3P031

CuPd 触媒の作製とエチレングリコール酸化反応への適用

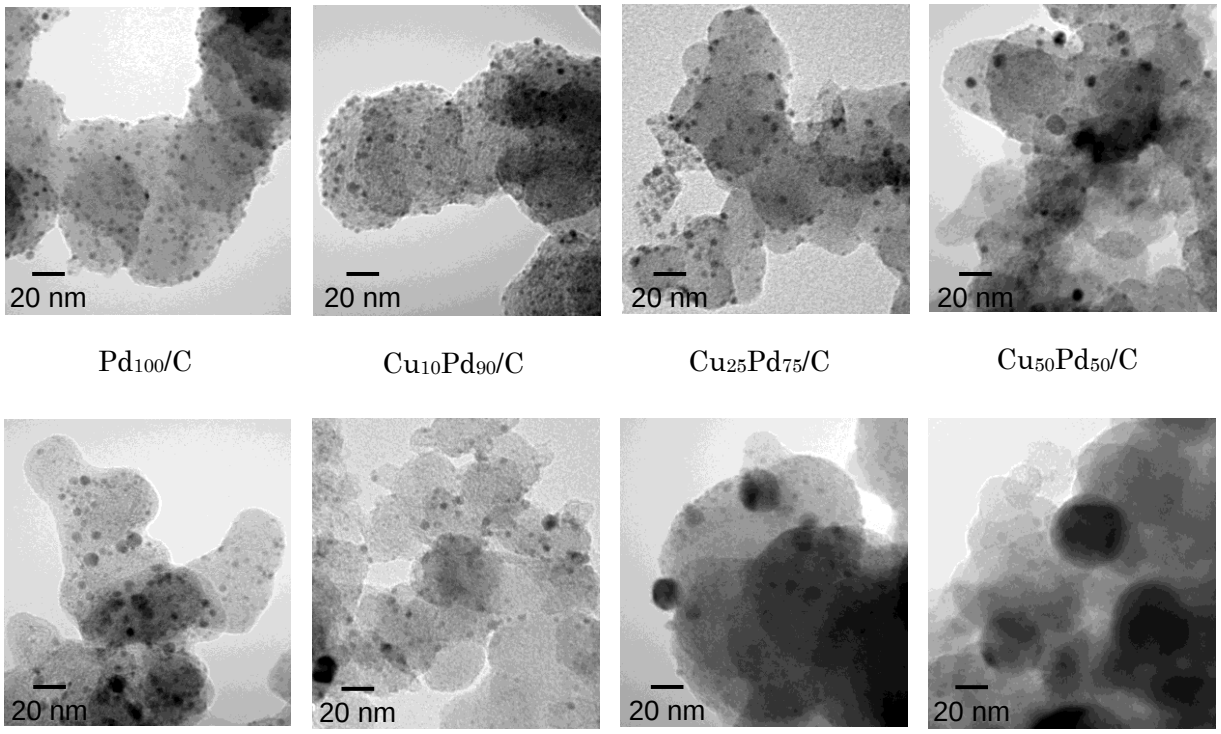
（九大 WPI-I2CNER[1]・JST-CREST[2]）○平間美奈子 [1,2]・山内美穂 [1,2]

Preparation and catalytic application of CuPd catalysts for ethylene glycol oxidation

（WPI-I2CNER, Kyushu Univ[1].; JST-CREST[2]）○Minako Heima[1,2]; Miho Yamauchi[1,2]

【序論】我々は、エチレングリコール(EG)を液体燃料として用いる新しいエネルギーサイクルの実現を目指して、ナノ合金からなる触媒の創製に取り組んでいる。アルカリ条件下においては、カーボン担持 Pd 触媒(Pd/C)が EG の電極酸化反応に高い活性を示すことが知られている [1]。本研究では、Pd 触媒の更なる高活性化および長寿命化を目的として、全率固溶体を形成する CuPd のナノ合金触媒を調製し、その構成元素や組成がエチレングリコール酸化反応の触媒活性に及ぼす影響を調べた。

【実験】カーボン担持 Cu-Pd ナノ合金触媒（$Cu_xPd_{(100-x)}$/C、x=0, 10, 25, 50, 60, 75, 90, 100）は、合金組成に応じた量の酢酸銅(Ⅱ)一水和物と酢酸パラジウム(Ⅱ)を含む水溶液にオレイン酸等の有機酸および担体である活性炭を加えた後に還元剤である水素下ホウ素ナトリウム水溶液を混合することにより作製した。水素下において加熱処理を行った後に、粉末 X 線回折(XRD)測定と透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い $Cu_xPd_{(100-x)}$/C の構造を調べた。エチレングリコールの酸化反応における触媒活性は、クロノアンペロメトリー法により評価した。作用極には触媒の分散液をカ



Pd_{100}/C　$Cu_{10}Pd_{90}$/C　$Cu_{25}Pd_{75}$/C　$Cu_{50}Pd_{50}$/C

$Cu_{60}Pd_{40}$/C　$Cu_{75}Pd_{25}$/C　$Cu_{90}Pd_{10}$/C　Cu_{100}/C

図 1. $Cu_xPd_{(100-x)}$/C の TEM 像

ーボンフェルトに塗布したものを使用した。対極には白金コイルを、参照電極には酸化水銀電極を用いた。反応は二室セルを用いて行い、作用極側には20%水酸化カリウム水溶液と30%エチレングリコールの混合溶液を満たし、対極側には 20%水酸化カリウム水溶液を満たした。50 ℃で加熱しながら、1.0 V vs. RHE にて 2 時間クロノアンペロメトリー測定を行った。反応前後の溶液を採取し、高速液体クロマトグラフィーにより生成物の定量を行った。

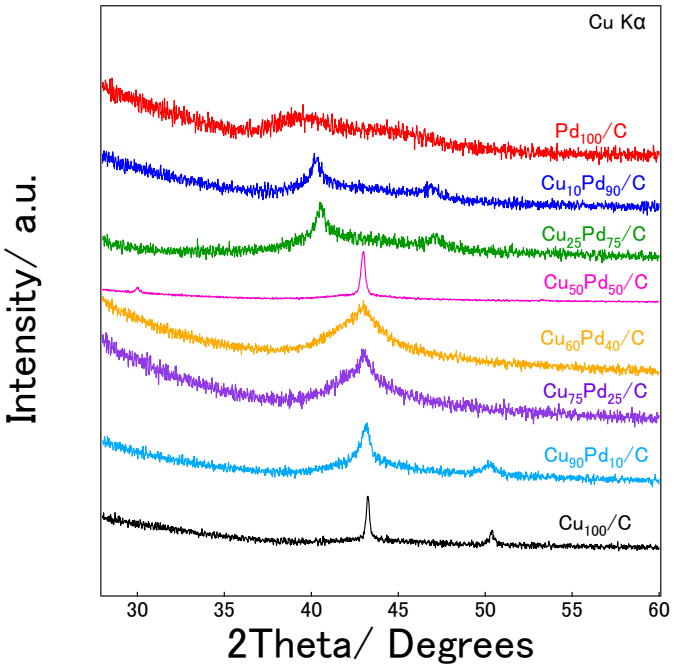


図 2. $Cu_xPd_{(100-x)}/C$ の XRD パターン

【結果と考察】得られた試料の ICP-MS 測定から、作製されたナノ合金の組成はほぼ仕込み比どおりであることを確認した。TEM 像を図 1 に示す。すべての組成において、金属粒子が担体上に均一に分散しており、Pd の割合が多くなるほど粒径が小さく、分散性が高くなっていることがわかった。この結果から、配位子やポリマーを使用しなくても高分散の CuPd ナノ合金触媒が作製できることが明らかとなった。試料の粉末 XRD 測定により、x≤25 では fcc、x≥60 では bcc 構造に帰属される回折パターンを得た。$Cu_{50}Pd_{50}/C$ の粉末 XRD パターンには、30° 付近に規則合金に由来するピークが観測され、規則 B2 構造をとっていることがわかった(図 2)。したがって、本研究で作製したナノ合金触媒は、すべて均一な固溶体であることが明らかとなった。これらのエチレングリール酸化反応における触媒活性を評価した結果を図 3 に示す。$Cu_{25}Pd_{75}/C$ が Pd_{100}/C の場合よりもエチレングリコールの転化率が高く活性が高いことがわかった。当日は調製条件と活性について詳細な報告を行う。

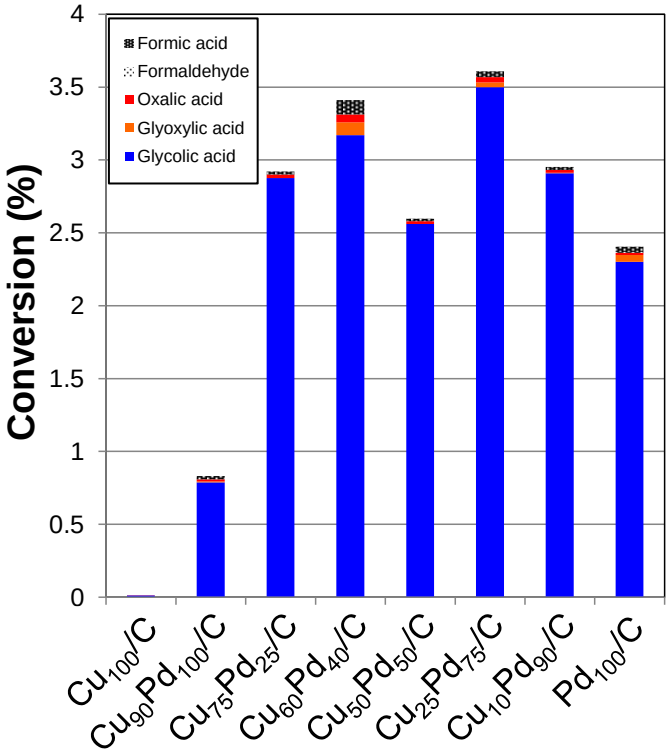


図 3. エチレングリコールの転化率

(1) V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Marchionni, F. Vizza, L. Q. Wang, P. K. Shen, *Fuel Cells* **2010**, 4, 582.