

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京工業大学 物質理工学院	助教	藤墳 大裕

研究テーマ

高効率水素製造を目指したイオン交換樹脂を前駆体とする高機能炭素担持合金触媒の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

本研究は、有望な水素キャリアであるギ酸やメチルシクロヘキサンからの高効率(高水素選択率・高水素生成速度)水素製造を目的とし、高機能多元金属微粒子触媒の創製を実施する。水素キャリアからの高効率水素製造を開発するには、『担体上での分解反応等の副反応による水素生成量低下の抑制』、『コーキング・シントリングによる触媒失活の抑制』という課題を解決しなければならない。

それに対し、申請者が開発したイオン交換樹脂を前駆体とした炭素担持金属触媒調製法を発展させ、『酸点のない炭素担体』に『活性合金金属』を『超微粒子状態かつ高密度』で担持した触媒を創製する。特に、水素生成に対して高い活性を示す、Pt-Ni系、Pt-Sn系合金を採り上げ、(I) 活性金属の合金化により触媒活性点の質を、(II) 活性表面積の増加により触媒活性点の量を向上することで、既存触媒(Pt/C、Pt/Al₂O₃)を上回る高選択率・高反応速度での水素生成に挑戦する。

2. 研究成果および考察

[要点]

(i) ギ酸分解反応(Pt-Ni/C触媒系)

- 金属担持量20 wt%以上、金属粒子径 2-4 nm、任意の合金組成でPt-Ni/C触媒を調製可能
- 合金化、高密度化により既存研究を大きく上回る水素生成速度を達成

(ii) メチルシクロヘキサン脱水素反応(Pt-Sn/C触媒系)

- 触媒調製時のCl⁻イオン濃度を調整することで、金属担持量10 wt%以上、金属粒子径 2-3 nm、Pt₃SnもしくはPtSn合金組成をもつ触媒調製に成功
- Pt/Cでは既存触媒を上回る初期水素生成速度を達成。Pt₃Sn相を主とするPt-Sn/C触媒は低活性ながらも高い水素選択性を実現

(i) ギ酸分解反応(Pt-Ni/C触媒系)

PtとNiはいずれもアンモニアと陽イオン錯体を形成する。そこで、弱酸性陽イオン交換樹脂を前駆体し、イオン交換により樹脂中にPt、Niイオンを担持し、その後500℃で樹脂を炭素化し、Pt-Ni/C触媒を調製した(Fig. 1)。また、イオン交換の仕込みPt:Niモル比を変えることで、得られるPt-Ni合金組成の制御を試みた。

得られた触媒はICPによる元素組成分析よりPt、Niともに全量がイオン交換樹脂に担

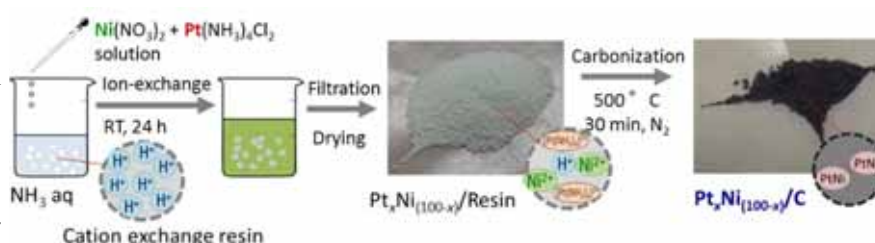


Fig. 1 Pt-Ni系触媒調製手順(陽イオン交換)

Table 1 調製したPtNi/C触媒の性状一覧

	Pt/C	Pt ₇₅ Ni ₂₅ /C	Pt ₅₀ Ni ₅₀ /C	Pt ₂₅ Ni ₇₅ /C	Ni/C
金属担持量 [wt%]	49.4	42.8	36.4	31.9	25.4
Pt/(Pt+Ni) [mol%]	100	74.6	50.0	25.0	0
金属粒子径 [nm]	2.9	2.6	2.4	2.3	3.8
H ₂ 生成速度 @150°C [Nm ³ -H ₂ /m ³ -cat/h]	44,100	20,800	15,300	4,880	2,020

持され、XRDによる結晶相の測定から、任意の組成でPt-Ni合金が形成することを見出した。活性金属粒子径は2-3 nm程度で金属担持量は20wt%程度と目的どおり高密度かつ高分散でPt-Ni合金が炭素担体に担持された触媒調製に成功した(Table 1, Fig. 2)。

100 ~ 200 における気相ギ酸分

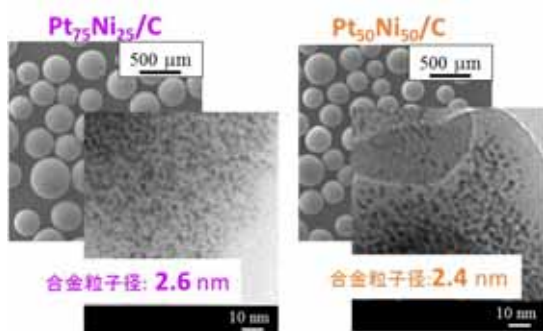


Fig. 2 PtNi/C 触媒の SEM, TEM 像

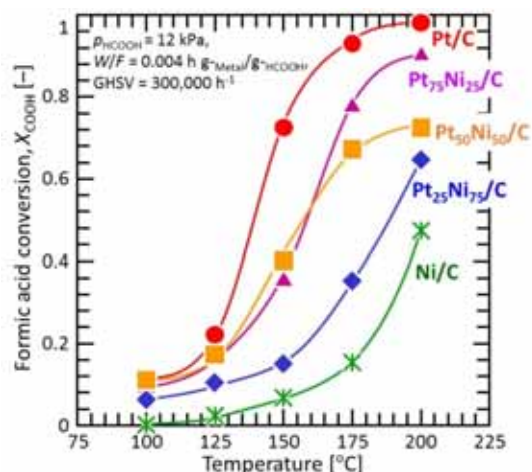


Fig. 3 ギ酸分解反応の転化率の温度変化

解反応($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)を行った結果、触媒中のPt量の増加に伴い、ギ酸転化率・反応器体積あたりの水素生成量は増加した(Fig. 3)。特に、150における水素生成量を文献のPt/C触媒と比較すると、本研究で調製したPt₅₀Ni₅₀/C(15,300 Nm³-H₂/m³-cat/h)においても文献のPt/C(2,170 Nm³-H₂/m³-cat/h)を大きく上回る水素生成量を得られ、活性金属の微粒子化と高密度化により、小さい触媒体積で高い水素生成量を実現できたと考える。また、金属活性点あたりの水素生成速度に着目すると、Pt₅₀Ni₅₀/C、Pt₇₅Ni₂₅/CはPt/Cよりも高い値を示し、合金化によるさらなる活性向上効果が示された。

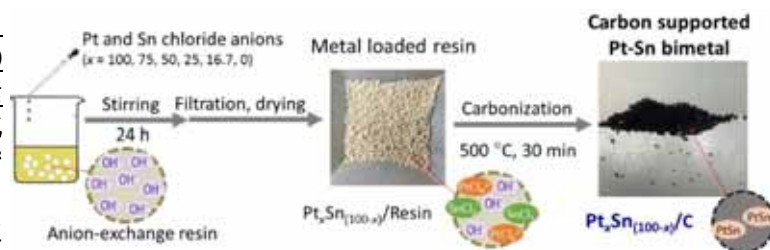


Fig. 4 Pt-Sn/C 触媒調製手順(陰イオン交換)

(ii) メチルシクロヘキサン脱水素反応(Pt-Sn/C触媒系)

PtとSnは塩化物イオンと陰イオン錯体を形成する。そのため、弱塩基性陰イオン交換樹脂を前駆体としPt-Sn/C触媒の調製を試みた(Fig. 4)。

Snの塩化物イオンの安定性はCl濃度

度に強く依存し、Cl濃度を1 M以上に保つことでイオン交換の際にSn(OH)Clによる沈澱形成を抑制し、PtとSnの塩化物イオンを樹脂中に担持することに成功した。一方、炭素化中にSnの一部が溶出し、仕込みPt:Snモル比が

Table 2 調製した Pt-Sn/C 系触媒の性状一覧

	Pt/C	Pt ₃ Sn ₃ /C	Pt ₃ Sn ₅ /C	Pt ₃ Sn ₇ /C	Pt ₃ Sn ₉ /C	Sn/C
金属担持量 [wt%]	23.1	20.0	16.5	13.1	9.0	2.0
Pt/(Pt+Sn) [mol%]	100	91.3	76.8	51.6	53.5	0
主な結晶相	Pt	Pt+Pt ₃ Sn	Pt ₃ Sn	PtSn	PtSn	Sn
金属粒子径[nm]	1.9	2.2	2.3	2.2	2.5	-

3:1ではPtとPt₃Sn, 1:1ではPt₃Sn, 1:3および1:5ではPtSnの合金構造を形成することがXRDとICPより明らかとなった(Fig 5, Table 2)。これは、Sn種の融点が高い(200 程度)ことに起因しており、Ptと合金形成したSnのみが500 の炭素化処理において触媒中に残存したためであると推察している。そのため、イオン交換時のPt:Sn比をコントロールし、かつ、Pt-Snをより均一にイオン交換樹脂に担持することで、Snの溶出を抑制できると期待される。一方、Pt-Sn/C触媒の金属粒子径はTEM観察から組成によらず2-3 nmであり(Fig. 6)、合金触媒においても微粒子状態で担持されていることが示された。

本触媒を用い350 においてメチルシクロヘキサン脱水素反応を実施した結果、PtSnを主に有するPt₁Sn₃/C, Pt₁Sn₅/Cではほとんど活性を示さなかった。一方で、Fig. 7に示すとおりPt₃Snを主とするPt₁Sn₁/C, ならびにPtを主とするPt/C, Pt₃Sn

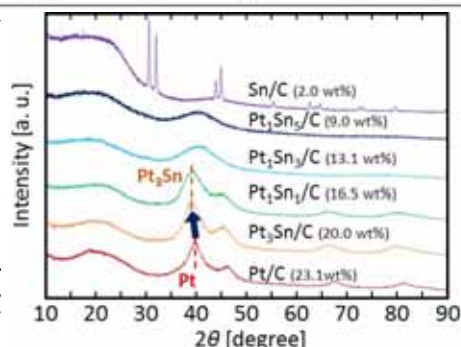


Fig. 5 Pt-Sn/C 触媒の XRD パターン

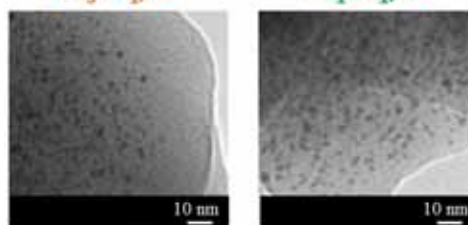


Fig. 6 Pt-Sn/C 触媒の TEM 像

1/Cではメチルシクロヘキサン脱水素反応が進行した。特にPt/C, Pt₃Sn₁/Cでは転化率が高く, Pt₁Sn₁/Cでは転化率が劣るものの高い脱水素反応選択性を示した。この傾向は、従来の報告とも合致しており, Pt₃Sn合金を用いることで活性金属上での副反応が抑制され, より選択的に水素を生成することに成功した。一方で, 触媒体積あたりの水素生成速度に着目すると, Pt/Cでは初期水素生成速度は6,200 Nm³-H₂/m³-cat/hとなり, 実働プロセス(1,000 Nm³-H₂/m³-cat/h)の6倍に相当する水素生成速度が得られた。これは, 金属粒子を微粒子状態かつ高密度で担持できたことに起因すると考える。一方Pt₁Sn₁/C触媒では, 初期水素生成速度は280 Nm³-H₂/m³-cat/hにとどまった。これは, 調製した触媒の細孔が小さい, また, 活性金属表面が部分的に炭素に覆われた構造を持つため, 触媒中の金属表面のすべてが反応に寄与できなかった可能性が考えられる。それに対し, 金属表面を大きくする後処理によりさらに活性を高められる余地があると考えられる。

3. 将来展望

本研究により, 合金金属を微粒子状態で高密度に担持した炭素担持合金触媒は, 従来の水素生成触媒(Pt/C, Pt/Al₂O₃)に対し, 優れた触媒体積あたりの水素生成速度を得られることが明らかとなった。特に, Pt-Ni/C触媒系では, より高密度に合金金属を担持可能な点, 合金化による優れた活性向上効果が得られており実用化も視野に入れた展開, 反応速度解析を組み合わせたプロセス検討への展開が期待できる。

一方で, Pt-Sn/C触媒系においては, 合金組成のおおよそのコントロールが可能となったが, 完全に均一な合金の形成には至っていない, 触媒反応活性は既存触媒には達しておらず, また, 反応中の活性低下が見られた。それに対し,

イオン交換時の金属イオン組成の制御とイオンの高分散担持を実現することで均一な合金形成を

触媒調製の後処理による金属表面積の向上に取り組むことで, 既存触媒に匹敵する触媒の実現を目指す。

イオン交換時の金属イオン組成の制御

本助成期間の研究により, Snはイオン交換時に80 %程度が樹脂中に担持されること, また金属イオン・Cl⁻濃度により金属イオンの分散性がコントロールできる可能性を見出した。したがって, 樹脂に担持された状態でPt:Sn比を目的組成になるよう仕込み組成を調整する, また, 金属イオン濃度を小さく保つことで分散性を向上すると考えられる。これらの検討を通し, 均一な活性合金金属の担持に挑む。

後処理による金属表面積向上

これまでに, 超臨界水雰囲気触媒を水熱処理することで, 金属表面近傍の炭素をガス化し表面積が向上することを見出している。本手法を適用することで, 反応に寄与できる金属表面の増加に取り組む。また, 活性表面の増加は触媒失活の緩和にもつながると期待する。

最終的には, 本研究により開発した高密度炭素担持合金触媒を実用化することで従来の触媒体積でより大規模な水素生成が可能となると期待される。

4. 研究発表

[学術論文]

1. S. Hanprerakriengkrai, **H. Fujitsuka (Corresponding author)**, K. Nakagawa, H. Nakagawa, T. Tago, "Preparation of carbon supported Pt-Ni alloy nanoparticle catalyst with high metal loading using cation exchange resin and its application for hydrogen production", Chemical Engineering Journal (in press). DOI: [10.1016/j.cej.2018.10.213](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.213)

[学会発表]

1. **H. Fujitsuka**, S. Hanprerakriengkrai, K. Nakagawa, H. Nakagawa, T. Tago, "High catalytic performance of Pt-Ni alloy loaded carbon catalysts prepared from ion-exchange resin for formic acid dehydrogenation", 第48回石油・石油化学討論会, 2018年10月17日~18日, 東京。
2. S. Hanprerakriengkrai, **H. Fujitsuka**, H. Nakagawa, T. Tago, "Synthesis of carbon supported Pt-Ni alloy catalysts from cation-exchange resin for hydrogen production via formic acid decomposition", The 31st International Symposium on Chemical Engineering, 2018 November 30-December 1, Chiang Mai.

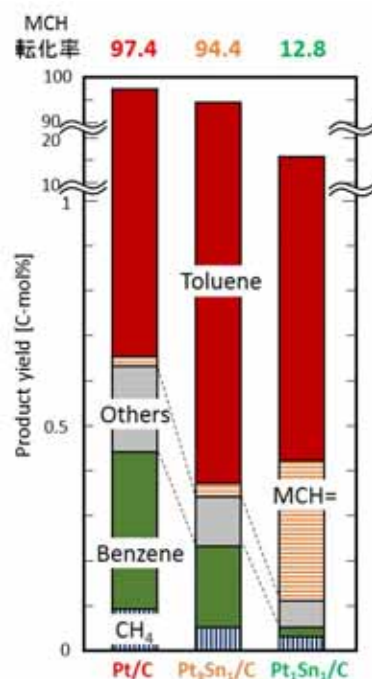


Fig. 7 メチルシクロヘキサン (MCH)脱水素反応結果(350)

3. **H. Fujitsuka**, S. Hanprerakriengkrai, T. Tago, “Preparation of carbon supported Pt-Sn bimetal catalyst from anion-exchange resin and its activity for dehydrogenation reaction”, 18th Congress of Asian-Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE), 2019 September 23-27, Hokkaido (発表予定)
他 , ポスター発表 2 件