

鑄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

福岡 淳 [北海道大学触媒化学研究センター／助教授]

岩佐 信弘 [北海道大学大学院工学研究科／助手]

稲垣 伸二 [株式会社豊田中央研究所／主任研究員]

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。炭酸ガス排出の少ない燃料電池は環境調和型エネルギーシステムとして期待されているが、燃料となる水素に混在する微量一酸化炭素により発電能力が大幅に低下する。従って、一酸化炭素を酸化除去して水素を精製する触媒反応が行われているが、活性・選択性ともに不十分である。本研究では、鑄型合成した金属ナノクラスターによる水素精製用高性能触媒の開発と機構解明を目的とする。

内容・方法

まず、金属ナノクラスターの鑄型合成と構造同定を行った。規則配列構造をもつメソポーラスシリカ (FSM-16, MCM-41) を担体として、金属ナノクラスター (粒子・ワイヤー) を鑄型合成した。金属としては、Ptを含めAuやPdについて、当研究室で開発した光還元法・湿式水素還元法によりナノクラスター合成を行った。触媒の構造は、X線回折法 (XRD)、電子顕微鏡観察 (TEM、SEM)、ガス吸着、昇温脱離 (TPD)、赤外分光法 (IR)、X線光電子分光法 (XPS) などの分析法によって解析した。

次に、水素精製反応における各種触媒の性能評価を行った。反応としては、水素中の微量CO酸化反応 (PROX反応: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) を用い、常圧固定床流通式反応装置により実施した。反応機構の研究は、同位体トレーサー法を用いて赤外分光法により行った。同位体としては、一酸化炭素 (^{13}CO)、重水素 (D_2)、酸素 ($^{18}\text{O}_2$) を用いた。

結果・成果

メソポーラスシリカFSM-16担持白金ナノ粒子は、PROX反応においてアモルファスシリカ、アルミナ、有機メソポーラスシリカHMM-1ではみられない高活性・高選択性を示すことを見いだした。まず、CO完全除去のために量論よりも過剰の O_2 ($\text{O}_2/\text{CO} = 1$) を用いて反応を行ったところ、シリカやアルミナ担持では423 KでCO転化率が100%となるが、FSM-16では373K以下の低温域でも高転化率を示すことが分かった。特に、Ptナノ粒子

/FSM-16 (以下、Pt(p)/FSM-16と記す) では313 Kでも100%転化率となり、これまでで最高活性を示す触媒となった。また、水蒸気と CO_2 を含む実ガスを用いても活性低下はみられなかった。反応選択性を検討するために、量論量 $\text{O}_2/\text{CO} = 1/2$ で反応を行っても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。このような高選択率を示す触媒はきわめて少ない。

そこで、同位体トレーサーを用いたIR実験により反応機構を検討した。まず、293 Kで触媒上にCOを導入しただけで、気相に微量の CO_2 生成が観測された。 CO_2 の酸素源としては担体以外にはないので、FSM-16の格子酸素が取り込まれたことになる。この現象は不活性触媒の担体であるシリカとHMM-1では観測されなかった。そこで、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、担体の格子酸素が移動してCO酸化に使われることが確実にになった。シリカの格子酸素の移動はこれまでに報告されておらず、新しい知見である。さらに D_2 を導入してPROX条件にすると、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 (水性ガスシフト機構) 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。

すなわち、水素はPt上に解離吸着し、担体上にスピルオーバーして格子酸素と反応しOHを形成する。このOHがPt上のCOを攻撃してCO酸化活性が向上する。酸素は担体上に解離吸着して格子酸素として移動する。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、格子酸素のバルク内移動が起こる。以上の過程を含む新反応機構を提案した。

以上まとめると、(1) 水素中CO選択酸化反応 (PROX反応) で高活性・高選択性を示す新触媒Ptナノ粒子/FSM-16の開発に成功した。(2) メソポーラスシリカの促進効果として格子酸素の移動を発見し、新反応機構を提案した。

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。そのため拡散反射法による反応条件下IR法により吸着実験を行う。速度論的検討も行う。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、ワッカー型酸化反応に展開する。特に、高難度反応であ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。