Ag 粒子を仮定すると 2.6 nm に相当する。ただし、担持された Ag は完全な球形ではなく、SMSI による TiO_x がどの程度 Ag 粒子を覆っているかが不明なため、実際の粒子サイズは不明である。そこで、電子顕微鏡測定により Ag 粒子サイズを観察した。図 6 に $20\text{wt}\% \text{Ag/TiO}_2$ を $P = 3 \text{ mL min}^{-1}$ の条件で調製した $20\text{wt}\% \text{Ag/TiO}_2$ の TEM 画像を示す。明るいスポットが Ag 粒子を表している。Ag サイズは $1\sim 2 \text{ nm}$ 程度であり、 H_2 パルス滴定法により測定した結果 (2.6 nm) と概ね一致した。

図 7 に前駆体流量が 3 mL min^{-1} の条件で調製した Ag/TiO₂ の CO 酸化活性を示す。FSP 法で調製した Ag/TiO₂ は室温でも CO 酸化活性を示すことが分かった。Ag 量が 20 または 30wt% で最も活性が高くなった。一方、含浸法で調製した Ag/TiO₂ は 80°C 以下では活性を示さないことから、FSP 法で調製した触媒が高活性であることが判明した。

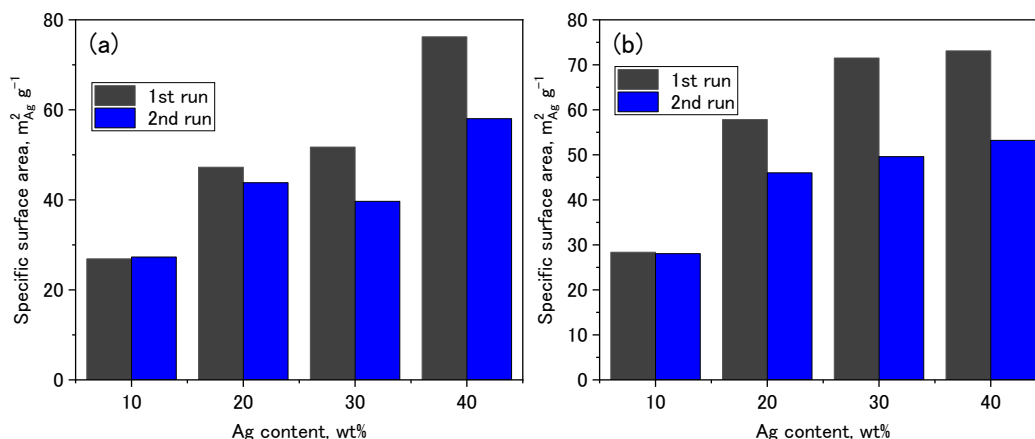


図 5 Specific surface area of FSP-made Ag/TiO₂ (Ag = 10-40wt%) prepared at the precursor feed rate of (a) 3 and (b) 8 mL min⁻¹.

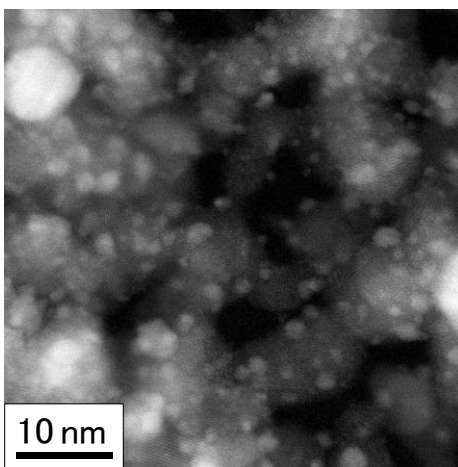


図 6 STEM image of $20\text{wt}\% \text{Ag/TiO}_2$ prepared at $P = 3 \text{ mL min}^{-1}$.

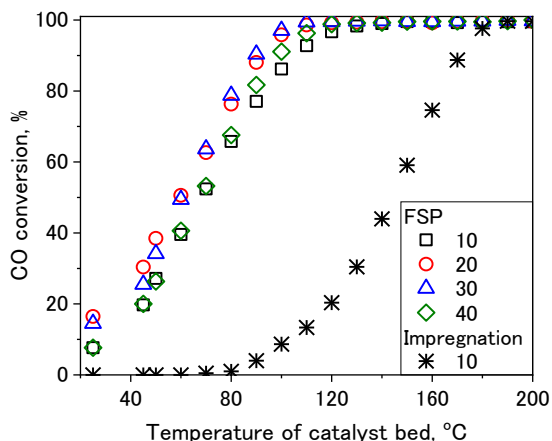


図 7 CO oxidation activity of FSP-made Ag/TiO₂ prepared at the precursor feed rate of 3 mL min^{-1} . For comparison, $10\text{wt}\% \text{Ag/TiO}_2$ prepared by an impregnation method is shown.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kondo Masaru, Tada Shohei, Shioiri Takao, Nakajima Hiroki, Nishijima Masahiko, Honma Tetsuo, Fujiwara Kakeru	4. 巻 676
2. 論文標題 Aerobic oxidative coupling of 2-naphthols catalyzed by flame-made VO /t-ZrO2: Effect of metal oxide support and VO content on catalytic activity	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 119638 ~ 119638
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcata.2024.119638	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤原翔、寺澤 颯輝
2. 発表標題 火炎噴霧熱分解法によるTiO ₂ 担持Agクラスターの高担持量化
3. 学会等名 第60回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩入 崇央、藤原 翔
2. 発表標題 火炎噴霧熱分解法によるプロピレン選択酸化触媒の開発
3. 学会等名 化学工学会山形大会2023（三支部合同大会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原 翔
2. 発表標題 燃焼反応を利用した新規触媒の開発
3. 学会等名 第31回東北支部若手の会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原翔, 寺澤 颯輝
2. 発表標題 燃焼反応により誘起されるAg-TiO ₂ 間の相互作用が酸化反応活性に与える影響
3. 学会等名 第53回石油石油化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原 翔
2. 発表標題 火炎噴霧熱分解により得られる粒子の特性と固体触媒への応用
3. 学会等名 化学工学会 反応工学会 CVD 反応分科会 第40 回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

化学工学会 研究奨励賞 玉置明善記念賞 (https://www.scej.org/award/scej-awards) 第60回 燃焼シンポジウム ポスタープレゼンテーション賞

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------