



# 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，メチルシクロヘキサン脱水素，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引き抜く工程（水素放出）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、メチルシクロヘキサン脱水素反応において、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CuFe合金ナノ粒子表面に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。その性能はCuとFeの比に強く依存し、最適組成の存在が明らかになった。この構造-活性相関の理解を深めることを目的として、本研究では様々なCu/Fe比の触媒の構造を *in situ* PXRD によって解析した。

## 2. 実験内容

CuとFeを共担持させたr-TiO<sub>2</sub>を大気下で焼成後、水素還元し、CuFe合金ナノ粒子担持触媒を得た。これらに対して、大気非暴露下で0.1 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CuFe合金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 H<sub>2</sub> 雰囲気下にて300°Cで還元処理した。触媒反応温度(300°C)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。担体のr-TiO<sub>2</sub>の結晶構造由来の回折線に加え、Cu/Fe結晶構造由来の回折線も観測された。これら強度比はCu:Fe比に依存した。Cu:Fe比が高い場合にはfcc結晶構造が、低い場合にはbcc構造が支配的であった。わずかながら、回折線の位置にずれが生じていることから、CuFeの合金状態が支持された。

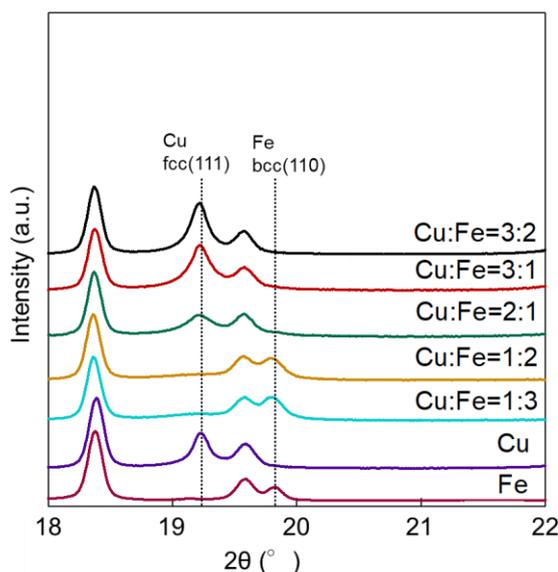


Fig. 1 Synchrontron PXRD profiles.