

水溶媒中でマイクロ波加熱によって形成した TiO₂ 上担持 AgPd@Pd 微粒子を用いたギ酸分解水素生成

Hydrogen production from formic acid decomposition
with TiO₂-supported AgPd@Pd nanocatalysts synthesized by microwave heating in aqueous solution
○服部真史¹、嶋本大祐²、吾郷浩樹¹、辻 正治³(1. 九大先導研、2. 九大総理工、3. 九大炭素センター)

○Masashi Hattori¹, Daisuke Shimamoto², Hiroki Ago¹, Masaharu Tsuji³ (1. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ., 2. Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ., 3. Research and education center of carbon resources, Kyushu Univ.)

E-mail: m.hattori@cm.kyushu-u.ac.jp

[研究目的、背景]

近年、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 から合成され、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ことで、携帯型水素エネルギー源開発における問題である貯蔵設備の大型化の問題の解決が期待できる。

我々はこれまでに、このようなギ酸分解水素生成触媒として、TiO₂ ナノ微粒子上に担持した Ag コア Pd シェルナノ金属触媒が高い触媒活性を示すことを報告している[1]。しかし、上記の触媒は、作製の過程におけるエチレングリコール中でのマイクロ波加熱による高熱で、コアである Ag がシェル部の Pd と一部合金化している。本報告では、この合金化が触媒活性に及ぼす影響を調査するため、低温での合成が可能な水溶媒での上記触媒の合成を試み、Ag コアと Pd シェルの合金化の及ぼす影響を調査した。

[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。別に作製した粒径 10 nm の TiO₂ 微粒子 71.88 mg を加えた、15 mL の蒸留水溶媒中に 12.25 mg の硝酸銀、300 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、120 W の出力で 40 分間加熱して Ag、TiO₂ 微粒子混合液を作製した。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 の水溶液を添加し、400 W で 30 分、1 時間、2 時間のそれぞれの加熱時間で加熱した 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]

作製した AgPd@Pd/TiO₂ の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)によって観察した結果、全ての加熱条件でほぼ同様の形状、組成の平均粒径約 4.6 nm の AgPd@Pd ナノ粒子が TiO₂ 上に担持されていることが分かった。また、それぞれの微粒子の XRD 観測結果とベガード則からそれぞれの微粒子において、Ag コア微粒子と Pd が合金化しており、その Ag:Pd の割合は、30 分のもので 93:7、1 時間のもので 90:10、2 時間のもので 85:15 であることが確認された (エチレングリコール中で加熱したものは 82:18)。

それぞれの試料でのギ酸分解時の水素生成速度は、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 1)から導出した。導出した水素生成量は AgPd@Pd 微粒子 1 g に対して、30 分のもので 46.03 L/gh、1 時間のもので 31.74 L/gh、2 時間のもので、19.17 L/gh であった。以上の結果から、Ag コアと Pd シェルの合金化によって触媒活性が低下すること、合金化を抑制することで触媒活性が大幅に増加することが確認された。

[まとめ]

本研究では、水溶媒中でのマイクロ波加熱法によって Ag と Pd の合金化を抑制した AgPd@Pd ナノ微粒子を TiO₂ ナノ微粒子上に担持させることに成功し、触媒活性の向上を達成した。同時に合金化によって触媒活性が低下することを確認した。

[参考文献]

[1] M. Hattori et al., *J. Mater. Chem. A* (to be published)

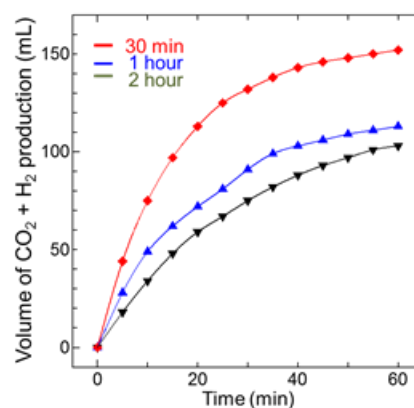


図 1. ギ酸分解時の生成ガス量の計時変化.