

ノート

大気圧酸素プラズマによる金ナノ粒子触媒の低温再生

金 賢夏*,¹ 伊達 正和*, 坪田 年*, 尾形 敦*, 二夕村 森*

(2006年12月6日受付, 2006年12月27日受理)

Low Temperature Regeneration of Gold Nanoparticle Catalyst Using Atmospheric Pressure Oxygen Plasma

Hyun-Ha KIM,^{*,1} Masakazu DATÉ,^{*} Susumu TSUBOTA,^{*} Atsushi OGATA^{*}
and Shigeru FUTAMURA^{*}

(Received December 6, 2006; Accepted December 27, 2006)

Oxygen plasma was applied to the low temperature regeneration of the deactivated nanometer sized gold (Au) supported on titanium dioxide (TiO_2). The Au/ TiO_2 catalyst, prepared by a deposition-precipitation method, exhibited a very high catalytic activity for the oxidation of 1000 ppm CO in air. The initial activity completely disappeared when the catalyst was used in the plasma-driven catalysis of 200 ppm benzene. Oxygen plasma treatment of the deactivated Au/ TiO_2 catalyst recovered catalytic activity up to 88% at 22000 h^{-1} .

1. はじめに

低温プラズマ技術を用いた揮発性有機化合物(以下 VOC)の分解における課題の一つとして, CO の生成抑制と CO_2 の収率向上が挙げられる。気相ラジカル反応による CO 酸化は比較的遅いため, 低温プラズマ単独で CO を CO_2 に完全酸化するのは困難である。Pt や Rd 等の貴金属触媒は CO 酸化反応に活性を示すが, 200°C 程度の高い温度が必要である。触媒層の前段でオゾンを添加すると, 100 °C 以下でも CO 酸化反応が促進されることが報告されている^{1), 2)}。一方, 酸化物表面に担持した粒径 10 nm 以下の金触媒は室温以下でも分子状酸素を用いた CO 酸化反応に非常に高い活性を示す^{3), 4)}。金ナノ粒子触媒は粒径依存性が大きく, 10 nm 以下でないと活性を発現しないため, 触媒再生時の凝集による失活を防ぐには, 加熱によらない触媒再生技術が望まれる。これまで失活した金ナノ触媒の低温再生技術として紫外線を照射する方法が報告されているが, 処理時間が長く, 触媒に対する照射の均一性等に改善が求められている。

本研究では, 失活した金ナノ粒子触媒の低温再生法として大気圧酸素プラズマの適用可能性について検討した。こ

キーワード: 酸素プラズマ, 金ナノ粒子触媒, CO 酸化

* 産業技術総合研究所 (305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 産総研西)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST Tsukuba West, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

¹ hyun-ha.kim@aist.go.jp

の酸素プラズマによる再生法は動作温度が室温であるため, 熱による金ナノ粒子の凝集を防ぐことが期待できる。

2. 実験

本研究では, 酸化チタン (TiO_2) ペレットの(平均粒径 1.8 mm) 上に析出沈殿法(deposition-precipitation method, 以下 DP 法)により金ナノ粒子を担持させ, CO 酸化を指標反応として触媒活性を評価した。金の担持量は 2wt%とした。金ナノ粒子触媒の形状およびサイズは, TEM (Hitachi Co., H9000NAR)により観察した。図 1 に反応器の概略図を示す。内径 13 mm, 有効長 200 mm の石英管の中に高電圧電極としてコイル状のステンレスワイヤーを挿入した。酸素プラズマは失活した触媒の再生の際にのみ印加し, CO の酸化反応はプラズマを印加せずに室温で行った。反応器に充填した Au/ TiO_2 触媒の量はおよそ 25 cm^3 である。酸素プラズマの放電電力と処理時間はそれぞれ 10.9 W と 30 分とした。プラズマの発生には, AC 高電圧 (30 kV_{p-p}, 300 Hz) を使用した。放電電力は, V-Q リサーチュープログラム(インサイト社, Ver. 1.72)を用いて計算した⁵⁾。ガス流量は 4~24 L/min の範囲で変化させ, 空間速度の影響を調べた。酸素と CO ガスの濃度はそれぞれ 20% と 1000 ppm とした。FTIR (Perkin Elmer, Spectrum One)を用いた CO の定量分析では, オゾンによる干渉を避けるため波数 2162 cm^{-1} の CO 吸収ピークを用いた。

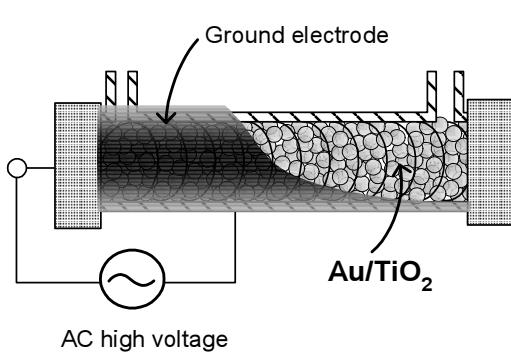


図 1 反応器の概略図

Fig. 1 Schematic diagram of the reactor.

3. 結果と考察

図 2 に、金ナノ粒子触媒による CO 酸化反応の活性を示す。DP 法で調製した金ナノ粒子の粒径は触媒活性が高いとされている 3 nm から 7 nm に分布していた。調製直後の金ナノ粒子触媒は CO 酸化反応に対する活性が非常に高く、空間速度 $130,000 \text{ h}^{-1}$ まで 98%以上の転化率を示した。反応した CO は 100%の収率で CO_2 に転換された。しかし、10 時間ほどプラズマを印加しながらベンゼン分解反応に使用すると、CO 酸化活性は完全に失われた。失活の原因としては、ベンゼン分解反応の中間生成物等が金ナノ粒子の表面に堆積し、触媒活性サイトが塞がれたためと考えられる。この初期活性を完全に失った Au/TiO_2 触媒を室温で酸素プラズマ（放電電力 10.9 W）を用いて 30 分間処理することにより、触媒活性が顕著に回復されることが確認された。酸素プラズマで再生した Au/TiO_2 触媒に再び 1000 ppm の CO ガスを流すと、空間速度により異なるが $22,000 \text{ h}^{-1}$ では CO 転換率 88%まで活性が回復した。これは、活性点を覆っていた有機物が酸素プラズマにより分解除去されたためと思われる。空気中における低温プラズマに比べ酸素プラズマでは、窒素酸化物が生成せず、触媒表面上の VOC や中間生成物をより効率よく酸化分解可能である^⑨。凝集により金ナノ粒子の粒径が大きくなると CO 酸化活性は発現しないことから、酸素プラズマによる再生処理後の活性点構造は保たれていると考えられる。酸素プラズマの放電電力や処理時間を大きくすると、触媒活性の回復度合いが大きくなることがわかっている。今後、酸素プラズマの利用法を精査することによって、金ナノ粒子触媒の低温再生法をさらに最適化できると予想される。

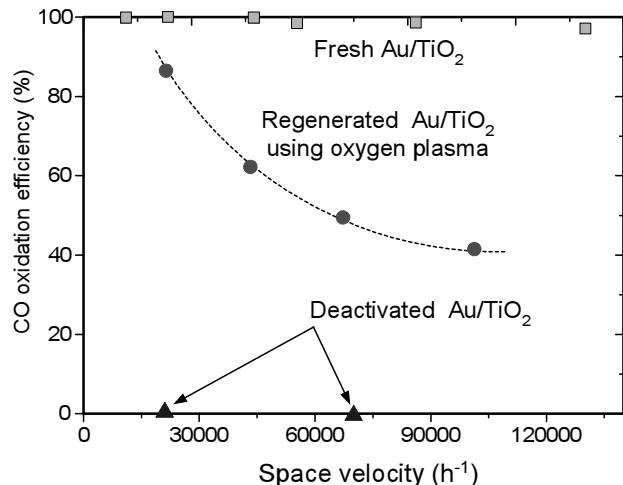


図 2 金ナノ粒子触媒の CO 酸化反応に対する活性(室温、酸素プラズマによる失活触媒の再生；10.9 W, 30 分処理)

Fig. 2 CO oxidation by Au nanoparticle catalyst (room temperature, Regeneration of deactivated catalyst using oxygen plasma; 10.9 W, 30 min).

4. まとめ

酸化チタン上に析出沈殿法により調製した粒径 10 nm 以下の金ナノ粒子触媒による CO 酸化反応について検討した。未使用の Au/TiO_2 触媒は室温、空間速度 $130,000 \text{ h}^{-1}$ の条件でも 98%以上の高い CO 酸化活性を示した。一方、CO 酸化活性を完全に失った Au/TiO_2 触媒に酸素プラズマを印加することにより、室温で触媒の再生が可能であることを明らかにした。当該技術は金ナノ粒子触媒のみならず、一般の触媒に対しても触媒活性点の劣化を最小限にすることができる再生技術として期待される。

参考文献

- 1) A. Naydenov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev: J. Molecular Cat. A: Chemical, **98** (1995) 9
- 2) M. Petersson, D. Jonsson, H. Persson, N. Cruise, B. Andersson: J. Catal., **238** (2006) 321
- 3) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima: J. Catal., **115** (1989) 301
- 4) M. Daté, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Bocuzzi, M. Haruta: Catal. Today, **72** (2002) 89
- 5) H. H. Kim, A. Ogata, S. Futamura: IEEE Trans. Plasma Sci., **34** (2006) 98
- 6) 金賢夏, 朴正旭, 崔琴纂, 吳性旻, 尾形敦, 二村森: 静電気学会誌, **29** (2005) 32