

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560928

研究課題名(和文) ナノ組織化された原子構造をもつ新規反応場の創成

研究課題名(英文) Development of nano-structured novel reaction space

研究代表者

一國 伸之 (Ichikuni, Nobuyuki)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40261937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：ニッケルやコバルトなど貴金属以外の元素の数ナノメートル以下という小さな粒子(ナノクラスター)を作り出し、触媒へと応用した。これらナノクラスターは、におい物質のひとつであるチオフェノールを無臭化するカップリング反応、一酸化炭素と水から水素へ転換するシフト反応、一酸化炭素を二酸化炭素へと酸化する反応などに活性を示した。その際に、微粒子化により活性が急激に向上する、特異的なサイズ依存性を示すことなどが見出された。

研究成果の概要(英文)：Less than a few nanometer size particle (nanocluster; NC) of non-precious metals, such as nickel and cobalt, was prepared and applied to the catalyst. Ni-NC and Co-NC showed the activity toward the coupling of thiophenol, water gas shift reaction, oxidation reaction of carbon monoxide. The remarkable NC size dependency on the reaction was revealed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：ナノクラスター ニッケル触媒 酸化コバルト触媒 XAFS TEM コロイド

1. 研究開始当初の背景

効率的な汚染物質除去、資源の有効活用が持続可能社会の構築のために求められているが、この問題解決のキーテクノロジーには革新的な触媒技術の開発が必要である。

触媒として用いられている元素には、白金に代表される貴金属が多く使われており、コストの問題もさることながら、元素戦略的な観点からも貴金属代替材料による開発が求められている。ニッケル、コバルトなどの金属は、貴金属に比べ埋蔵量が豊富であるだけでなく、多くの反応に活性を示すことが知られている。そのため貴金属代替材料として期待されているが、そのための高機能化が求められている。

一般に、数個から数百個程度の原子からなる金属ナノクラスターは、表面露出原子数の割合も増大するため元素の有効利用が可能になるだけでなく、各原子の配位不飽和度が高くなることから特異な触媒作用が発現しうることが知られている。すなわち、ナノクラスター化は触媒開発における一つのキーテクノロジーであり、これにより貴金属の性能を凌駕する新たな触媒の開発も可能になると考えられる。

ニッケルやコバルトなどの金属元素は凝集しやすいことが知られており、ナノクラスター化に関する研究が行われてはいるが、サイズを制御したナノクラスターの調製は難しく報告例が少ないのみならず、粒子サイズに対し、どのように触媒活性が変化するかなどの知見ははっきりしていない。また、これらの金属の酸化物種についても、触媒活性に粒子サイズ依存性が発現するかどうか興味深い。

2. 研究の目的

本研究は、アルコキシド還元法を用いてニッケルナノクラスター (Ni-NC)、酸化ニッケルナノクラスター (NiOx-NC)、酸化コバルトナノクラスター (CoOx-NC) を調製し、それらナノクラスターを精密にサイズ制御するとともに、触媒反応へ応用し、活性のサイズ依存性に関する知見を得ることを目的としたものである。

実触媒として使われている固体触媒の多くには担体が利用されている。担体により、活性種の分散状態を適切に保つことが期待されるため、ナノクラスター種を様々な触媒反応へ利用するには担体上に固定することが望ましいと考えられる。そこで、本研究では、ナノクラスター単独でのサイズ制御のみならず、担体上への安定担持ならびにそのサイズ制御を狙い、担持ナノクラスター触媒としての利用をはかった。詳細な構造解析を行うことも目的の一つとした。

3. 研究の方法

(1)担持ナノクラスターの調製

微粒子を調製してもそのサイズ分布が広いと、触媒活性の粒子サイズ依存性などに

する知見は得にくくなる。そこで単分散粒子が得られるコロイドを前駆体とするナノクラスター調製に着目した。

金属粒子は溶液中では、お互いの接近の際にファンデルワールス力が作用し、凝集してしまう。そこで金属コロイドでは、凝集を防ぎ安定に保つために保護基が必要である。貴金属などのコロイドにおいては、非常にかさ高いポリビニルピロリドン (PVP)、ポリビニルアルコール (PVA) などの高分子保護基が使われている例が多いが、そのかさ高さゆえに、触媒反応へ応用する際には反応物質の接近を妨げる阻害剤になりかねない。そこで本研究では、効果的な配位を可能としつつ、洗浄などの処理で除去が容易と考えられるアルコキシドを保護基とすることとした。

アルコールと NaH を作用させることで、アルコキシド保護基が得られるのみならず、複合剤が還元剤としても機能するため、この方法は調製の簡便さという点からも好都合である。さらに、アルコールとして *t*-BuOH を用いニッケル金属塩の種類を変えたもの、2級アルコールを利用しその炭素鎖長を変えたもの、また金属塩とアルコキシドの濃度比などを変化させるなどの方法により、粒子サイズを制御した。

金属ナノクラスターは非常に反応性が高いため、空気に触れさせることで酸化物へと転換させることが期待できる。そこで得られたコロイドを担体に担持後、大気に露出するというマイルドな条件で酸化し、酸化による粒子成長がない条件での酸化ニッケルナノクラスターの調製も試みた。

(2)担持ナノクラスターの構造解析

X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure)、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscopy)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning transmission electron microscopy) などを用いて構造解析した。XAFS の測定はつくばにある高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設を利用した。この XAFS 測定からナノクラスターの平均酸化状態や平均配位数 (すなわち粒子サイズ)を知ることができる。また、TEM や STEM からは粒子の形状や粒径分布などを知ることができる。

(3)担持ナノクラスターの触媒作用

酸化的チオフェノールカップリング反応、水性ガスシフト反応、一酸化炭素の酸化反応などを行い、触媒としての機能を評価した。

4. 研究成果

(1)シリカ担持酸化ニッケルナノクラスターの調製と酸化的チオフェノールカップリング反応

NaH と *t*-BuOH の組み合わせにより還元剤、保護剤として機能させることで、ニッケル塩から Ni コロイドを合成し、これをシリカに担持後、大気にさらすことで酸化物へと転換

し、シリカ上に酸化ニッケルナノクラスターを構築した。

シリカ担体上のニッケルナノクラスターは室温での空気への接触だけで十分に酸化され、酸化物へと転換していることが XAFS 解析より明らかとなった。また、酸化ニッケルナノクラスターの粒子サイズは XAFS により決定した。

得られた触媒を用いて、空気雰囲気でのチオフェノールカップリング反応を 353 K で行ったところ、粒子サイズが 5 nm 以下になると急激に活性が発現するという顕著なサイズ効果を見出した (図 1)。この反応において物質であるチオール類を反応させるものであり、環境調和型の物質変換を可能にした固体触媒開発の成果といえる。

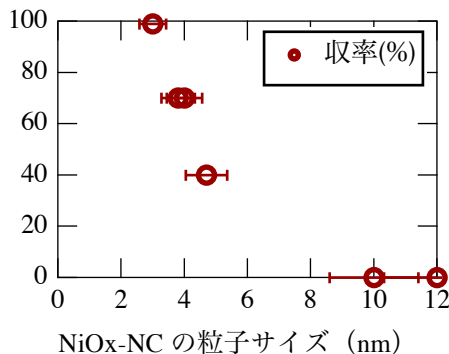


図 1. NiOx-NC の粒子サイズとチオフェノールカップリング反応の収率の関係。

(2) アルミナ担持ニッケルナノクラスターの調製と水性ガスシフト反応

NaH と 2 級アルコールを反応させることで還元剤、保護剤として機能させ、ニッケル塩から Ni コロイドを合成した。アルコールの炭素鎖長を変化させることで Ni コロイドのサイズを制御し、アルミナに担持してアルミナ担持ニッケルナノクラスター触媒 (Ni-NC) とした。

Ni-NC の XANES スペクトル測定から、アルミナ上のニッケル種は酸化物ではなく金属状態であることが確認された (図 2)。また、そのクラスターサイズは XAFS および TEM 像から決定した。

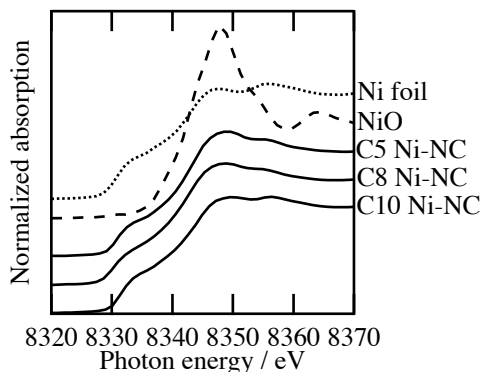


図 2. Ni K 吸収端のアルミナ担持 Ni ナノクラスターの XANES スペクトル. (C5, C8, C10 はコロイド調製時のアルコール炭素鎖長)

クラスターサイズを 2.7-3.2 nm の範囲で制御した Ni-NC を用いて、523 K で水性ガスシフト反応 (一酸化炭素と水を反応させ、水素と二酸化炭素を得る) を行ったところ、粒径 2.9 nm のものが最大活性を示し、それより小さいものでも大きなものでも活性は低下するという火山型の粒径依存性を示すことを見出した (図 3)。

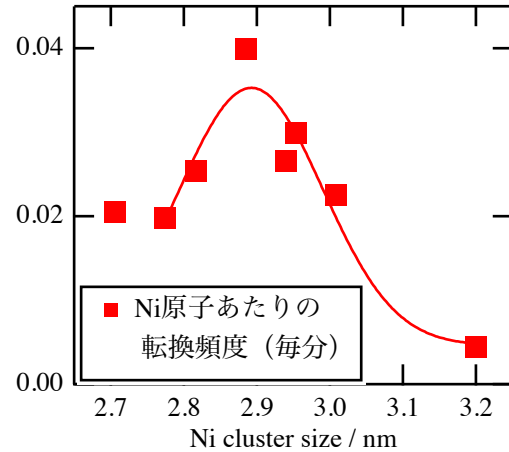


図 3. Ni-NC のクラスターサイズと水性ガスシフト反応 (523 K) の活性の関係。

クラスターサイズが小さくなるに従って、表面に存在する原子の割合が増加するため、有効に機能しうる原子の割合も増加することになる。そのため、見かけ上はクラスターサイズが小さくなるにつれて、活性が増大していくことが期待される。しかしながら図 3 に見られるように、クラスターサイズが 2.9 nm 付近で最大活性となり、それ以下のサイズではかえって活性が減少してしまうという火山型の触媒活性が発現した原因は、クラスター上の Ni 種の反応性の違いによるものと考えられる。反応させる一酸化炭素の圧力を変化させて水性ガスシフト反応を詳細に検討することで、アルミナ近傍に位置する Ni とそれ以外の部位に存在する Ni とで一酸化炭素との反応性が異なっていることが示唆された。すなわち、一酸化炭素はアルミナ近傍に位置する Ni に特に強く吸着し、反応を阻害するためにクラスターサイズの減少にともない、水性ガスシフト反応の触媒活性が低下する傾向になるものと結論づけられた。

(3) シリカ担持酸化コバルトナノクラスターの調製と一酸化炭素酸化反応

NaH と 2-BuOH の組み合わせによりコバルト塩を還元、保護することで Co コロイドを合成し、シリカ上に担持後、酸素処理することで、シリカ上に CoOx-NC を構築した。この手法により 2-5 nm でサイズ制御した CoOx-NC を得ることができた。

得られた CoOx-NC を 453 K での一酸化炭素の酸化反応へ応用したところ、この粒径範囲で、火山型の触媒活性を発現することが見出された。また、酸素処理温度により活性が

変化することが見出された(表1)。前処理温度が673 Kの時に活性が高くなり、それよりも前処理温度を上昇させ773 Kとすると活性が低下することがわかった。この傾向は酸化処理を重ねた場合でも観測されることがわかった。

表1 CoO_x-NCでの酸素前処理温度と一酸化炭素酸化反応(453 K)の初速度の関係

酸素前処理	二酸化炭素生成初速度
573 K	1.4 mmol·min ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
673 K	2.7 mmol·min ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
773 K	1.2 mmol·min ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
573→673 K	3.1 mmol·min ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
573→673→773 K	1.8 mmol·min ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹

これら前処理後のCoO_x-NCは粒子サイズに特別の変化は見られず、また化学状態についてもXAFSからは差異が見られなかった。ナノ粒子のサイズが一定であっても活性が変化していることから、CoO_x-NC表面に存在するCo種の化学状態が変化する、もしくは表面の原子配列が変化するなどが起こり、これにより酸化反応活性が変化するということが示唆される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Hirotake Kitagawa, Nobuyuki Ichikuni, Hanako Okuno, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, XAFS and HAADF STEM combined characterization for size regulated Ni nanocluster catalyst and its unique size dependence for water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, **478**, 66-70 (2014)
DOI:10.1016/j.apcata.2014.03.031
- ② Hirotake Kitagawa, Nobuyuki Ichikuni, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, Size control of Ni nanocluster by the carbon chain length of secondary alkoxide, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有, **10**, 648-650 (2012)
DOI:10.1380/ejssnt.2012.648.
- ③ Nobuyuki Ichikuni, Osamu Tsuchida, Jun Naganuma, Takayoshi Hara, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Shogo Shimazu, Preparation and Catalysis of Supported NiO Nanocluster for Oxidative Coupling of Thiophenol, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, **37**(2), 177-180 (2012)

[学会発表] (計16件)

- ① 酸素前処理温度による酸化コバルトナノクラスターのCO酸化反応活性の変化, 藤井俊希, 一國伸之, 奥野華子, 井上泰徳, 中島清隆, 原亨和, 原孝佳, 島津省吾, 第94日本化学会春季年会(2H3-42)

(名古屋), 2014.3.28.

- ② アルミナ担持Niナノクラスターによる水性ガスシフト反応のサイズ依存性, 一國伸之, 北川裕丈, 原孝佳, 島津省吾, 第112回触媒討論会(1I13)(秋田), 2013.9.18.
- ③ コロイドを前駆体とした酸化コバルトナノクラスターの調製とCO酸化反応, 藤井俊希, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾, 第112回触媒討論会(1I02)(秋田), 2013.9.18.
- ④ Preparation of size regulated Ni nanocluster catalyst by using alcoholate stabilized Ni colloid and its application for WGS, Hirotake Kitagawa, Nobuyuki Ichikuni, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, XIth European Congress on Catalysis (P2-T2-61) (Lyon, FRANCE), 2013.9.3.
- ⑤ ナノクラスター化による担持ニッケル触媒の高機能化, 一國伸之, 岩澤コンファレンス2012「サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」(神戸), 2012.10.31.
- ⑥ 二級アルコキシド保護基の炭素鎖長によるアルミナ担持Niナノクラスターのサイズ制御, 北川裕丈, 一國伸之, 謝頌海, 佃達哉, 原孝佳, 島津省吾, 第110回触媒討論会(1G21)(福岡), 2012.9.24
- ⑦ Preparation and catalysis of the alkoxide-stabilized Ni nanocluster catalyst, Nobuyuki Ichikuni, Jun Naganuma, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, XAFS theory workshop: XAFS theory and nano particles (oral) (Chiba, JAPAN), 2012.7.20
- ⑧ Preparation of Alkoxide-Stabilized Ni Nanocluster Catalyst on Oxide Support and Its Catalysis for WGS, Nobuyuki Ichikuni, Jun Naganuma, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, 15th ICC2012 (1.05_6867) (Munich, GERMANY), 2012.7.4
- ⑨ アルコキシド保護基を用いたアルミナ担持Niナノクラスター触媒の炭素鎖長依存性, 北川裕丈, 一國伸之, 佃達哉, 原孝佳, 島津省吾, 第92日本化学会春季年会(1G1-02)(横浜), 2012.3.25.
- ⑩ 担持NiOナノクラスター触媒の調製とチオフェノールの酸化的カップリング反応, 一國伸之, 土田理, 長沼純, 原孝佳, 角山寛規, 佃達哉, 島津省吾, 第21回日本MRS学術シンポジウム(M-05)(横浜), 2011.12.20.

6. 研究組織

(1)研究代表者

一國伸之 (ICHIKUNI, Nobuyuki)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40261937