



単原子触媒の局所構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：単原子合金触媒，トルエン水素化，金属-担体相互作用

1. 背景と研究目的

水素社会の実現には水素キャリア技術の革新が必要不可欠である。近年脚光を浴びている水素キャリアとしてトルエン/メチルシクロヘキサン系がある。これら化合物は常温常圧で液体であるため、水素と比べて輸送のコスト及びリスクが極めて低い。更に、既存のインフラを用いて利用できるというメリットももつ。この水素輸送システムを駆動するうえで触媒の利用が不可避である。安定な芳香族環に水素をため込む工程（水素貯蔵）とそこから水素を引き抜く工程（水素放出）の速度論的障壁が高いためである。障壁を革新的に下げ、触媒として安定に機能する高機能性触媒の設計には、これまで、高価な貴金属を多く必要としていた。日本はもたざる国であるため、省貴金属化に資する新たな設計概念が必要である。当研究グループは安定な芳香族環に水素をため込む工程（水素貯蔵）において単原子合金触媒の利用が省貴金属化に資する有効なアプローチであることを最近見出した。単原子合金触媒は最近誕生した新たな触媒群の一つである。金属表面に異種金属を単原子状態で固定することで得られる。卑金属ナノ粒子の表面に高価な貴金属を単原子で固定化して得られる単原子合金触媒は、卑金属ナノ粒子単独では示しえない高機能性を有することがしばしばあり、省貴金属の観点から特に注目を集めている。しかし、これまで、常温常圧で芳香族環を水素化できる単原子合金触媒の設計例はなかった。一方、当研究グループはCoナノ粒子表面にPt単原子をごく少量配置することで、ベンチマーク触媒のPt質量比活性を大きく上回る性能を創出できることを見出した。更に、Coナノ粒子を分散させるために用いる担体の種類と水素還元温度によって触媒性能を更に向上できることを見出した。本研究では担体と還元温度が触媒性能に及ぼす影響を構造の観点から理解を深めることを目的とし、異なる温度で還元処理したZrO₂担体上のPtCo単原子合金の局所構造をin situ XAFSによって調べた。

2. 実験内容

6 wt%のCoを担持させたZrO₂を大気下で焼成後、水素還元し、Coナノ粒子触媒を得た。これに対して、大気非暴露下で0.1 wt%のPt塩水溶液を滴下し、ガルバニック置換を行った。これによりCoナノ粒子表面原子とPtが置換される。ガルバニック置換後、大気暴露して保管するため、PtCoは酸化されてしまう。これを触媒として利用するには水素還元処理が必要である。この還元温度と構造との関連性を理解するために、異なる温度で還元処理したPtCo触媒のin situ XAFS測定を行った。Co K-edgeを測定対象とし、Si(111)モノクロメーターを用いた。XAFSスペクトルの解析にはAthenaを用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1にPtCo/ZrO₂のXANESスペクトルを示す。水素還元温度が200°C域ではCoの酸化状態はCoOに近いことがわかった。一方、300~500°Cの水素還元ではCo⁰に特徴的な7709 eV近傍の吸収強度が増加した。即ち、500°Cの水素還元によって単原子合金が形成する。Fig. 2にFT-EXAFSの結果を示す。XANESの結果と対応し、300°C以上の水素還元によってCo-Co後方散乱ピークが2.1 Å近傍に明瞭に観測された。更に、3-5 Åに長周期構造由来のCo-Co後方散乱ピークも観測された。これら触媒についてトルエン水素化活性を評価すると、300°C以上の温度で水素還元した触媒においてのみ高いトルエン水素化活性が観測された。XAFSの結果を考慮すると、PtCo単原子合金の形成がトルエン水素化活性の創出に不可欠であると言える。

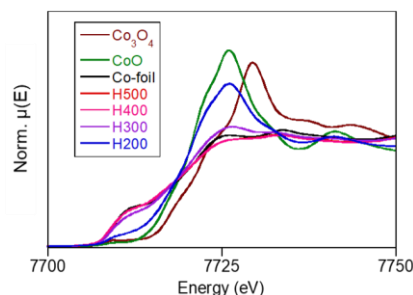


Fig. 1 Co K-edge XANES.

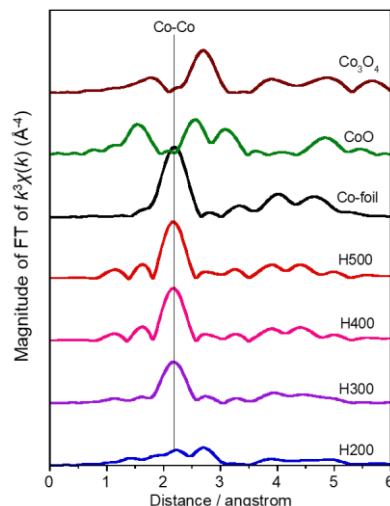


Fig. 2 Co K-edge FT-EXAFS.