

2P077

TiO₂ 担持 Ag@Pd コアシェルナノ微粒子触媒を用いた高効率ギ酸分解による水素生成

(九州大院・総理工¹, 九州大学・先導研² 九州大学・炭セ³) ○嶋本 大祐¹, 服部 真史², 吾郷 浩樹^{1,2}, 辻 正治³

Hydrogen Generation through Decomposition of Formic Acid using TiO₂ supported Ag@Pd Core-shell Nanocatalysts

(¹ Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University,

² Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,

³ Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University)

○Daisuke Shimamoto¹, Masashi Hattori², Hiroki ago^{1,2}, and Masaharu Tsuji³

【研究背景】 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、燃料電池技術と組み合わせることで、低炭素社会実現への応用が期待されている。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、貯蔵・輸送に大きなスペースが必要となる。このことが水素燃料電池自動車などの普及のための課題となっている。この課題を解決するための画期的な技術として、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が注目されている。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期待されている。このようなギ酸分解からの水素生成用触媒として Ag コア Pd シェル (Ag@Pd) 微粒子が室温で高い活性を示すことが報告されている^[1]。この Ag@Pd 触媒の高い水素生成率は、コアの Ag から Pd シェルの電子移動に起因すると考えられている。

本研究では、マイクロ波加熱により Ag@Pd ナノ微粒子を TiO₂ ナノ微粒子上に担持させることで、TiO₂ から Ag@Pd 微粒子への電子移動を促進し、触媒活性の向上を図った。また、触媒合成時の溶媒やマイクロ波加熱条件を変えて、Ag@Pd/TiO₂ ナノ微粒子の水素発生触媒特性のさらなる向上を目指した。

【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。続いて、溶媒として EG を用い、二段階マイクロ波加熱によって Ag@Pd/TiO₂ ナノ微粒子触媒を合成した。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 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 EG 溶液を添加し、250W で 10 分間加熱して Ag@Pd/TiO₂ 微粒子を作製した。また、同様に H₂O 溶媒中でも合成を行い比較した^[2]。

【結果と考察】 図 1 に作製した Ag@Pd/TiO₂ 微粒子の TEM による解析結果を示す。図 1(a, b)より、平均粒径約 5.0nm の Ag@Pd 微粒子が TiO₂ 微粒子上に担持していることが確認できる。また、図 1(c-e)の一粒子解析より、Pd シェルの厚みは 0.5nm 程度であることがわかった。

図2に作製したAg@Pd微粒子, Ag@Pd/TiO₂微粒子のXRD, XPS解析結果を示す. 図2(a)より, Ag@Pd/TiO₂のAgピークが純粋なAgピーク(2θ = 38.24°, 44.40°, 64.60°, 77.60°)に比べてわずかに高角度側にシフトしており, 触媒作製時の加熱によってAgとPdが一部合金化している(Ag:Pd=82:18)ことが確認された.

また図2(b)より, Ag@Pd/TiO₂微粒子のPdピーク(3d_{3/2}, 3d_{5/2})がAg@Pd微粒子単独のPdピークに比べ低エネルギー側にシフトしており, TiO₂からPdへ電子の移動があることが確認された.

初期水素生成速度は, 図3(a)に示す室温でギ酸を分解した際の生成ガス(H₂+CO₂)の経時変化により導出した. 導出した初期水素生成速度は, Ag@Pd微粒子1gに対して, Ag@Pd/TiO₂微粒子で16.00±0.89 L/gh, Ag@Pd微粒子で0.71±0.06 L/ghであり, TiO₂を担持することで水素生成速度が23倍増加することがわかった. このことから, TiO₂担体からPdシェルへの電子移動が触媒活性の向上に寄与していると考えられる. 本発表では, さらに合成時の条件によって合金化を抑制したAg@Pd/TiO₂微粒子との水素生成量の比較を報告したい.

【まとめ】 本研究では, マイクロ波加熱法によりTiO₂ナノ微粒子上にAg@Pdナノ微粒子を担持させることで, 触媒特性を大幅に向上させることに成功した. XPSのケミカルシフトより触媒活性化がTiO₂担体からPdシェルへの電子移動に起因することが示唆された.

【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, D. Shimamoto, H. Ago, M. Tsuji, *J. Mater. Chem. A*, 3, 10666 (2015).

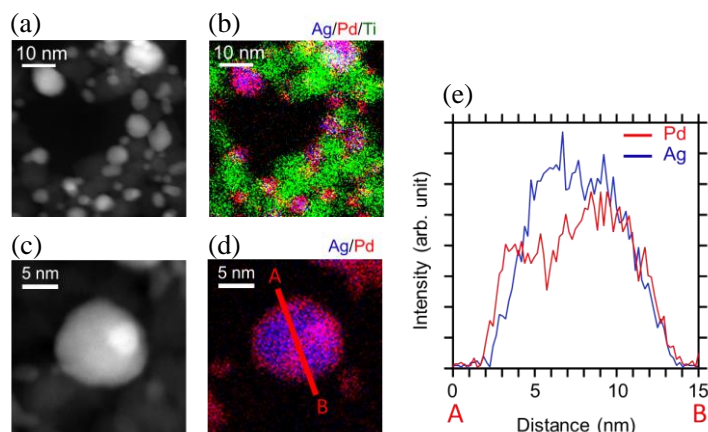


図1: Ag@Pd/TiO₂微粒子の(a,c)TEM観察結果, (b,d)TEM-EDS解析結果, (e)ライン分析結果.

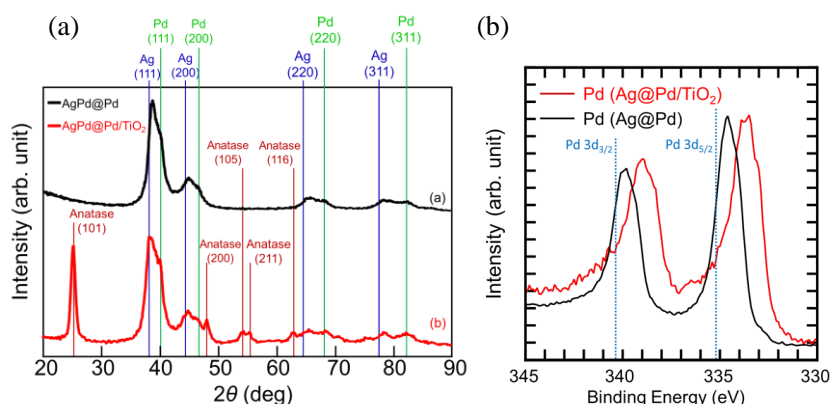


図2: Ag@Pd/TiO₂微粒子, Ag@Pd微粒子の(a)XRD解析結果, (b)XPS解析結果.

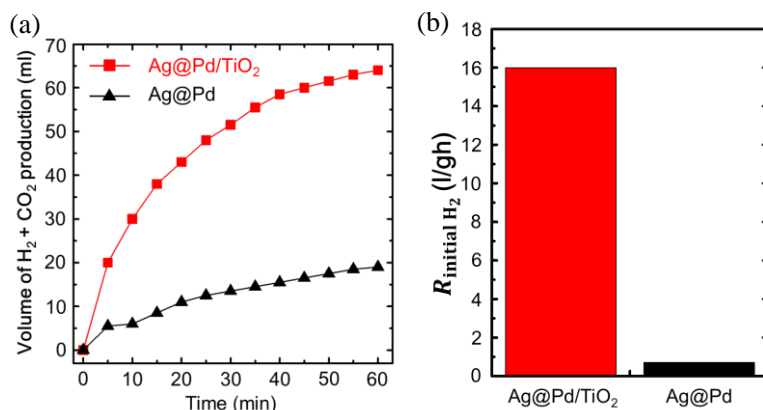


図3: Ag@Pd/TiO₂微粒子, Ag@Pd微粒子の(a)ギ酸分解時の生成ガス量の経時変化, (b)初期水素生成速度