

タンデム型静電トラップ装置を用いた単一触媒微粒子の迅速評価

¹学習院大院・自然科学, ²学習院大・理

○城野 杏菜¹, 江原 周斗², 江口 貴昭¹, 浅見 祐也², 河野 淳也^{1,2}

Rapid characterization of single catalyst particle by using tandem electrodynamic trap technique

○Anna Shirono¹, Shuto Ebara², Takaaki Eguchi¹, Hiroya Asami², Jun-ya Kohno^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Gakushuin University, Japan

² Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Activity of catalyst depends on the composition of their multiple components, which motivates us to develop a rapid evaluation method of the catalysts under a precise control of their composition. We reported previously a development of a tandem trap apparatus to measure the activity of a single-particle catalyst and the catalytic activity of gold-supported titanium dioxide particle in the tandem trap apparatus. The Raman spectroscopy was used for analyzing the material composition. However, observation of Raman scattering light used for structural evaluation of titanium dioxide had problems in sensitivity. In order to measure the Raman spectra of the small particles, it is very important to suppress stray light originated from the Rayleigh scattered light. Therefore, in this study, Raman scattered light was detected with high sensitivity by using an objective lens. In addition, we succeeded in observing Stokes and anti-Stokes Raman spectra of titanium dioxide.

【序】 触媒の反応性はその組成に大きく依存する。そのため、より高い触媒能を持つ新たな触媒微粒子を創製するためには、微粒子組成の精密制御と迅速な評価が必要不可欠である。一般的な触媒の評価は、粉末触媒を合成し反応生成物の収量と時間変化を測定する方法を用いるが、この方法では一つの触媒の評価に多くの時間を有する。当研究室では、触媒微粒子の迅速評価方法を開発する一環として、液滴から生成した単一微粒子をタンデム型四重極トラップ電極で捕捉し、ラマンスペクトルを得る装置を開発した[1]。また前年度の本討論会において私たちは、タンデム型四重極トラップ装置内で焼成した金担持二酸化チタン微粒子の触媒活性について報告した。[2]しかし、焼成した二酸化チタンの構造評価に用いるラマン散乱光の観測では、レイリー散乱光や迷光によるバックグラウンドが高いため高感度に観測することが困難であった。そこで、本研究ではこれらを取り除くために、対物レンズを用いて高感度に二酸化チタン微粒子のラマン散乱光の検出を行った。一方、触媒微粒子が反応中の温度を見積もることは触媒評価をするうえでも、組成制御のうえでも重要である。本研究では、二酸化チタン粒子のストークスおよびアンチストークスラマンスペクトルを測定し、二酸化チタン微粒子の温度を見積もった。

【実験】 3 M の塩化チタン水溶液の液滴(約 50~60 μm)を圧電素子駆動のノズルから生成した。トラップした塩化チタン微粒子に対して CO₂ レーザーを照射して、二酸化チタン微粒子の焼成を行った。合成した二酸化チタン微粒子に対して、レンズで集光させた Nd:YAG レーザー(532 nm, 400 mW)を照射し、ラマンスペクトルの測定を行った。従来は、このラマン散乱光を分光器に集光する際に通常の平凸レンズを使用していたが、本研究ではこれを対物レンズ(Mitutoyo, M Plan Apo 10x)に変更した。ストー

クスおよびアンチストークスラマンスペクトルの測定はそれぞれ、ロングパスフィルター(OptoSigma, RSF-25C-532RU)、ショートパスフィルター(IRIDIAN, 532 US SPF)を用いた。また、トラップした微粒子と比較をするために、塩化チタン水溶液を数日放置して沈殿した二酸化チタン(白色粉体)をキャピラリーに詰めて、微粒子と同様にラマンスペクトル測定を行った。

【結果・考察】 Fig. 1 に異なる焼成条件で合成した二酸化チタン微粒子のラマンスペクトルを示した。赤のスペクトルでは 141、406、527、644 cm^{-1} に 4 つの振動バンドが観測されたが、これらはいずれもアナターゼ型 TiO_2 の格子振動に帰属される[3]。一方、青のスペクトルでは赤とは異なる形状のスペクトルが測定された。特に 234 cm^{-1} のバンドは、スペクトル a では全く観測されておらず、スペクトル b においてアナターゼ型ではない TiO_2 微粒子が観測されていることを示唆する。そこで比較のために、塩化チタンを加水分解して生成した TiO_2 粉末のラマンスペクトルを Fig.1b に示す。この結果では 245 cm^{-1} にこのバンドと類似するピークが観測されただけでなく、450 と 617 cm^{-1} の 2 つバンドが低波数側のバンド(151 cm^{-1})に比べて顕著に観測された。一般的に塩化チタンを加水分解で生成する TiO_2 はルチル型になる傾向が知られており[4]、観測されたラマンスペクトルの特徴もルチル型のものと極めて良く一致する。また~230 cm^{-1} 付近には TiO_2 格子振動の結合音がルチル型で顕著に観測されることが知られており、これも本研究で観測した TiO_2 微粒子にアナターゼ型だけでなく、ルチル型が存在していることを強く示唆する。そこで、ルチル型がどのような焼成温度で効率的に生成されるのかを評価するため、アンチストークスラマン散乱光の観測を行った。Fig 2 に示すように、146 cm^{-1} に 149 cm^{-1} に観測されたストークスラマン散乱光に対応するピークを観測することに成功した。発表では得られたストークス/アンチストークスラマン散乱光を利用した粒子温度の評価方法や、焼成時の粒子温度と生成する粒子の組成について議論する。

【参考文献】 [1] J. Kohno, T. Higashiura, T. Eguchi, S. Miura, M. Ogawa, *J. Phys. Chem B*, **2016**, *120*, 7696.
 [2]江口, 江原, 河野, 第11回分子科学討論会, 2A19 (2017)
 [3] U. Balachandran, N. G. Eror, *Journal of Solid State Chemistry*, **1982**, *42*, 276-282.
 [4]飯田, 山岡, 野尻, 野崎, *工業化学雑誌*, **1966**, *69*, 2087-2095

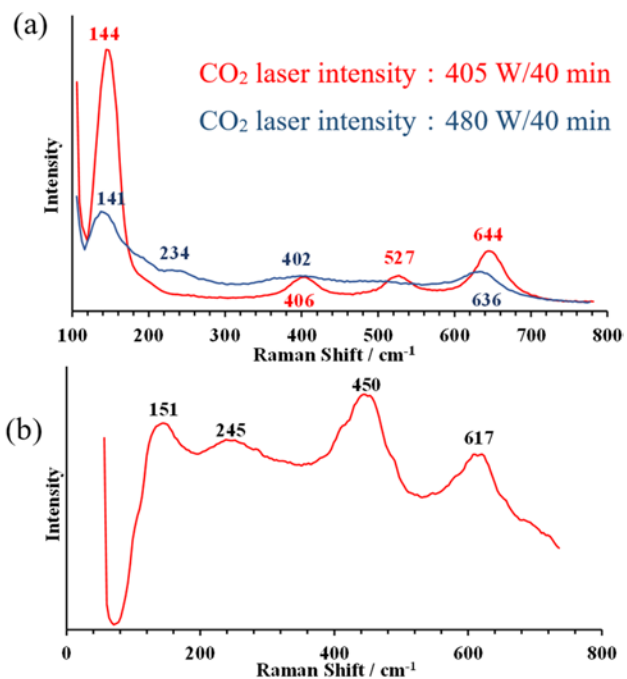


Fig. 1. (a) Raman spectra of TiO_2 particles synthesized by different CO_2 laser intensity (red: 405 W/40 min, blue: 480 W/40 min), (b) Raman spectrum of TiO_2 powder generated in the aqueous solution

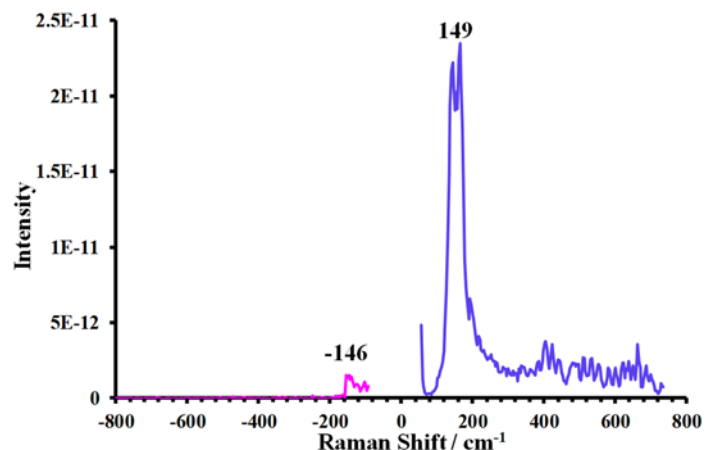


Fig. 2. Stokes and anti-Stokes Raman spectra of TiO_2 particle