

球状中空銅 - セリウム複合酸化物の構造制御

Structural control of copper-cerium oxide composite hollow spheres

○吉澤達也¹, 平山優², 宮西照美², 梅垣哲士³, 小嶋芳行³*Tatsuya Yoshizawa¹, Yu Hirayama², Terumi Miyanishi², Tetsuo Umegaki³, Yoshiyuki Kozima³

Hollow spheres is obtained to three-step procedure;(1) synthesis of silica spheres , (2) coat of Cu-Ce oxide on the silica spheres, and (3) removal of silica spheres with NaOH aqueous solution. In the present study, we have tried to controlled silica size, and the thickness of Cu-Ce oxide shell .Silica spheres is synthesized by sol-gel method using ammonia. The silica spheres diameter can be controlled by depending on the amount of ammonia. The roughness of the surface of the coated Cu-Ce oxide shell increases with increase of (Cu + Ce) / Si ratio. It is possible that residual Si after NaOH leaching effect on structural stability of the hollow spheres.

1. 緒言

CO は主に不完全燃焼時に生成する無色無臭の気体であり、一酸化炭素中毒を引き起こす有毒な物質である。しかも、工場等での排ガスはもちろんだが、一般家庭でのコンロやストーブ等でも発生するため CO を取り除くことは重要である。現在、CO 酸化触媒は、銅-マンガン系触媒や貴金属を用いた触媒が利用されている。しかし、前者には水分による失活、後者にはコスト面が高いことが問題点として挙げられる。

そこで、注目したのは銅-セリウム複合酸化物である。酸化セリウムは酸素貯蔵能が大きく CO 酸化反応において高活性を示す[1]。さらに、酸化セリウム中に少量の銅を複合化させることで向上する[2]という報告がされている。コスト面を考えると、貴金属系触媒に比べ便利である。

触媒は形状により性能が大きく影響する[3]。演者らはナノサイズの球状中空体の構造に着目している。この構造体はナノサイズの球状構造であり、さらに中空空間を持つ。また、外壁には細孔が存在するため、細孔を通ることで反応物が中空空間内に入り込むことができる。そのため、中空空間内も反応に利用できると考えられる。そのため、同サイズの触媒より比表面積が大きく、高活性が期待できる。しかし、球状中空体を含む多くの構造制御材料に関して構造と触媒活性の相関は明らかになっていない。

本研究ではソルボサーマル法を用いた球状中空銅-セリウム複合酸化物の合成と、それらの構造制御について報告する。具体的には、シリカ調製時のアンモニア水の添加量の変化によるシリカ径の変化についてを、また、ソルボサーマル処理時のシリカに対する金属の量の変化によるコート後の表面状態について検討した。

2. 実験

犠牲層球状シリカは、三角フラスコ中に、エタノール、アンモニア水、純水を入れ攪拌する。そこにテトラエトキシシラン (TEOS) を加え、室温で 1h 攪拌を行う。攪拌終了後、遠心分離を行い上澄みを取り除いた後、エタノールによる洗浄を行い、乾燥させることで得た。

溶媒となるエチレングリコールに粉碎した球状シリカを加え、攪拌、超音波処理を行い分散させる。そこに Cu : Ce = 5 : 95 (wt%) で 5M 金属/エチレングリコール溶液を加え、室温で 10min 攪拌を行う。テフロン製オートクレーブ容器に移した後、オートクレーブ処理を行い金属をコートする。その後、遠心分離で上澄みを取り除き、純水、エタノールで洗浄を行った後、乾燥させる。

コートした試料は水酸化ナトリウム水溶液 (濃度 5M, 20ml) を加え 48h 静置し、上澄みを取り除き新たに水酸化ナトリウム水溶液を同量加え 24h 静置することで、犠牲層を取り除く。その後、遠心分離し水酸化ナトリウムを取り除き、洗浄、乾燥させ目的の試料を得た。

3. 結果・考察

Fig.1.はアンモニア量に対する球状シリカ径の違いを示した図である。シリカ径・形状に関しては SEM を用いて観察した。シリカ合成はゾル・ゲル法による加水分解、縮重合反応により行われる。この際、アンモニアは触媒として作用する。次に反応式を示す。

1 : 日大理工・院 (前)・応化, 2 : 日大理工・学部・応化, 3 : 日大理工・教員・応化,

TEOS 加水分解 $n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + n\text{H}_2\text{O}$



縮重合反応 $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$

Fig1.より、アンモニア量の増加に伴いシリカ径が増大することが分かる。また、SEM 図より得られたシリカはほぼ均一の球形であることが確認できた。ただ、アンモニア量 0.5ml 以下では、一定の大きさの球状シリカは得られなかった。アンモニア量によるシリカ径の変化は、球状シリカの核生成反応と成長反応では、核生成反応の方が優先的に起こり、アンモニア量が少ないときは成長反応が起こりにくいためであると考えられる。0.5ml 以下のアンモニアで球状シリカが得られないのは、アンモニア濃度が低く、反応自体が進みにくいためであると考えられる。これより、長時間反応させることで一定のサイズのシリカが得られると推測される。

Fig.2.に金属コート後の試料の SEM 写真を示す。SEM 写真より、金属比が大きくなるにつれ凹凸が多くなることが分かり、金属コート量が増大していることが確認できた。しかし、壁厚が変わるほどは変化が無く、これより一定以上の厚さを形成できないと推測した。

Fig.3.に得られた球状中空体の TEM 写真を示す。TEM 写真より、コントラストの違いから中空構造であることが分かる。金属比 3.38 の試料では球径が 200nm、金属比 1.68 の試料は球径が 240nm であった。EDX を用いて元素分析を行ったところ、Si の割合が金属比 1.68 の試料が 10wt%、3.38 の試料が 5wt% であった。この結果より、シリカ径が同一にもかかわらず球径の差が生じたのは、金属比 3.38 の試料はシリカが完全に除かれているため収縮し、金属比 1.68 の試料は残存したシリカにより収縮しなかったためと考えられる。また、シリカに対する水酸化ナトリウム量を 2 倍加えたとき、残存ケイ素が少なくなった (10→5wt%)。しかし、5wt% 以下にはならず、完全には除去できなかった。これらの結果より、Si の一部が球形維持に使用されているため、Si が多いほど収縮せず完全に取り除くことが出来ないと推測される。

4. まとめ

犠牲層となる球状シリカに関しては、アンモニア量により球径を制御することができることを確認した。

ソルボサーマル法を用いることで CuO-CeO_2 を用いての中空体の合成は可能である。そして、金属比を変えることで金属コート量は増大するが、一定以上の厚さは形成されない。中空体はシリカを取り除いたとき収縮するが Si が多く残存するとき収縮を抑えられる。これより、Si が形状を形成するのに使われ、収縮が起こりにくくすると考えられる。

球径の異なるシリカを用いた中空体の調製について当日に詳しく報告する。

5. 参考文献

- [1] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, "Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu-CeO_2 ", The Chemical Engineering Journal, Vol.64, No.2, pp.283-294, 1996.
- [2] A.N. Il'ichev, A.A. Firsova, and V.N. Korchak, "Mechanism of CO Oxidation in Excess H_2 over CuO/CeO_2 Catalysts: ESR and TPD Studies", Kinetics and Catalysis, Vol.47, No.4, pp.585-592, 2006.
- [3] L. González-Rovira, J.M. Sánchez-Amaya, M. López-Haro, E. del Rio, A.B. Hungría, P. Midgley, J.J. Calvino, S. Bernal, F.J. Botana, "Single-Step Process To Prepare CeO_2 Nanotubes with Improved Catalytic Activity", Nano Letters, Vol.9, No.4, pp.1395-1400, 2009.

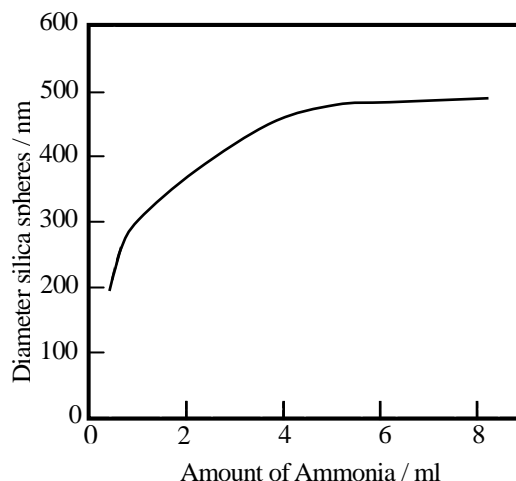


Fig.1 Effect of the amount of ammonia aqueous on the diameter of silica spheres.

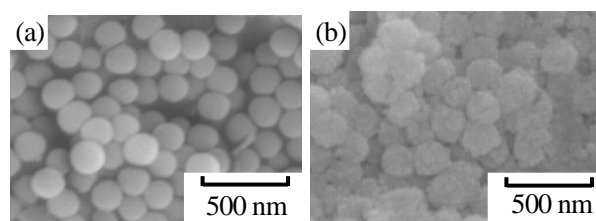


Fig.2. SEM images of silica spheres coated with Cu-Ce oxide. $(\text{Cu} + \text{Ce}) / \text{Si} =$ (a) 3.38 (b) 4.0.

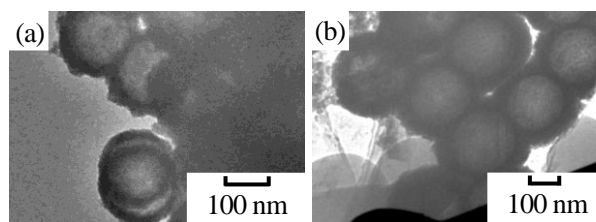


Fig.3. TEM images of hollow Cu-Ce oxide spheres. $(\text{Cu} + \text{Ce}) / \text{Si} =$ (a) 1.68, (b) 3.38.