



省貴金属触媒の構造解析

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。これら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を変えることによって触媒性能を更に向上できることを見出した。本研究では特に高い性能が観測された ZrO₂ 担体上の PtCo 単原子合金の構造解析を in situ PXRD 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 ナノ粒子担持触媒を得た。これに対して、大気非暴露下で 0.05 wt% の Pt 硝酸塩水溶液を滴下し、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。これを直径 0.7 mm の石英製のキャピラリーマークチューブに充填し、0.1 MPa H₂ 雰囲気下にて 300°C で還元処理した。触媒反応温度 (125 °C) に降温し、その条件下で in situ PXRD 測定 (波長は 0.7 Å) を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に PXRD プロファイルを示す。比較として、r-TiO₂ 担持 PtCo 単原子合金触媒、及び ZrO₂ 担持 Pt ナノ粒子触媒の結果も示した。ZrO₂ 担体上でのみ、Co (cubic) 由来の回折線が明瞭に観測された。これは、ZrO₂ 上で結晶性の担持 Co 種が形成していることを意味する。電子顕微鏡観察から Pt 単原子合金 Co ナノ結晶が ZrO₂ 担体上でエピタキシャル成長している様子が確認された。ZrO₂ 担体を用いることで、結晶性の高い PtCo 単原子合金ナノ結晶を設計でき、これが高活性な反応場として機能することが示唆された。

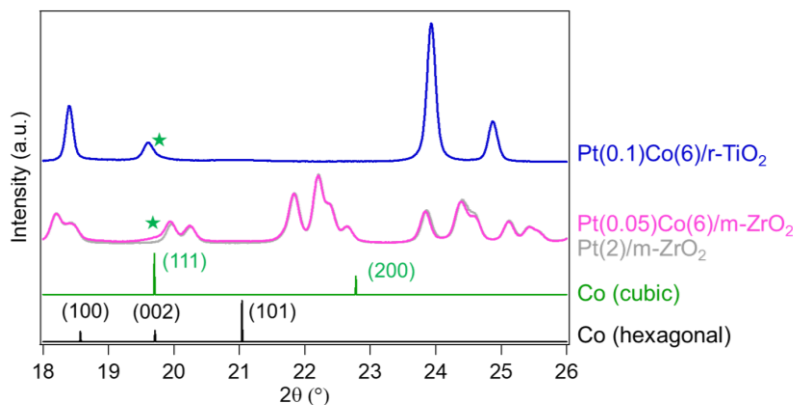


Fig. 1 Synchrontron PXRD profiles.