

令和 2 年 9 月 7 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03461

研究課題名(和文) 金属酸化物ナノシートを利用した新規貴金属 酸化物界面の創成

研究課題名(英文) Preparation of precious metal-metal oxide interfaces by using metal oxide nanosheets

研究代表者

竹中 壮 (Takenaka, Sakae)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：10302936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属は様々な触媒反応の活性成分として利用されるが、貴金属の資源量は乏しいため、使用量低減が求められる。貴金属を担体に担持することでそれらの化学的相互作用による貴金属の高機能化が期待できる。本課題では我々が独自に開発したグラフェンをテンプレートに利用した金属酸化物ナノシートの調製法と、貴金属ナノ粒子の固定化法を応用して、金属酸化物ナノシートシェル層と貴金属コアナノ粒子から構成される新規コア-シェル型触媒の開発を試みた。酸化グラフェン上にPtナノ粒子を担持し、それらをチタン酸化物ナノシートで被覆し、GOを燃焼除去したところ、Pt-チタン酸化物界面を優先的に有する触媒の調製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代替エネルギーの開発、環境保全、ファインケミカル合成など様々な分野で触媒の高機能化が求められている。また元素戦略の観点から、貴金属使用量低減も求められている。限られた貴金属使用量で触媒を高機能化するには、活性点あたりの機能性向上が必要となる。その方法の1つに貴金属-酸化物界面の精密設計があると考えている。本研究で開発した触媒は、貴金属-酸化物界面を優先的に有するコア-シェル型触媒である。これらの触媒を利用すれば、触媒化学で古くから注目されている担体効果を明らかにでき、触媒化学の学術的発展に大きく貢献できると考えている。

研究成果の概要(英文)：Precious metals have been frequently utilized as catalytically active components. The precious metal loading in the catalysts should be reduced due to their high costs. The catalytic performance of precious metals can be modified by their deposition on the catalytic supports. The precious metals are strongly interacted with the support materials, which results in the improvement of the catalytic performance of precious metals. We have prepared metal oxide nanosheets using graphene oxide. In the present study, Pt nanoparticles were supported on graphene oxide and then the samples thus obtained were covered with metal oxide nanosheets. Finally, the samples were treated in air at high temperatures for the removal of graphene oxide. Pt metal particles in the samples were covered with metal oxide nanosheets. Thus, the catalysts showed the catalytic performance based on the Pt-metal oxide interface.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属酸化物ナノシート 貴金属 界面 触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

貴金属は様々な触媒反応の活性成分として利用される。しかし貴金属の資源量は乏しいため、それらの使用量低減が求められる。そこで貴金属を触媒として利用する際にはシリカ、アルミナに代表される高表面積を有する酸化物や炭素(カーボンブラック)などの担体上にナノ粒子として担持される。貴金属の粒子径を小さくし、比表面積を増加させることで、貴金属単位重量当たりの触媒活性が向上するため、貴金属使用量低減に貢献できる。一方貴金属ナノ粒子を担体に担持することで、貴金属ナノ粒子と担体の化学的相互作用による触媒の高機能化も期待できる。つまり貴金属-酸化物界面は、むき出しの貴金属表面と異なる触媒作用を示す。したがって貴金属-担体界面に注目した触媒設計が求められ、界面の触媒作用機構の理解が深まれば、それらの知見は触媒設計指針につながると考えている。本研究では、我々が独自に開発した炭素のナノシートであるグラフェンをテンプレートに利用した金属酸化物ナノシートの調製法と、グラフェンへの貴金属ナノ粒子の固定化法を応用して、金属酸化物ナノシートシェル層と貴金属コアナノ粒子から構成される新規コア-シェル型触媒の開発を試みた。

2. 研究の目的

本研究では貴金属-酸化物界面を優先的に有する触媒の調製法を確立するために、酸化グラフェン(GO)を利用して貴金属ナノ粒子-酸化物ナノシートから構成される新規コア-シェル型触媒を調製した。さらに得られた触媒の触媒作用を明らかにするために、これらの触媒を電極反応や不飽和アルデヒドの水素化反応に応用した。

3. 研究の方法

GO上へのPtの担持は、エタノールにPt(II)アセチルアセトナートを溶解させ、ここに紫外線を照射することでPtコロイドを生成し、これらをGO上に固定化した。一方金属酸化物ナノシートの調製では、金属アルコキシドをシクロヘキサンに溶解させ、ここへGOあるいはPtコロイドを固定化したGO(Pt/GO)を分散させた。試料からGOを除去する場合には、試料を空气中450°Cに加熱しGOを燃焼させた。得られた試料の電極活性は0.1 M HClO₄を電解質とした三電極式電気化学セルで測定した。シンナムアルデヒドの水素化は回分式反応器で行った。2-プロパノールに溶解させたシンナムアルデヒド中に触媒粉末を加え、大気圧下、水素をバブリングすることで水素化を開始した。反応中に反応器内から反応溶液の一部をサンプリングし、ガスクロマトグラフで分析した。

4. 研究成果

図1にはGO上にPtコロイドを固定化し、その後ZrO₂ナノシートを固定化した試料(以下ZrO_x/Pt/GOと表記)、GO上にZrO₂ナノシートを固定化し、その後Ptコロイドを固定化した試料(Pt/ZrO_x/GO)、GO上にPtコロイドを固定化し、その後TiO₂ナノシートを固定化した試料(以下TiO_x/Pt/GOと表記)、GO上にTiO₂ナノシートを固定化し、その後Ptコロイドを固定化した試料(Pt/TiO_x/GO)のTEM像を示した。すべての試料で大きさ5~8 μm程度の2次元構造体が確認できる。これは鋳型に用いたGOと思われる。さらにこれら2次元構造体上に大きな球状粒子は確認できなかった。したがって、すべての試料で金属酸化物およびPtが凝集体として存在しないと考えられる。さらに各試料の拡大像を見ると、濃いコントラストで確認できる直径数nmの球状粒子が高密度に存在する。これらのナノ粒子はPtと考えられ、すべての試料でPt粒子は直径数nmの球状粒子として存在していると思われる。

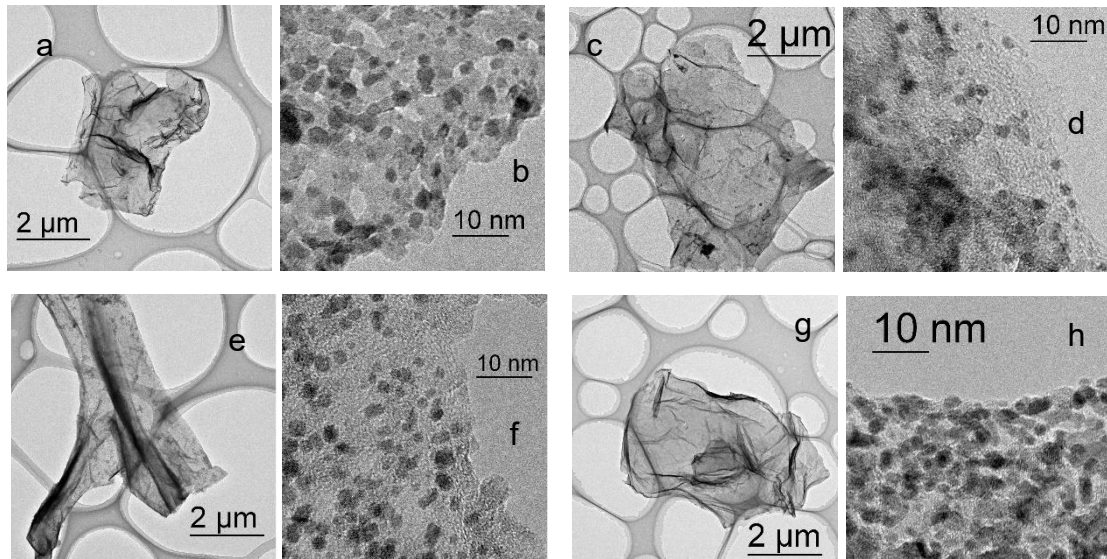


図1. ZrO_x/Pt/GO (a, b), Pt/ZrO_x/GO (c, d), TiO_x/Pt/GO (e, f), Pt/TiO_x/GO (g, h) のTEM像.

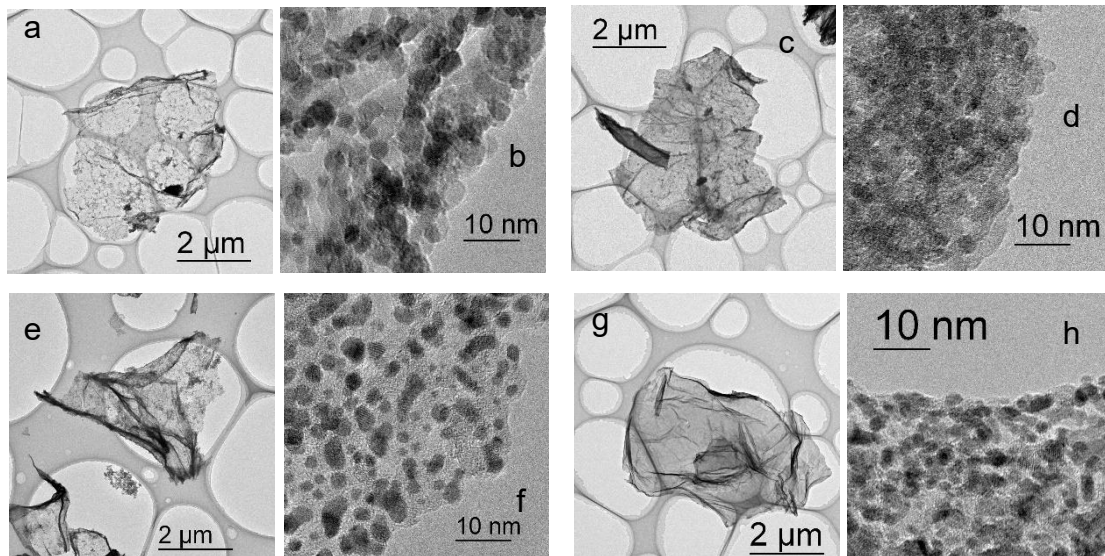


図2. ZrO_x/Pt (a, b), Pt/ZrO_x (c, d), TiO_x/Pt (e, f), Pt/TiO_x (g, h) のTEM像.

図2には、図1に示した試料を空气中 450°Cで加熱し、GOを燃焼除去後に得られた試料のTEM像を示した。ZrO_x/Pt/GO, Pt/ZrO_x/GO, TiO_x/Pt/GOおよびPt/TiO_x/GOから得られた試料を、それぞれZrO_x/Pt, Pt/ZrO_x, TiO_x/PtおよびPt/TiO_xと表記する。すべての試料でGOを燃焼除去したにも拘わらず、ナノシート構造を保持していることが分かる。またGO除去前後で試料の大きさは大きく変化していないことも分かる。したがってGO燃焼除去前にGO表面には金属酸化物がナノシート状で存在しており、GOを除去してもそのナノシート構造が保持されたといえる。

図3には各Pt触媒のCVを示した。これらの試料はGOを含んでいる。いずれの試料でもPt上での水素の吸着-脱離によるピーク電流(0~0.4 V)と、Ptの酸化-還元によるピーク電流(0.7~1.2 V)が確認できる。したがって、いずれのPt触媒も電気化学的に活性であるといえる。これらのCVの水素脱離ピーク面積から、各Pt触媒の電気化学的活性表面積(ECSA)を見積もった。その結果、ZrO_x/Pt/GO, Pt/ZrO_x/GO, TiO_x/Pt/GOおよびPt/TiO_x/GOのECSAは50, 55,

65 および 55 $\text{m}^2 \text{g-Pt}^{-1}$ であった。耐久性試験後の Pt/ZrO_x/GO と Pt/TiO_x/GO の CV では、Pt に由来するピーク電流が激しく減少した。一方 ZrO_x/Pt/GO および TiO_x/Pt/GO の CV 中のピーク電流は、耐久性試験中にほとんど減少していないことが分かる。これらの CV を基に、耐久性試験後の各 Pt 触媒の ECSA を見積もったところ、ZrO_x/Pt/GO, Pt/ZrO_x/GO, TiO_x/Pt/GO および Pt/TiO_x/GO の ECSA は 41, 21, 60 および 15 $\text{m}^2 \text{g-Pt}^{-1}$ であった。このように ZrO_x/Pt/GO および TiO_x/Pt/GO では耐久性試験中の Pt の ECSA の減少はわずかである。これらの触媒に含まれる Pt 粒子表面の一部はジルコニウム酸化物およびチタン酸化物で被覆されていることが予想される。これら金属酸化物が担体上での Pt 粒子の移動を抑制した結果、これらの触媒が高耐久性を示したことが予想される。

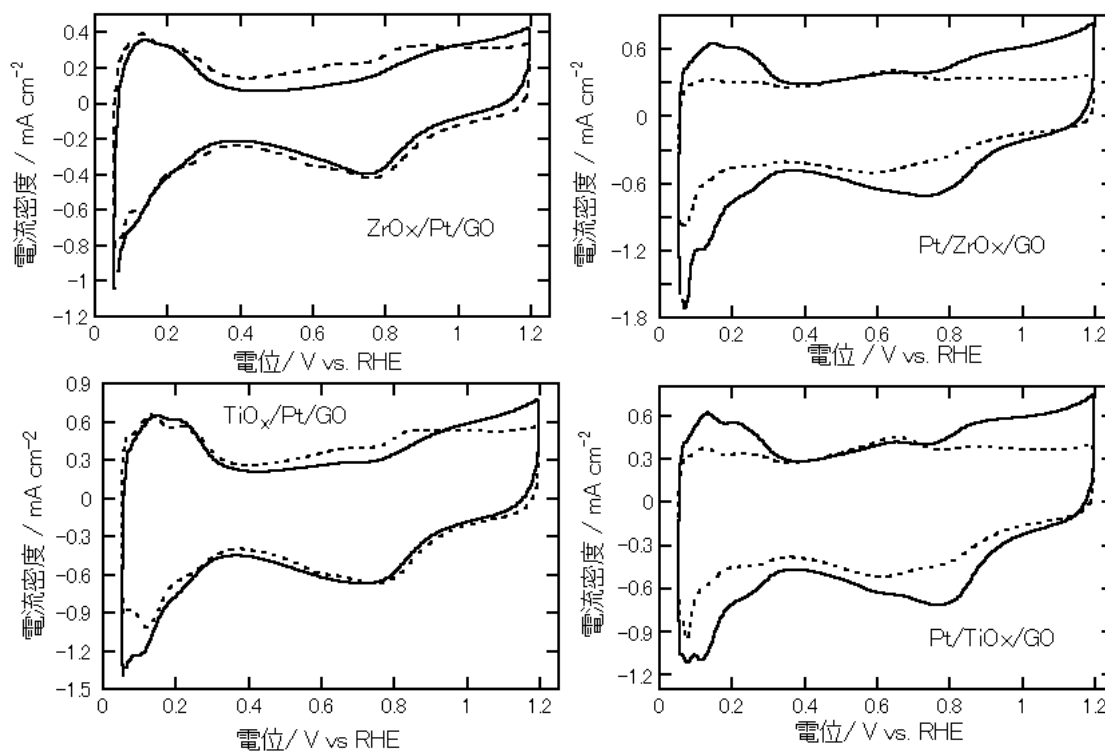
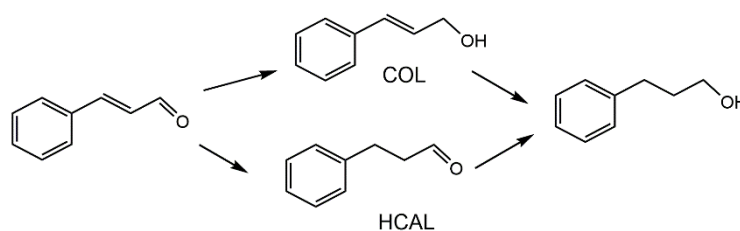


図 3. 耐久性試験前後の各 Pt 試料の CV. 実線：耐久性試験前，点線：耐久性試験後。



スキーム 1. シンナムアルデヒドの水素化における生成物。

図 4 には各 Pt 触媒上でのシンナムアルデヒドの水素化におけるシンナムアルデヒド転化率の時間変化 (左図) と、ヒドロシンナミルアルデヒド (HCAL) とシンナミルアルコール (COL) への選択率の経時変化 (右図) を示した。触媒として Pt/TiO_x と TiO_x/Pt を用いた。スキーム 1 にはシンナムアルデヒド水素化で生成する生成物を示している。シンナムアルデヒド中の C=O が水素化されると COL が生成し、C=C が水素化されると HCAL が生成する。まずシンナムアルデヒド転化率に注目すると、TiO_x/Pt に比較して Pt/TiO_x 触媒の方が高活性であることが分かる。

XRD や TEM 像から、これらの触媒中に含まれる Pt 粒子径に大きな違いが無いことを考慮すると、TiO_x/Pt 中の Pt は TiO_x ナノシート内に内包されていることが示唆される。一方生成物の選択率に関して、Pt/TiO_x 触媒上ではシナナムアルデヒドの C=O, C=C ともに水素化されており、COL と HCAL の選択率はそれぞれ 60 および 40%程度であった。一方 TiO_x/Pt 触媒上では C=C が選択的に水素化され、COL の選択率が 90%程度と極めて高かった。TiO_x/Pt 触媒上でシナナムアルデヒドの C=O が優先的に水素化された結果から、この触媒ではむき出しの Pt 表面が少なく、Pt-TiO_x 界面が多く存在することが考えられる。

以上、電極活性・耐久性、触媒活性・生成物選択性の結果から、TiO_x/Pt や ZrO_x/Pt 触媒中の Pt 粒子は金属酸化物ナノシートで覆われており、より多くの Pt-酸化物界面を有していると考えられる。酸化物ナノシートで Pt 粒子は覆われているために Pt 粒子表面の露出率は低いものの、酸化物ナノシートによる担体上での Pt 粒子の移動抑制効果の利用や、酸化物-Pt 粒子界面を生かした触媒作用の活用が可能であると考えている。

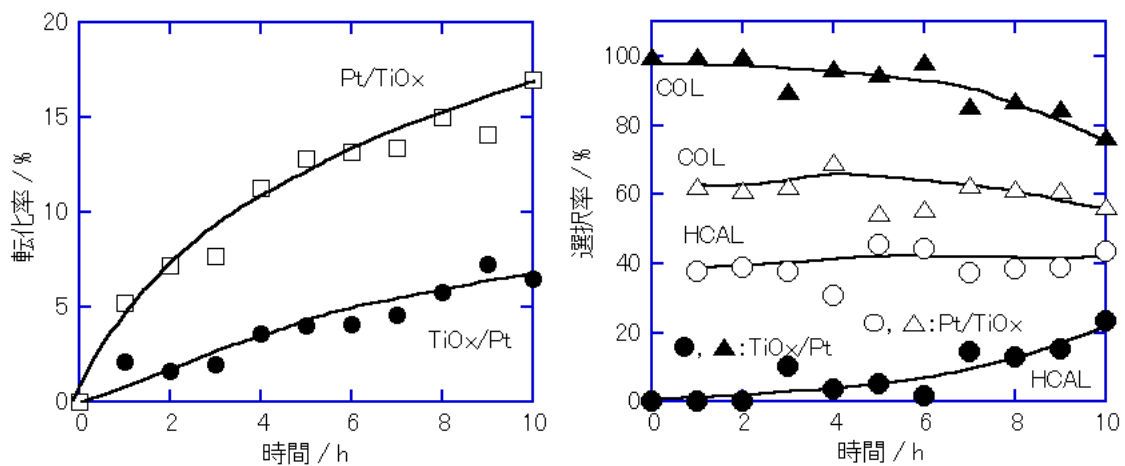


図4. TiO_x/Pt および Pt/TiO_x 触媒上でのシナナムアルデヒドの水素化。(101 kPa の水素をバブリング、2-プロパノール溶媒中 70°C で反応)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Takenaka, R. Kaji, K. Sugiyama and R. Ida	4. 巻 566
2. 論文標題 Preparation of composite catalysts composed of Pt nanoparticles and metal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 52-59
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） j.apcata.2018.08.021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹中 壮
2. 発表標題 PEFC用Pt触媒の高耐久化に向けた取り組み
3. 学会等名 KRIワークショップ2（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹中 壮
2. 発表標題 相界面設計によるPEFC用Ptカソード触媒の高活性化・高耐久化
3. 学会等名 第6回 元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹中 壮
2. 発表標題 ナノスケール炭素をテンプレートに利用した触媒創成
3. 学会等名 平成29年度第1回キャタリストクラブ例会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹中 壮, 杉山晃次郎, 井田 涼, 岸田昌浩
2. 発表標題 酸化グラフェンを利用したコアシェル型Pt - 金属酸化物ナノシート触媒の調製
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹中 壮, 杉山晃次郎
2. 発表標題 酸化グラフェンを鋳型に利用して調製したPtナノシートの触媒作用
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----