

資料-10

研究概要報告書

(/)

研究題目	超音波キャピテーションを利用した貴金属合金・固溶体ナノ粒子の合成	報告書作成者	興津健二
研究従事者	興津健二、長岡新也(長崎大学工学部4年生)、村上正俊(長崎大学工学部4年生)		
研究目的	<p>ナノメートルサイズからなる金属材料は、バルクの金属塊と比べて表面積および表面エネルギーが大きく、さらに量子サイズ効果にみられるように電気・磁気・光学的にも特異な物性を示すため、触媒、センサー、吸着剤をはじめ、様々な電気電子デバイスなどへ応用が期待される機能性材料である。それ故、金属ナノ粒子および材料の調製に関する研究は非常に活発に行われており、それらをより簡便でかつ再現性良く調製することのできる技術の確立が望まれている。本研究では、高出力超音波照射によって誘起される数千度・数百気圧のキャピテーション現象を利用する、溶液系における新しい金属ナノ材料の調製法を確立することを目指している。超音波化学反応の制御は、その反応場の特異性(微小、短寿命など)から現時点では容易ではないが、これまでの光や熱を反応の励起源とする化学反応場とは明らかに異なる、特殊反応場を提供するものと考えられ、新物質の創製が期待されている。</p> <p>本研究では、超音波キャピテーションの高温反応場で様々な有機熱分解ラジカルを発生させ、それを化学反応に利用することを念頭に置き、これまでほとんど検討がなされていない有機ラジカルによる貴金属イオンの還元反応について検討する。このとき生成するラジカルの種類や量を変化させることを試み、超音波化学反応を精密に制御できるシステムの確立を目指し、さらに粒径の制御されたパラジウムナノ粒子や金/パラジウムナノ粒子の合成およびその担持触媒の調製についても検討する。</p>		

研究内容

アルコールを含む水溶液に常温で高出力超音波 (200kHz、6W/cm²、照射の概略を図1に示す) を照射することによって、極めて高温高圧の状態を発生させ、このとき生成する有機熱分解ラジカルの反応性の解析や、パラジウムナノ粒子や金核/パラジウム殻などの層構造を持つ合金ナノ粒子の合成およびその触媒活性を調べることを目的に、次の3項目について検討した。

(1) 超音波化学プロセスの解析

メタノール、エタノール、プロパノールなど、添加するアルコールを系統的に選択し、超音波により熱分解させて生成する有機ラジカルとパラジウムイオンとの反応(ラジカルの還元能力の評価)について検討した。可視紫外分光光度計(UV-VIS)を用いて照射中の溶液のパラジウムイオン濃度を定量し、その還元速度を算出した。また、パラジウムイオンの還元をアルミナ粉末懸濁液中において進行させ、アルミナ表面に高分散にパラジウム金属ナノ粒子を析出させる実験を行った。添加するアルコールの種類やアルミナの添加量を変えることによって、生成するパラジウム微粒子の粒径、粒径分布の制御を試みた。

(2) 超音波による合金ナノ粒子の合成

金イオン、パラジウムイオンおよびコロイド安定化剤としてポリエチレングリコールモノステアレートを含む水溶液から金核/パラジウム殻合金ナノ粒子の超音波調製を行った。超音波還元過程でのそれぞれのイオン濃度をUV-VISでモニターリングし、生成する粒子は透過型電子顕微鏡およびX線光電子分光分析装置により分析し、ナノ粒子の生成過程を考察した。

(3) ナノ粒子担持触媒の調製

担持触媒の調製にはゾルーゲル法(ケイ酸エチルのアルカリ加水分解)を用い、超音波調製した金/パラジウム合金ナノ粒子をシリカに低温担持した。触媒活性試験には真空ラインを用い、室温で行うことのできるオレフィン(1-ヘキセン、トランス-3-ヘキセン、シクロヘキセン)の水素化反応について検討した。本法で調製したシリカ担持金、パラジウムおよび金/パラジウムナノ粒子が、水素化速度に与える影響について検討した。またアルミナ担持パラジウムナノ粒子触媒については、市販のパラジウムブラックや、従来法である含浸法で調製した触媒との活性の比較を行った。

研究のポイント	<p>水溶液へ高出力超音波を照射することによって生成する高温高压状態を、新物質創製の化学反応場として利用し、その一つとして超音波によるナノ粒子担持触媒の調製について検討している。これまでほとんど検討されていない水溶液中での貴金属イオンの還元反応に着目し、さらに貴金属粒子の核成長や凝集過程をコロイド安定化剤や金属酸化物を添加することで制御することを試みている。添加している有機化合物の超音波分解から生成する有機ラジカルの反応性を把握することによって超音波還元プロセスを制御することを試み、それと同時にパラジウムナノ粒子や金核/パラジウム殻などの層構造を持つ複合金属ナノ粒子の合成およびその触媒活性について検討した。</p>
研究結果	<p>添加しているアルコールの疎水性が高いほど、パラジウムイオンの還元が促進されることが分かった(図2)。アルミナ粉末共存下においては、生成するパラジウム粒子の粒径や粒径分布もナノメートルオーダーで変化し、添加するアルコールの種類や担持率を選択することによってパラジウム粒子の担体への担持および粒径制御が可能であることが分かった(図3)。本法により金核/パラジウム殻合金ナノ粒子の調製が可能であり、生成する粒子の粒径も小さく、幅の狭い粒径分布であった。ゾル-ゲル法で金属粒子をシリカに担持させた触媒は、オレフィンの水素化反応に対して高い活性を示し、特に金/パラジウム合金ナノ粒子において水素化速度は最大となり(表1)、この結果からも二層構造を持つことが示唆された。一方、アルミナ担持パラジウムナノ粒子触媒については、市販のパラジウムブラックや、含浸法で調製した触媒よりも高い活性を示すことが分かった(図4)。</p>
今後の課題	<p>超音波によるパラジウムイオンの還元機構についての知見は得られたが、アルミナ共存下においては還元反応により生成するパラジウム粒子がアルミナ表面に担持される原因については不明であり、パラジウム-アルミナの両粒子間に働いている何らかの相互作用(静電的相互作用、ファンデルワールス力など)を解明する必要があると思われる。</p> <p>超音波により合成した合金ナノ粒子はオレフィンの水素化反応に対して高い活性が示したが、さらに高活性な触媒を合成するために、その構造や組成がどのように触媒活性に影響を与えるのかを明らかにする必要がある。</p>

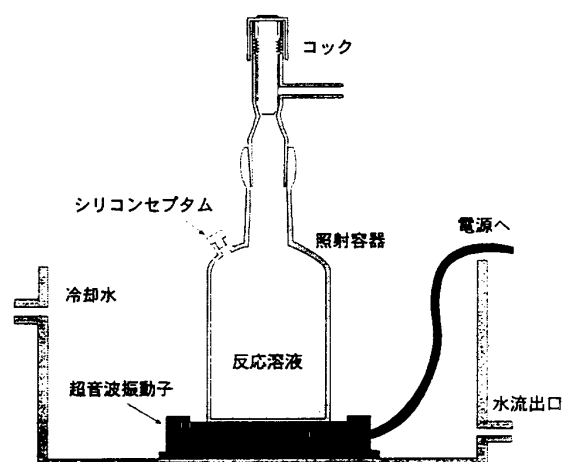


図1 超音波照射の概略。

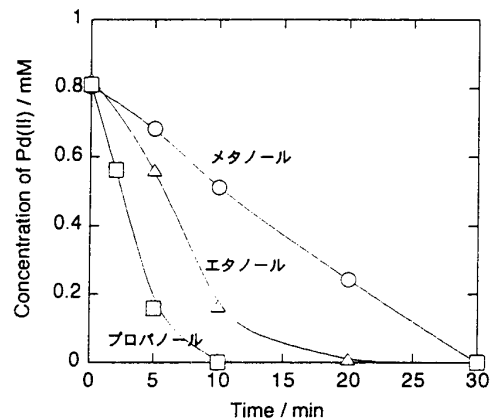


図2 種々のアルコールを含む水溶液系での超音波照射に伴うPd(II)の濃度変化。

条件：アルミナ 2.02g/L, アルコール20mM.

表1 シリカ担持貴金属ナノ粒子触媒のシクロヘキセンに対する水素化触媒活性。

条件：全圧 760Torr, 反応温度 23℃.

シリカ担持貴金属触媒	水素化速度* mol / (noble-mol · min)
市販 (パラジウムブラック)	0.47
金ナノ粒子	0
パラジウムナノ粒子	11
金/パラジウム合金ナノ粒子	21

*貴金属 1 モル、反応時間 1 分当たりの水素消費量。

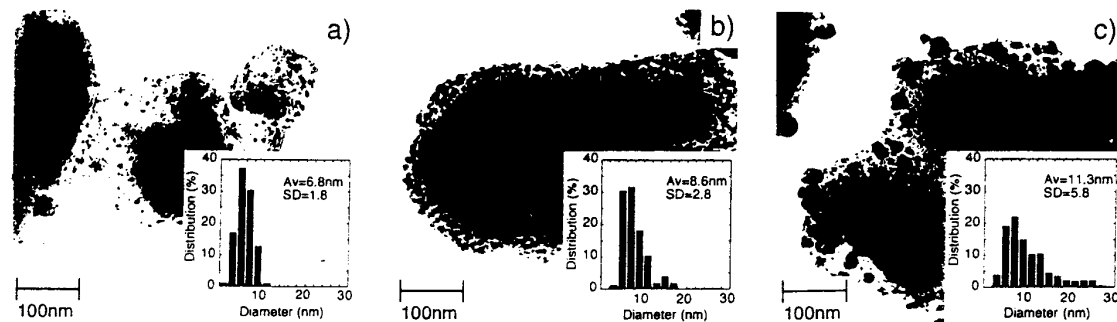


図3 超音波により調製したアルミナ担持パラジウム触媒と生成したパラジウム粒子の粒径分布。

条件：1mM Pd(II), 20mM アルコール, アルゴン雰囲気, 照射時間 30分。 a) 1wt% Pd/Al₂O₃, 1-プロパノール, b) 5wt% Pd/Al₂O₃, 1-プロパノール, c) 5wt% Pd/Al₂O₃, メタノール。

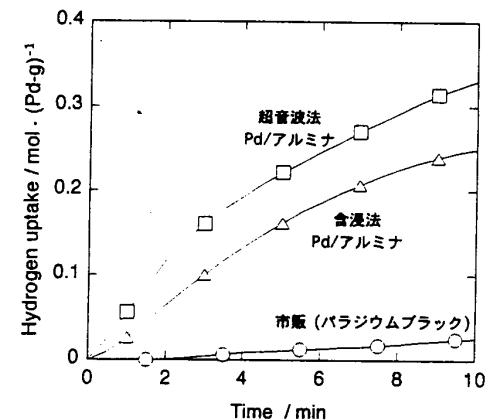


図4 種々のパラジウム触媒における1-ヘキセンの水素化反応。

条件：全圧 760Torr, 反応温度 23℃.

(注：フローチャート図, ブロック図, 構成図, 写真, データ表, グラフ等 研究内容の補足説明にご使用下さい。)