

タンデムトラップを用いた液滴からの単一粒子触媒の合成と評価

学習院大理

江口 貴昭, 江原 周斗, ○河野 淳也

Synthesis and evaluation of single-particle catalyst by use of tandem-trap apparatus

Takaaki Eguchi, Shuto Ebara, ○Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Optimization of composition in multi-component materials is an important step to develop novel functional materials. We propose an optimization method using a series of small levitated single particles synthesized from droplets with ingredients inside. This method enables a rapid synthesis and examination of the properties of particles with a wide variety of compositions. The particle composition can be controlled by merging a predetermined number of droplets containing the component materials as a solute. We developed an electrodynamic trap apparatus to apply this method to optimize a catalytic activity of multicomponent particles which catalyze gas-phase reactions. In the present study, we measure a CO-oxidation reaction catalyzed by a single-particle catalyst of gold-supported titanium dioxide (Au/TiO₂). The reactivity of the catalyst is observed from temperature rise by the heat of reaction measured by the black-body radiation.

【序】本研究は、多成分からなる触媒の性能をハイスループットに測定する新しい技術を開発し、安価で入手の容易な物質から、希少元素を用いた現行の触媒と同等以上の性能を持つ触媒を作り出すことを目的とする。そのため、液滴原料から粉末触媒の1粒を精密に合成し、その反応性を直接測定する装置を開発し、迅速な触媒合成・評価による触媒評価のスループット工場を目指す。具体的には、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子の合成と反応性評価を、触媒組成を変化させながら行う。混合トラップ、反応トラップからなるタンデムイオントラップ装置を開発する。混合トラップの中で複数の液滴を混合し、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子合成を行う。それを反応トラップへと搬送し、触媒の反応性を測定する。反応性は、反応熱による温度上昇を用いて単一粒子のまま評価する。本発表では、トラップ装置の開発と、液滴からの触媒粒子の合成と同定、反応性の観測結果について述べる。

【実験】タンデムトラップ反応装置の概略図を図1に示す。装置は液滴混合トラップと反応トラップよりなっている。液滴混合トラップにおいて、塩化チタン水溶液の液滴から粒子を合成し、トラップした。トラップ粒子はエンドキャップ電極に3 kVの高電圧パルスを50 ms印可することによって反応トラップへ搬送した。反応トラップにおいて、CO₂レーザー加熱焼成による粒子合成をおこなった。反応トラップ内でのレーザー加熱焼成による粒子合成は、粒子のラマンスペクトルを観測することによって確認した。金担持触媒の合成の際は、塩化金酸・塩化チタンの水溶液を用いた。この場合は、生成微粒子を回収して走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、粒子の同定を行った。合成した触媒微粒子の反応性測定のため、金担持触媒をトラップした反応領域にCOとO₂の混合気体または窒素を導入し、触媒微粒子へのCO₂レーザー照射による温度変化をサーモグラフィカメラにより観測した。

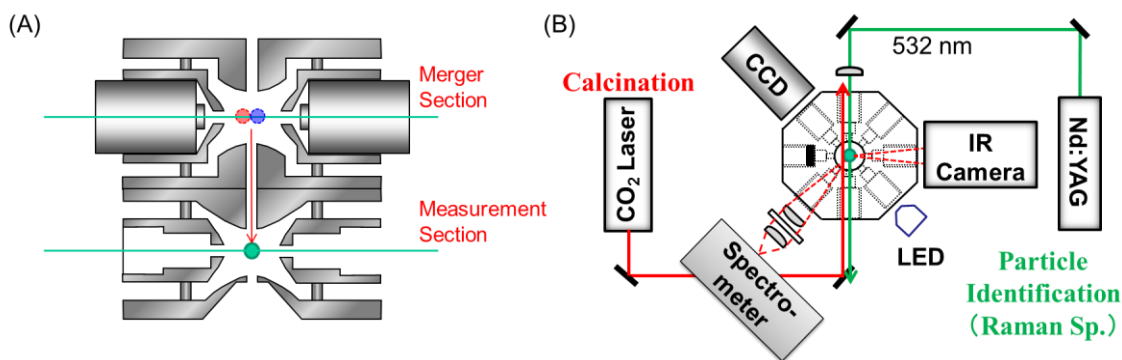


Figure 1. Apparatus for synthesis, characterization, and reactivity measurement of levitated single-particle catalyst: (A) cross sectional view and (B) measurement section.

【結果・考察】 塩化チタン水溶液から得られたトラップ粒子，およびその粒子に CO_2 レーザーを照射し，加熱，焼成して得られた粒子のラマンスペクトルを図2に示す。 CO_2 レーザー照射により，ラマンスペクトルは塩化チタンのブロードなスペクトルから4つの鋭いピークをもつ酸化チタンのスペクトルへと変化した。このことから酸化チタンの生成を確認した。塩化金酸・塩化チタンの水溶液を原料とした場合に得られた生成微粒子のSEM像を図3に示す。図3から，この場合には球形の金担持酸化チタン微粒子 (Au/TiO_2) が生成していることが確認できた。

金担持触媒微粒子への CO_2 レーザー照射による温度変化をサーモグラフィカメラにより観測した結果を図4に示す。カメラの露光時間の間は CO_2 レーザー照射を止めているので，画像は粒子の温度が高いほど明るくなる。図4から， CO と O_2 の混合気体の中では窒素下よりも高温になっていることがわかる。これは，触媒微粒子表面上で CO の酸化反応が進行し，反応熱により触媒微粒子の温度が上昇したことを示している。本研究により，静電トラップを利用して単一粒子触媒を合成し，その反応性を短時間に観測する技術が完成した。この技術によって触媒開発のリードタイムを減らすことができると期待できる。

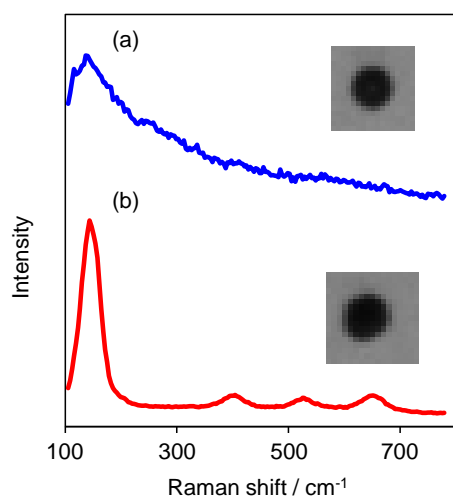


Figure 2. Raman spectra of trapped TiCl_4 particle before (a) and after (b) irradiation of CO_2 laser.

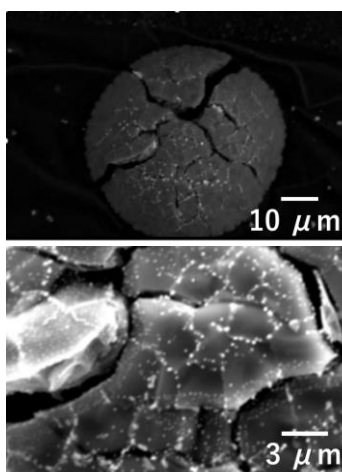


Figure 3. SEM images of particle produced from $(\text{HAuCl}_4 + \text{TiCl}_4)_{\text{aq}}$ droplet.

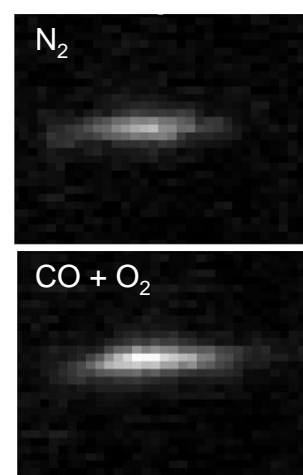


Figure 4. Thermography images of Au/TiO_2 particle after CO_2 -laser irradiation.

【参考文献】

[1] J. Kohno *et al.* *J. Phys. Chem. B* **120**, 7696 (2016).