

3C05

TiO₂ 微粒子上に形成した Ag@Pd コアシェルナノ微粒子からの 高効率ギ酸分解水素生成

(九州大院・総理工¹, 九州大学・先導研², 九州大学・水素センター³)○嶋本 大祐¹, 服部 真史²,
大尾 岳史³, 辻 正治^{1,2}

Synthesis of Ag@Pd/TiO₂ catalysts in an aqueous solution for the hydrogen generation from decomposition of formic acid at room temperature

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University¹,

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University², International

Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University³)

Daisuke Shimamoto¹, Masashi Hattori², Takeshi Daio³, and Masaharu Tsuji^{1,2}

【序】水素エネルギーは、化石燃料に代わる新たなエネルギー源として注目されており、低炭素社会実現への応用が期待されている。家庭用燃料電池や燃料電池自動車での利用が進められているが、実用技術としてはまだ発展途上な段階である。本格的な普及のためには、技術課題の解決や新しい技術の開発が必要であり、その一つに水素の生成・貯蔵・輸送に関する課題がある。水素は常温で気体であり、エネルギーシステム全体が大型化してしまうため、携帯型水素エネルギー源への応用が困難である。この問題を解決するために、液体燃料であるギ酸からオンサイトで水素を生成する技術の開発が現在進められている。ギ酸は高いエネルギー密度を有し、毒性が弱く安全に取り扱えるため、水素生成のための燃料源として注目されている。このギ酸の分解用の触媒として Ag@Pd 微粒子が有効であることが報告されている^[1]。本研究室では、180 °Cの沸点を有するエチレングリコール(EG)溶液中で二段階のマイクロ波加熱を行い、TiO₂ 微粒子上に Ag@Pd 触媒を担持することで、Ag@Pd 微粒子の触媒活性を約 4 倍程度に向上させることに成功している^[2]。しかし、マイクロ波加熱時の高温により、Ag@Pd 微粒子の合金化が確認されている。Ag@Pd 微粒子において Ag-Pd が合金化すると触媒活性が低下するため^[1]、この合金化を防ぐことが課題となっている。本報告では、Ag@Pd 微粒子の合金化を防ぎ、ギ酸分解に最適な低温での水中合成法を模索した。

【実験】担持用の TiO₂ ナノ微粒子は、マイクロ波加熱法によって作製した。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、蒸留水中に再分散した。続いて、溶媒として水を用い、二段階マイクロ波加熱によって TiO₂ 上に担持された Ag@Pd ナノ微粒子触媒(AgPd@Pd/TiO₂)を合成した。一段階目として、再分散した TiO₂ 微粒子を 17.28 mg を加えた、15 mL の蒸留水分散液に 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、150 W の出力で 1 時間加熱して Ag, TiO₂ 微粒子混合液を作製した。続いて二段階目として、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 の水溶液を添加し、様々な出力、時間で加熱して AgPd@Pd/TiO₂ 微粒子を作製した。

【結果と考察】図 1 に合成した AgPd@Pd/TiO₂ の TEM 像を示す。図 1 より粒径 5~7nm の AgPd@Pd 微粒子が TiO₂ 上に形成されていることが分かる。図 2 にマイクロ波加熱(出力 150 W)で加熱時間 20 分と 60 分で合成した微粒子の XRD 回折パターンを示す。Ag{111} ピークはいずれも純粋な Ag ピークと比べて Pd との合金化により高角度側にシフトしており、シフト量は 60 分の場合の方が 20 分と比べて大きい。このシフト量から AgPd 合金コア部分の Ag:Pd 原子比をベガード則を用いて計算したところ合成時間 20 分, 1 時間で、それぞれ Ag:Pd=96:4, 66:34 であった。このことから、マイクロ波の加熱時間が長くなると AgPd@Pd のコア部分の合金化が進むことが確認された。ガスクロマトグラフィーを用いた、30 分間での水素生成量の比較では、20 分間加熱した試料を用いた場合に 1 時間加熱した試料よりも多くの水素が検出された。この結果より、AgPd@Pd 粒子中の合金化の抑制によって水素生成量が向上することが示唆された。本発表では、さらに X 線電子分光(XPS)による解析なども行い、合金化の割合と触媒機能の相関について詳細な解析結果を報告したい。

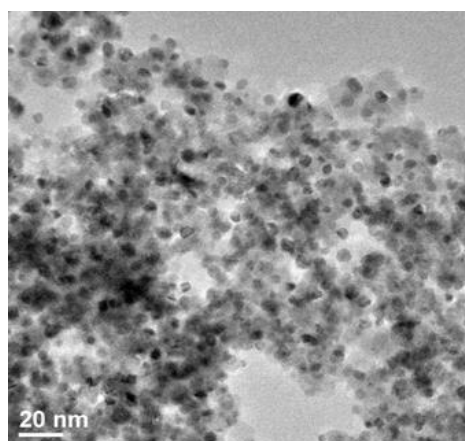


図 1. マイクロ波加熱(出力 150 W) 20 分で合成した AgPd@Pd/TiO₂ 触媒の TEM 像。

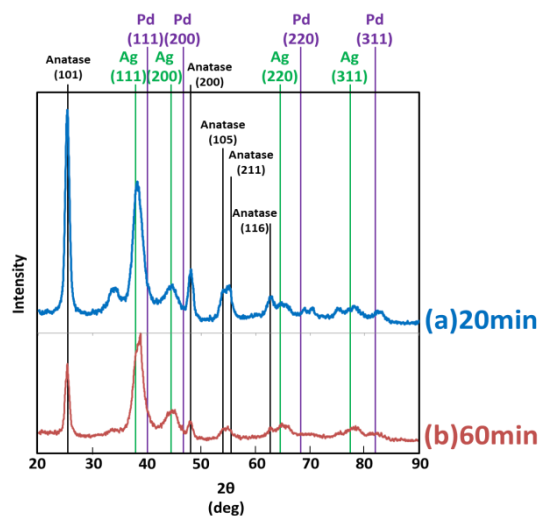


図 2. マイクロ波加熱(出力 150 W) (a) 20 分と (b) 60 分で合成した AgPd@Pd/TiO₂ 触媒の XRD パターン。

[まとめ]本研究では、溶媒として水を用いることで水素の生成量が増加することを見出した。さらに、微粒子の合金化を防ぐためのマイクロ波加熱条件の最適化を行うことができた。

[参考文献]

[1] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan et al., *Nat. Nanotech.*, 6 (2011) 302.

[2] M. Hattori, H. Einaga, T. Daio, M. Tsuji, *Nat. Commun.*, submitted for publication.