

3C04

TiO₂上に担持した AgPd@Pd 微粒子を用いた高効率ギ酸分解水素生成

(九州大学先端化学研究所¹, 九州大学総合理工学府²) ○服部真史¹, 永長久寛², 辻正治^{1,2}

Efficient hydrogen production from formic acid using TiO₂-supported AgPd@Pd nanocatalysts

(¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ²Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University) ○Masashi Hattori¹, Hisahiro Einaga², Masaharu Tsuji^{1,2}

[研究目的、背景]

化石燃料の枯渇化が懸念されて久しい中、化石燃料に代わる新たな燃料源として水素エネルギーが注目されている。しかし、水素は常温で気体である上、急激に燃焼する性質があるため取り扱いが困難である。このことは水素燃料電池自動車などの携帯型水素エネルギー源の開発に向けて大きな障害となっている。この水素輸送に関する問題の画期的な解決法として、必要に応じてその場で液体燃料から水素を生成する小型水素改質器の開発が挙げられる。一方、水素生成用の燃料源として、ギ酸への注目が集まっている。ギ酸は太陽光、水、CO₂からの合成が報告されており[1]、太陽光とCO₂から燃料を作るという人工光合成の中核技術である。このギ酸を必要に応じ、その場で水素に変換する技術を開発することで現状の携帯型水素エネルギー源開発における問題の解決が期待できる。

このようなギ酸分解水素生成技術として、Pd系のナノ金属触媒が注目を集めている。中でも、AgコアPdシェルナノ金属触媒は常温で高い水素分解能(約4 L/gh)を示す上、触媒の機能を低下させる副生成物であるCOを生成しないことが報告されている[2]。このAgコアPdシェル触媒の高い水素生成効率は、コアのAgからPdシェルへの電子移動によって引き起こされている。本研究では、このAgコアPdシェルナノ粒子をTiO₂ナノ微粒子上に担持することで、TiO₂からPdシェルへの電子移動を促進し、AgコアPdシェルナノ金属触媒のさらなる触媒効率の向上を目指した。

[実験]

AgコアPdシェルナノ粒子のTiO₂上への担持には二段階のマイクロ波加熱法を用いた。TiO₂ナノ微粒子は、50 mLの1-5ペンタンジオールにチタンテトライソプロポキシドを0.9 mL加え、攪拌しながらマイクロ波加熱装置(μ Reactor、四国計測工業)にて200 Wの出力で2分間加熱した後、蒸留水を2 mL加え、再度700 Wの出力で1時間加熱して合成した。作製したTiO₂微粒子はエタノールで洗浄後、遠心分離し、エチレングリコール(EG)中に再分散した。再分散したTiO₂微粒子を17.28 mgを加えた、15 mLのEG分散液に12.25 mgの硝酸銀、850 mgのポリビニルピロリドンを溶解した溶液を、Arガスでバブリングしながらマイクロ波加熱装置中で、50 Wの出力で20分間加熱してAg、TiO₂微粒子の混合液を作製した。作製したAg、TiO₂微粒子混合液に、硝酸パラジウムを16.5 mgを溶解した2 mLのEG溶液を添加し、250 Wで10分間加熱してTiO₂ナノ微粒子上担持AgPdコアPdシェルナノ粒子(AgPd@Pd/TiO₂)を作製した。

[結果、考察]

図1に作製したAgPd@Pd/TiO₂の透過型電子顕微鏡(TEM)、収差補正透過型電子顕微鏡(STEM)及びエネルギー分散型X線分析(EDS)による観察結果を示す。図1より、0.5 nmの厚みのPdシェルを有する平均粒径約7.0 nmのAgPd@Pdナノ粒子がTiO₂上に坦持されていることが分かる。また、作製したAgPd@Pd/TiO₂の組成をX線回折(XRD)、X線電子分光(XPS)を用いて分析した結果を図2に示す。図2の結果より、AgPd@Pd/TiO₂のAgピークが純粋なAgのピーク(2θ = 38.20, 44.40, 64.60, 77.60°)と比べて、高エネルギー側にわずかにシフトしており、作製時の加熱によってAgがPdと合金化(Ag:Pd=82:18)していることが確認された。また、XPSによる解析より、TiO₂ナノ微粒子上坦持AgPd合金コアPdシェルナノ粒子(AgPd@Pd/TiO₂)のPd(3d_{3/2}, 3d_{5/2})ピークがAgPd@Pd微粒子上単独のPdピークに比べて負のエネルギー側に約0.5 eVシフトしており、TiO₂からPdに電子が移動していることが確認された。

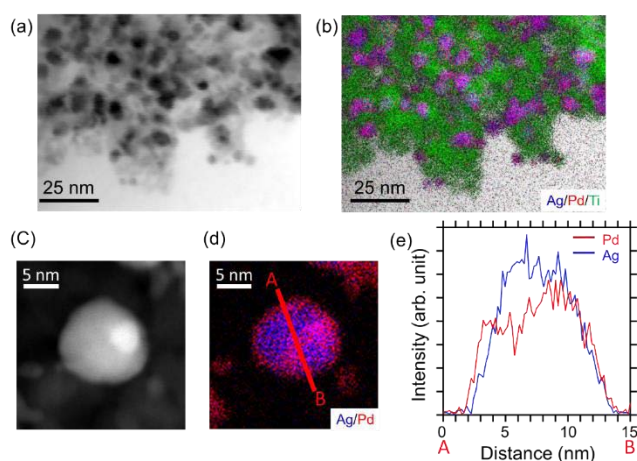


図1: AgPd@Pd/TiO₂微粒子の(a)TEM観察結果、(b)TEM-EDS解析結果、(c)STEM観察結果、(d)STEM-EDS解析結果、(e)ライン分析結果。

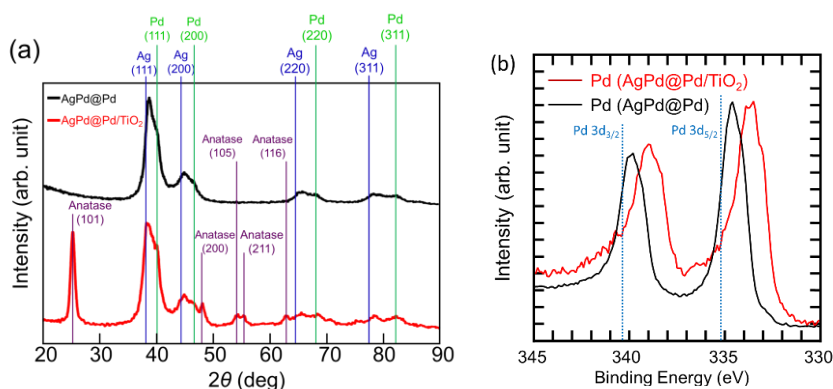


図2: AgPd@Pd/TiO₂微粒子、AgPd@Pd微粒子の(a)XRD解析結果、(b)XPS解析結果(Pd 3d)。

ギ酸分解時の水素生成量は、室温でギ酸(0.25 M, 20 mL)を分解した際の生成ガス量の計時変化(図3)から導出した。導出した水素生成量はAgPd@Pd微粒子1gに対して、AgPd@Pd/TiO₂で16.00 L/gh、AgPd@Pdで0.71 L/ghであり、TiO₂上にAgPd@Pd微粒子を坦持することで水素生成量が23倍増加することが確認された。

[まとめ]

本研究では、マイクロ波加熱法によってTiO₂ナノ微粒子上にAgPd@Pdナノ微粒子を坦持させることで、ギ酸分解水素生成量を大幅に向上させることに成功した。また、各種の分析からその触媒効率の向上のメカニズムについても検討を行った。

[参考文献]

[1] S. Sato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 15240. [2] K. Tedsree et al., *Nature Nano.*, **6** (2011) 302.

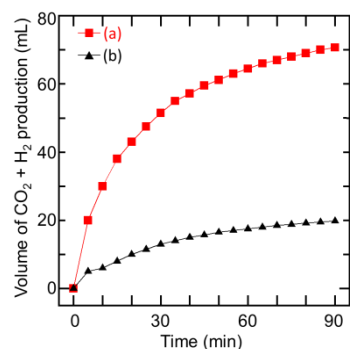


図3: ギ酸分解時の生成ガス量の計時変化; (a)AgPd@Pd/TiO₂, (b)AgPd@Pd使用時。