

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO₂ の水素化によるギ酸合成○畑 拓仁¹, 森 浩亮^{1,2*}, 山下 弘巳^{1,2}¹ 大阪大学大学院工学研究科, ² 京都大学触媒電池元素戦略拠点Formic acid synthesis by CO₂ hydrogenation using Pd nanocatalyst modified with GaO_x○Hiroto Hata¹, Kohsuke Mori^{1,2*} and Hiromi Yamashita^{1,2}¹ Graduate School of Engineering, Osaka University, ² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University

1. 緒言

ギ酸は常温常圧において液体であり、比較的水素含有量が多い(4.4wt%)ことから水素輸送キャリアとして注目されている。ギ酸を水素輸送キャリアとして用いるためには、CO₂ からのギ酸合成反応を高効率で進行させる手法の確立が必要である。本反応系においては、Pd 系合金ナノ粒子触媒が有効であり、PdAg/TiO₂ 触媒が高活性を示すことを報告している¹。本触媒ではPdとAgの電気陰性度の差に起因する電子リッチなPdと電子プアなAgの生成が活性向上の要因とされている。そこで、本研究ではPdとの電気陰性度の差がより大きな第13族元素(Ga, Al, B)に注目し、新規不均一系触媒の開発を試みた。

2. 実験

担体としてはMelamineを大気中、550℃で焼成することで合成したg-C₃N₄を用いた。合成したg-C₃N₄上にPd前駆体および各種第13族元素前駆体を含浸担持したのち、NaBH₄を用いた化学還元を行うことでPdM/g-C₃N₄(M=Ga, Al, B)を調製した。触媒のキャラクターゼーションとして、HAADF-STEM観察、XAFS測定等を行った。

ギ酸合成反応には、反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10mg、H₂およびCO₂ガス各 1MPa、1MのNaHCO₃水溶液を封入して100℃で攪拌することで行った。生成したギ酸の定量には高速液体クロマトグラフィーを用い、TONを用いて活性を比較した。

3. 結果と考察

PdGa/g-C₃N₄触媒のHAADF-STEM観察から高分散に担持されたPdナノ粒子を確認した。また、XAFS測定およびEDXマッピングからGaはPd粒子上にGa酸化物クラスター状態で存在することが確認された。Ga酸化物クラスターの存在により、Pd電荷の不均衡

が生じていることがDFT計算から示唆された。(Fig.1)

ギ酸合成反応においては第13族元素の添加により触媒活性の向上が確認され、最も活性が向上したPdGa/g-C₃N₄触媒では露出Pd当たりの活性が添加前と比べておよそ10倍に向上した。(Fig.2)

活性向上の要因として、電子リッチなPdにより水素開裂ステップが、電子プアなPdによりHCO₃⁻の吸着ステップが、両者の相互作用によりHCO₃⁻の水素化ステップがそれぞれ促進されていることがH₂-D₂交換反応等の実験的考察およびDFT計算から確かめられた。

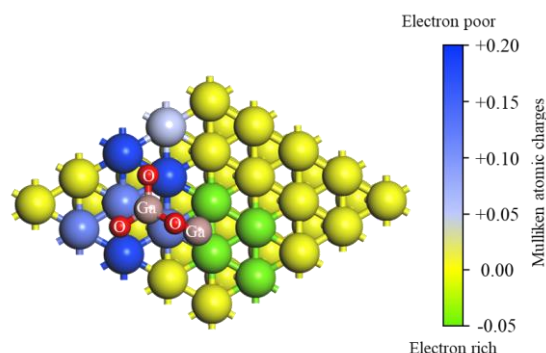


Fig.1 Pd 電荷密度解析

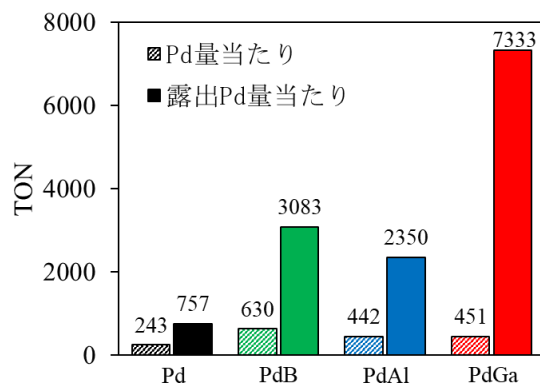


Fig.2 第13族元素添加の影響

文 献

- 1) K. Mori, T. Sano, and H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8902

*E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp