

保護コロイドを利用した貴金属担持触媒の調製と構造制御に関する研究

木村, 加奈

<https://hdl.handle.net/2324/1654923>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 木村 加奈

Name

論文名 : 保護コロイドを利用した貴金属担持触媒の調製と構造制御に関する研究
Title

区 分 : 甲

Category

論文内容の要旨

Thesis Summary

本論文は、化学工業、石油精製、石油化学工業、エネルギー、環境保全などに幅広く応用されている重要な触媒材料である金属担持触媒について、保護コロイドを利用した貴金属担持触媒の調製および構造制御に関する研究についてまとめたものである。保護コロイドを利用した貴金属担持触媒の調製手法（保護コロイド法）は、①液相中、保護剤存在下で金属イオンを還元することによる保護コロイド調製、②保護コロイドと触媒担体粉末の混合による金属の担体への吸着担持、という過程を経て得ることができ、保護コロイドの調製条件の選択により、金属粒子径、形状、分散性、合金組成など、触媒活性に深く関係する金属触媒の構造を制御し易いという利点がある。この保護コロイドを利用した金属担持触媒調製法により、構造制御された金属担持触媒を得ることができれば、高い触媒機能の発現が期待できる。さらに、構造制御された金属担持触媒の機能解明は、更なる高機能な触媒材料に関する指針を示すことができ、触媒化学分野における学術的な進展が期待される。そこで本論文では、多くの触媒反応に対して利用可能であり汎用性の最も高い Pt 系担持触媒に焦点を置き、保護コロイドを用いた Pt 系担持触媒の調製および構造制御に関する研究を行うことを目的とした。

第1章では序論として金属担持触媒に要求される基本的な性質およびこれまでの研究報告例および本研究の目的および構成を記述した。

第2章では、まず Pt 単独の系について保護コロイドを用いた Pt 担持触媒の調製に関する検討を行った。Pt 担持触媒の調製には、粒子径の揃った Pt コロイドを安定的に作製可能である、光還元法によって塩化白金酸を Pt 原料、ポリ (N-ビニル-2-ピロリドン) (PVP) を保護剤とした Pt コロイド (2 nm) を調製し、これと酸化物担体を混合することで Pt 担持触媒を得た。担体の種類、Pt 担持量、溶液の pH、PVP の存在の有無などの調製条件を変えることで、この Pt 担持触媒調製プロセスを追跡し、Pt 高分散担持条件および Pt コロイドの担体への吸着担持過程について考察を行った。Pt コロイドを用いた Pt 担持触媒の調製において、担体の種類および比表面積が重要であることがわかった。Pt/TiO₂ (P25) の調製について、Pt 分散度は Pt 担持量に依存しており、Pt ナノ粒子高分散担持触媒を得るには最適な担持量が存在した。担持過程における溶液の pH が、Pt 担持量によって担体の Pt 吸着量、分散度に影響を与えることが分かった。また、保護コロイド法で調製した Pt/TiO₂ (P25) 触媒による CO 酸化活性は、一般的な含浸法および光電着法で調製した Pt/TiO₂ 触媒よりも高い Pt

分散度、高い CO 酸化活性を示した。FTIR スペクトルによる検討から、Pt/TiO₂ (P25) 触媒の高い CO 酸化活性を得るためには前処理として水素還元処理が必要であることがわかった。以上の結果より、保護コロイド法が高い CO 酸化活性を示す Pt 担持触媒の調製法として有効であることがわかった。

第 3 章では、保護コロイド法を Pt-Rh バイメタリック系に拡張するため、まず構造制御した Pt-Rh バイメタリックナノ粒子合成法について検討を行った。二通りの方法により、Pt コア-Rh シェル構造、Pt、Rh のランダム合金構造の Pt-Rh バイメタリックナノ粒子の調製を試みた。Pt コア-Rh シェル構造ナノ粒子の合成について、PVP と塩化白金酸を含むエタノール-水溶液を光還元した後、PVP と塩化ロジウムを含むエタノール-水溶液を加えて加熱還流する方法を検討し、STEM 観察および EXAFS 分析から、光還元により形成された 2 nm の Pt コア粒子表面を Rh 原子層が覆ったコア-シェル構造ナノ粒子が生成したことがわかった。光還元-加熱還流の逐次還元法では、Pt : Rh モル比を 4 : 1、1 : 1、1 : 4 と変化させることで、Pt コア粒子表面を被覆する Rh 量を増加させることができ、Pt 粒子上に Rh 原子が 2~3 層で積層すると予想された Pt : Rh = 1 : 4 の Pt-Rh ナノ粒子について、STEM、EDX による分析から Pt コア-Rh シェル構造の形成を確認した。また、この逐次還元法では、RhCl₃ の添加方法について、Pt コロイド溶液に滴下する方法でも同様にコアシェル構造ナノ粒子が生成することがわかった。Pt 原子と Rh 原子が粒子内でランダムに配置した構造の Pt-Rh バイメタリックナノ粒子は、NaBH₄ を還元剤として両者のイオンを速やかに同時還元する方法により合成された。以上の結果より、金属イオン方法をコントロールすることで、構造制御した Pt-Rh バイメタリックナノ粒子を合成できることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で合成された Pt-Rh バイメタリックナノ粒子担持触媒調製について検討を行った。光還元-加熱還流の逐次還元法で調製したコア-シェル構造 Pt-Rh コロイドと TiO₂ (P25) を混合することで、Pt-Rh/TiO₂ 触媒を得ることができた。この Pt-Rh/TiO₂ 触媒について、TEM、EXAFS、CO 吸着種 FTIR、XPS などによる分析の結果、400 °C 加熱処理、200 °C 水素還元処理後も粒子径の変化なく、コア-シェル構造を保持して TiO₂ 上に担持されていることがわかった。コア-シェル構造 Pt-Rh ナノ粒子担持 TiO₂ は、Pt 単独、Rh 単独の TiO₂ 担持触媒よりも NO-CO 反応活性が向上し、Pt コア粒子表面が Rh 原子で 90%被覆されていると考えられる Pt : Rh = 1 : 1 の場合で最も高い活性を示した。したがって、金属単独の担持触媒とは異なる、バイメタリックな表面金属組成を持つことで、触媒活性を向上させることができる可能性を示唆した。

第 5 章では本論文を総括し、保護コロイドを利用した Pt 担持触媒および Pt-Rh 担持触媒の調製法について検討を行った結果、この手法が Pt 高分散担持触媒の調製に有効であったこと、得られた Pt 担持触媒は CO 酸化反応に有効な触媒であることがわかった。さらに、Pt-Rh バイメタリック系では様々な金属イオンの還元方法を駆使することで、コア-シェル構造、ランダム構造という異なる構造を有する Pt-Rh バイメタリックナノ粒子ナノ粒子を合成できることを明らかにした。コア-シェル構造 Pt-Rh ナノ粒子は、保護コロイド法を用いることで構造を変えることなく TiO₂ への担持も可能であり、金属単独系だけでなくバイメタリック系の担持触媒調製法としても適用可能であることを示した。また、詳細に構造を解析されたコア-シェル構造 Pt-Rh ナノ粒子担持触媒は、Pt 単独、Rh 単独の TiO₂ 担持触媒よりも高い NO-CO 反応活性を示したことから、金属触媒表面をバイメタリック化することで高い触媒機能を発現させることができることを明らかにした。本研究の成果は、触媒化学および触媒調製化学分野における学術的な進展に寄与するものと期待される。さらに、Pt コア-Rh シェル構造ナノ粒子は、Rh を触媒表面のみに配置させることができるため、高価な Rh の使用量を削減し、貴金属資源の有効利用法として貢献できると考えられる。