

研究成果報告書

事業名（補助金名）： 基盤的研究開発育成事業（共同研究補助金）
研究開発テーマ名： 鋳型合成した金属ナノクラスターによる水素製造精製技術の開発
研究代表者名： 福岡 淳 【北海道大学触媒化学研究センター／助教授】
共同研究者名： 岩佐 信弘 【北海道大学大学院工学研究科／助手】
外部協力者名： 稲垣 伸二 【株式会社豊田中央研究所／主任研究員】

1. 事業の背景・目的

2005年2月に京都議定書が発効し、地球温暖化ガスの排出削減は急務の課題となった。北海道は暖房用として石油を大量に使用しており、炭酸ガス排出量が国内他地域に比べ2割も多いことから削減が必要である。水素を燃料とする燃料電池は石油に比べ炭酸ガスの排出量が大幅に少ないことから、環境に優しいクリーンな次世代エネルギーシステムとして期待されている。しかし、燃料電池の普及のためには技術的な課題が多い。燃料となる水素は天然ガスやメタノールから製造されるが、微量の一酸化炭素(CO)が混在しておりこれが燃料電池の電極の毒物質となり発電能力を大幅に低下させる。

水素中のCOは、アルミナやシリカ上の白金を触媒として423 Kの水素中CO優先酸化反応(Preferential Oxidation: PROX反応)により10 ppm程度まで低減化され、353 Kで燃料電池に供給される¹⁾。PROX反応用触媒としては、Pt²⁾、Ru³⁾、Au⁴⁾を酸化物担体に担持したものが検討されており、K添加効果⁶⁾、合金系⁷⁾も報告されている。また、Pt/TiO₂をFeO_xで覆った触媒が高活性を示すという報告がある⁸⁾。このようにPROX触媒の研究は多いが、活性・選択性ともに高いものは少ない。現行法のPt/アルミナ触媒は423 K以上で活性であるが、もしPROXを353 Kで行うことができれば冷却プロセスを減らせる。また、選択率の高い触媒は報告例がほとんど無く、H₂+O₂反応またはCOメタン化で水素を消費する。このようにお互いに反応しうるCO/O₂/H₂混合系で、CO+O₂反応のみを選択的に行うのは困難である。

我々は、これまで規則性多孔体中で金属ナノクラスター(ナノ粒子・ナノワイヤー)を鋳型合成し、その構造と物性に関する研究を行ってきた⁹⁻¹¹⁾。本研究では、鋳型合成した金属ナノクラスターによる燃料電池用水素精製のための高性能触媒の開発と反応機構の解明を目的とする。我々の目標は“Preferential Oxidation”ではなくCO酸化のみを行う“Selective Oxidation”である。本研究では、メソポーラスシリカ担持Ptナノ粒子触媒がこの要求を満たす優れた触媒であることを見いだすとともに、同位体トレーサーを用いたIRによる機構研究から、担体の促進効果を解明した¹²⁾。

2. 内容・方法

2.1 触媒調製

担体はFSM-16¹³⁾(BET 表面積 1057 m² g⁻¹, 細孔径 2.7 nm), HMM-1¹⁴⁾(CH₂CH₂ 架橋, 689 m² g⁻¹, 3.0 nm), SiO₂ (富士シリシア Cariat Q-10, 287 m² g⁻¹), γ -Al₂O₃ (西尾工業 A-11, 82 m² g⁻¹)を用いた。塩化白金酸水溶液を用いて担体に含浸担持した。その後、酸素気流下 473 K で 2 時間焼成し、さらに水素気流下 473 K で 2 時間還元してFSM-16 細孔内 Pt ナノ粒子を調製した(以下、Pt(p)/FSM-16 と表記する)。Pt 担持量は 5 wt%とした。また、H₂PtCl₆/FSM-16を光還元¹⁰⁾してFSM-16 細孔内 Pt ナノワイヤー(Pt(w)/FSM-16)を合成した。触媒の構造はガス吸着、粉末 X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、X 線光電子分光法(XPS)、昇温脱離法(TPD)、赤外分光法(IR)により検討し、ナノ粒子、ナノワイヤーともに細孔内に生成していることを確かめた。触媒の構造パラメーターを表 1 に示す。また、TEM と FE-SEM 像を図 1 に示す。

表 1 担体と Pt 触媒の構造パラメーター^a.

物質	表面積 (BET, m ² g ⁻¹)	細孔径 (BJH, nm)	細孔容積 (ml g ⁻¹)	CO/Pt ^b	H/Pt ^c
FSM-16 ^d	1057	2.7	0.84	–	–
Pt(p)/FSM-16	944	2.7	0.77	0.24	0.27
Pt(w)/FSM-16	878	2.7	0.68	0.09	0.08
Pt(w, ex)/FSM-16 ^e	979	2.7	0.78	–	–
HMM-1 ^f	689	3.0	0.57	–	–
Pt(p)/HMM-1	661	3.0	0.58	0.31	–
Pt(w)/HMM-1	648	3.0	0.57	0.15	0.15
SiO ₂ ^g	287	–	1.33	–	–
Pt/SiO ₂	–	–	–	0.13	0.11
Al ₂ O ₃ ^h	82	–	0.13	–	–
Pt/Al ₂ O ₃	–	–	–	0.17	–

^a N₂ 吸着は Quantachrome Autosorb-6, CO と H₂ 吸着は Quantachrome Chembet-3000 で測定. ^b CO 吸着は 323 K で測定. ^c H₂ 吸着は 298 K で測定. ^d Inagaki, S. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 680 (1993)の方法で合成. ^e フッ酸を用いて Pt ナノワイヤーを FSM-16 から抽出し FSM-16 外表面上に担持した. 抽出法の詳細は Fukuoka, A. et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 853–858 (2004)に記載. ^f Inagaki, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9611 (1999)の方法で合成. ^g 富士シリシア, Cariat Q-10. ^h 西尾工業, γ -Al₂O₃ A-11.

2.2 触媒反応

反応はガラス製常圧固定床流通式反応器(内径 8 mm)で行った(図2). 前処理として触媒を 473 K, 1 時間水素還元した. 次に反応ガス(CO 1 %, O₂ 0.5–1 %, N₂ 5 %, H₂ バランス, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹)を流して所定温度まで加熱し, 定常活性になった後, 出口ガスをオンライン GC で分析した(TCD 検出器, MS13X カラム). 転化率と選択率は以下の定義に従う. CO 転化率 $X_{CO} = (N_{CO,in} - N_{CO,out}) / N_{CO,in} \times 100$ (%), O₂ 転化率 $X_{O_2} = (N_{O_2,in} - N_{O_2,out}) / N_{O_2,in} \times 100$ (%), CO 選択率 $S_{CO} = (1/2)(N_{CO,in} - N_{CO,out}) / (N_{O_2,in} - N_{O_2,out}) \times 100$ (%), N は CO または O₂ のモルである.

2.3 IR 測定

IR は日本分光 FTIR-420 を用いて透過法で測定した. ディスク成型した試料を CaF₂ 窓付の IR セルに入れ, 水素雰囲気下 473 K で 1 時間還元し, 473 K で 30 分間真空乾燥した(約 10⁻³ Torr, 1 Torr = 133 Pa). まず, IR セルに CO または ¹³CO を導入し 293 K で 10 分後に IR を測定し, 次に他のガス(H₂, D₂, O₂ または ¹⁸O₂)を入れて IR を測定した. スペクトルは気相ガスを差し引いて示した.

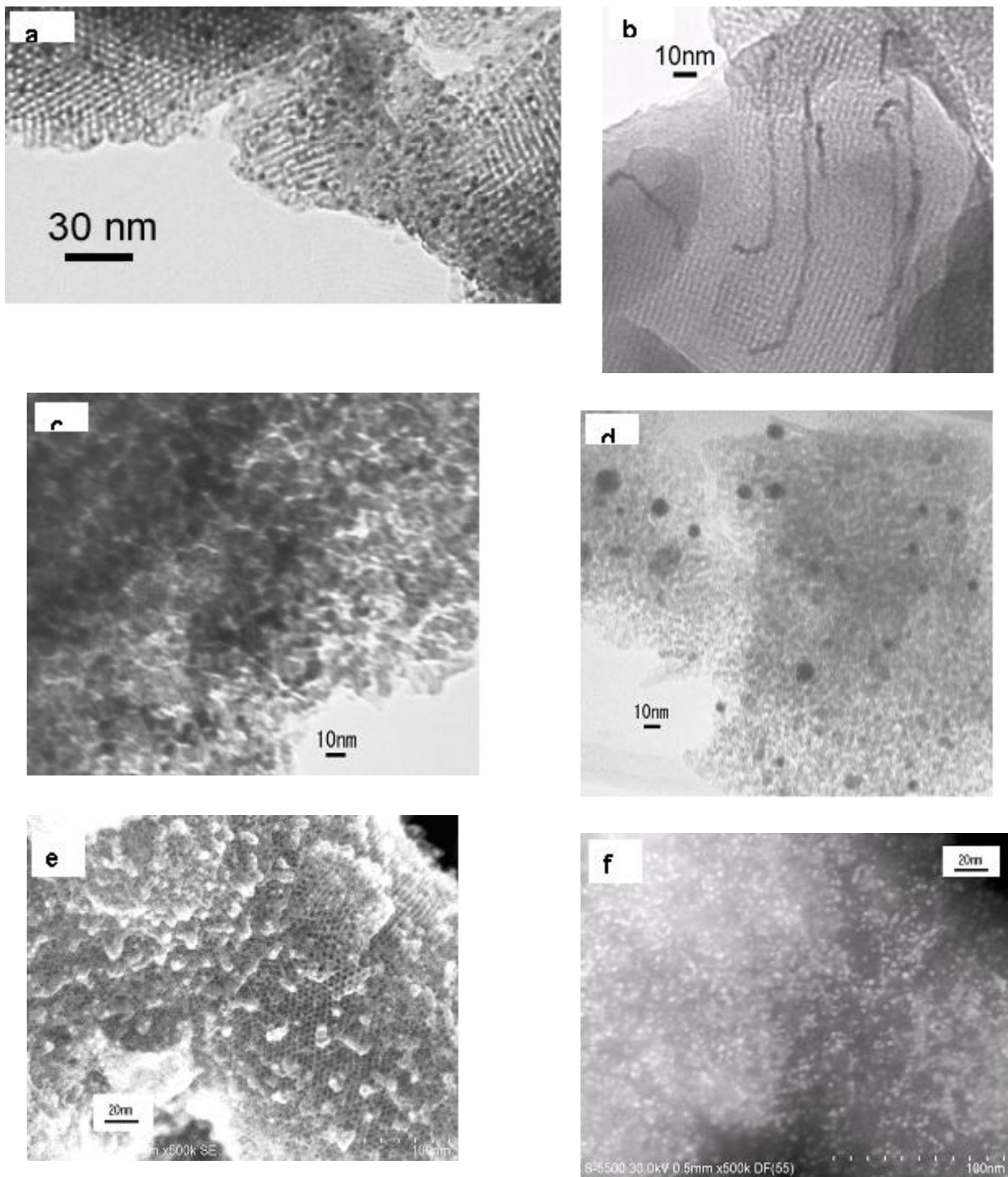


図1 TEM および FE-SEM 像: (a) Pt(p)/FSM-16, (b) Pt(w)/FSM-16, (c) Pt/SiO₂, (d) Pt/Al₂O₃. (e) Pt(p)/FSM-16 の高分解能 SEM 像. (f) Pt(p)/FSM-16 の HAADF(high angle annular dark field) STEM 像. TEM は Hitachi H-800 (200 kV), FE-SEM は日立 S-5500 で測定.

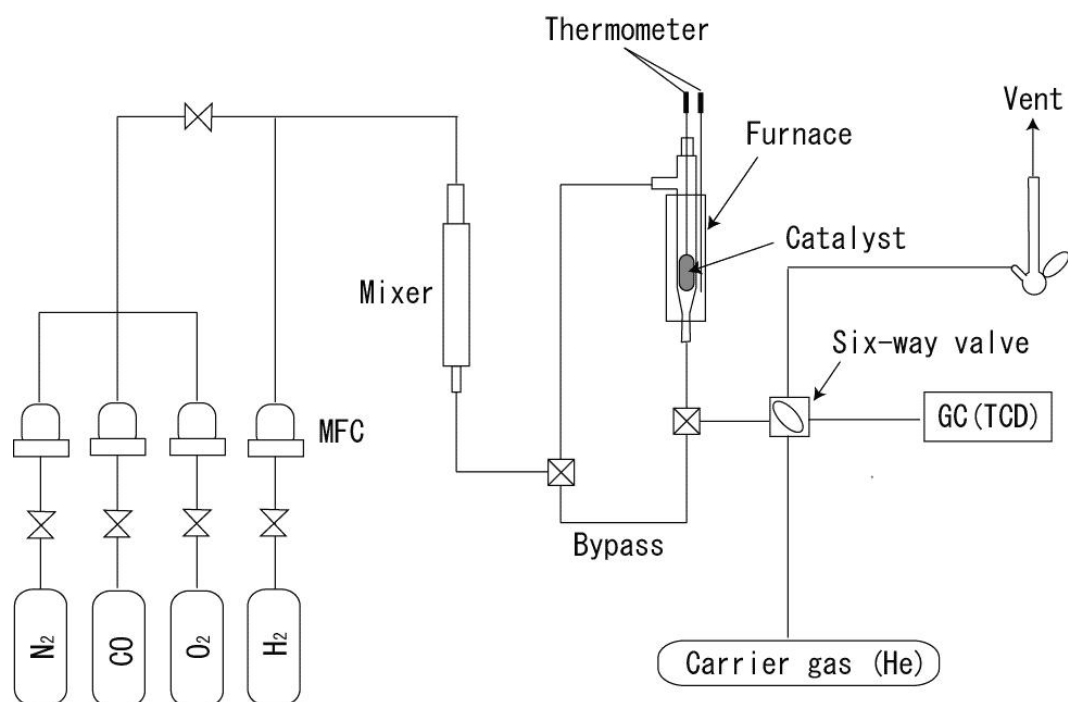


図2 PROX 反応装置図

3. 結果・成果

3.1 PROX 反応における触媒性能

まず、CO完全除去のために量論よりも過剰の O_2 ($O_2/CO = 1$)を用いて反応を行った。各触媒におけるCO転化率の反応温度依存性を図3に示す。 SiO_2 、 Al_2O_3 担持では423 KでCO転化率が100%となるが、FSM-16では373 K以下の低温域でも高転化率を示す。特に、Pt(p)/FSM-16では313 Kでもほぼ100%転化率となり、これまでで最も活性の高い触媒の一つとなった。しかし、架橋 CH_2CH_2 基をもつHMM-1では、FSM-16と同じ3 nm径のPtナノ粒子を含むにも関わらず低活性であることから、シリカの構造と組成が反応に大きく影響することが分かった。Pt(p)/FSM-16上で、実ガス類似の水蒸気(2%)と CO_2 (20%)を含む混合ガスを反応させても活性低下はみられなかった(図3の▼印)。なお、Pt(p)/MCM-41でもPt(p)/FSM-16と同様の活性が得られた。

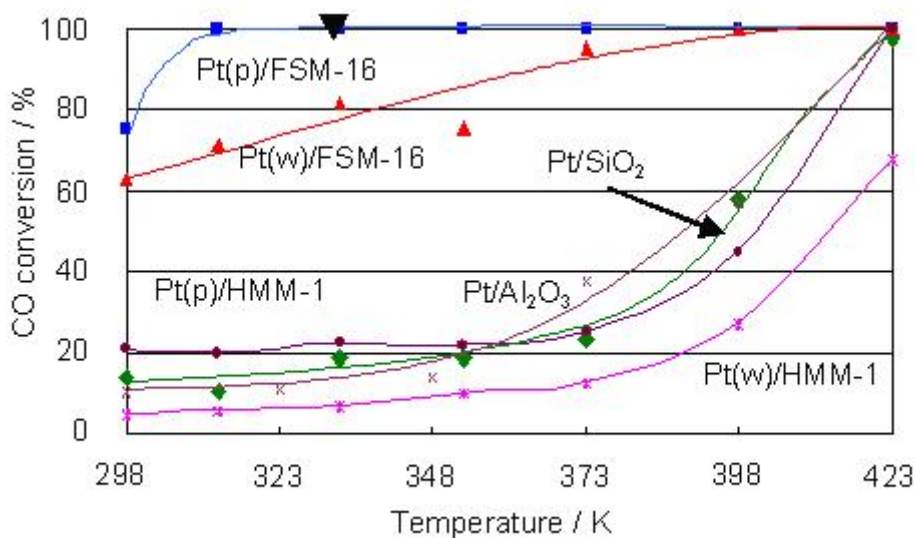


図3 O_2 過剰条件($O_2/CO = 1$)での各種担持Pt触媒によるPROX反応。反応条件: CO 1%, O_2 1% ($O_2/CO = 1$), H_2 93%, N_2 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧。

Pt(p)/FSM-16の触媒寿命を353 Kで検討したところ、CO転化率は96時間後に100%から90%まで低下したが、473 Kで1時間水素還元すると活性は元に戻った(図4)。TEM観察で、反応前後におけるPtナノ粒子の構造変化はみられなかった。

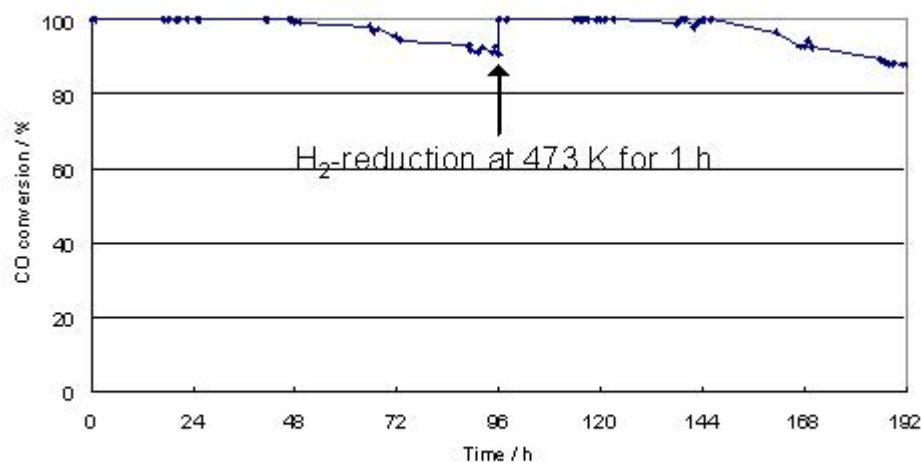


図4 PROX 反応における Pt(p)/FSM-16 の触媒耐久試験. 反応条件: CO 1%, O₂ 1% (O₂/CO = 1), H₂ 93%, N₂ 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧, 温度 353 K.

次に反応選択性を検討した. 実験項で示したように, 全O₂消費量のうちCOとの反応分の割合をCO選択率と定義する. 図5に示すように, CO酸化(CO + 1/2 O₂ → CO₂)の量論量O₂/CO = 1/2で反応を行うと, 全温度域でPt(p)/FSM-16上のCO転化率は95%以上であることからCO選択率も95%以上となる. さらに, O₂/CO = 1の条件下, O₂転化率20-40%でCO選択率を比較すると, Pt/SiO₂, Al₂O₃では約50%であるがFSM-16ではほぼ100%であった(図6). このような高選択率を示すPROX触媒はきわめて少ない.

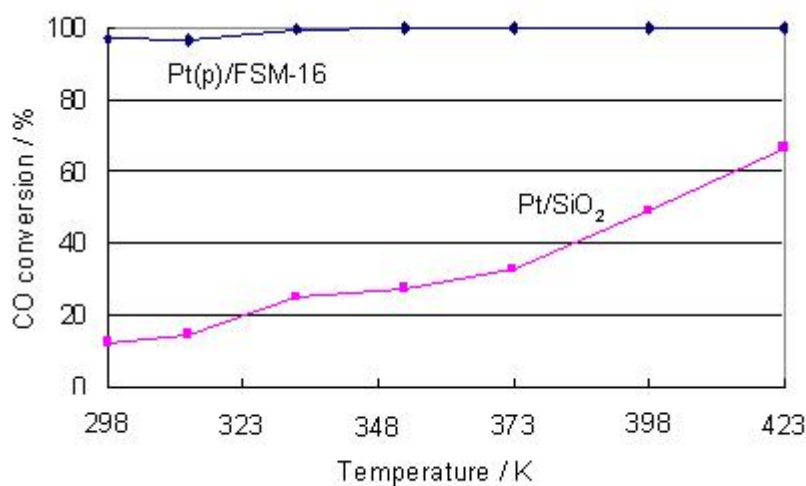


図5 量論条件(O₂/CO = 1/2)におけるPROX反応. 反応条件: CO 1%, O₂ 0.5% (O₂/CO = 1/2), H₂ 93.5%, N₂ 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧.

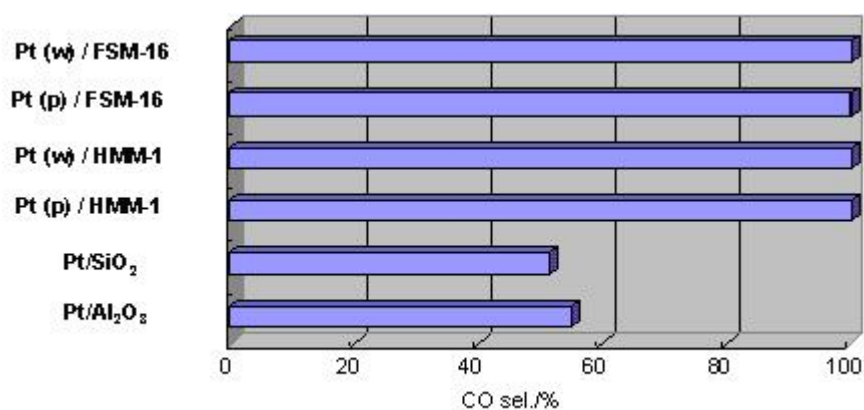


図6 酸素過剰条件 ($O_2/CO = 1$) における PROX 反応の CO 酸化選択率. 反応条件: CO 1%, O_2 1% ($O_2/CO = 1$), H_2 93%, N_2 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧, 温度 298–423 K.

細孔内で合成したPtナノワイヤーをフッ酸で抽出し, 再度, FSM-16外表面に担持したPt(w,ex)/FSM-16触媒では図7に示したように活性・選択性ともに大きく低下したことから, 細孔内にPtを担持することが重要である.

図8に示すように, Pt(p)/FSM-16 触媒上, 反応ガス中の H_2 を He に置き換えて通常の CO 酸化反応を行なうと, CO 転化率は 20%まで低下した. 従って, 水素は CO 酸化を促進する. このことから, $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ で水が生成し, 水性ガスシフト反応 (WGS: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) で CO が除去され H_2 が再生する機構が提案されている^{8, 15}. しかし, 図9に示したように Pt(p)/FSM-16 上で H_2 無しの CO 酸化に H_2O を添加しても活性が向上しないこと, また別途 WGSR を行っても反応が進行しないことから (図 10), 我々の系は H_2O が関与する機構とは考えにくい. そこで, 赤外分光法で反応機構を詳細に検討することにした.

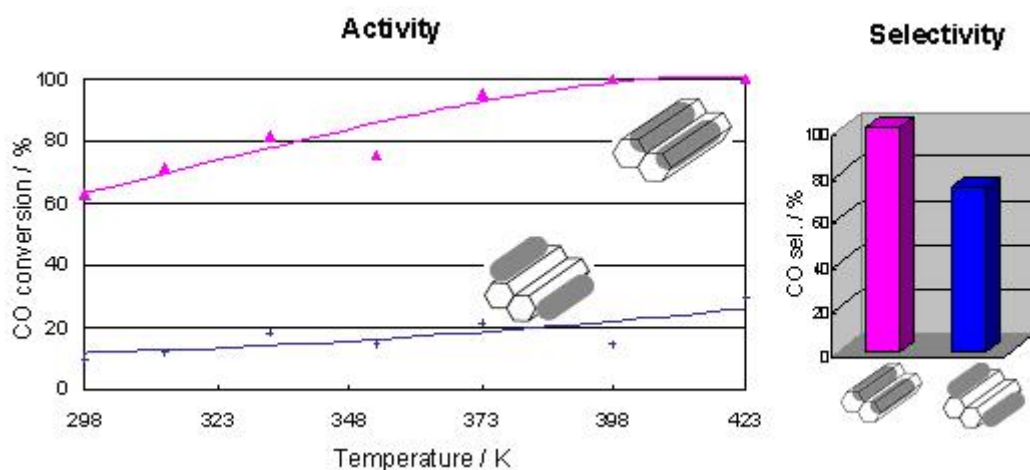


図7 FSM-16 細孔内および外表面担持 Pt ワイヤーによる PROX 反応. 反応条件: 図6参照.

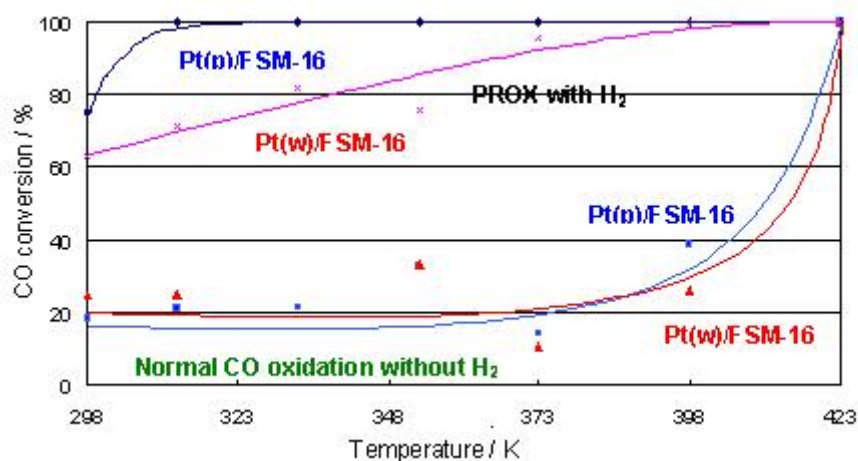


図8 Pt(p)/FSM-16 上での PROX および通常 CO 酸化反応. PROX 反応条件: 図6参照, 通常 CO 酸化条件: CO 1%, O₂ 1% (O₂/CO = 1), He 93%, N₂ 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧, 温度 298–423 K.

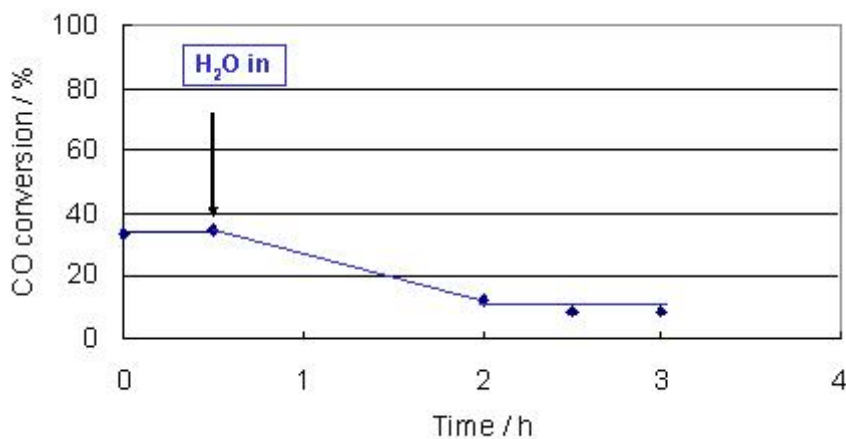


図9 Pt(p)/FSM-16 上での通常 CO 酸化に対する水添加効果. 反応条件: CO 1%, O₂ 1% (O₂/CO = 1), H₂O 2%, He 91%, N₂ 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧, 温度 333 K.

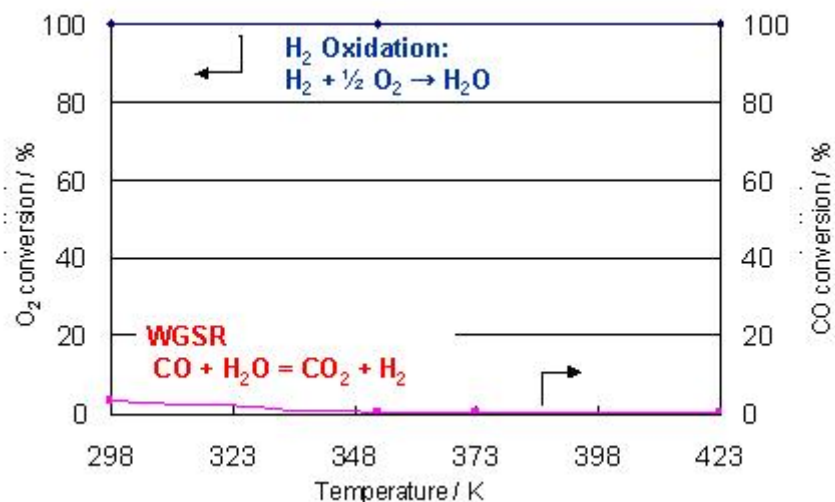


図10 Pt(p)/FSM-16 上での H₂ 酸化反応および水性ガスシフト反応. H₂ 酸化条件: O₂ 1%, H₂ 94%, N₂ 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧, 温度 298–423 K. 水性ガスシフト条件: CO 1%, H₂O 2%, He 91%, N₂ 5%, SV 12000 ml g⁻¹ h⁻¹, 常圧, 温度 298–423 K.

3.2 赤外分光法による反応機構の検討

各触媒上に CO を導入したときの IR スペクトルを図 11a に示す. 三つの触媒とも 2088 cm^{-1} 付近に直線型 CO の吸収を与えた. 従って, Pt 表面の電子状態に大差はない. この結果は XPS と CO-TPD から支持された. また, SiO_2 や HMM-1 に比べて Pt(p)/FSM-16 では OH の吸収が大きい. OH 吸収が大きいと触媒活性が高いので, OH が CO を攻撃する可能性が大きい. 図 11a の気相 CO_2 部分を拡大したものが図 11b である. 2350 cm^{-1} 付近に気相 CO_2 ピークがみえる. ^{13}CO から $^{13}\text{CO}_2$ が生成する. CO_2 の酸素源としては担体以外にはないので, FSM-16 担体の格子酸素が取り込まれたことになる. このような現象は SiO_2 と HMM-1 では観測されなかった.

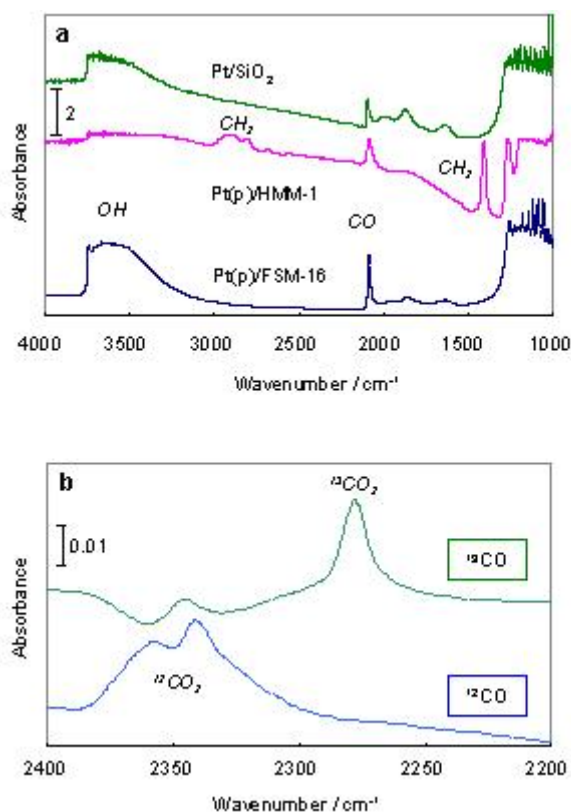


図 11 担持Pt触媒上でのCO吸着のIRスペクトル. (a): CO (30 Torr) , 293 K, 10分間. (b): Pt(p)/FSM-16上への ^{12}CO および ^{13}CO 吸着により生成した気相 $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ のIR.

そこで, 図 12a では CO の次に $^{18}\text{O}_2$ を導入したが, ^{18}O は生成 CO_2 に含まれなかった. 従って, 気相 O_2 は CO_2 生成には直接的には関与せず, 担体の格子酸素が CO 酸化に使われることが確実になった. さらに D_2 を導入して PROX 条件にすると, CO_2 吸収は増大するもののやはり ^{18}O は CO_2 に入らなかった. 以上の結果から, D_2 と $^{18}\text{O}_2$ から D_2^{18}O ができて CO を攻撃する水経由の機構でもないことが示された. 代わりに, 表面 OH が CO に対して高い反応性をもつと考えられる. 図 12b に示すように, CO の次に D_2 を吸着させると Pt(p)/FSM-16 では OD のブロードピークが現われたが, SiO_2 や Pt(p)/HMM-1 では検出されなかった. FSM-16 のみでも OD がみえないことから, D_2 は Pt 上で解離吸着し, D が FSM-16 表面上にスピルオーバーして表面 SiOH と H-D 交換することが分かった. なお, Pt(p)/FSM-16 上に C^{18}O_2 ガスを導入しても担体の ^{16}O との交換は観測されなかった(図 13).

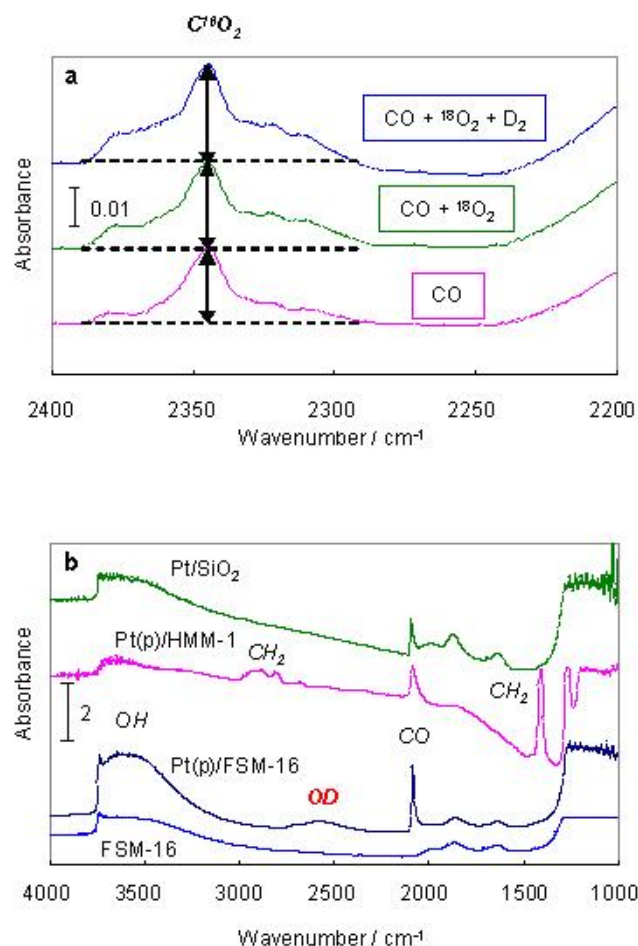


図12 293 KにおけるPt触媒上へのCO, $^{18}\text{O}_2$, D_2 吸着のIRスペクトル. (a): Pt(p)/FSM-16上へのCO (30 Torr), $^{18}\text{O}_2$ (70 Torr), D_2 (70 Torr)の逐次吸着. (b): CO (30 Torr)と D_2 (70 Torr)の逐次吸着.

以上の結果から、我々は図14の反応機構を提案する。まずPt上にCOが吸着し、担体上の活性OHがCOを攻撃して CO_2 と H_2 を生成し、担体表面上に空サイトができる。水素はPt上で解離吸着するが、気相 O_2 は担体上の吸着サイトで解離吸着し担体に取り込まれ格子酸素となる。格子酸素はバルク内移動し、Ptから担体表面上にスピンオーバーしてきた水素と反応してOHが再生する。すなわち、この機構は水性ガスシフト型であるがCOを攻撃するのは H_2O ではなく表面OHである。また、 H_2 はPt上に、 O_2 は担体上にそれぞれサイト選択的に吸着し、 H_2O を生成せず H_2 を再生するのが高選択率の要因である。

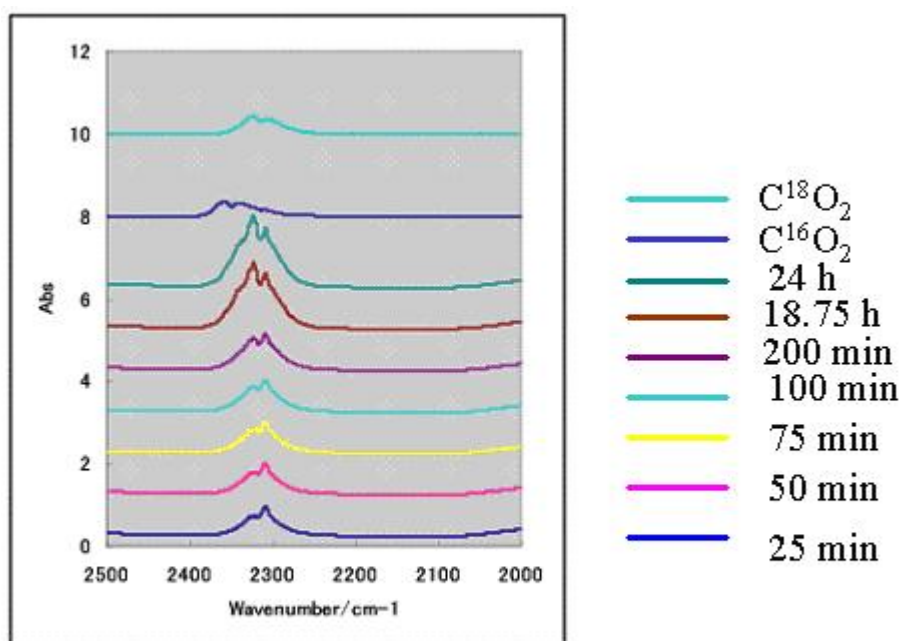


図 13 293 K における Pt(p)/FSM-16 上への $C^{18}O_2$ (30 Torr) 吸着の IR スペクトル.

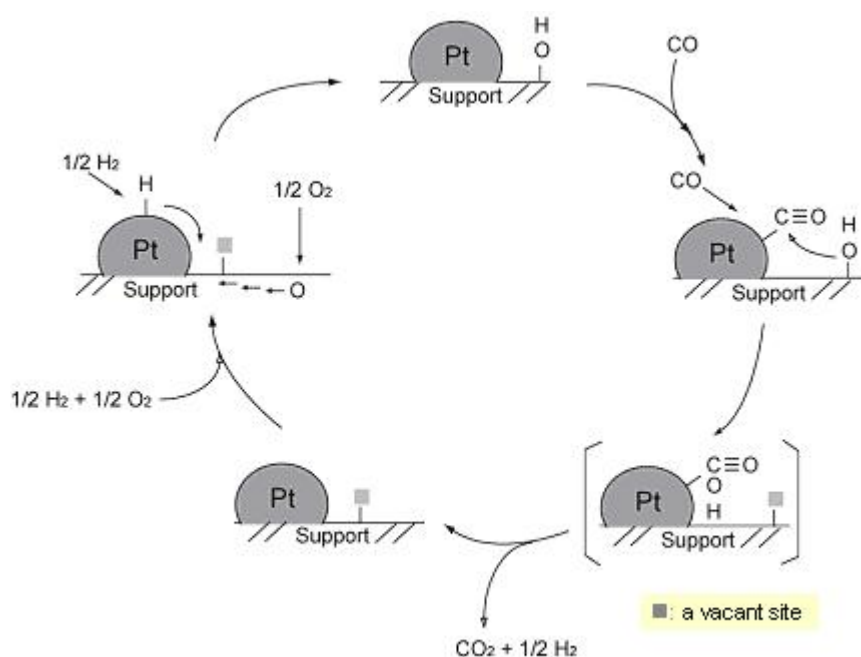


図 14 Pt(p)/FSM-16 での H_2 中 CO 選択酸化反応の推定反応機構.

以上、本研究ではメソポーラスシリカ担持 Pt ナノ粒子触媒が水素中微量 CO 選択酸化反応においてきわめて高い活性・選択性を示すことを見いだした。CO 酸化はメソポーラスシリカ内壁上の活性 OH の CO 攻撃によって促進される。シリカは安定で不活性な担体として知られているが、規則的メソポーラス構造をとると、アンモ酸化用 Bi-Mo 酸化物で知られているような格子酸素のバルク内移動¹⁶⁾が起こることが分かった。

文 献

1. I. Rosso, et al., *Appl. Catal. B*, **48**, 195 (2004).
2. H. A. Gasteiger, et al., *J. Catal.*, **171**, 93 (1997).
3. S. H. Oh, et al., *J. Catal.*, **142**, 254 (1993).
4. T. Tabata, et al., *Appl. Catal. A*, **251**, 157 (2003).
5. S. Chilukuri, et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 573 (2003).
6. K. Kunimori, et al., *Chem. Commun.*, 1429 (2005).
7. M. Watanabe, et al., *Appl. Catal. B*, **46**, 595 (2003).
8. K. Tanaka, et al., *Catal. Today*, **90**, 255 (2004); *触媒*, **47**, 113 (2005).
9. M. Sasaki, A. Fukuoka, M. Ichikawa, et al., *Micro. Mesoporous Mater.*, **21**, 597 (1998).
10. A. Fukuoka, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3373 (2001).
11. A. Fukuoka, T. Higuchi, M. Ichikawa, et al., *Chem. Mater.*, **18**, 337 (2006)
12. A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, et al., submitted.
13. S. Inagaki, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
14. S. Inagaki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
15. D. Teschner, et al., *J. Catal.*, **237**, 1 (2006).
16. R. K. Grasselli, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Vol. 5 (eds G. Ertl, et al., VCH, Weinheim), 2302 (1997).

4. 今後の展望

提案した反応機構について、詳細な検証を加える予定である。そのため、拡散反射法による反応条件下 (in situ) IR 法により CO などの吸着実験を行う。反応条件下の測定により反応機構の詳細が明らかになるものと期待される。また、併せて速度論的検討を行い、律速段階（おそらく OH の CO 攻撃過程）を特定したい。

また、FSM-16 内壁上 OH 基の CO 攻撃活性が高いことが判明したので、オレフィンに対する求核攻撃でも高活性を示すことが予想される。よって、オレフィンを基質とするワッカー (Wacker) 型酸化反応に展開する。特に、高難度反応として知られているプロピレンの選択酸化反応の活性向上をめざしたい。

本研究から、組成が同じシリカでも規則性細孔構造をとることにより新反応性が発現することが明らかとなった。従って、研究の遅れている規則構造アルミナやチタニアの触媒応用についても検討を始める。通常のアルミナに担持した Pt 触媒は、酸と金属の両方の特性を併せもつ二元機能触媒として働くことが知られている。規則性空間によりさらに酸性質の促進や形状選択性などの機能発現が期待される。