

## 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

## 主 論 文 の 要 約

### Thesis Summary

#### 第 1 章 序論

金属担持触媒は、化学工業や石油精製、石油化学工業などに幅広く利用され、自動車排出ガス浄化技術や、近年では燃料電池技術にも応用される汎用性の高い重要な材料である。金属触媒の性質は、反応分子が吸着する場所である金属表面の構造に大きく依存するため、より高機能な金属担持触媒を作り出すためには金属の表面構造を適切に制御することが必要である。しかしながら、一般的な金属担持触媒の調製法である含浸法では金属の構造を精密に制御することは難しく、触媒を原子レベルでコントロールできる高度な手法の開発が求められている。そこで本研究では、触媒表面の構造を制御可能であると期待される、保護コロイドを利用した金属担持触媒の調製法を開発することを目的とした。

本論文は全 5 章から構成されており、第 1 章では金属触媒表面の基本的な特性と、表面構造を制御した金属触媒のこれまでの報告例をまとめ、本研究の目的を記述した。

第 2 章では、金属担持触媒の調製法について、担持する金属の粒子径を制御しやすい保護コロイドを利用した手法を検討した。また、本調製法は、Pt ナノ粒子の触媒担体上への液相での吸着担持プロセスを経るが、このプロセスについて詳細に追跡することで、Pt ナノ粒子を液相中で高分散に吸着担持するメカニズムについて検討を行った。得られた Pt ナノ粒子担持触媒を用いて CO 酸化反応を行った。

第 3 章では、Pt と他の金属を組み合わせることで、Pt 単一の触媒とは異なる触媒作用を示すと期待されるバイメタリック系に拡張したナノ粒子合成法について検討した。第二成分としては、バルクで Pt と完全に固溶する Rh を選択し、Pt と Rh が粒子内で固溶したランダム構造、Pt をコア粒子としてその表面上を Rh 原子で修飾したコア-シェル構造の二種類の触媒表面の金属組成を制御したバイメタリックナノ粒子の合成を行った。

第 4 章では、第 3 章で合成した構造の制御された Pt-Rh バイメタリックナノ粒子を触媒担体に構造を変えずに担持し、NO-CO 反応の活性を調査した。

以上の結果を、第 5 章で総括した。

## 第2章 保護コロイドを用いた Pt 担持触媒の調製と CO 酸化活性

本章では、光還元法によって PVP-Pt コロイド溶液を調製し、これと酸化物担体を混合する方法（保護コロイド法）で Pt ナノ粒子担持触媒を調製した。この調製法について、Pt ナノ粒子を担体上に高分散に担持した触媒を得るための最適条件を探索し、以下に示すような結果が得られた。

保護コロイド法による Pt ナノ粒子担持触媒の調製には、適切な担体を用いる必要があった。また、Pt ナノ粒子高分散担持触媒を得るためには、担体の種類だけでなく担体の比表面積が重要であった。担体として TiO<sub>2</sub> (P25) を用いた場合、最も Pt 分散度の高い触媒が得られ、Pt ナノ粒子高分散担持触媒の調製に有効であることがわかった。保護コロイド法による Pt/TiO<sub>2</sub> (P25) の調製について、Pt 分散度は Pt 担持量に依存していた。したがって、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することがわかった。溶液の pH は、Pt 担持量によって担体の Pt 吸着量、分散度に影響を与え、TiO<sub>2</sub> 担体上には Pt ナノ粒子を高分散状態で担持できる強い吸着サイトと、凝集しやすい弱い吸着サイトが存在することが分かった。PVP は Pt ナノ粒子高分散担持触媒を得るために必要であった。

保護コロイド法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> は含浸法や光電着法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> よりも高い CO 酸化活性を示した。また、保護コロイド法で調製した Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Pt/TiO<sub>2</sub> よりも CO 酸化活性が低下し、CO 酸化活性が調製法と担体に依存することがわかった。保護コロイド法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> の CO 酸化活性はその前処理条件によって異なることがわかった。保護コロイド法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> は同じ方法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> や他の方法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> よりも高い Pt 分散度を示し、Pt 高分散担持触媒の調製法として有効であることがわかった。ターンオーバー数は保護コロイド法と含浸法でほぼ同程度であり、保護コロイド法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> が高い CO 酸化活性を示したのは、Pt 分散度が高かったためだと考えられる。FTIR スペクトルによる検討から、高い CO 酸化活性を得るためには水素還元処理が必要であることがわかった。

## 第3章 構造を制御した Pt-Rh バイメタリックナノ粒子の合成

本章では、構造の異なる 2 種類の Pt-Rh バイメタリックナノ粒子の合成法について検討し、Pt-Rh バイメタリックナノ粒子の構造を、金属イオンの還元方法によって制御できることを明らかにした。

### 光還元-加熱還流の逐次還元法によるコア-シェル構造ナノ粒子の合成

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して Pt コア-Rh シェル構造ナノ粒子の合成を行った。EXAFS、TEM、EDX による分析から、先に形成した Pt ナノ粒子に Rh 覆ったコア-シェル構造ナノ粒子が生成したことを確認した。また、RhCl<sub>3</sub> 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。

### NaBH<sub>4</sub>還元法による合金構造 Pt-Rh ナノ粒子の合成

NaBH<sub>4</sub> を還元剤として 70°C の水溶液中、Pt イオンと Rh イオンを同時に還元する方法で合金構造の Pt-Rh ナノ粒子の合成を行った。EXAFS、TEM による構造解析の結果、Pt 原子と Rh 原子が粒子中でバラバラに配置した合金構造の Pt-Rh バイメタリックナノ粒子を得ることができた。

## 第4章 Pt-Rh バイメタリックナノ粒子の TiO<sub>2</sub> への担持

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 TiO<sub>2</sub> (P25) を混合することで、Pt-Rh/TiO<sub>2</sub> 触媒を得ることができた。この Pt-Rh/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> は、Pt 単独、Rh 単独の TiO<sub>2</sub> 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、触媒活性が向上することを明らかにした。

## 第5章 総括

本研究を総括すると、保護コロイド法が従来の金属担持法である含浸法と比較して Pt ナノ粒子を担体上に分散性よく担持でき、高分散 Pt 担持触媒の調製法に有効であった。また、この方法で調製した Pt/TiO<sub>2</sub> が 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ナノ粒子を合成に挑み、EXAFS、TEM により詳細な構造解析を行うことでコア-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の生成を明らかにすることができた。この Pt-Rh バイメタリックナノ粒子は、液相中の保護コロイド法を用いることで構造を変えることなく TiO<sub>2</sub> への担持も可能であり、単一金属ナノ粒子だけでなくバイメタリックナノ粒子担持触媒の調製法としても適用可能である。また、詳細に構造を解析された Pt コア-Rh シェル構造ナノ粒子担持触媒は、Pt 単独、Rh 単独担持触媒よりも高い触媒活性を示すことが明らかとなり、バイメタリックナノ粒子触媒の構造と触媒特性を相関づけた例として、触媒化学、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。