

(様式第4号)

サイズ制御金属ナノ粒子の反応性に関する研究(3)

XAFS study on the reactivity of size-controlled metal nanoparticles (3)

多井 豊、尾崎利彦、蔭山博之

Yutaka TAI, Toshihiko OSAKI, Hiroyuki KAGEYAMA

産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 概要

産業技術総合研究所において開発された多孔質材料を担体として用いた、Pt ナノ粒子担持触媒における、高い一酸化炭素選択酸化特性の起源を明らかにする目的で、XAFS測定をおこなった。Pt/アルミナ触媒との比較においては、いずれの触媒においても、1nmあるいはそれ以下の微細なPt粒子が生成するが、新規触媒ではPtの金属性がより高いことが分かった。

(English)

XAFS measurements have been performed to elucidate high CO oxidation selectivity of Pt nanoparticle catalysts prepared using a porous support that was developed in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. From comparison with Pt catalyst supported on alumina, it was suggested that very small nanoparticles with diameters of 1nm or less were formed on the both supports, however, Pt atoms were more metallic on the newly developed support.

2. 背景と研究目的:

水素中のCO選択酸化(PROX)反応は、固体高分子型燃料電池(PEFC)の安定動作を実現する上で重要な反応である。それゆえ、効率の高いPROX触媒の開発が、ここ15年ほど、精力的におこなわれてきている。その過程で、ゼオライト[1]やメソポーラスシリカ[2]など、特定の細孔構造をもつセラミックス担体が有効であることが分かってきた。我々は、種々の細孔構造を有する、アルミニウムケイ酸系酸化物に着目し、それらを担体として用いたPt触媒について、PROX触媒特性を調べた。その結果、産総研において開発された、新しいアルミニウムケイ酸(HAS)[3]を用いた場合に、高いCO酸化選択性が発現されることが分かった[4]。

本研究においては、この高いCO酸化選択性の起源を明らかにする目的で、Pt粒径や担体表面との相互作用について、PtのXAFS測定より知見を得ることを目的とした。

3. 実験内容:

触媒試料は、ジニトロジアミン白金を水溶液中

で、各種の担体粉末に含浸させた後、乾燥(110、2h)、焼成(400、4h)、水素還元(400、2h)を施すことにより調製した。XAFS測定用には、担持Pt触媒試料を乳鉢で粉碎し、必要に応じてポリビニルピロリドン粉末と混合した後、油圧プレスを用いて、ペレットを作製した。BL11(局所構造ビームライン)において、Pt L₃吸収端(11.5keV)のXAFSを透過法および蛍光法により測定した。また、比較対象として、Pt foil(厚さ、7.5ミクロン)と、PtO₂を測定した。

EXAFS解析にはREX2000(リガク)を用い、k=3-13⁻¹の範囲のデータを使用した。後方散乱強度、および、位相シフトはFEFF ver.8.1(Univ. of Washington)を用いて算出した。

4. 結果および考察:

担持量1wt%の触媒試料を用いて、H₂(98.5%)、CO(1%)、O₂(0.5%)の当量比条件下、空間速度20000ml/(g-cat·h)の流量でPROX反応試験をおこなったところ、Pt/HAS、Pt/Alumina触媒ともに、150程度で、O₂反応率50%を示した。しかしな

がら、Pt/HASが、室温から200の温度領域において、60~80%のCO酸化選択性(反応したO2のうち、CO酸化に使われた割合、残りは水素を酸化してしまう)を示したのに対し、Pt/Aluminaは、40%以下の低い値を示した[4]。

TEM観察からは、Pt/HAS触媒では、粒径20nmを超えるPt粒子と、1nmあるいはそれ以下の粒径の微細粒子が混在することが、また、Pt/Aluminaでは、微細な粒子のみが存在することが分かった。但し、数量および表面積の割合から、触媒反応は、Pt/HASの場合においても、実質的に微細粒子上で起こるものと予想される[4]。一方、種々の担体を用いた触媒の性能評価から、比表面積や細孔径分布とCO酸化選択性には相関が見られず、Pt粒子およびPtと担体との相互作用が、CO酸化選択性を決める要因と考えた。

図1にPt/HASおよびPt/Alumina触媒(Pt担持量それぞれ1wt%)のPt_{L3}吸収端近傍のXANESスペクトルを示す。White line強度の比較から、Pt/HAS触媒上でのほうが、Ptはより金属的であることがうかがえる。また、全体的な振動構造も、Pt/HASでは、Pt foilのものと同様の構造が見えているが、Pt/Aluminaのほうは明確ではない。

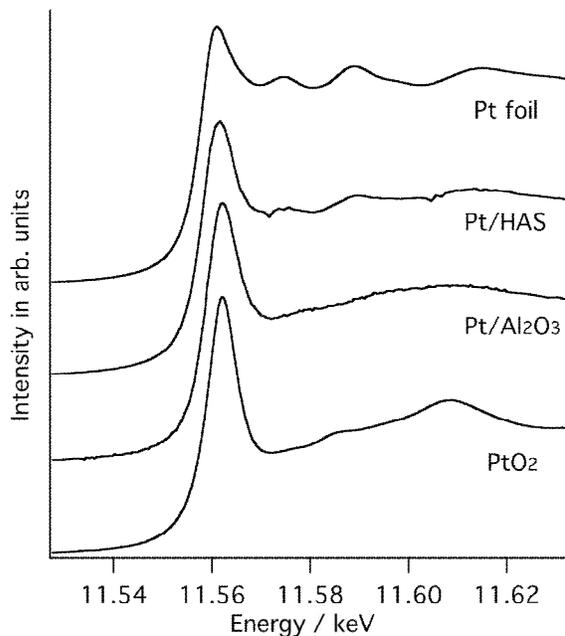


図1 Pt/HASおよびPt/Alumina触媒のPt_{L3}吸収端近傍のXANESスペクトル

図2にPt_{L3}EXAFSより求めた、触媒試料にお

けるPt周りの動径分布関数を示す。Pt/HASにおいては、Pt foil同様、Pt-Ptに由来するピークが見られた。これに対し、今回の調製条件では、Pt/Alumina触媒には、それに該当するピークは明確には観測されず、Pt-Oに由来するピークが顕著であった。

これらの結果から、Pt/HASにおいては、微細で金属的な粒子の存在がその高いCO酸化選択性の要因となるのではないかと考えられる。

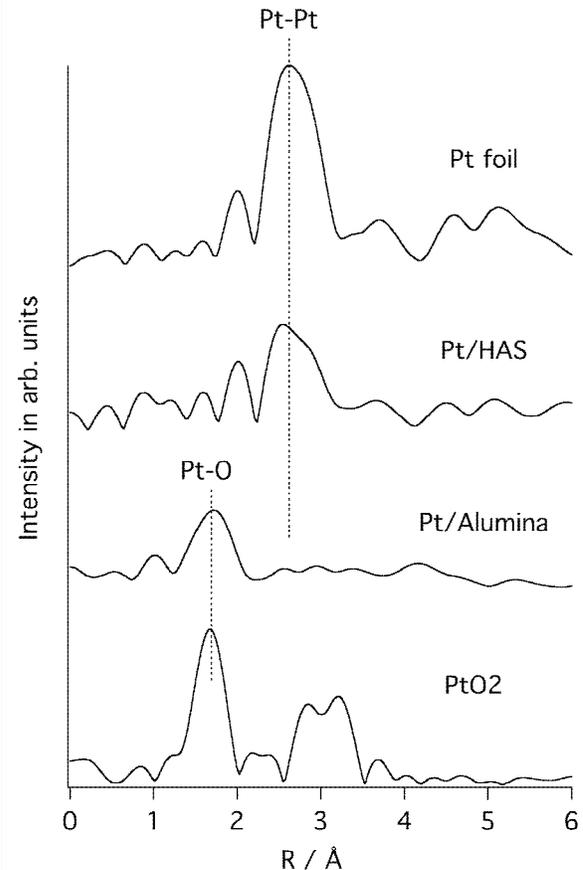


図2. Pt/HASおよびPt/Alumina触媒のPt_{L3}EXAFSより得られた動径分布関数

5. 今後の課題:

今回の測定では、触媒試料のPt_{L3}吸収端におけるXAFSより、微細で金属的な粒子の存在がPt/HASの高いCO酸化選択性の要因のひとつと推察した。しかしながら、同様の分散状態は、調製条件を最適化することで、Pt/Alumina触媒においても実現できる可能性がある。今後、そのような触媒を調製し、PROX反応と、XAFS測定等をおこなうことにより、Pt/HASにおける、高いCO

酸化選択性の起源を明確に出来るものと思われる。

6 . 論文発表状況・特許状況

R. Nakanishi, K. Inukai, M. Maeda, M. Suzuki, Y. Tai, submitted to Mater. Sci. Forum.

7 . 参考文献

[1] H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki, M. Watanabe, Appl. Catal. A, 159, 159 (1997)

[2] A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, J. Am. Chem. Soc., 129, 10120 (2007)

[3] M. Suzuki, R. Nakanishi, K. Inukai, M. Maeda, S. Hiradate, K. Tsukimura, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 34 (2), 367 (2009); http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2008/pr20081008_2/pr20081008_2.html.

[4] R. Nakanishi, K. Inukai, M. Maeda, M. Suzuki, Y. Tai, submitted to Mater. Sci. Forum.

8 . キーワード

・PROX 反応

PEFCの燃料である、水素に含まれる微量の一酸化炭素 (CO) を二酸化炭素 (CO₂) として酸化除去する反応。PEFC負極の白金はCOによって被毒するため、水素中のCO濃度を10ppmレベル以下にしておく必要がある。