

還元型モリブデン酸化物を用いた プラズモン誘起逆水性ガスシフト反応

(大阪大*・京大触媒電池**・さきがけ***)

くす かつき くわはら やすたか やました ひろみ
○楠 和樹*・桑原 泰隆*,**,***・山下 弘巳*,**

1. 緒言

CO₂の基礎化成品への触媒的変換は近年着目されており、変換可能な物質の中でもCOはオレフィンやガソリンの原料となるため工業的に有用である。CO₂をCOに変換する逆水性ガスシフト(RWGS)反応は吸熱反応であり、一般にZnO/Al₂O₃等を触媒として400℃以上の高温下で行われている¹⁾。遷移金属酸化物の1つであるモリブデン酸化物は、還元処理を施すことで構造中に水素原子や酸素欠陥が導入される²⁾。この構造変化に伴い、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance; SPR)に基づく可視光域から近赤外光域にかけた光吸収を示すようになる³⁾。我々は、還元型モリブデン酸化物にPtを担持した触媒が低温(~200℃)、常圧下でのRWGS反応に高活性を示し、さらに可視光照射下では触媒活性が大幅に向上することを見出している⁴⁾。本研究では、Pt担持還元型モリブデン酸化物触媒を用いたRWGS反応において、酸素欠陥が果たす役割や表面プラズモン共鳴が及ぼす影響について詳細に検討を行った。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO₃)を分散させた水溶液に、所定量のK₂PtCl₄前駆体および尿素を加え、95℃で攪拌後、遠心分離・洗浄、乾燥することによりPt(3 wt%)を担持した。得られた粉末を各温度(T = 100~300℃)でH₂還元処理を行うことで、Pt担持還元型モリブデン酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y}(T))を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとしてXRD、XPS、H₂-TPR、TG、UV-vis-NIR、XAFS測定などを行った。

触媒反応は、流通系反応装置を用いて、CO₂とH₂を1:1で流通しながら行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より、Xeランプを用いて光照射しながら行った。

3. 結果および考察

各種Pt担持酸化物触媒を用いて、140℃、常圧下でRWGS反応を行ったところ、Pt/H_xMoO_{3-y}(200)が最も高い触媒活性を示した(Fig. 1(A))。また、各温度でH₂還元を行ったPt/H_xMoO_{3-y}(T)を用いて同様の反応を行ったところ、300℃で還元した場合に最も高いCO生成速度を示した。TG測定より酸素欠陥量および表面水酸基量を見積もったところ、還元温度が高くなるほどより多くの酸素欠陥が導入されており、これがRWGS反応におけるCO₂からCOへの脱酸素反応を促進するものと推測された(Fig. 1(B))。

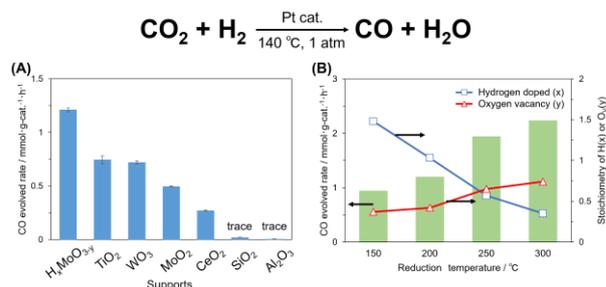


Fig. 1 CO evolved in the reverse water gas shift reaction under dark condition over (A) supported Pt catalysts and (B) Pt/H_xMoO_{3-y}(T) (T = 100~300 °C) and stoichiometry of doped-H (x) and oxygen vacancy (y).

UV-vis-NIR 吸光測定を行ったところ、未還元 Pt/MoO₃ではMoO₃のバンドギャップに対応した紫外光域の吸収のみが確認された。一方、Pt/H_xMoO_{3-y}(T)では590 nm付近にピークを持つ表面プラズモン共鳴(SPR)に由来する光吸収が確認された。そこで、RWGS反応をPt/H_xMoO_{3-y}(200)を用いて、140℃、常圧下、可視光照射下(λ > 450 nm)で行ったところ、CO生成速度は2.1倍に向上し、光の切り替えに対しても可逆的に応答した(Fig. 2)。単色光を用いた同様の反応における触媒活性の増加傾向は吸光スペクトルとほぼ一致したことから、本反応は光吸収により誘起される表面プラズモン共鳴によって促進されるものと推測された。

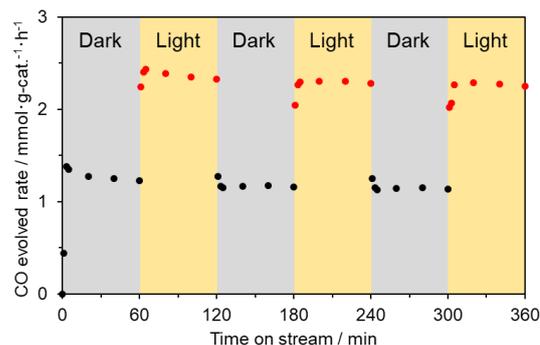


Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction over Pt/H_xMoO_{3-y}(200) with and without visible light irradiation (λ > 450 nm).

- 1) S.-W. Park, O.-S. Joo, K.-D. Jung, H. Kim, S.-H. Han, *Appl. Catal. A-Gen.*, **211**, 81 (2001).
- 2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).
- 3) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9316 (2016).
- 4) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).