

Thu. Nov 12, 2020

Room F

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F01-04] Hydrogen production/energy career/CCU 1

Chair:Yutaka Amao(Hokkaido University)

9:30 AM - 10:45 AM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F01] Ammonia synthesis over ruthenium-based catalyst supported by cesium-modified ceria

○Ayane Hori¹, Mami Osozawa¹, Kosuke Fukai¹, Minoru Somiya¹, Kazumasa Oshima¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1F02] Effect of cerium oxide crystallinity on cerium oxide supported Ru catalyst for ammonia synthesis

○Keisuke Kobayashi¹, Yuichi Manaka¹, Rahat Javaid¹, Tetsuya Nanba¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Renewable Energy Research Center)

9:45 AM - 10:00 AM

[1F03] Development of cobalt catalysts for ammonia synthesis under mild reaction condition

○Katsutoshi Sato^{1,2}, Kotoko Tsujimaru³, Shin-ichiro Miyahara², Yuta Ogura², Katsutoshi Nagaoka² (1. Kyoto University, 2. Nagoya University, 3. Oita University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1F04] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Development of rare earth oxide supported catalyst for ammonia synthesis and investigation of fine structure of the active site

○Katsutoshi Sato¹ (1. ESICB, Kyoto University)

10:15 AM - 10:45 AM

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F05-06] Hydrogen production/energy career/CCU 2

Chair:Qingxin Jia(Osaka City University)

11:00 AM - 11:30 AM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F05] Effect of proton on catalyst support on catalytic reaction in an electric field

○Sae Doi¹, Yuta Tanaka¹, Kota Murakami¹, Takuma Higo¹, Shuhei Ogo^{1,3}, Jeong Gil Seo², Hideaki Tsuneki¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda University, 2. Hanyang University, 3. Kochi University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1F06] Preparation of Cu-chalcopryrite-based

photoelectrodes for their sintered pellet forms

○Takumi Toyodome¹, Wakaba Fujita², Shigeru Ikeda², Kenji Yoshino³, Yutaka Amao⁴ (1. Graduate school of science, Osaka City University, 2. Department of Chemistry, Konan University, 3. Department of Applied Physics and Electronic Engineering, University of Miyazaki, 4. Research Centre for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F07-08] Hydrogen production/energy career/CCU 3

Chair:Ryosuke Atsumi(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1:00 PM - 1:45 PM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F07] Development of photo-switchable heterogeneous catalyst based on Fe-MOF for formic acid/CO₂ interconversion

○Jumpei Matsuo¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University (ESICB))

1:00 PM - 1:15 PM

[1F08] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Development of metal nanoparticle catalysts for anode of anion exchange membrane fuel cells

○Junya Ohyama¹ (1. Kumamoto University)

1:15 PM - 1:45 PM

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F09-10] Hydrogen production/energy career/CCU 4

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)

2:00 PM - 2:30 PM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F09] Dehydrogenation of ethane over Ba-added perovskite catalyst

○Koki Saegusa¹, Kazuharu Ito¹, Kenta Toko¹, Kota Murakami¹, Hikaru Saito⁴, Shuhei Ogo³, Hideaki Tsuneki¹, Shun Maeda², Kunihide Hashimoto², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda University, 2. Kubota Corp., 3. Kochi University, 4. Institute for Molecular Science)

2:00 PM - 2:15 PM

[1F10] Hydrogen production from formic acid catalyzed
by polymer-dispersed homogeneous Pt
nanoparticles

○Yusuke Minami¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City
University)

2:15 PM - 2:30 PM

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F01-04] Hydrogen production/energy career/CCU 1

Chair:Yutaka Amao(Hokkaido University)

Thu. Nov 12, 2020 9:30 AM - 10:45 AM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F01] Ammonia synthesis over ruthenium-based catalyst supported by cesium-modified ceria

○Ayane Hori¹, Mami Osozawa¹, Kosuke Fukai¹, Minoru Somiya¹, Kazumasa Oshima¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1F02] Effect of cerium oxide crystallinity on cerium oxide supported Ru catalyst for ammonia synthesis

○Keisuke Kobayashi¹, Yuichi Manaka¹, Rahat Javaid¹, Tetsuya Nanba¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Renewable Energy Research Center)

9:45 AM - 10:00 AM

[1F03] Development of cobalt catalysts for ammonia synthesis under mild reaction condition

○Katsutoshi Sato^{1,2}, Kotoko Tsujimaru³, Shin-ichiro Miyahara², Yuta Ogura², Katsutoshi Nagaoka² (1. Kyoto University, 2. Nagoya University, 3. Oita University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1F04] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Development of rare earth oxide supported catalyst for ammonia synthesis and investigation of fine structure of the active site

○Katsutoshi Sato¹ (1. ESICB, Kyoto University)

10:15 AM - 10:45 AM

セシウム修飾セリアを担体とした

ルテニウム系触媒によるアンモニア合成

(成蹊大)○堀 文音・遅沢 菜実・深井 公輔・宗宮 穰・大島 一真・里川 重夫

1. 緒言

近年、再生可能エネルギーによる余剰電力を貯蔵する技術が検討されている。電気を大量に貯蔵・運搬することは困難であるため、水素を含むエネルギーキャリアなどに変換して利用することが考えられている。アンモニアは常温での液化が可能、高い水素含有率、分解時に CO_2 を排出しないといった特長からエネルギーキャリア候補として注目されている。オンサイトでアンモニアを合成するためには低温低圧下で反応を促進できる触媒が求められる。従来の Ru 系触媒では、アルカリ金属を助触媒として活性金属の後に少量添加することで反応が促進されると報告されている¹⁾。本研究では、アルカリ金属の効果をより高める目的で、担体であるセリア(CeO_2)に多量の硝酸セシウムを先に添加してからルテニウム(Ru)を担持した触媒を調製し、従来の触媒とアンモニア生成速度を比較した。

2. 実験

担体の原料には市販の $\text{Ce}(\text{OH})_4$ を用い、 400°C で 5 h 焼成して CeO_2 を得た。蒸留水中に溶かした硝酸セシウム水溶液と CeO_2 粉末を 2 h 攪拌後、減圧乾固し、 110°C で 20 h 乾燥させた。その後、テトラヒドロフラン溶媒中に溶かしたドデカカルボニル三ルテニウムを攪拌、減圧乾固し、 60°C で 20 h 乾燥させて 2 wt% Ru/Cs- CeO_2 触媒($\text{Cs/Ce}=0\sim0.45$)を得た。活性試験は常圧固定層流通式反応装置を用いた。内径 6 mm の石英管に触媒 0.1 g を充填した。Ar (50 mL min^{-1}) 気流中で 400°C で 1 h 熱処理し、10 % H_2 / Ar の混合ガスで 400°C で 1 h で還元処理した。活性試験は H_2 (45 mL min^{-1}) と N_2 (15 mL min^{-1}) を流通させ、 200°C から 400°C で行い、出口ガスを硫酸水溶液 (1 mM、400 mL) で捕集し、電気伝導度の変化からアンモニア生成速度を算出した。また、速度論的解析として、常圧条件下での分圧依存性の検討を行い、反応次数を算出した。

3. 結果および考察

各種調製法で得た触媒の 350°C でのアンモニア生成速度を比較した結果を Fig. 1 に示す。先に硝酸セシウムを添加した触媒(Ru/Cs- CeO_2 ($\text{Cs/Ce}=0.35$))のアンモニア生成速度は $4.62\text{ mmol h}^{-1}\text{ g-cat}^{-1}$ と高く、硝酸セシウムを添加していない触媒(Ru/ CeO_2)や後から硝酸セシウムを添加した触媒(Cs-Ru/ CeO_2)に比べて 10 倍以上高いことがわかった。このアンモニア生成速度は、Ru 系

アンモニア合成触媒のベンチマークとされる Cs-Ru/MgO($\text{Cs/Mg}=0.0005$)より 4 倍高いアンモニア生成速度であった。したがって、硝酸セシウムを先に添加したことでアルカリ金属による電子供与効果がより一層引き出されたと考えられる。異なる Cs/Ce 比で調製した Ru/Cs- CeO_2 触媒のアンモニア生成速度を比較した結果を Fig. 2 に示す。Cs/Ce = 0.35 で調製した触媒が最も高いアンモニア生成速度を示した。これは、Cs/Ce = 0~0.35 において硝酸セシウムの添加量を増やすことで電子供与効果が高くなりアンモニア生成速度が高くなったと考えられる。一方、Cs/Ce = 0.4 以上で調製した触媒では Cs/Ce 比が高くなるほどアンモニア生成速度は低下した。硝酸セシウム添加前の CeO_2 の比表面積は $132\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、全細孔容積は $0.15\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ であるのに対し、硝酸セシウムの添加量が多くなると比表面積と細孔容積は小さくなり、特に Cs/Ce = 0.4 以上で大幅にそれらの値が低下したことが原因であると考えられる。

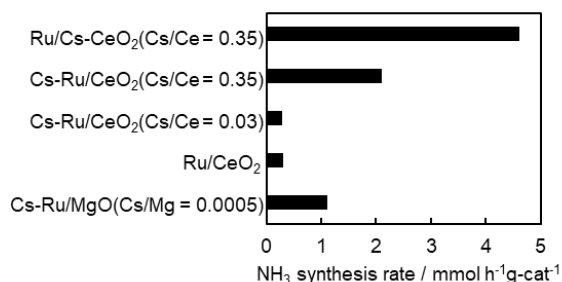


Fig. 1 Ammonia synthesis rates of various 2 wt% Ru catalysts. $T = 350^\circ\text{C}$. $P = 0.1\text{ MPa}$.

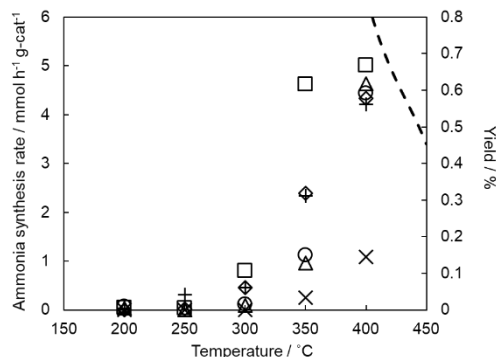


Fig. 2 Ammonia synthesis rates over various Ru/Cs- CeO_2 catalysts; Cs/Ce = 0 (x), 0.2 (Δ), 0.3 ($\circ$), 0.35 ($\square$), 0.4 ($\diamond$), 0.45 (+), equilibrium (dot-line). $P = 0.1\text{ MPa}$.

1) K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, *J. Catal.*, **27**, 424 (1972).

酸化セリウム担持ルテニウム触媒における酸化セリウム結晶性のアンモニア合成活性への影響

(産総研)○^{こばやし}小林 ^{けいすけ}慶祐・^{まなか}眞中 ^{ゆういち}雄一・Javaid Rahat・^{なんば}難波 ^{てつや}哲哉

1. 緒言

近年、アンモニアが水素キャリアの一つとして注目されている。NH₃合成に活性を示す Ru 触媒の研究が精力的に行われている。Ru 粒子を担体成分により覆われた構造が活性に寄与していると報告されているが¹⁾、これらの Ru を覆う担体の結晶性は議論になっていない。本研究では、Ru を覆う担体成分を低結晶性成分と考え、低結晶性成分と高結晶性成分の共存活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。低温・低圧で NH₃合成活性が報告されている Ru/CeO₂ 触媒に着目し、CeO₂の結晶性が NH₃合成活性へ与える影響について検討した。

2. 実験

高結晶性 CeO₂は、CeO₂(TypeA、第一稀元素)を 1000 °C で 10 時間焼成することで調製した。高結晶性 CeO₂(HC)に、硝酸セリウムを Ce 前駆体として含浸担持して、100 °C で乾燥させた後、300 °C で焼成し、低結晶性 CeO₂ (LC)を担持した。CeO₂(LC)と CeO₂(HC)の比率を変えて CeO₂(LC)/CeO₂(HC)担体を調製した。担体は、LC/HC=0.05、0.1、0.5、1、3に加えて、HC、LC を用いた。Ru 触媒は、含浸法で調製した。Ru₃(CO)₁₂を前駆体として用い、Ru を 1wt%担持した。担持後は、300 °C で 1 時間、10vol%H₂/N₂下で還元処理を行った。

調製した触媒の NH₃合成活性を活性試験によって評価した。活性試験は、触媒 0.2 g、反応ガス (H₂/N₂=3, 総流量 80 ml/min、常圧)の条件にて行った。活性試験の前に、反応ガス流通下で 600 °C, 30 分間の前処理を行った。触媒のキャラクターゼーションは、N₂吸着測定、XRD、H₂-TPR、H₂-TPD 測定によって行った。

3. 結果と考察

図に 400 °C における生成ガス中の NH₃濃度を示した。NH₃濃度は、LC/HC=0.1 のときに最大となった。Ru/HC および Ru/LC よりも高い活性を示したことから、HC 上に LC が存在することによって活性が向上することが示唆された。

XRD 測定で、LC 担持量の増加によって結晶性が CeO₂に帰属される回折ピークがブロードになることが確認された。また、Ru に帰属される回折ピークはいずれの担体を用いた場合でも確認されず、高分散していることが示唆された。還元性の向上により活性が向上していることを報告しているが²⁾、H₂-TPR 測定によって LC/HC 比が増加すると H₂消費量が増加し、Ru/LC で最も多くなった。さらに、H₂-TPD 測定を行ったところ LC/HC 比の増加とともに脱離ピークが高温側へシフトした。これらの結果は、LC は HC よりも還元しやすい種である一方で H₂の強い吸着サイトの形成にも寄与することがわかった。このことから、還元性と H₂吸着強度のバランス点の LC/HC 比において活性が向上したと推察した。

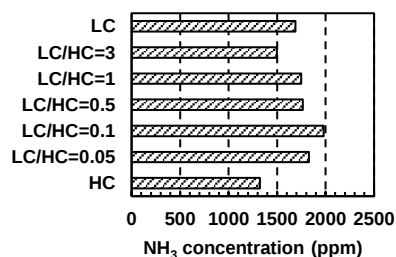


図 400 °C における各触媒での NH₃濃度

- 1) K. Sato, S. Miyahara, Y. Ogura, K. Tsujimura, Y. Wada, T. Toriyama, S. Matsumura, K. Nagaoka, ACS Sustainable Chem. Eng., 2020, 8, 2726–2734
- 2) 永田、小林、JAVAID、難波、第 123 回触媒討論会、2P20(2019)

温和な条件で高い活性を示す Co 系アンモニア合成触媒の開発

(京都大触媒・電池*・名古屋大**・大分大***) ○佐藤 勝俊*,**・辻丸 琴子***・宮原 伸一郎**・小倉 優太**・永岡 勝俊**

1. 緒言

近年、海外の再生可能エネルギーを日本で利用する手段として、アンモニアをエネルギー/水素キャリアとして用いたエネルギー変換・利用システムに注目が集まっている。このシステムを構築する鍵となるのは、再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件 (300–450 °C, 0.1–1 MPa) で高い活性を示すアンモニア合成触媒の開発である。

我々はこれまでに Ru 系のアンモニア合成触媒の開発に取り組んできた。特に最近の成果として、希土類酸化物担体に塩基性元素である Ba をドーピングし、これに Ru を担持した触媒 (Ru/Ba/LaCeO_x) を高温で還元処理することで、極めて高いアンモニア合成活性を発現させることに成功している¹⁾。しかし、Ru は高価かつ希少な元素であり、実用化の観点からはより安価で豊富な資源で代替することが望ましい。そこで本研究では、安価でアンモニア合成活性に対しても比較的高い活性を示す Co に注目し、これまでの Ru 触媒の開発指針を応用することで、温和な条件で高い活性を示す Co 系アンモニア合成触媒を開発することを目指した。

2. 実験

硝酸ランタン水溶液をアンモニア水に投入し、水酸化ランタンの沈殿物を得た。この沈殿物を水酸化バリウム水溶液に加え、攪拌、乾燥したのち大気雰囲気下で焼成することで、担体である Ba/La₂O₃ を得た。Ba の添加量は La に対するモル%で規定した。得られた担体をコバルトアセチルアセトナートを溶解させた THF 溶液に加え、減圧乾固法によって 20 wt% の Co を担持し、これを不活性ガス雰囲気下で過加熱することで配位子を除去した。

NH₃ 合成活性の測定には固定床流通式反応装置を用いた。0.1 g の触媒を用い、H₂ 流通下で還元処理をした後、1.0 MPa, N₂/H₂ = 1/3 (SV = 72,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹) の混合ガスを供給しながら、出口ガスを硫酸水溶液でトラップし、電気伝導度の変化をモニターすることで、NH₃ の生成速度を測定した。

3. 結果および考察

Ba の効果を検証するため、Ba 未添加の触媒と 1,

5 mol% の Ba を添加した Co/Ba/La₂O₃ 触媒を調製し、NH₃ 合成活性の比較を行った。還元処理温度は 700 °C とした。(Fig. 1a)。その結果、Ba を添加することで Co/La₂O₃ 触媒のアンモニア合成活性が大幅に向上することを見出した²⁾。また、添加量は 5 mol% 程度が効果的であることも明らかになった。

次に、Ba の添加量を 5 mol% とし、Co/Ba/La₂O₃ に対する還元温度の影響を 400 °C のアンモニア生成速度で検討した。Fig. 1b に示す通り、還元温度の上昇に伴ってアンモニア生成速度が向上し、還元温度が 700 °C の時に最も高い速度を示した²⁾。還元処理が及ぼすこのような効果は先に開発した Ru/Ba/LaCeO_x のそれと極めてよく似ており、これらの触媒に対して Ba が類似の機構で作用していることを示唆する結果であると考えている。

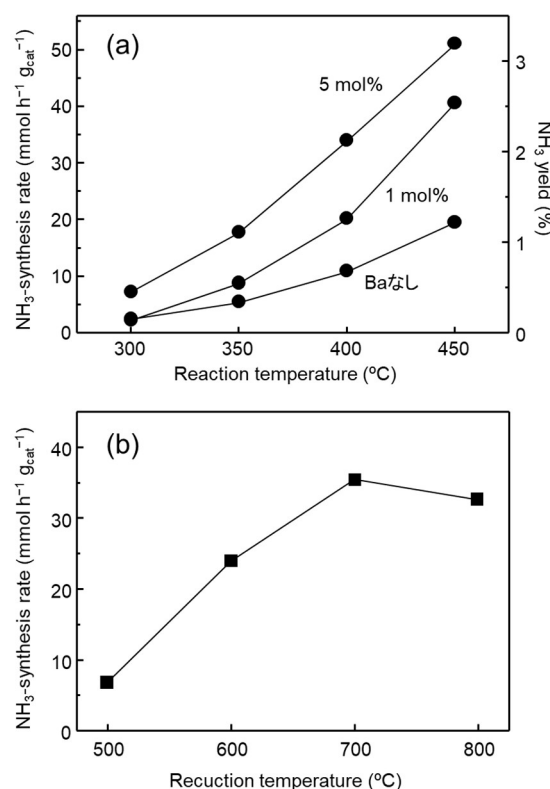


Fig. 1. Ammonia synthesis activity of supported Co catalysts. The influence of doping amount of Ba (a) and reduction temperature (b).

1) K. Sato *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (2020) 2726.

2) 辻丸ら, 第 39 回水素エネルギー協会大会 (2019) B08.

希土類酸化物担持アンモニア合成触媒の開発とその活性点構造の解明

(京都大触媒・電池*) ○佐藤 勝俊*

1. 緒言

エネルギー供給源の多様化，CO₂ 排出量削減の観点から，太陽光や風力に代表される再生可能エネルギーの導入が求められている．再生可能エネルギーの導入を目指す上で最大の課題は，天候や季節によって出力が大きく変動する再生可能エネルギーと消費側での需給のギャップ，空間的ギャップをいかに克服するかという点にある．この課題を解決する有力な手段として，再生可能エネルギーを利用して水素を発生させ，これを貯蔵・輸送が容易な化学物質に転換し，需要に応じて消費地まで運搬して利用する，エネルギーキャリアの技術が注目されている．

複数の化学物質がキャリアの候補として検討されているが，その中でも，高エネルギー密度（12.8 GJ m⁻³），高水素含有量（17.6 wt%），室温付近でも加圧による液化が容易，水素発生時に CO₂ を排出しない，直接燃焼が可能，といった優れた特長をもつアンモニアは有力な候補の 1 つとして注目されている．従って，再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件（350～400℃，1～10 MPa）で高いアンモニアの収率を示し，頻繁な反応条件の変動に優れた応答性を示す触媒を開発することができれば，化石資源に由来しないカーボンフリーなアンモニア（グリーンアンモニア）の実用化につながり，再生可能エネルギーの利用拡大に寄与することができる．

Ru 系触媒は，工業的に利用されている Fe 系触媒と比べて温和な条件でも優れた活性を示すことが知られている．そこで我々はこの Ru に注目した研究を行い，従来型の担持 Ru 触媒よりも優れたアンモニア合成活性を示す，酸化プラセオジム担持ルテニウム触媒（Ru/Pr₂O₃）を見いだした¹⁾．さまざまな角度から検討をした結果，Ru/Pr₂O₃ はいくつかのユニークな特徴を有しており，それらが複合的に作用することで，優れたアンモニア合成活性が発現していることを明らかにした．

2. 結果および考察

Ru/Pr₂O₃ のアンモニア合成活性（アンモニア生成速度）を評価した．ここでは，Ru 系アンモニア合成触媒の担体として報告例が多い MgO および CeO₂ を比較対象として用いた．Fig. 1 の通り，いずれの触媒も反応温度が高くなるにつれて生成速度が上昇する

傾向を示したが，特に Ru/Pr₂O₃ はアンモニア生成速度の上昇が著しく，390℃では約 16 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ に達し，Ru/MgO の約 10 倍，Ru/CeO₂ の約 2 倍という非常に高いアンモニア生成速度を有することが明らかとなった．そこで，この高活性の原因について明らかにするべく種々の解析を行った．

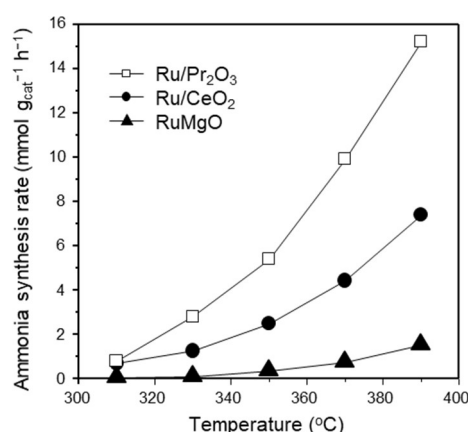


Fig. 1 Ammonia synthesis rate of supported Ru catalysts. Reaction condition; 0.9 MPa, WHSV 18,000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, N₂/H₂ = 1/3.

Ru 系触媒では，高い電子供与能力，すなわち強い塩基性を持つ担体や助触媒との組み合わせによってアンモニア合成活性が向上する傾向が報告されている．そこで Ru/Pr₂O₃ の塩基性について検討するため CO₂ をプローブとした昇温脱離プロファイルを測定し，塩基点の密度を測定した（Table 1）．

Table 1 Physicochemical properties of supported Ru catalysts

Catalyst	SSA m ² g ⁻¹	H/Ru	TOF* s ⁻¹	Density of base sites** μmol m ⁻²
Ru/Pr ₂ O ₃	20.4	0.17	0.050	4.4
Ru/CeO ₂	33.5	0.29	0.014	2.3
Ru/MgO	46.4	0.30	0.003	2.2

* Based on H/Ru and ammonia synthesis rate at 390℃.

** Based on SSA and amount of CO₂ desorption.

その結果，Ru/Pr₂O₃ は Ru/MgO や Ru/CeO₂ と比べて約 2 倍の密度で塩基点を有していることがわかり，Pr₂O₃ がアンモニア合成触媒用担体として優れた性

質を備えていることが明らかとなった。一方で、水素化学吸着量測定から、活性点数の指標となる H/Ru の値は Ru/Pr_2O_3 が最も小さいこと、各触媒の塩基点の密度と活性点あたりの反応回転頻度 (TOF) を比較すると、塩基密度と比べて非常に大きな差を示すことが明らかとなった。これは、担体の塩基性以外にも Ru/Pr_2O_3 の高活性に寄与している因子があることを示唆している。そこで、さらなる解析を行った。

Ru 系アンモニア合成触媒の特徴として、反応場となる金属の表面構造が活性に大きく影響することが知られている。そこで、EDS を用いた元素マッピングと、収差補正型 STEM による原子分解能での観察によって Ru/Pr_2O_3 表面の Ru 種の構造を検討した (Fig. 2)。その結果、 Pr_2O_3 担体の表面では、 Ru 種が結晶性の低い 0.3~5 nm 程度の薄さのナノレイヤーとして層状に担持されているということを明らかにした。 Ru 系アンモニア合成触媒では、複数の配位不飽和な Ru 原子が吸着 N_2 分子と相互作用すると、律速段階である $N\equiv N$ 結合の切断を促進するということが知られている。 Ru/Pr_2O_3 の結晶性の低い表面にも配位不飽和な原子が多数露出しているため、 N_2 分子の捕捉・活性化を促進すること考えられる。なお、 Ru の前駆体を使い分けることで、ナノ粒子状で Ru を担持することも可能であるが、ナノ粒子の場合ナノレイヤー構造と比較してアンモニア合成活性が低下することが実験的に明らかになっている。この結果も、 Ru 種の特殊な表面構造が高いアンモニア合成活性の一因であることを支持している。

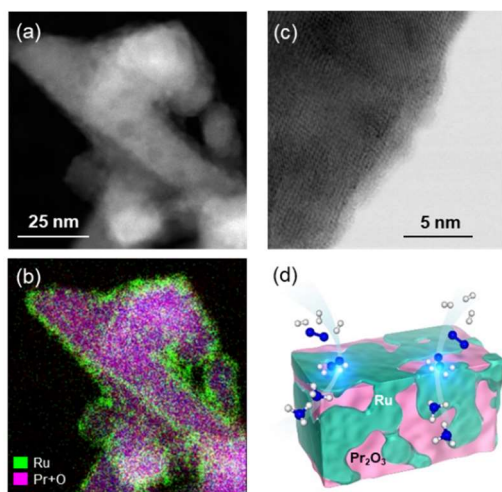


Fig. 2 STEM observation of Ru/Pr_2O_3 . (a) HAADF image, (b) elemental map, (c) high magnification STEM image, (d) schematic structure of Ru/Pr_2O_3 .

最後に、 N_2 分子をプローブとして用いた赤外分光法によって Ru/Pr_2O_3 上で $N\equiv N$ 結合がどの程度活

性化されているのか確認した (Fig. 3)。いずれの触媒においても $2350\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ の範囲に Ru 上に end-on 吸着した N_2 分子に由来するピークが観測された。ピークトップの位置を詳細に比較するとアンモニア合成活性の高い触媒ほどピーク位置が低波数側へとシフトしていること、つまり、 $N\equiv N$ 結合強度が弱くなっていることが明らかになった。以上の結果から、 Ru/Pr_2O_3 が有する 2 つの特徴 (強い塩基性と特殊な表面構造) が相乗的に作用することで $N\equiv N$ 結合の活性化を促進しているものと結論した。

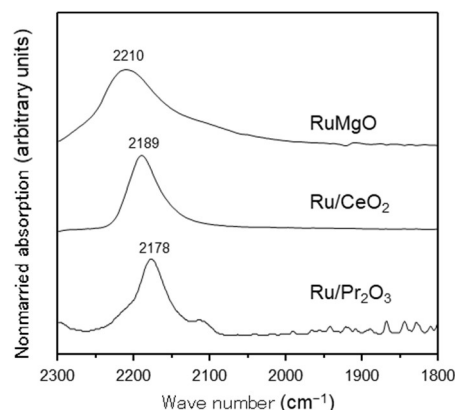


Fig. 3 Infrared spectra of adsorbed N_2 molecules over supported Ru catalysts.

3. おわりに

近年のアンモニア合成触媒の発展はめざましく、多彩な材料、コンセプトに基づく新触媒が提案されている。本稿では詳細は割愛するが、我々も、 Ru/Pr_2O_3 の開発で見出した触媒の基本組成と設計コンセプトを発展させ、更に高活性な触媒の開発に取り組んでいるところである²⁾。

アンモニアを基軸とした再生可能エネルギー利用システムの実現は、日本のみならず世界的なエネルギー、環境問題を解決する、大きな可能性を秘めている。我々の成果がささやかながらもその一助となることを期待しつつ、今後も研究を進めていきたい。

本研究の成果の一部は国立研究開発法人科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 (JST-CREST) の支援によって得られたものである。終始ご指導をいただいた永岡勝俊名古屋大学教授はじめ、関係者、共同研究者各位に深く感謝申し上げます。

1) K. Sato, *et al*, *Chem. Sci.*, 8 (2017) 674.

2) たとえば, K. Sato *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (2020) 2726.

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F05-06] Hydrogen production/energy career/CCU 2

Chair:Qingxin Jia(Osaka City University)

Thu. Nov 12, 2020 11:00 AM - 11:30 AM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F05] Effect of proton on catalyst support on catalytic reaction in an electric field

○Sae Doi¹, Yuta Tanaka¹, Kota Murakami¹, Takuma Higo¹, Shuhei Ogo^{1,3}, Jeong Gil Seo², Hideaki Tsuneki¹, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda University, 2. Hanyang University, 3. Kochi University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1F06] Preparation of Cu-chalcopyrite-based photoelectrodes for their sintered pellet forms

○Takumi Toyodome¹, Wakaba Fujita², Shigeru Ikeda², Kenji Yoshino³, Yutaka Amao⁴ (1. Graduate school of science, Osaka City University, 2. Department of Chemistry, Konan University, 3.

Department of Applied Physics and Electronic Engineering, University of Miyazaki, 4. Research Centre for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

11:15 AM - 11:30 AM

電場触媒反応における担体上でのプロトン濃度の影響

(早稲田大*・高知大**・Hanyang 大***)○土井 咲英*・田中 雄太*・村上 洸太*・
比護 拓馬*・小河 脩平**・Jeong Gil Seo***・常木 英昭*・関根 泰*

1. 緒言

アンモニアは水素含有率が高くカーボンフリーな水素キャリアとして広く注目されている。従来、アンモニアは肥料や医薬品、繊維など窒素化合物の原料として主に利用されており、工業的には Haber-Bosch 法により合成されている。しかし、その合成には高温・高圧が必要であり、オンデマンド型のアンモニア合成には適していない。そこで我々は、反応場に電場を印加し反応を促進する電場触媒反応を用い、低温でも効率よく進行するアンモニア合成法の研究を行ってきた¹⁻⁴⁾。電場印加により担体表面上のプロトンが活性化され、従来とは異なる N_2H 中間体を経由するメカニズムでの反応が進行し、これが低温下での反応速度の向上に寄与することが明らかとなっている。本検討では、低温域における活性の特異な温度依存性に着目し、反応速度とプロトン濃度との関係について定量的に評価した。

2. 実験⁵⁾

2.1 温度変化試験

1.0wt%Ru/CeO₂ を触媒として用いた。また反応装置には常圧固定床流通式反応器を用いた。試験前に $N_2:H_2=1:3$ (240 SCCM), 723 K, 2 h の条件で還元処理を行ったのち、触媒層の両端に電極を触れさせ、6.0 mA の直流電流を印加し反応速度を評価した。触媒層の温度は熱電対を管内に差し込み、直接測定した。応答電圧はオシロスコープで観測した。生成したアンモニアは冷却した蒸留水でトラップし、イオンクロマトグラフを用いて解析した。

2.2 キャラクターゼーション

1.0wt%Ru/CeO₂ 触媒担体の表面上のプロトン濃度を定量するために *in-situ* FT-IR 測定を行った。装置外の水蒸気の影響を排除するため H_2 の代わりに D_2 を用い、 $O_{lat}-D^+$ 伸縮ピークを観測した。 $N_2:H_2=1:3$ (20 SCCM), 723 K, 2 h の条件で前処理を行ったのち、Ar (20 SCCM), 673 K でパージし、その後目的の温度まで冷却し $N_2:D_2=1:3$ (20 SCCM) 雰囲気下で測定を行った。全ての目的温度での測定前に同様のパージ・冷却を行った。

3. 結果および考察⁵⁾

温度変化試験の結果を Fig. 1 に示す。結果、373 K-573 K の温度域で、温度の減少に伴い反応速度が増加するという非アレニウス型の挙動が観測された。また 373 K 以下、573 K 以上の領域では従来のアレニウス型の挙動が観測された。

反応に寄与する担体表面の水酸基(プロトン)の観測結果を Fig. 2 に示す。結果、温度の増加に伴いプロトン量が減少する挙動が確認された。また、特にアンモニア合成活性が非アレニウス型の挙動を示す 373 K-573 K

の温度域において、水酸基量の変化が顕著であった。この結果をもとに、総括の反応速度 $r_{calc}(T)$ を N_2 の直接解離で進行する速度 ($r_{dissociate}(T)$) と、プロトンと N_2 との反応を経由する速度 ($r_{associate}(T) \times \theta(T)$) の和と仮定し算出した。

$$r_{calc}(T) = r_{dissociate}(T) + r_{associate}(T) \times \theta(T) \quad (1)$$

結果、計算値 $r_{calc}(T)$ は Fig. 1 の実測値とよく一致していることが確認された。以上より、電場印加時には温度低下に伴う担体上のプロトン量の増加に比例して N_2H を経由した反応速度が増加、またこれにより非アレニウス型の特異な挙動を示すことが示された。

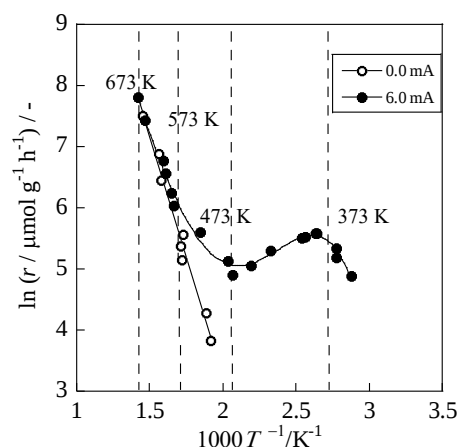


Fig. 1 温度変化試験 (1.0wt%Ru/CeO₂, $N_2:H_2=1:3$, 240 SCCM, 0.1 MPa, 6.0 mA)

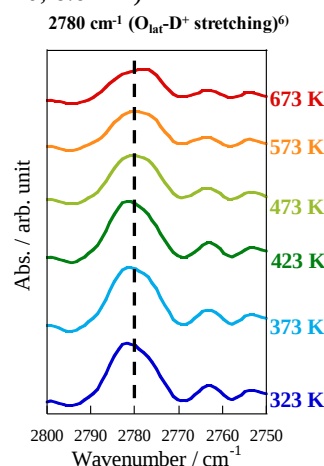


Fig. 2 1.0wt%Ru/CeO₂ 触媒担体上の水酸基の定量

- 1) R. Manabe *et al.*, *Chem. Sci.*, **8**, 5434-5439 (2017).
- 2) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **3**, 271-275 (2018).
- 3) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **351**, 119-124 (2020).
- 4) K. Murakami *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **151**, 064708 (2019).
- 5) K. Murakami *et al.*, *Chem. Commun.*, **56**, 3365 (2020).
- 6) K. Werner *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 17608-17616, (2017).

焼結体形成による Cu ベースとした カルコパイライト化合物光電極の作製

(大阪市大*、甲南大**、宮崎大***)○豊留 拓弥*・藤田 わかば**・池田 茂**・吉野 賢二***・天尾 豊*

1. 緒言

太陽電池の光吸収層として Cu ベースとした I-III-VI カルコパイライト化合物が利用されている。¹⁾ この化合物は太陽光吸収に適したバンドギャップと大きな吸収係数を有し、比較的負側に伝導帯下端が位置するため水や二酸化炭素などの還元を行う光電極材料として注目されている。²⁾ 合成方法としてスプレー熱分解法やスパッタリング法などがあるが、いずれも製膜温度や組成制御に制限があるため、さらなる改善が求められている。そこで本研究では、固相法を用いて CuGaSe₂ 焼結体を調製し、組成比やコンタクト層が光電気化学特性に与える影響を検討した。

2. 実験

出発原料の Cu₂Se、Ga₂Se₃ の混合物をカーボンダイスに入れ、サイアロンで一様にした。次に、N₂ 雰囲気下中のホットプレス炉に入れ、3 時間で 700 °C まで昇温し、1 時間保持した。その後、1 時間プレスし、室温まで放冷させ CuGaSe₂ 焼結体を得た。出発原料の仕込み量モル比 (Cu₂Se/Ga₂Se₃) は化学量論 (1.0/1.0) および Cu 不足 (0.90/1.0) とした。合成した試料を切断、研磨後、Se 雰囲気下 750 °C で 10 時間ポスト処理した。試料表面とのコンタクト層として Mo または Au をスパッタし、InGa 合金でスパッタ面と Cu 線を接着後、エポキシ樹脂で接着面を被覆した。その後、ケミカルバス法で電極表面に CdS を成膜し、光電着法により Pt ナノ粒子を担持させた。電極の性能評価は光電気化学測定により行い、電解質溶液として Eu(NO₃)₃ またはリン酸緩衝液を用いた。光源としてソーラーシミュレーターを用いた。

3. 結果と考察

XRD 測定により目的物 CuGaSe₂ が得られたことを確認した。EDX 分析により、化学量論比とした試料は、Cu/Ga=1.3 と Cu 過剰であり、Cu 不足とした試料では Cu/Ga=0.92 と Cu 不足の試料であった。作製した電極の光電気化学特性を評価した結果を図 1 に示す。Mo をコンタクト層とした Cu 過剰および Cu 不足の電極では、いずれもほとんど光電流は観測されなかったが (図 1-a, b)、Se 処理することで、Cu 過剰の電極ではわずかな向上が見られ (図 1-c)、Cu 不足の電極は顕著に向上した (図

1-d, -80 $\mu\text{A cm}^{-2}$ at 0 V_{RHE})。これは Se 処理によって空気酸化された CuGaSe₂ 表面が修復され、また Cu 不足により p 型特性が増大したためと考えられる。さらに、Cu 不足の試料のコンタクト層を Mo から Au に変えることで光電流は -120 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (at 0 V_{RHE}) とさらに向上した (図 1-e)。これは、Mo の仕事関数 (W_F: 4.6 eV) は CuGaSe₂ (W_F: 5.3 eV) より小さいが、Au (W_F: 5.4 eV) は CuGaSe₂ より大きいいため Au-CuGaSe₂ 接触でショットキー障壁が形成されず、正孔注入が促進されたためと考えられる。

CdS 成膜および Pt 担持した電極において、電子授与体 (Eu³⁺) を含まないリン酸緩衝液中で測定を行った。Eu³⁺ を含む場合と同様の傾向が得られ、また Cu 不足 (Se 処理)/Au 電極は、CdS、Pt 修飾することで光電流が -230 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (at 0 V_{RHE}) とさらに向上した (図 1-f)。これは焼結体電極においても CdS 修飾による p-n ジャンクションが形成し電荷分離が促進され、また Pt が H⁺ の還元を促進していることを意味している。

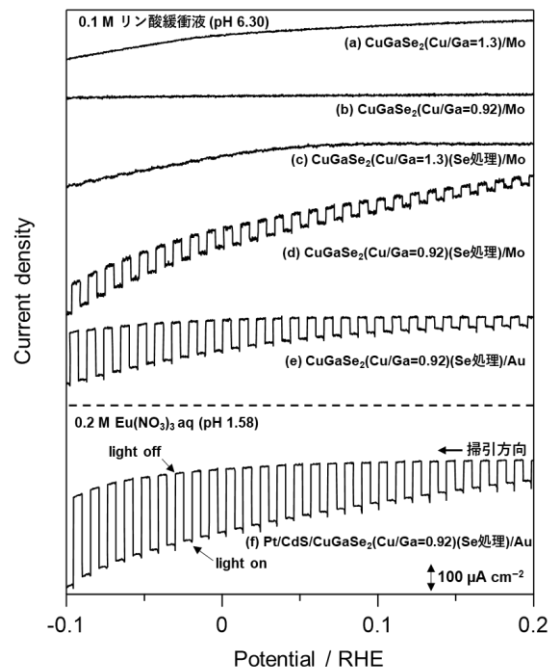


図 1. 各化合物試料の光電流-電位曲線

1) 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 2010, 日刊工業新聞社, pp.48-49.

2) K. Domen et.al, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 3733-3735.

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F07-08] Hydrogen production/energy career/CCU 3

Chair: Ryosuke Atsumi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

Thu. Nov 12, 2020 1:00 PM - 1:45 PM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F07] Development of photo-switchable heterogeneous catalyst based on Fe-MOF for formic acid/CO₂ interconversion

○ Jumpei Matsuo¹, Kohsuke Mori^{1,2}, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University (ESICB))

1:00 PM - 1:15 PM

[1F08] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Development of metal nanoparticle catalysts for anode of anion exchange membrane fuel cells

○ Junya Ohyama¹ (1. Kumamoto University)

1:15 PM - 1:45 PM

光スイッチング CO₂/ギ酸相互変換のための Fe-MOF を利用したリバーシブル触媒の開発

(大阪大*・京大触媒電池**) ○松尾 淳平*・森 浩亮*, **・山下 弘巳*, **

1. 緒言

ギ酸は、常温で爆発性のある水素ガスを、安全に貯蔵・運搬できるエネルギーキャリアとして注目されている。また、再生可能な水素貯蔵材料としてのポテンシャルをもつため、ギ酸合成反応および水素放出反応をリバーシブルに駆動できる反応系の開発が望まれている。我々は以前、PdAg 合金ナノ粒子を弱塩基性アミン修飾シリカやカーボンに担持した触媒が、pH 変化をトリガーとした両機能性触媒として機能することを見出している^{1,2)}。本研究では、金属有機構造体 (MOF) の多様性に着目し、可視光照射下、常温常圧での二酸化炭素 (CO₂) からのギ酸合成反応 (水素貯蔵)、加熱条件下でのギ酸分解反応 (水素放出) を、光スイッチングでリバーシブルに促進する触媒の開発を目指した。

2. 実験

金属クラスター源として FeCl₃・6H₂O、有機リガンドとして 2-アミノテレフタル酸を用いて合成した Fe₃-MOF に Pd および各種金属前駆体を含浸担持し、NaBH₄ で還元することで Pd 合金ナノ粒子を担持した (PdM@Fe₃-MOF, M=Ag, Au, Ni)。また、Fe(III) の一部を 2 価の異種金属に置換した Fe₂M-MOF (M=Mn, Co, Ni, Zn) も合成した。

ギ酸合成反応は、パイレックス製試験管に所定量の触媒、アセトニトリル、トリエタノールアミンを入れ、CO₂ ガス流通後、可視光照射下 (光源: Xe ランプ, λ > 420 nm) で行った。反応活性の評価には、高速液体クロマトグラフィーを用いた。ギ酸分解反応は、試験管に所定量の触媒、ギ酸、ギ酸ナトリウム、水を入れ、75°C にて行った。水素放出量の定量にはガスクロマトグラフィーを用いた。

3. 結果・考察

調製した触媒は全て同じ XRD パターンを示した。また TEM 像において平均粒子径 3.5 nm 程度の Pd 合金ナノ粒子が MOF 表面に分散していることを確認した。PdAg@Fe₃-MOF では、ギ酸合成および水素放

出反応の活性が、Pd ナノ粒子担持触媒に比べてどちらも向上した (Fig. 1)。これは PdAg 合金ナノ粒子が、ギ酸合成反応においては、効果的な光励起電子捕捉剤として、水素生成反応においては、有効な活性点として機能したためであると考えられる。

金属クラスター修飾を行った場合、XAFS 測定により、Fe クラスターへの異種金属の置換が示唆された。特に Fe₂Mn-MOF では、ギ酸合成反応の活性が最も向上した (Fig. 2)。これは、異種金属に由来する低価数サイト上でギ酸合成が促進されたためであると考えられる。

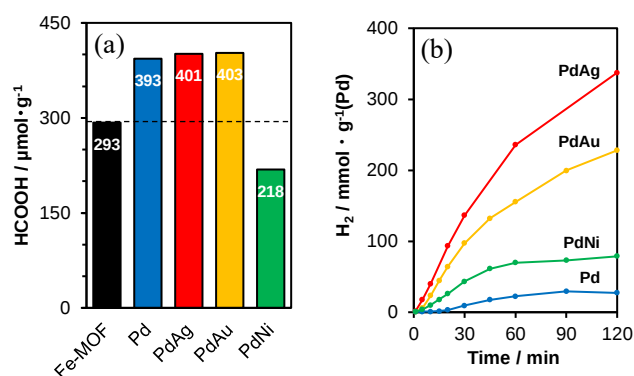


Fig.1 PdM 合金ナノ粒子担持の効果: (a)光触媒的ギ酸合成反応, (b)ギ酸分解による水素放出反応。

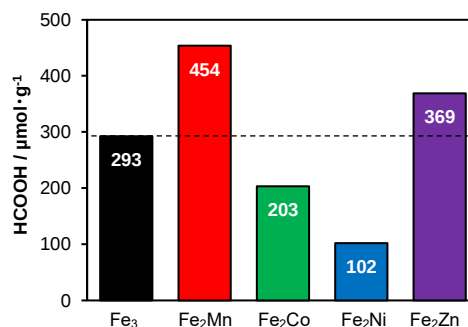


Fig.2 金属クラスター修飾がギ酸合成に及ぼす効果。

- 1) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, **53**, 4677 (2017).
- 2) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **8**, 2277 (2018)

アニオン交換膜形燃料電池アノード用金属ナノ粒子触媒の研究

（熊本大） おおやま じゅんや
大山 順也

1. 緒言

現在、プロトン交換膜形燃料電池（PEMFC）が自動車等で実用化されているが、これに代わる燃料電池としてアニオン交換膜型燃料電池（AEMFC）が注目されている。PEMFCでは電池内部が腐食環境であるため Pt 等の高価な貴金属しか使用できないが、AEMFC では電極内部が低腐食環境であるため、触媒材料として卑金属を含めたさまざまな金属種が使用可能となる。AEMFC の課題は PEMFC に比べて出力が低いことであり、その原因の一つとして燃料極（アノード）側の水素酸化反応が遅いことが挙げられる。そこで、我々は水素酸化反応に対して高い活性を示す触媒開発に取り組んだ。

2. 結果および考察

AEMFC のアノード触媒開発において、①金属ナノ粒子のサイズ制御、②合金化、③表面修飾の3つを検討した。

①金属ナノ粒子のサイズ制御においては、まず、触媒として活性な金属を探索するために、金属種のスクリーニングを行い、Ru が水素酸化反応に比較的高い触媒性能を発現することを見出した。そこで、Ru ナノ粒子のサイズ制御に取り組んだところ、Ru ナノ粒子のサイズが約 3 nm に制御した時に特異的に高い触媒活性を示し、その性能は Pt ナノ粒子に匹敵した(図 1)。最先端電子顕微鏡を用いて触媒構造を原子スケールで観察した結果、Ru ナノ粒子のサイズを 3 nm に制御することで、原子レベルで乱雑な金属表面が生成することが判明し、これが 3 nm で特異的に高活性となった原因と結論した。¹⁾

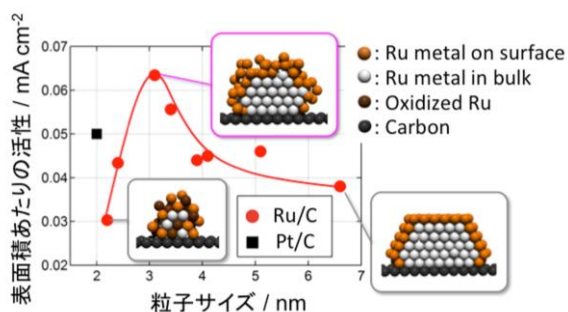


図 1 水素酸化反応に対する Ru ナノ粒子のサイズ特異的な触媒活性。

②合金化では、①において見出した Ru とさまざまな異種金属の組み合わせを検討し、Ir と組み

合わせることで触媒性能が大きく向上することを見出した(図 2)。水素吸脱着挙動を解析した結果、Ru と Ir の合金化によって、それぞれ単体の金属よりも水素吸着エネルギーが低下し、水素酸化反応活性が向上することが示唆された。²⁾

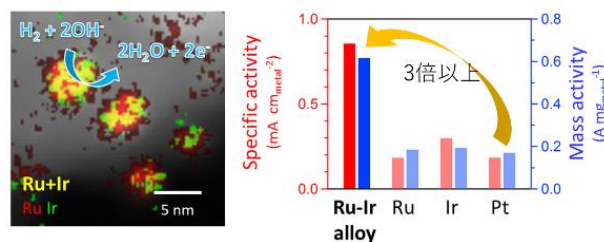


図 2 Ru-Ir 合金化による水素酸化反応活性の向上。

③の表面修飾では、金属ナノ粒子表面の水素吸着エネルギーを変化させること、さらに、吸着水素種と反応する表面水酸化物の性質を変えることを狙いとした。モデル触媒としてカーボン担持 Pt ナノ粒子を用い、その表面を種々の金属酸化物で修飾した。15 種の金属種を用いて表面を修飾することで表面を系統的に変化させ、触媒表面の水素吸着エネルギーおよび表面水酸化物の反応性が触媒性能に寄与することを明らかにした(図 3)。さらに、Co と Ru による表面修飾によって、Pt ナノ粒子触媒の重量および表面積あたりの触媒活性を 2 倍以上向上させることができた。³⁾

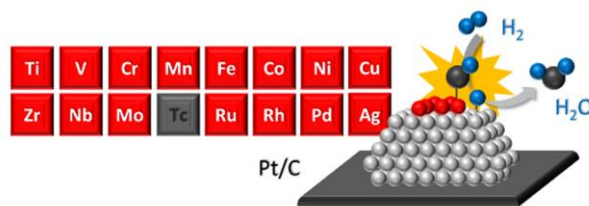


図 3 Pt/C の表面修飾による高活性化。

以上のように金属ナノ粒子のサイズ、組成、表面を変化させることで AEMFC アノード触媒活性を向上させ、そのメカニズムを明らかにした。

1) Ohyama, J., Sato, T., Yamamoto, Y., Arai, S., Satsuma, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8016, (2013).

2) Ohyama, J., Kumada, D., Satsuma, A., *J. Mater. Chem. A*, **4**, 15980, (2016); Ishikawa, K., Ohyama, J., Okubo, K., Murata, K., Satsuma, A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 22771, (2020).

3) Okubo, K., Ohyama, J., Satsuma, A., *Chem. Commun.*, **55**, 3101 (2019).

Hydrogen production/energy career/CCU

[1F09-10] Hydrogen production/energy career/CCU 4

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)

Thu. Nov 12, 2020 2:00 PM - 2:30 PM Room F (3F/Conf. Room F1-2)

[1F09] Dehydrogenation of ethane over Ba-added perovskite catalyst

○Koki Saegusa¹, Kazuharu Ito¹, Kenta Toko¹, Kota Murakami¹, Hikaru Saito⁴, Shuhei Ogo³, Hideaki Tsuneki¹, Shun Maeda², Kunihide Hashimoto², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda University, 2. Kubota Corp., 3. Kochi University, 4. Institute for Molecular Science)

2:00 PM - 2:15 PM

[1F10] Hydrogen production from formic acid catalyzed by polymer-dispersed homogeneous Pt nanoparticles

○Yusuke Minami¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

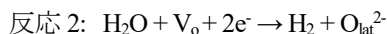
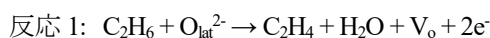
2:15 PM - 2:30 PM

Ba 添加ペロブスカイト型触媒におけるエタン脱水素反応の理論的検討

(早稲田大*・分子研**・高知大***・クボタ****)○七種紘規*・伊東一陽*・都甲健太*・
 村上洸太*・斎藤晃**・小河脩平***・常木英昭*・前田駿****・橋本国秀****・関根泰*

1. 緒言

石油化学工業においてエチレンは重要な原料であり、今後もさらなる需要増加が予想される。エチレンの製造法は、従来は石油由来のナフサの水蒸気クラッキングであったが、近年のアメリカでの天然ガスの価格低下により、天然ガス由来のエタンの水蒸気クラッキングがコスト面で有利な製造法となっている。しかし、エタンの水蒸気クラッキングにおける反応温度は 1073 K 以上であることから、多くのエネルギーを必要とし、さらに反応管から定期的にコークの除去を行う必要がある。これらの問題点を解決するために、反応温度の低下を目的としエタン脱水素触媒反応に注目した。我々は Ba 添加したペロブスカイト型触媒をエタン脱水素触媒反応に用いることで高い活性を実現し、以下の Mars-van-Krevelen 機構(MvK 機構)で反応が進行することを明らかにしてきた。¹⁾



Ba 添加で高活性を示す要因について解明するため、本研究では Ba 添加ペロブスカイト型触媒のエタン脱水素触媒反応の反応機構の解明を目的として、LaMnO₃ (LMO)と La_{1-x}Ba_xMnO_{3-δ}(LBMO)のモデルを用いてエタン脱水素触媒反応のエネルギー障壁や格子酸素の電子状態を DFT 計算で求め、種々の検討を行った。

2. 実験方法, 計算条件

本研究では VASP を計算パッケージとして用い、汎関数には GGA-RPBE, 擬ポテンシャルには PAW, cutoff エネルギーは 400 eV とした。また、LMO の検討面は(211)面とし、LBMO は LMO の最表面の La を 1 つ Ba に置き換えたモデルを検討した。反応のエネルギー障壁については MvK 機構を基に各ステップを決定し、climbing-NEB 法により各ステップ間の遷移状態の構造を求め、最適化することでエネルギーを算出した。

3. 結果および考察²⁾

まず、エタンの活性化(反応 1)に関してエネルギー障壁を計算したところ、Fig. 1 に示すように、全ての素反応に対して LBMO のエネルギー障壁が LMO に比べて小さいという結果が得られた。この中でも特に、反応全体の律速段階である 1st C-H 活性化のエネルギー障壁が Ba 添加により低下したことが全体の活性向上につながったと考えられる。また、1st C-H 活性化の反応サイトである格子酸素の電子状態について Bader 解析を行った結果、LBMO の格子酸素は LMO と比べて 1st C-H 活性化に有利な電子欠乏状態にあり、より高い求電子性を示すという結果が得られたことから、Ba 添加により 1st C-H 活性化が促進されることが明らかとなった。

次に、格子酸素の再生(反応 2)に関して様々な水素被覆率のモデルを作成し、H₂と H₂O の脱離エネルギーを算出した。その結果、水素被覆率の増加に伴って格子酸素が電子リッチとなり、H₂脱離エネルギーが低下し、H₂O として脱離するよりも H₂として脱離する方が有利であるという結果が得られた。一方で、律速段階である 1st C-H 活性化への水素被覆率の影響を検討すると、水素被覆率の増加に伴いエタンの吸着エネルギーが増加したため、1st C-H 活性化は不利になるという結果が得られた。

以上より、エタン脱水素反応において、表面の格子酸素の電子状態が重要であるということが示された。

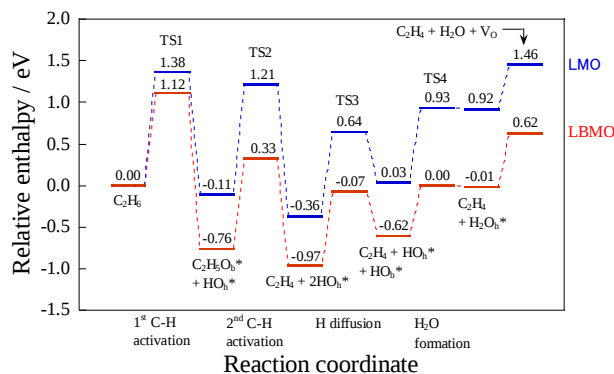


Fig. 1 Energy diagrams of ethane dehydrogenation.

1) H. Saito et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **60** (2017) 203-210.

2) K. Toko et al., *J. Phys. Chem. C*, **124** (2020) 10462-10469.

高分子分散型均一系白金ナノ微粒子が触媒するギ酸分解に基づく水素生成

(大阪市大) ○南^{みなみ} 祐輔・天尾^{あまお} 豊^{ゆたか}

1. 緒言

近年、化石燃料に代わる代替エネルギーとして、水素燃料が期待されている。しかし、常温常圧で気体である水素は貯蔵・運搬が難しく、水素を容易に貯蔵・輸送する技術が必要とされている。そこで、液体系の水素キャリアが注目を浴びている。

当研究室では、水素キャリアとしてギ酸に着目している。ギ酸を水素キャリアとして用いるには、ギ酸を効率よく分解し水素を生成するための触媒が必要不可欠である。当研究室では、ポリビニルピロリドン(PVP)で分散した白金ナノ微粒子(Pt-PVP)を触媒としてギ酸を水素と二酸化炭素に分解できることを見出している。本研究では、分散剤として添加する親水性高分子が触媒活性に与える影響について調べ、白金ナノ微粒子の価数と触媒活性の関係について考察した。

また、我々はこれまでの研究¹⁾で Pt-PVP の反応機構を報告しており、Pt-PVP ではギ酸イオンが触媒に結合することでギ酸分解反応が進行する。そのため、水溶液中のギ酸イオン濃度が低い酸性溶液中では十分な触媒活性が得られないという課題があった。そこで、Pt-PVP にカチオン性高分子を添加することで、酸性溶液中での水素生成触媒活性の向上を検討した。

2. 実験

・ギ酸分解反応

バイアル瓶(13.1 cm³)に試料溶液 3.0 mL を加え、気相を Ar に置換後、Pt-PVP 溶液(Pt : 8.6 g/L) 0.1 mL を注入し、恒温槽内(30.5 °C, 80 rpm)でギ酸分解反応を進行させた。発生した気体はガスクロマトグラフで測定した。試料溶液として、pH を 1.8~6.0 の範囲で変化させた 1 M ギ酸緩衝液を用いた。

・触媒

触媒として、ポリビニルピロリドン(PVP)で分散した白金ナノ微粒子(Pt-PVP)及びポリアクリル酸(PAA)で分散した白金ナノ微粒子(Pt-PAA)を用いた。

3. 結果と考察

・分散剤が触媒活性に与える影響

Pt-PVP 及び Pt-PAA の触媒活性を比較するため、両触媒を用いてギ酸分解反応を進行させた。水素及び一酸化炭素の生成結果を表 1 に示す。

表 1. Pt-PVP 及び Pt-PAA のギ酸分解活性

	H ₂ 生成量	CO 生成量
Pt-PVP	80.9 µmol	未検出
Pt-PAA	1.8 µmol	50 nmol

Pt-PVP は Pt-PAA に比べて 30 倍以上の水素生成活性を示した。一方、一酸化炭素は Pt-PAA のみで生成した。

また、Pt-PVP 及び Pt-PAA に対して XAFS を測定した結果、Pt-PVP は Pt-PAA に比べて電子密度が大きいと結論付けられた。この結果から、Pt-PVP では Pt-PAA に比べて 0 価の白金が多く、逆に Pt-PAA では 2,4 価の白金が多いと推定された。

触媒活性と電子状態の結果を併せると、ギ酸分解に基づく水素生成反応は 0 価の白金原子によって触媒され、その副反応である一酸化炭素生成反応が 2 価もしくは 4 価の白金原子によって触媒されると考察された。

・カチオン性高分子添加による触媒活性改善

カチオン性高分子であるポリ-L-リジン(PLL)を Pt-PVP に添加し、Pt-PVP/PLL を調製した。図 1 に Pt-PVP 及び Pt-PVP/PLL のギ酸分解活性の比較を示している。Pt-PVP/PLL を用いると pH2.0 の条件で、水素生成量が約 1.5 倍となった。

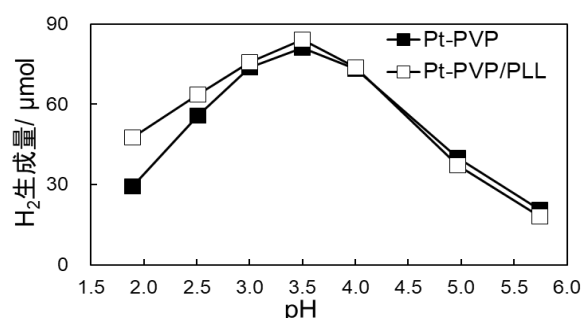


図 1. PLL 添加による触媒活性向上

PLL の添加で pH2.5 以下のギ酸緩衝液に対する触媒活性が向上したのは、PLL が溶液中に存在するギ酸イオンを触媒表面上に引き付け、反応の頻度因子が増加したためであると考えられた。

1) Y. Minami, Y. Amao, *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 3458 (2020)