

AuPt ナノ粒子 CO 酸化触媒の放射線による合成と物性評価

(大阪大^{*1}・東工大^{*2}・日立マクセル^{*3}) ○小原孝介^{*1}・小泉亜希子^{*1}・仁谷浩明^{*1}・堀岡亮^{*1}・川口卓也^{*1}・中川貴^{*2}・清野智史^{*1}・大門英夫^{*3}・山本孝夫^{*1}

放射線照射によって金二元系 AuPt ナノ粒子触媒を合成し、室温における CO 酸化活性を評価した。またこれらに対して、XAFS、TEM、XRD を用いて内部構造の解析を行い、活性との差異を検討した。ナノ粒子・放射線合成・二元系・室温 CO 酸化
k-ohara@mit.eng.osaka-u.ac.jp (小原孝介)

1. 緒言

バルクでは不活性である金がナノ粒子化すると、様々な触媒反応を有することが発見され¹⁾、従来の触媒とは異なる特性を持つことから様々な応用の可能性が期待され活発に研究されている。特に一酸化炭素(CO)の酸化反応を室温以下の低温でも促進する金触媒の可能性に注目し、金と他の貴金属を組み合わせた二元系とすることでさらなる触媒の高機能化を図った。今回は金以外の貴金属として白金を添加した。放射線(電子線)を用いた合成法²⁾を用い、AuPt 二元系ナノ粒子の合成を試み、合成したナノ粒子の詳細な構造解析および触媒活性の測定も行った。

2. 実験

出発原料として Au および Pt のイオン水溶液、担体 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、水、保護剤 (PVA: ポリビニルアルコール)、還元補助剤 (2-プロパノール) を適宜容器に入れ密閉し、高線量率の電子線を照射した。照射後の試料を洗浄、乾燥させて粉末状にして、触媒活性測定、XRD 測定、TEM 観察、ICP-AES 分析、XAFS 測定を行った。また、触媒活性は合成した試料を含む反応容器に 1 v o 1% の CO を導入し、CO の CO_2 への酸化反応における室温での触媒効果をガスクロマトグラフィによって測定した。

3. 結果と考察

電子線照射により合成した AuPt 試料は、PVA を含む場合平均粒径は約 3 nm と非常に小さく粒度分布も狭い範囲にあり、高分散担持していたが、CO 酸化活性は非常に低かった。一方、PVA を含まない場合の AuPt 試料では、粒径がやや大きくなってはいるものの、どちらの担体上でも分散して担持していた。図 1 に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 担体の試料の TEM 画像を示す。放射線を溶液に照射して貴金属を還元・析出させるプロセスにおいて、PVA 等の保護剤を使わずに合成した報告例は、調べる限り未だない。これは、貴金属粒子同士が凝集し、比表面積が減少してしまうことを保護剤によって防ぐためである。しかし、今回の電子線により合成した AuPt 試料では、TEM 観察

から、保護剤なしでも小粒径を維持し、高分散担持させることが可能であるとわかった。これらの試料は、どちらの担体の場合でも、約 1% の CO を約 5 分で CO_2 に転化する非常に速い反応速度を有し、 CO_2 への転化率が 100% という高い CO 酸化活性が現れた(図 2)。PVA の有無によって、活性にこれほど差が出た大きな原因として、PVA が試料表面を覆うことで触媒反応が阻害されたことが考えられる。つまり、高活性であるためには、貴金属が露出することが必要である。XRD 測定からは、担体上の Au と Pt がナノ粒子としてはめずらしい合金構造となっていることが明らかとなった。

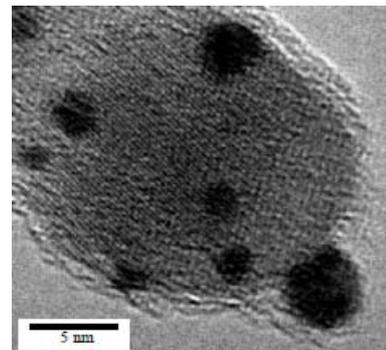


図 1 AuPt ナノ粒子 TEM 写真

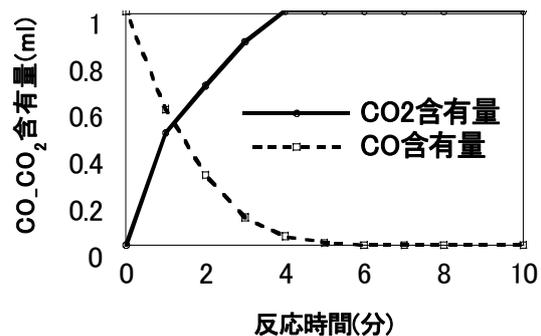


図 2 室温 CO 酸化活性測定

- 1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, Chem.Lett. 4 (1987) 405.
- 2) S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, Chem Lett 32 (2003) 690-691.