

SiO₂担持 Rh 触媒の調製過程における TEM 観察

伊藤伸一

筑波大学数理物質科学等支援室 (物性・分子工学専攻)

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

二酸化ケイ素 (シリカ:SiO₂) 担体にロジウム (Rh) 前駆体である硝酸ロジウム (Rh(NO₃)₃) 溶液を含浸し、乾燥、焼成、還元を行い Rh/SiO₂ 触媒を調製した。この触媒調製の各段階で透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。その結果、前駆体溶液を含浸、乾燥後の SiO₂ 担体上に微粒子がみられた。その粒子径は、触媒の還元後にみられる Rh 微粒子の粒子径よりも小さいものであった。含浸、乾燥過程における微粒子の生成は、硝酸ロジウム前駆体のオール化によるものであると考えられる。

キーワード: 担持貴金属触媒、透過型電子顕微鏡、硝酸ロジウム、触媒調製。

1. はじめに

触媒反応を大別すると、触媒と反応物が同じ相である均一系と、触媒と反応物が異なる相である不均一系に分類される。後者では、触媒は固相で反応物が気相または液相である。担持貴金属触媒は二酸化ケイ素 (シリカ:SiO₂) や酸化アルミニウム (アルミナ:Al₂O₃) などの金属氧化物や各種ゼオライト、あるいは活性炭などを担体として、ロジウム (Rh)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd) などの貴金属微粒子を担持したもので、これまでに多種多様な担持貴金属触媒が開発されてきた^[1]。活性成分である貴金属を担持するための担体の役割の一つとして下記のことがある。それは、貴金属の有効利用である。産出量が少なく、比較的価格が高い貴金属を無駄なく利用するために、高分散な微粒子にすることで単位重量あたりの表面積を大きくする必要がある。しかし、単に白金ブラックなどのように微粒子化したものは、高温では反応中に焼結 (シンタリング) してしまう。微粒子の場合、表面エネルギーが高いために、本来の金属塊の融点よりもはるかに低い温度で粒子界面での融解が起こる。シンタリングが起こると、表面積が低下し、活性が著しく低下する^[2]。シンタリングを防ぐためには、表面積の大きい担体に担持することで、貴金属微粒子を担体表面に固定することが有効である。

担持貴金属触媒の調製法の一つに含浸法がある。含浸法は、担体に前駆体である貴金属の錯イオンの溶液を含浸し、乾燥、焼成し、還元処理を行うことで、触媒を調製する方法である^[3,4]。この方法では、逐次的に含浸を行うことで、一種類の貴金属だけでなく複数の触媒成分を担持することができる。

これまでに、Rh/SiO₂ 触媒に炭酸カリウムを逐次含浸し、焼成、還元した触媒で、Rh とカリウムの相互作用により、水素過剰雰囲気での一酸化炭素の選択酸化反応において、高い活性を示すことを報告して

きた^[5-8]。この触媒の特徴は、その活性のみならず、高分散な Rh 微粒子が特異な形の集合体 (“Fish-egg” 構造) を作ることを報告してきた^[7,8]。カリウムを添加しない Rh/SiO₂ 触媒では、分散度は低かったが、カリウム添加 Rh/SiO₂ 触媒では分散度は高い。なぜ、炭酸カリウムを添加するとこのような触媒の形状変化が起こるのかを調べるため、まず SiO₂ 担体に Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸、乾燥した後の状態を観察する必要がある。その方法の一つに、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察がある。通常、還元処理後の担持貴金属触媒の TEM 観察では、試料の調製を次のように行う。試料 (触媒) をメノウ乳鉢で粉碎した後、水を加え懸濁液としたものを TEM 観察用マイクログリッドにマウントする。懸濁液とせずに、そのままマウントすると粉体同士が重なってしまい、観察できない。しかし、SiO₂ 担体に Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸、乾燥したものに水を加えると、担持した成分が水中に溶出してしまい、本来の状態を観察することができない。そこで、担持成分が溶出しないよう非水溶液を用いる必要がある。本報告では、シリカ担体に Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸、乾燥した後、粉碎した試料をトルエンで懸濁液にしたものを用いて試料を作製し、TEM 観察を行った。また、触媒を焼成、還元処理を行った過程での TEM 観察の結果についても報告する。

2. 実験

今回用いた SiO₂ 担体は触媒学会参照触媒の JRC-SIO-7 (BET 比表面積: 81 m²g⁻¹) を 1173 K で 3 時間予備焼成したものをを用いた。この SiO₂ 担体 1 g に Rh(NO₃)₃ 溶液 (Rh: 1.05×10⁻² g ml⁻¹, pH = 0.8 硝酸酸性) を 1.9 ml 含浸し、383 K で一晩乾燥し、773 K 空気焼成 3 時間行った^[7,8]。還元処理は、水素気流中 (30 ml min⁻¹) 773 K で 1 時間行った。なお、pH の測定は、pH 標準溶液 2 種類 (和光純薬工業製、フタル酸塩 pH 標準液 pH = 4.01, 中性りん酸塩 pH 標準液 pH = 6.86) を用いて 2 点補正した、東亜電波製 pH メーター TOA HM-7B を使用した。

触媒調製の各段階すなわち、含浸し乾燥後、焼成後、還元後の試料を用いて TEM 観察用試料を調製した。含浸、乾燥後の試料約 10 mg をメノウ乳鉢で 10 分間粉碎し、5 ml のトルエン中に分散させた。超音波洗浄器で 1 分間超音波を照射した後放置し 3 分後に、粘着処理を施したマイクログリッドにマウントした。焼成後および還元後の試料については、試料約 10 mg をメノウ乳鉢で 10 分間粉碎し、5 ml の水中に分散させた。超音波洗浄器で 1 分間超音波を照射した後放置し 3 分後に、粘着処理を施したマイクログリッドにマウントした^[8]。TEM 観察は、本学医学系電子顕微鏡室にある TEM (JEOL 100CX) を使用した。平均粒子径の計算は、3 乗・2 乗平均

(volume-area mean) を用いた^[8-10]。3 乗・2 乗平均は、測定した粒子径の 3 乗の総和を 2 乗の総和で割ったものである。還元後の担持貴金属触媒について、得られた平均粒子径から計算した金属分散度と、水素または一酸化炭素の吸着量から求めた値は、よく一致することが知られている^[9, 10]。今回の報告では、含浸後、焼成後の粒子径を比較する際に、水素または一酸化炭素の吸着量は測定できないため、3 乗・2 乗平均の計算結果のみを求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に触媒調製の各段階で行った、TEM 観察の結果を示した。Fig. 1 (a) は、SiO₂ 担体に Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸、乾燥後の試料である。通常、粉状触媒の TEM 観察用試料を調製する際には、粉状の触媒をメノウ乳鉢でより細かく粉碎し、水を加えた後、超音波を照射して懸濁液を作り、TEM 観察用のマイクログリッドにマウントする。含浸、乾燥後の触媒では、担持成分の溶出が起こるため、今回、担持成分の溶出を防ぐために、水の代わりに有機溶媒を用いたためか、SiO₂ 担体の重なりがあり、見えにくい比較的小さな微粒子(小さな黒いゴマ粒状のもの)が存在していることがわかる。平均粒子径は、2.4 nm であった。Forrester, Wolsey あるいは Kuno らは、Rh(NO₃)₃ は水溶液中では、Fig. 2 に示したように、Rh は三価の水和したイオン、ヘキサアクアロジウム ([Rh(H₂O)₆]³⁺) として存在していると報告している (Fig. 2(a))^[11-13]。この水合イオンは、溶液の pH が強酸性では、安定に存在するが、pH が高くなると、配位している水分子からプロトンが奪われ、OH が配位するとともに、価数が三価から二価へ変化する。また、この二価のイオンは、OH 二個を介して二核化する (Fig. 2(b))^[11-13]。さらに溶液の pH が高くなると、脱水素して Fig. 2(c) の状態になる^[11-13]。今回の実験で SiO₂ 担体に Rh(NO₃)₃ 溶液 (硝酸酸性) を含浸した直後では、Rh は Fig. 2(a) の左側の状態であると考えられる。そして、383 K の乾燥過程で溶媒である水の蒸発とともに、硝酸が蒸発し pH が高くなることで、Fig. 2(a)-(c) のように変化するものと考えられる。硝酸の沸点は 1 気圧下では 359 K であるから、乾燥過程で蒸発が起こると考えられる。実際、乾燥後の試料に水を加えると、その溶液の pH は本来の前駆体溶液の pH よりも高い。二核化したのち、残りの配位水にも同様な変化が起こり、多核化が進むと考えられる。この多核体については、これがどのような構造をもっているか詳細についてはわからないが、平均粒子径が 2.4 nm であることから、Rh の水合イオンが 10 個程度結合してできたものではないかと考えている。

Fig. 1 (b) は、773 K 焼成後の試料である。含浸、乾燥後の試料とほぼ同じサイズの微粒子を見ることができる。しかし、微粒子同士が近くに存在しており、焼成処理により SiO₂ 担体上を移動して、シンタリングしつつあると考えられる。平均粒子径は、含浸、乾燥後と同じで、2.4 nm であった。この微粒子は、773 K で空気焼成してあるので酸化ロジウム (Rh₂O₃) である^[14, 15]。

Fig. 1 (c) は、焼成後の試料を 773 K で水素還元したものである。(a), (b) に比べて、Rh 粒子径は大きく、シンタリングしたことがわかる。一般的に、貴

金属微粒子は、高温水素還元でシンタリングしやすく、773 K 以上では顕著である。平均粒子径は 6.2 nm であった。

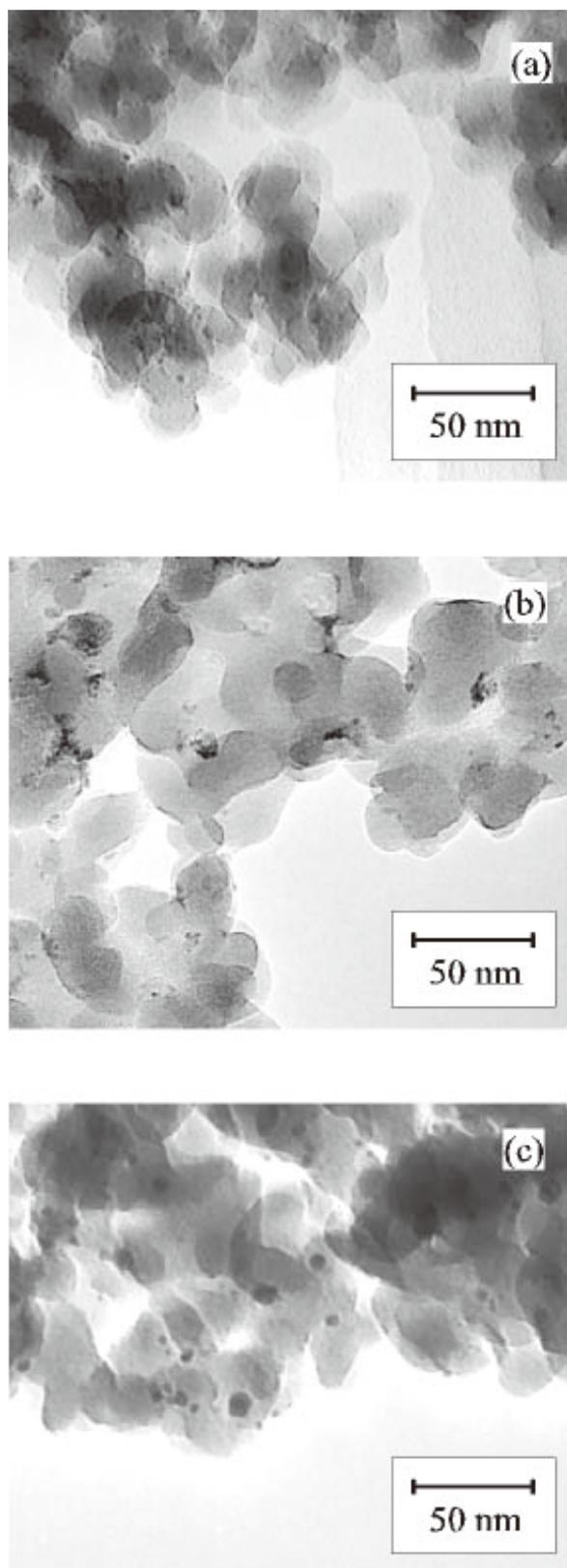


Fig. 1 TEM images of SiO₂ (JRC-SIO-7) supported Rh catalyst. (a) after impregnation of the aqueous solution of Rh(NO₃)₃ followed by dryness at 383 K, (b) after calcination at 773 K, (c) after H₂ reduction at 773 K.

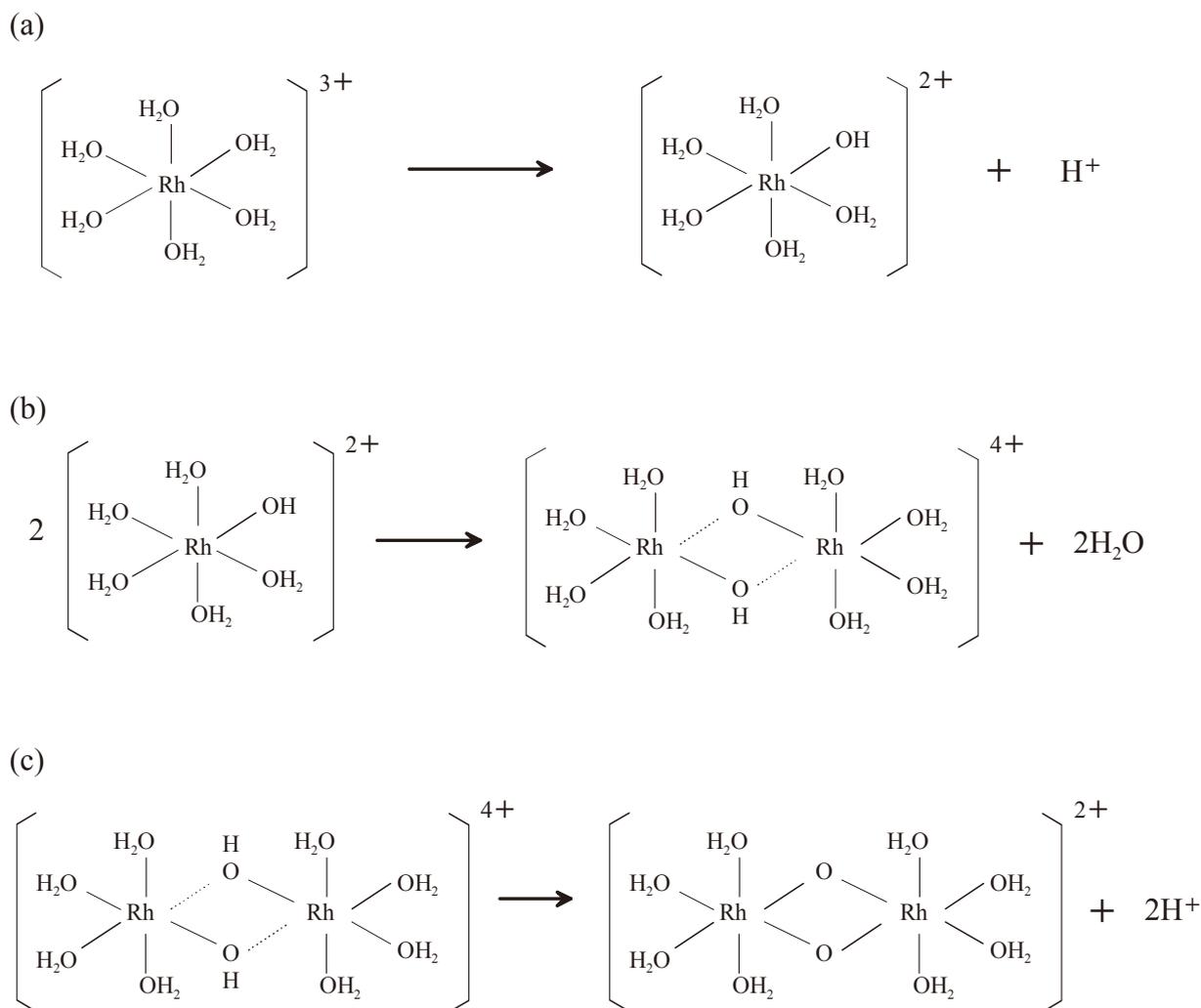


Fig. 2 Olation and oxidation of Rh complex ion ^[11-13].

treatment	mean particle size ^{a)} / nm	species of the particles
after impregnation followed by dryness ^{b)}	2.4	polynuclear complex ion ?
after calcination ^{c)}	2.4	Rh ₂ O ₃ ^[14, 15]
after H ₂ reduction ^{d)}	6.2	Rh metal ^[14, 15]

a) expressed as volume-area mean^[9, 10], b) dryness at 383 K for 12 h (overnight), c) calcination in air at 773 K for 3 h, d) H₂ reduction at 773 K for 1 h.

それぞれの粒子径測定の結果を Table 1 にまとめた。以前発表した Rh/SiO₂ 触媒にカリウムを添加した K₂CO₃-Rh/SiO₂ 触媒の還元後の Rh 粒子径が、今回得られた含浸、乾燥後の粒子径とほぼ等しいことから、次のことが考えられる。SiO₂ 担体に Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸、乾燥することで、SiO₂ 担体上に多核化した Rh 前駆体が生成する。この試料に炭酸カリウム溶液を逐次含浸すると、この多核化した Rh 前駆体が溶液中に溶出し、その後 SiO₂ 担体上に再吸着し、特異な “Fish-egg” 構造を作ると考えられる。

5. おわりに

今回の研究で、SiO₂ 担体に Rh(NO₃)₃ 溶液を含浸、乾燥した後に Rh の多核錯体と考えられる微粒子が生成していることが確認できた。TEM 試料を作成する際に水の代わりにトルエンを用い、観察を行った結果である。比較的、簡単に作成できることから、他の担持貴金属触媒のキャラクタリゼーションにも応用が可能であると期待される。

6. 謝辞

本報告を行うにあたり、電子顕微鏡観察についてご協力いただきました、本学医学系電子顕微鏡室の大野良樹技術専門官に感謝いたします。また、日常の職務について、数々のご指導いただきました本学数理物質科学研究科、国森公夫教授、富重圭一准教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] 岩本正和監修, 環境触媒ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 東京, 2001.
- [2] I. Huruoya, *Shokubai*, 18, (1976) 60.
- [3] 尾崎 萃ほか編, 触媒調製化学, 講談社, 東京, 1980.
- [4] 白崎高保, 藤堂尚之編, 触媒調製, 講談社, 東京, 1974.
- [5] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Catal. Commun.*, 4, (2003) 1.
- [6] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal.*, A: 250, (2003) 255.
- [7] S. Ito, H. Tanaka, Y. Minemura, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal.*, A: 273, (2004) 295.
- [8] 伊藤伸一, 筑波大学技術発表会報告集, No. 27, (2007) 20. Shin-ichi Ito, Technical Report, University of Tsukuba, 27, (2007) 20.
- [9] K. Kunimori, T. Uchijima, M. Yamada, H. Matsumoto, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal.*, 4, (1982) 67.
- [10] J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic press, New York, 1975.
- [11] J. S. Forrester, G. H. Ayres, *J. Phys. Chem.*, 63, (1959) 1979.
- [12] W. C. Wolsey, C. A. Reynolds, J. Kleinberg, *Inorg. Chem.*, 2, (1963) 463.
- [13] K. Kuno, J. Ito, *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, (1995) 432.
- [14] Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, H. Asano, T. Uchijima, *J. Catal.*, 112, (1988) 478.
- [15] Z. Hu, T. Wakasugi, A. Maeda, K. Kunimori, T. Uchijima, *J. Catal.*, 127, (1991) 276.

TEM observation in preparation process of an SiO₂ supported Rh catalyst

Shin-ichi Ito

Institute of Materials Science, Academic Service Office for Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

TEM observation was carried out for an SiO₂ supported Rh catalyst in the preparation steps of the catalyst; after impregnation followed by dryness at 383 K, after calcination at 773 K and after H₂ reduction at 773 K. Small particles were observed after impregnation followed by dryness. The mean particle size was smaller than that of the Rh metal particles after H₂ reduction at 773 K. The formation of the small particles in the step of dryness may be due to ololation of Rh precursor.

Keywords: noble metal catalyst, transmission electron microscopy, rhodium nitrate, catalyst preparation.