



第29回無機材料に関する最近の研究
成果発表会 - 材料研究の最前線から -
日本板硝子材料工学助成会
2012.1.23 @東海大学校友会館

酸化物担持金属触媒の局所構造・ 電荷状態の制御による反応活性の創出



大阪大学 大学院基礎工学研究科

機能物質化学領域

福井 賢一

本助成会採択課題(H20年度)

『CeO₂担持Au微粒子触媒の価数制御に基づく反応活性
の検討』

本日の講演の概要

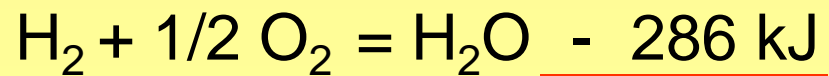
- 担体との電荷移動によって高活性となる
Au / CeO₂触媒
何が反応活性の決め手となるのか
- 担持金属触媒の局所構造の特徴
熱力学的安定性にいかに立ち向かうか
- 金属前駆体に依存したRh / Al₂O₃局所構造
調製材料によって触媒性質がどう変わるのか

担体との電荷移動によって
高活性となるAu / CeO₂触媒

ゼロエミッションの車？ 水素燃料電池車

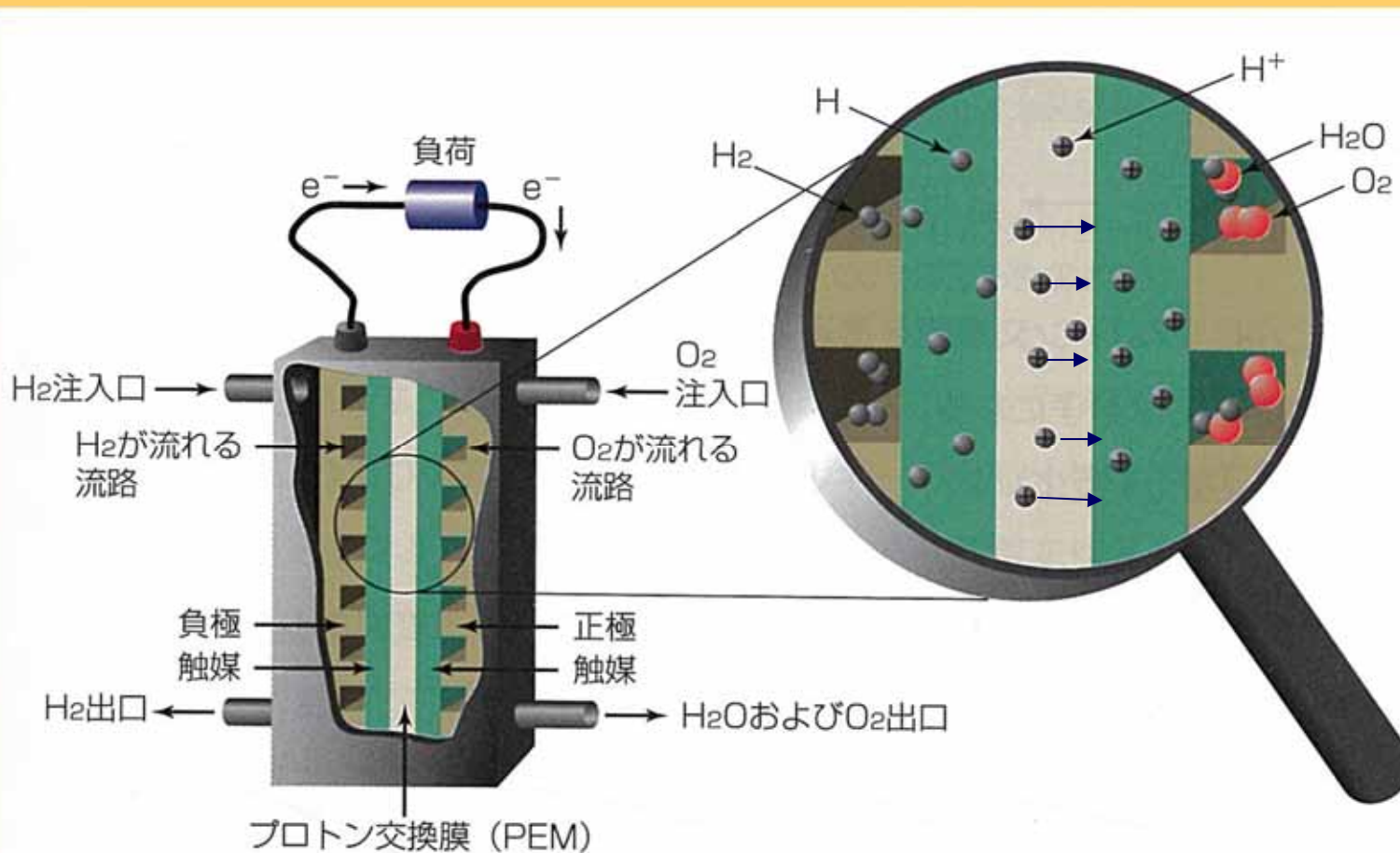


内燃機関を持たず、**排出されるのは水だけ**の電気自動車



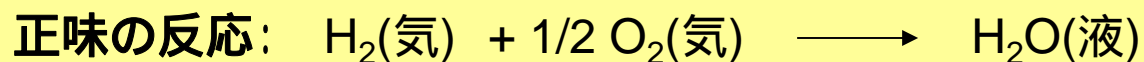
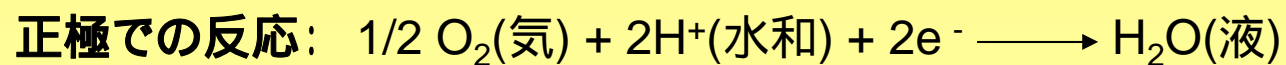
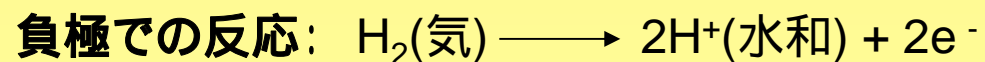
このエネルギーを**45 ~ 55%**の効率で電気エネルギーとして利用可能！

燃料電池～クリーンなエネルギー源としての水素の利用～



1960年代の
アメリカの宇宙
計画で発展

スペースシャ
トル船内での電
源としても利用



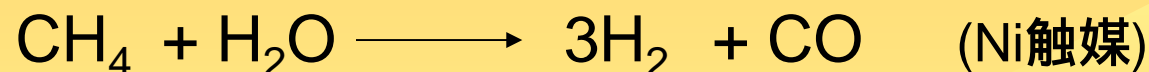
どちらの電極反
応にもPtなどの
触媒が必要

エネルギー源である水素を得るには？

- 太陽光(可視光)で動作する**光触媒による水の分解** (最も理想的)

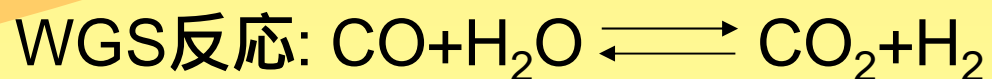


- 天然ガスから変換したメタンの**水蒸気改質触媒反応** (一般的)

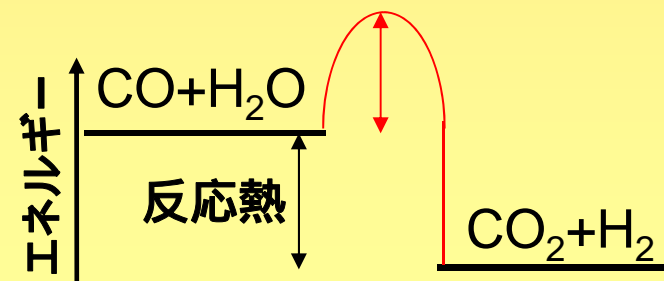


ところが、燃料電池に用いるPt触媒はほんのわずかでもCO分子が混入すると全く働かなくなる。

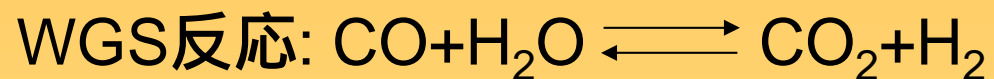
CO分子を除く触媒反応(水性ガスシフト(WGS)反応)を行うが、



この平衡反応は**発熱反応**なので、
低温で働く触媒が有利



CeO₂ 上にAu微粒子が固定されることで発現する高い触媒作用



バルクでは不活性なAuと自動車の排気ガス処理触媒に使われるCeO₂の組み合わせが低温のWGS反応に有効！！

これまでの実験および理論計算

Au微粒子が電荷的中性のときより正電荷を帯びていたときの方が活性が高いとする意見がやや優勢

⇒ 活性種を作り分ける方法を見つけ出して比較

表面酸素欠陥の導入による Auナノ粒子の価数の作り分け

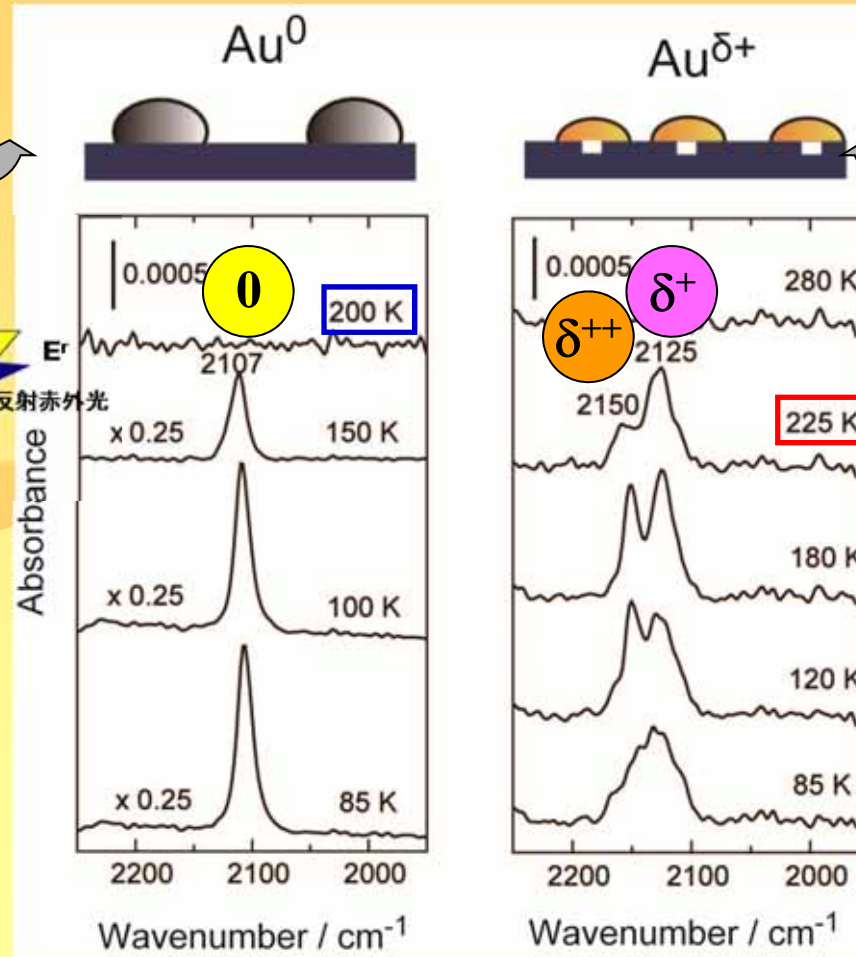
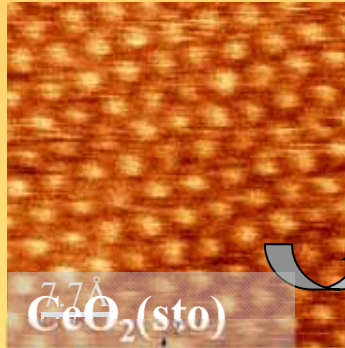
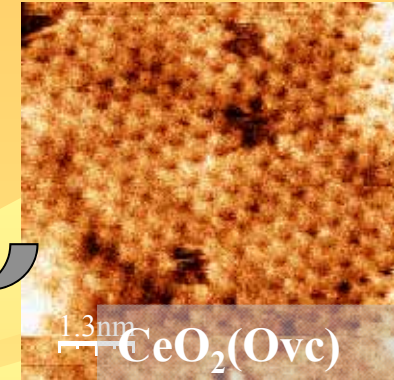
Auの蒸着

- $T_s = 85$ K
- 0.05 ML/min to 0.1 ML

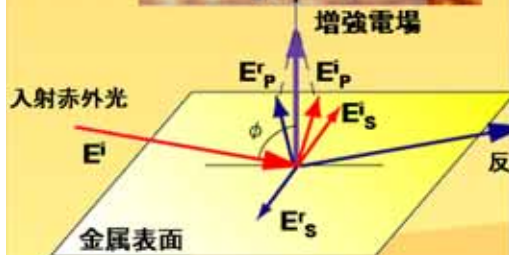
化学量論組成

vs.

表面酸素欠陥 4%



- 表面酸素欠陥導入でAu⁺ができる!!
- Au⁺はWGS反応の反応物であるCOをより強く吸着する

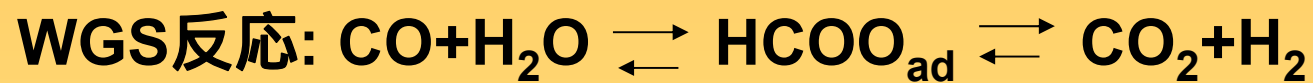


高感度表面振動分光

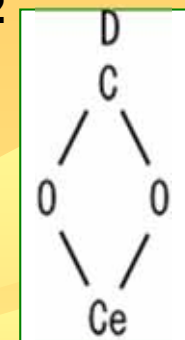


CO 吸着
85 K

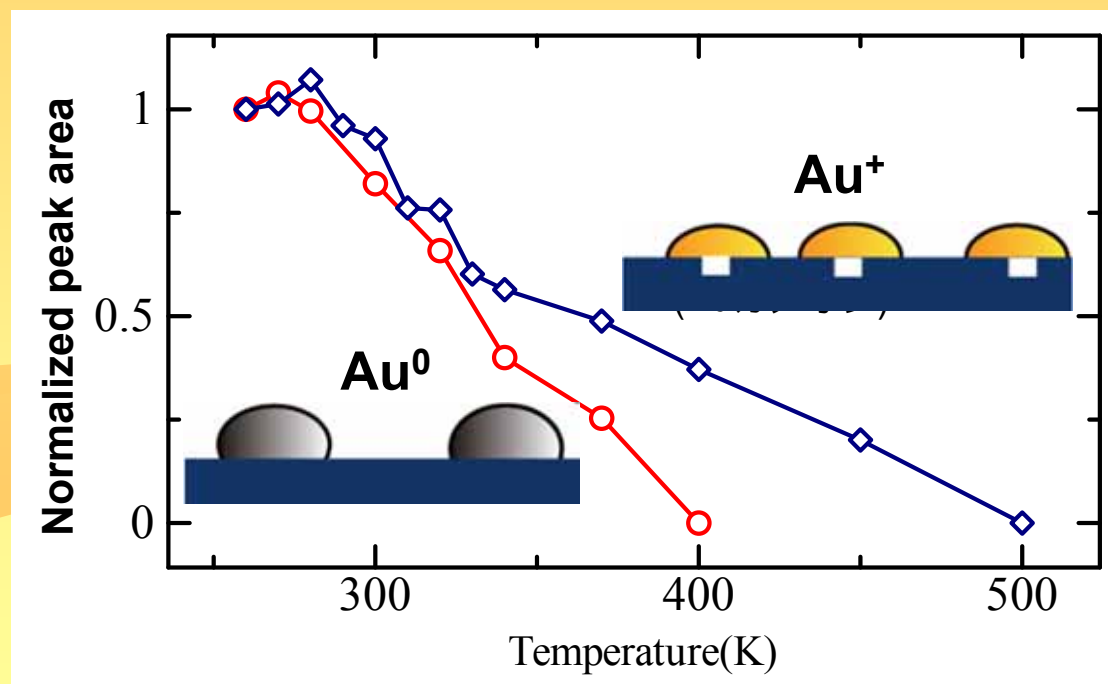
反応中間体 (HCOO) の真空中での反応活性の比較



bidentate
formate
中間体



中間体分子の量($v_s(\text{OCO})$)の変化

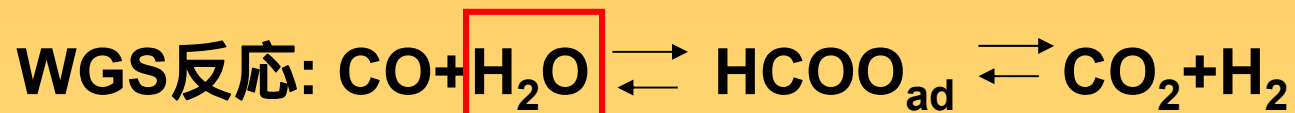


・Au⁺ は 予想に反して
不活性

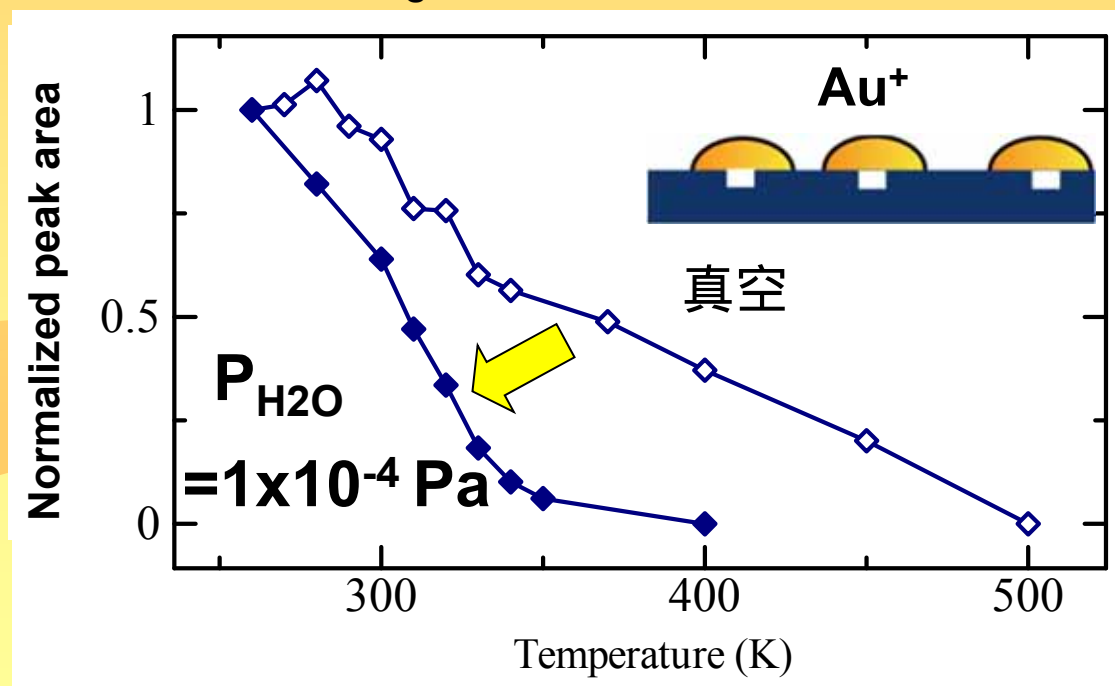
Au⁰の方が活性が高い

260 KでDCOODを吸着

緩やかに捕らえられた水分子が中間体の分解を加速する！？



中間体分子の量($v_s(\text{OCO})$)の変化



260 KでDCOODを吸着

・ 中間体のギ酸イオンは350 Kまでに全て分解して生成物となる

反応式に入っていない水分子が共存することで

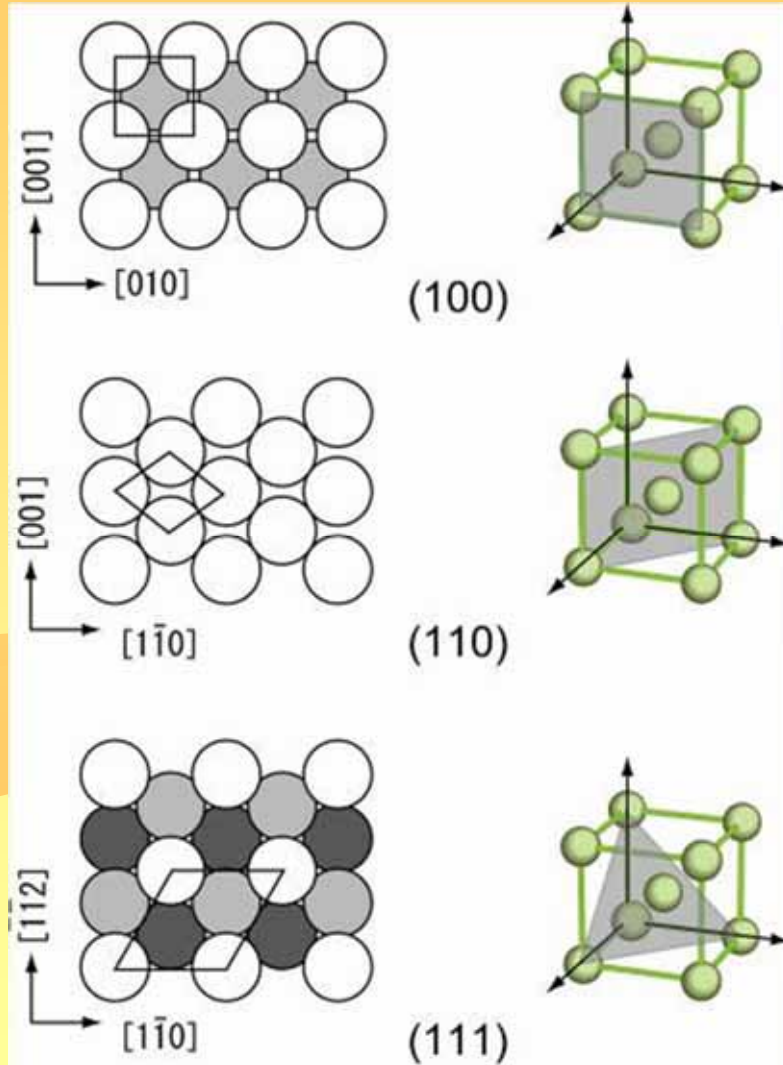
水なしのときに最も活性が低かったAu⁺が最も活性!

担持金属触媒の局所構造の特徴

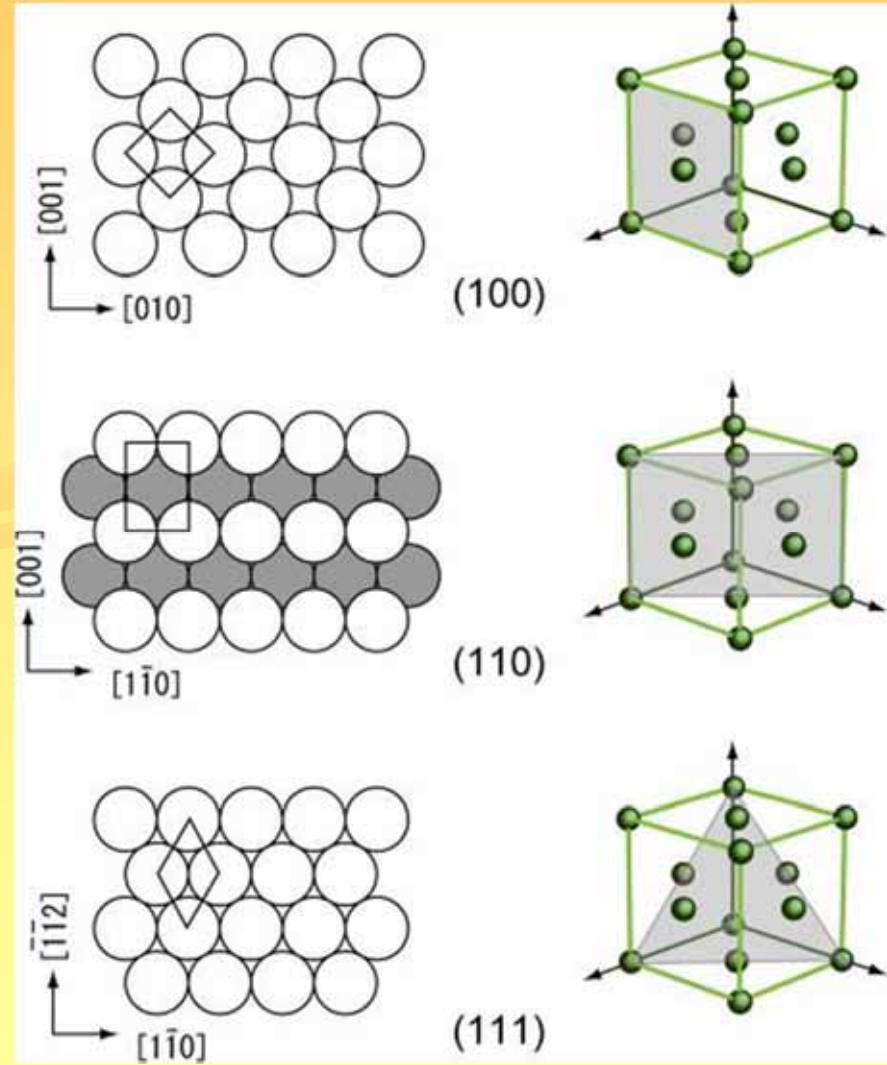
いかに熱力学的安定に立ち向かうか

金属低指数面の構造

体心立方格子 (bcc)

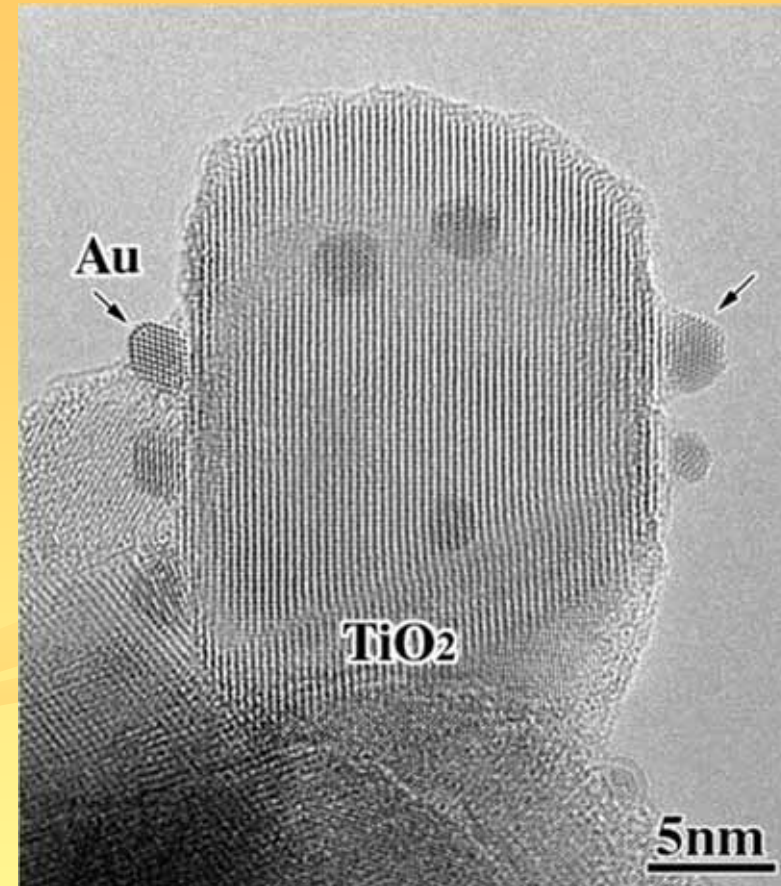
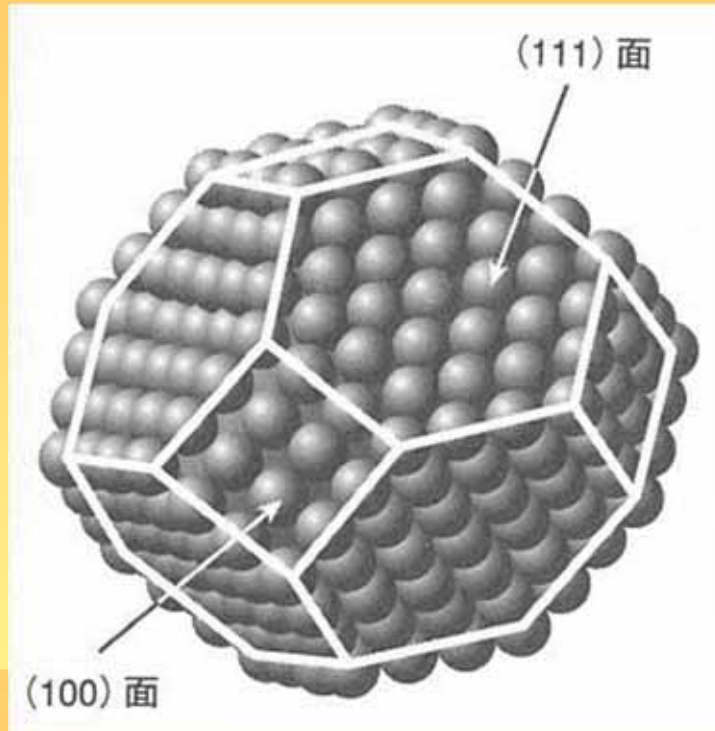


面心立方格子 (fcc)



~ は各結晶の第一層原子密度の順番

担持金属触媒の構造



TiO₂上に担持されたAu微粒子の透過電子顕微鏡像

(産総研 秋田博士のご厚意による)

粒子径がある程度大きいと金属の安定な低指数面が露出した構造をとる (熱力学的安定構造)

熱力学的な最安定構造

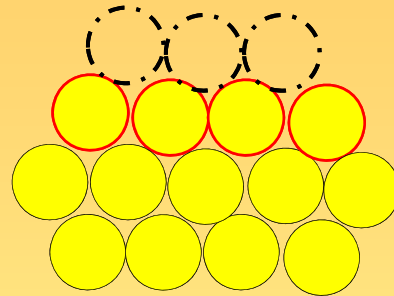
元素の組み合わせとサイズで決定

表面エネルギー

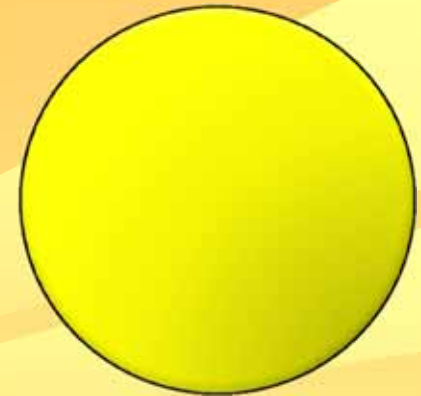
表面に出た原子は結晶中
にあった時より配位する
原子数が減少



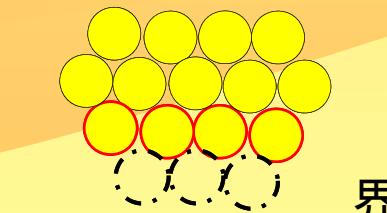
エネルギーの増加
(表面エネルギー)



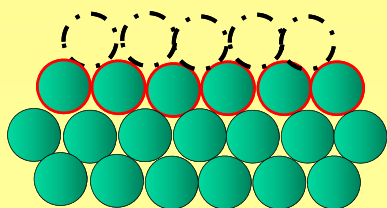
表面積を最小に
するために球状
に変形!



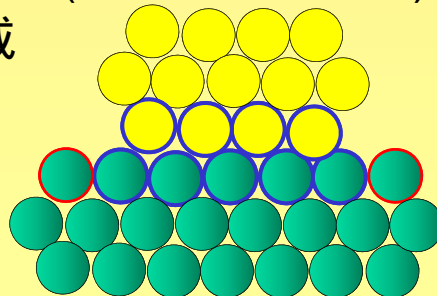
界面エネルギー



界面の形成



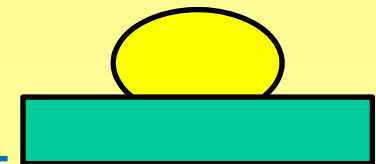
異種元素の界面が
できたことによる
エネルギー増加
(界面エネルギー)



表面を減らして
界面をつくる方が
有利なら



界面がエネルギー
的に不利なら



金属前駆体に依存した 触媒局所構造

~ Rh / Al₂O₃触媒調製過程の
STMおよびXAFSによる
構造解析 ~

担持金属触媒の前駆体依存性

前駆体依存性の例

CO₂ hydrogenation (水素化) on Rh/SiO₂

Rh前駆体	CO ₂ 転化率 (%)	生成物選択性 (%)		
		CO	CH ₄	CH ₃ OH
Rh(OAc) ₃	0.52	<u>88.1</u>	5.1	6.8
RhCl ₃	0.20	<u>29.1</u>	<u>70.9</u>	0
Rh(NO ₃) ₃	0.46	<u>85.1</u>	11.0	3.8

平均粒子径 (nm)	水素吸着量 (cm ³ / g)
2.68	0.43
3.26	0.14
3.29	0.48

473 K, P_{H₂}/P_{CO₂}=3 (50 MPa, 100 cm³ / min)

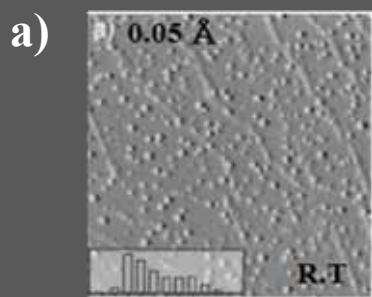
[1] H.Kusama *et.al.* *Appl. Catal. A* 205 (2001) 285

必ずしも良いパラメータ
となっていない!

同じ担体と金属の組み合わせでも，前駆体の種類に依存する調製過程（担体との反応過程）でサイズ，構造，反応性が大きく異なる

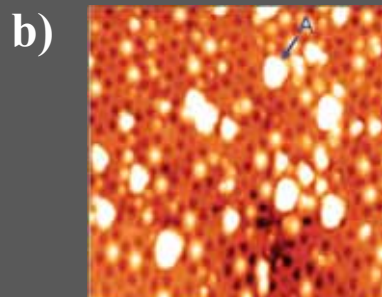
Al₂O₃ / NiAl(110) 清浄表面へのRh前駆体の担持

これまで担持金属モデル表面の作製法



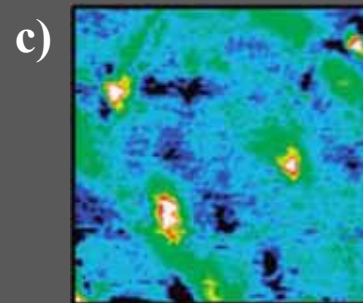
Rh/Al₂O₃/NiAl(110)

[3] M. Baumer and H. J. Freund, *Prog.Surf.Sci.* 61 (1999) 127



Rh(CO)₂(acac) / Al₂O₃ / Ni₃Al(111)

[4] Y. Lei et.al *PCCP* 12 (2010)1264



Ru前駆体/SiO₂/Mo(112)

[5] F. Yang, et.al.*JPCC* 112 (2008) 14233

a) 真空蒸着法

単なる金属の蒸着

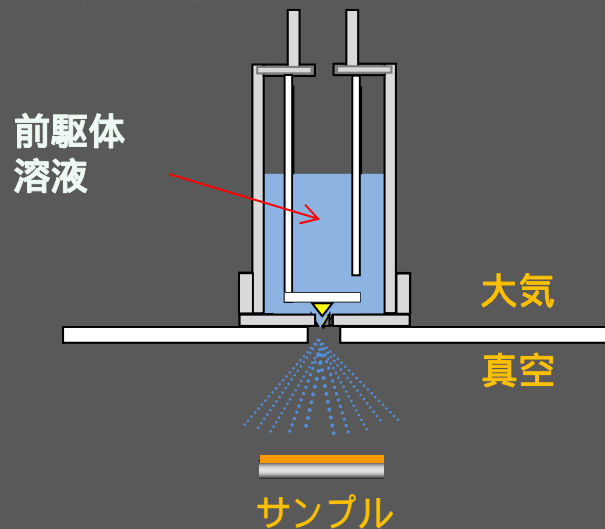
b) 化学気相蒸着法

蒸気圧を持つ前駆体のみ有効

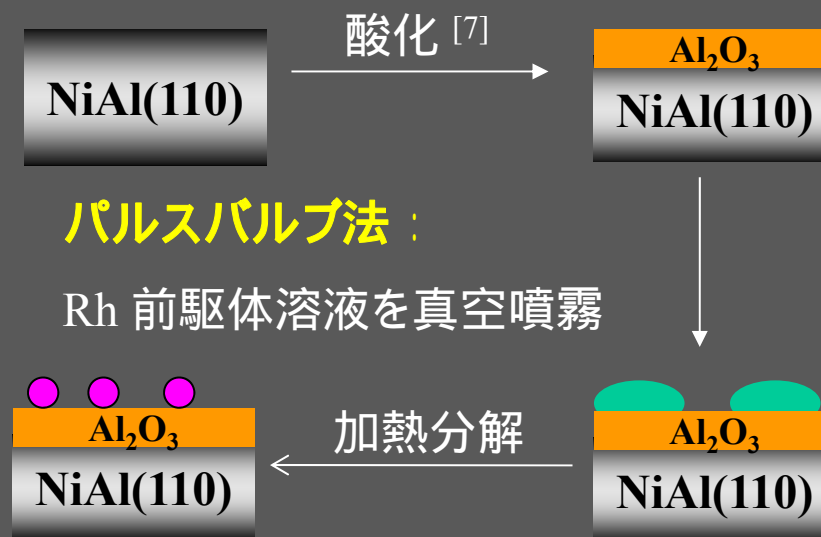
c) ドロップ法

担体の汚染が危惧される

新規担持方法：パルスバルブ法^[6]



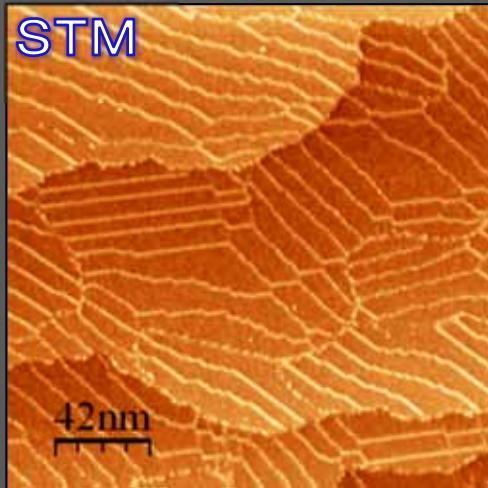
含浸法に近い調製方法
殆どの前駆体に適用可能



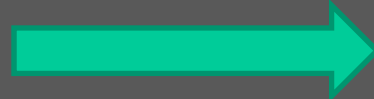
[6] J.Kim et.al. *Surf.Sci.* 360 (1996) 54 [7] J. Libuda et.al, *Surf. Sci.*, 318 (1994) 61

[Rh (OAc)₂]₂前駆体の担持 [Rh (OAc)₂]₂/Al₂O₃/NiAl(110)

Al₂O₃/NiAl(110)

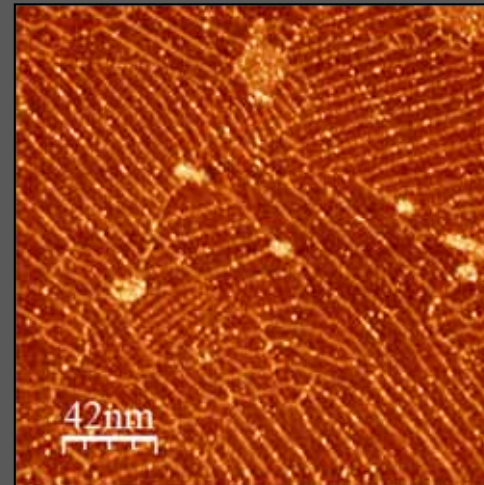


170 μ sec × 21 パルス

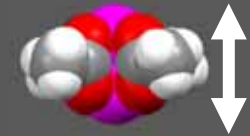


2 × 10⁻⁵ mol/l

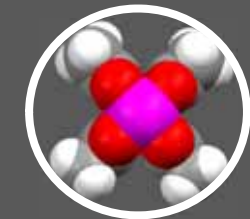
[Rh (OAc)₂]₂/Al₂O₃/NiAl(110)



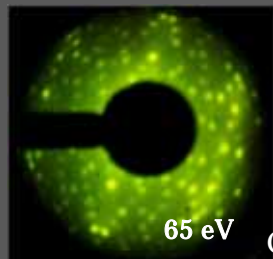
[Rh (OAc)₂]₂



$h_{vdW} \sim 0.24 \text{ nm}$



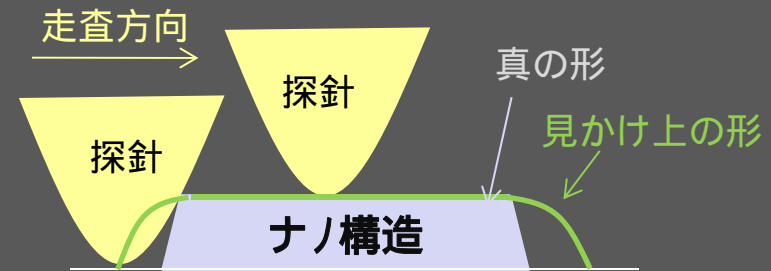
$d_{vdW} = 1.16 \text{ nm}$



Close up of boundary

表面線欠陥：
ドメイン境界 & ステップ

白い輝点
平均粒径：2.2 nm
平均高さ：0.38 nm

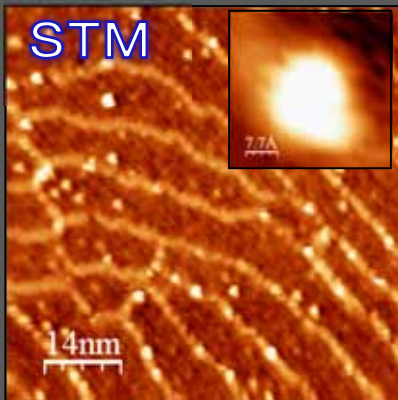


1つの輝点 = 1つの [Rh (OAc)₂]₂ 分子

[Rh (OAc)₂]₂前駆体の加熱分解

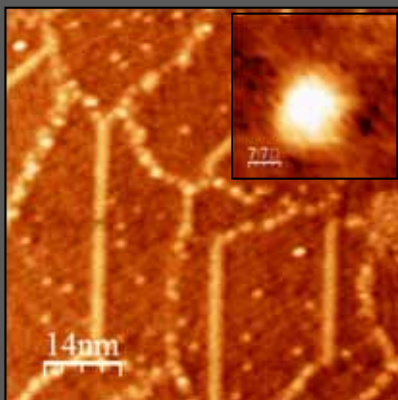


[9] J. Kitchens and J.L. Bear, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 49



[Rh (OAc)₂]₂担持直後

650 K加熱処理



	粒径(nm)	高さ(nm)	密度(cm ⁻²)	分布 (境界 vs ドメイン)
担持直後	2.2±0.3	0.38±0.05	0.70×10 ¹²	7 : 2
650 K	1.5±0.2	0.32±0.05	0.72×10 ¹²	3 : 2

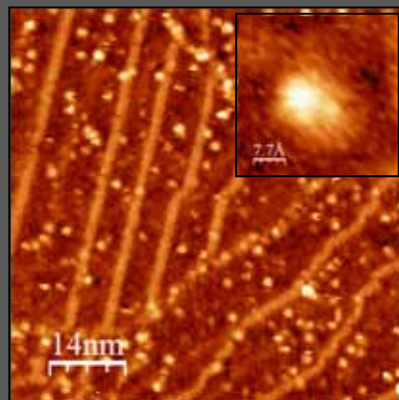
前駆体の配位子が完全に分解して担持

分解後、Rh粒子が凝集しない: 1つ粒子にRh原子2個

分解後の分布がランダム: 担体表面の局所構造に依存しない

Z. Chen, S. Fujita, and K. Fukui, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14270 (2011)

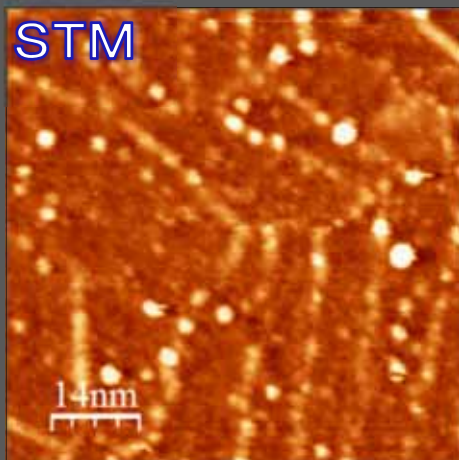
高担持量 (4.0×10¹² 個/cm²)



高担持量でも、均一なRh 2核を含む構造、ランダム分散

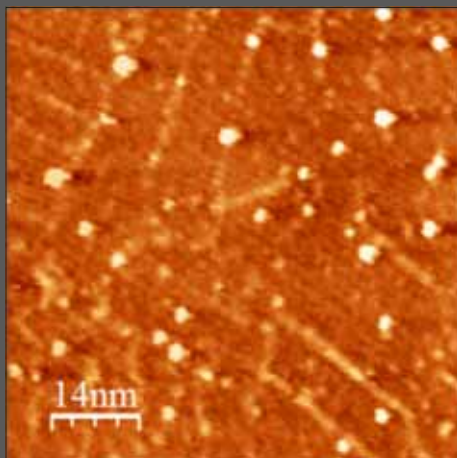
RhCl₃前駆体

RhCl₃/Al₂O₃/NiAl(110)



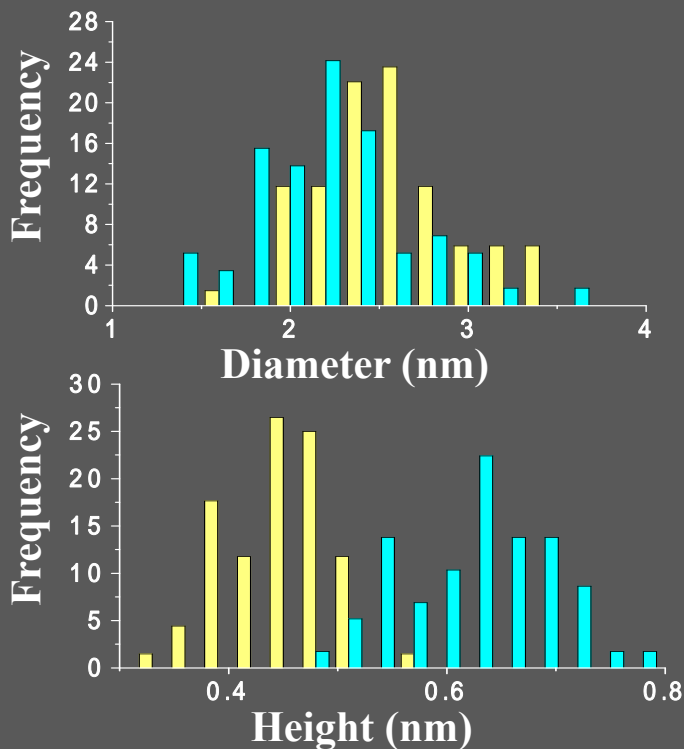
RhCl₃担持直後

650 K加熱処理



担持直後

分解後

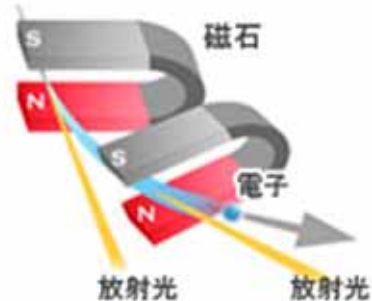


- Rh - Cl: 2.30
- Rh - Rh: 3.44

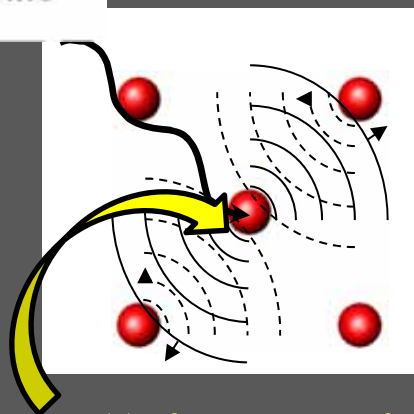
RhCl ₃	半径 (nm)	高さ (nm)	密度 (cm ⁻²)
担持直後	2.6±0.7	0.45±0.08	0.78×10 ⁻¹²
650 K	2.2±0.6	0.63±0.08	0.51×10 ⁻¹²

加熱分解により大きなRh粒子が生成

XAFSによる局所構造解析と実触媒系への展開



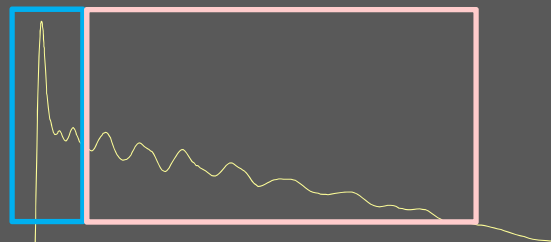
放射光施設 (筑波)
PF-ARリング (6.5 GeV)
NW-10A



X線吸収によって放出される光電子の波が周囲の原子から散乱された波と干渉し、光電子放出確率(吸収強度)に変調を与える

信号強度を稼ぐために高表面積(180 m²/g)の γ -Al₂O₃(JRC-ALO-6)にRh前駆体をSTM実験と同じ分子密度で担持して同様に加熱処理

XANES EXAFS



X線吸収端
(本実験ではRh K殻電子の励起)

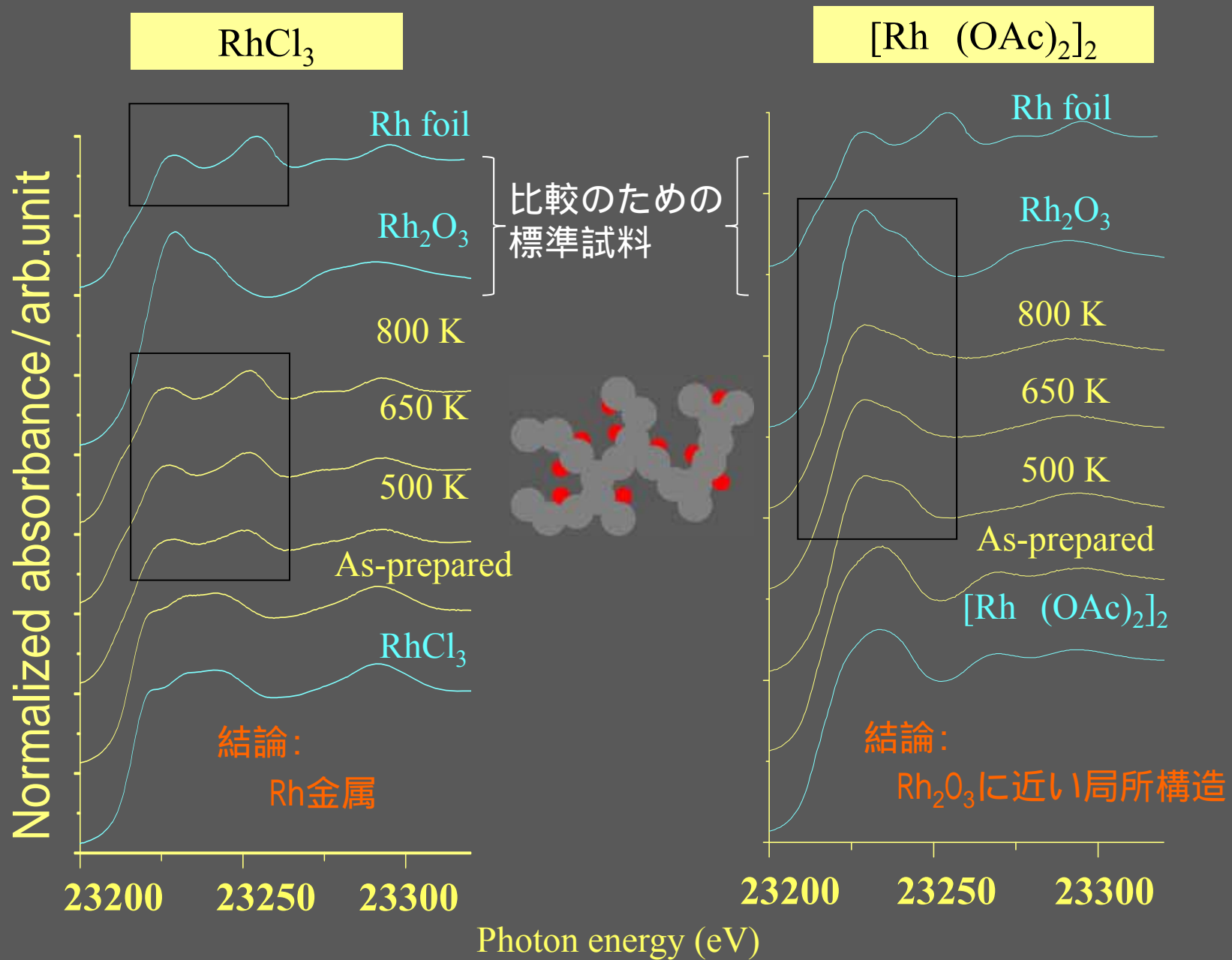
XANES

励起原子の空準位電子密度 (価数と関係)

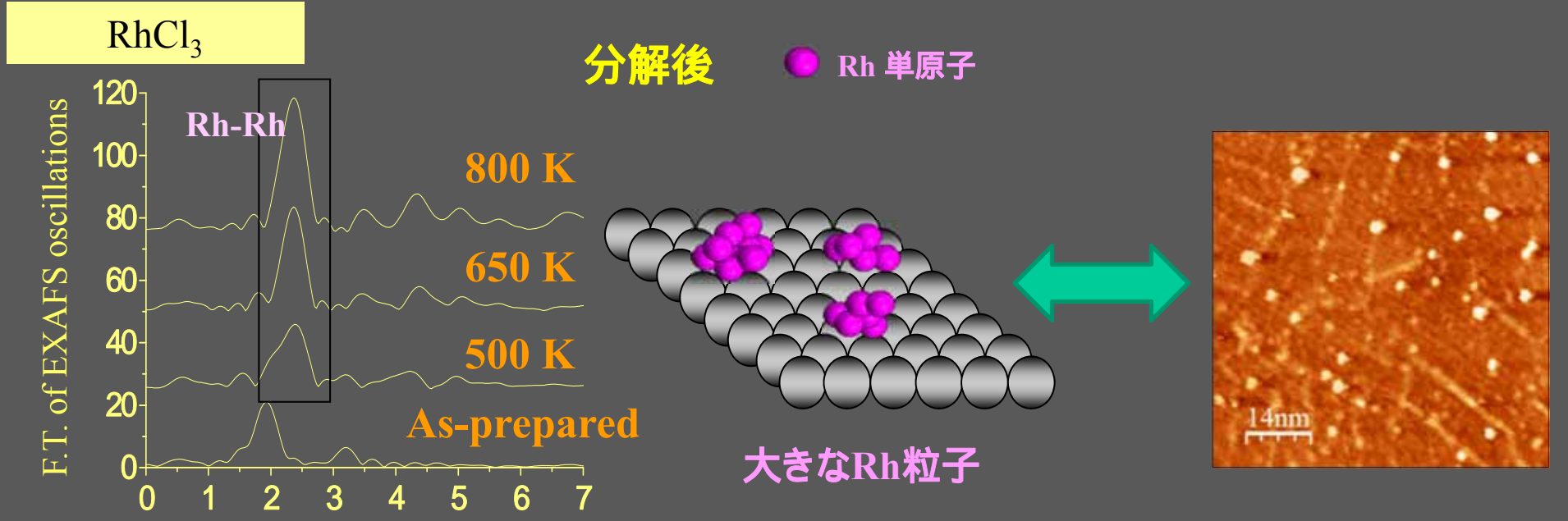
EXAFS

励起原子に隣接する原子の種類, 配位数, 結合長などの局所構造

Rh前駆体依存性 (Rh K端XANES スペクトル)



STM (単結晶) と XAFS (粉体) で共通する前駆体依存性の描像



モデル研究からのfeedbackの有効性！

