

称号及び氏名 博士（工学） 今田 豊希

学位授与の日付 令和3年3月31日

論文名 「Development of Bimetallic Nanoparticle-Loaded Carbon Catalysts for Electrochemical Toluene Hydrogenation  
(トルエンの電気化学的水素化のための二元金属ナノ粒子担持カーボン触媒の開発)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 小川 昭弥

副査 松岡 雅也

## 論文要旨

世界の人口増加、経済発展により、エネルギー需要は増大しているが、エネルギー資源は化石燃料に依存している。また環境問題への意識の高まりから、CO<sub>2</sub>などの温室効果ガスの排出削減が望まれている。水素は、ガソリンより大きな質量エネルギー密度を有し、燃焼させたときに生成するのは水のみであり、CO<sub>2</sub>を排出しない。したがって、水素は化石資源に替わる有望なエネルギー源である。しかしながら、水素の体積エネルギー密度は天然ガスの三分の一程度と低い。このため、(1) 高压に圧縮する、(2) 液化する、(3) 固体材料に水素を吸蔵する、などの方法がこれまでに検討されてきた。水素を安全かつ大量に貯蔵・輸送するには、(3)の方法が最も適していると考えられる。中でも、トルエン (TL) とその水素化物であるメチルシクロヘキサン (MCH) は、(1) 可逆的に水素化・脱水素反応を行うことができる、(2) MCH の水素貯蔵量 (6.2 wt.%) が市販の水素吸蔵合金 (1~2 wt.%) よりも高い、(3) TL と MCH はともに液体であるため、取り扱いが容易であり既存のインフラを利用可能である。このため、TL/MCH 系は有望な水素キャリアとして最近注目されている。

一般に、MCH は適当な触媒上で TL に水素分子を付加させることにより得られる。このとき、水電解で水素分子を生成させるよりも、水電解の中間生成物である原子状水素を TL の付加反応に用いる直接的な電気化学的水素化反応の方が、理論上、150 mV 低い電圧で進むために省エネルギーであり、生成した水素を貯える必要もない。しかしながら、高過電圧

下では、電気化学的水素化反応以外に水素発生反応が副反応として起こる。このため、電気化学的水素化反応に高活性な触媒の開発が必須であり、これまでに二元金属触媒である PtRu 合金担持カーボン (PtRu/C) 触媒が、市販の白金担持カーボン (Pt/C) 触媒より高活性であることが見出されており、Pt への第二金属の添加が TL の電気化学的水素化に有効であることが示されたが、Ru を上回る活性をもつ Pt 系二元金属触媒についての報告例はない。

本論文の目的は、TL の MCH への電気化学的水素化反応に高活性な二元金属触媒を新規に開発することである。そのために、まず、第二元素が Pt の触媒活性にどのような影響を及ぼすかを調べるために、Pt<sub>3</sub>M (M = Rh, Au, Pd, Ir, Ni, Cu) 合金を担持したカーボン (Pt<sub>3</sub>M/C) 触媒を新たに作製し、TL の電気化学的水素化活性を評価した。この結果、Pt と Rh の組み合わせが最も高活性であったため、次に、Rh の利用率を改善するために、市販の Pt/C 触媒にロジウムを修飾することを検討した。異なる Rh/Pt モル比を有する Rh 修飾 Pt/C (Rh<sub>x</sub>/Pt/C) について、CO ストリッピング法により Pt 表面および Rh 表面の電気化学表面積 (ECSA) を個別に決定する方法を確立し、Rh 被覆率を求めることに成功した。また、Pt ナノ粒子上に修飾された Rh の被覆率が TL の電気化学的水素化活性に及ぼす影響を明らかにした。さらに、CO ストリッピング法によって求められた Rh 被覆率の妥当性を調べるために、Rh 単原子層修飾 Pt (Rh/Pt) 電極を作製し、Rh 析出量から求めた理論的な Rh 被覆率との比較から、CO ストリッピング法を用いた Rh 被覆率評価法も有効であることを明らかにした。

本論文は 5 章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、Pt<sub>3</sub>M/C (M = Rh, Au, Pd, Ir, Ni, Cu) 触媒をコロイド法で作製し、TL の電気化学的水素化活性に及ぼす第二元素の影響を調べた。X 線回折 (XRD) 測定より、Pt<sub>3</sub>Au/C 以外は Pt と第二元素が合金化していたが、Pt<sub>3</sub>Au/C では Pt 単一相と Au 含有率の高い合金相に分離していた。X 線光電子分光 (XPS) 分析より、Pt と第二元素の核準位スペクトルにおいてピークシフトが観察され、合金の形成が強く示唆された。リニアスイープボルタモグラム (LSV) 測定より、TL の電気化学的水素化反応に対する Pt<sub>3</sub>M/C 電極の比活性 (ECSA あたりの還元電流密度) が Pt/C 電極より高いことを見出し、第二元素との合金化による Pt の電子状態の変化が TL の電気化学的水素化反応に対する Pt の触媒活性向上に寄与していることを明らかにした。また、Pt<sub>3</sub>M/C 電極の中で Pt<sub>3</sub>Rh/C 電極が最も水素化活性が高く、しかもこの電極の初期活性化電位範囲を可逆水素電極 (RHE) の電位に対して 0.05~1.2 V から 0.05~0.8 V に変更すると、比活性は約 2.4 倍になることを見出した。LSV 測定後、Au 以外の第二元素がすべて部分的に酸化溶解したために第二元素の含有率は低下し、平均粒子径は、主にカーボン担体上での移動による合金ナノ粒子の合体により増加することを見出した。また、すべての Pt<sub>3</sub>M/C 電極において、LSV を基に求めた Tafel 勾配が Pt/C 電極とよく似た値になったことから、すべての触媒上での TL の電気化学的水素化反応の律速段階が原子状水素の TL への付加反応であると結論づけた。

第3章では、Rhの利用率を改善するために市販のPt/C触媒のPt表面にRhを修飾し、Rhの修飾量や被覆率がTLの電気化学的水素化活性に及ぼす影響を調べた。ロジウム前駆体とPt/Cを含む懸濁液に水素を吹き込むことによりRh/Ptモル比の異なるRh<sub>x</sub>/Pt/C触媒を作製した。XRDおよびXPS測定より、Rh/Ptモル比によらず、析出したRhはPtと合金化していないことが分かった。透過型電子顕微鏡に装備されたエネルギー分散型X線分析より、RhがPtナノ粒子上にのみ修飾されることを明らかにした。COストリッピング法の測定条件を制御することにより、Rh<sub>x</sub>/Pt/CのRh表面とPt表面のECSAを求めることに成功した。この方法で求めたPtとRhのECSA値を基にRhの被覆率( $\theta_{\text{Rh,CO}}$ )および全ECSAに対するRhのECSAの比( $F_{\text{Rh}}$ )を求めることができた。Rh/Ptモル比が増加すると $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値も増加したが、0.38を超えると $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値は0.20で一定になった。これに対して、 $F_{\text{Rh}}$ 値は増加し続けた。これは、Rhのエピタキシャル成長が、Pt表面上より修飾されたRh表面上で優先的に進行するためと考えられた。LSV測定より、TLの電気化学的水素化反応に基づく還元電流が0V vs. RHEより正側から流れることを明らかにし、0Vでの還元電流密度で示される水素化活性は、Rh<sub>x</sub>/Pt/C電極の方がPt/C電極より2.7倍まで増大することを見出した。また、LSVのTafelプロットより、Rh<sub>x</sub>/Pt/C電極でのTLの電気化学的水素化反応の律速段階はTLへの原子状水素の付加反応であることを明らかにした。 $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値が増加すると水素化活性も高くなるが、 $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値が一定になると水素化活性も一定になることを見出した。この結果は、 $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値の増加とともにRhとPtの界面が増加し、界面でのRh上で生成した原子状水素のPt上に吸着したTLへの付加反応が促進されたためと結論づけた。30 vol%のTLを用いた定電流での電気化学的水素化反応において、いずれのRh<sub>x</sub>/Pt/C電極においてもTLの水素化生成物はMCHのみであった。また、反応開始から4時間後には転化率が77~88%になり、MCH生成の電流効率も89~98%と高いが、その後はTL濃度の減少にとともに、MCH生成の電流効率は低下し、副反応の水素発生の電流効率が増大することを明らかにした。

第4章では、第3章で求めた $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値の妥当性を調べるために、Pt電極上にCuのアンダーポテンシャル析出とRhとのガルバニック置換によりRh単原子層を形成させた。3原子のCuが2原子のRhと置換し、Rh原子がPt表面にエピタキシャル析出していると仮定してRh被覆率( $\theta_{\text{Rh}}$ )を求め、Cuの析出電気量を変えることにより $\theta_{\text{Rh}}$ 値を変化させた。異なる $\theta_{\text{Rh}}$ 値をもつRh単原子層修飾Pt(Rh<sub>x</sub>/Pt)電極について $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値を求めたところ、 $\theta_{\text{Rh,CO}}$ 値は $\theta_{\text{Rh}}$ 値と直線関係を示し、傾きが0.85になった。このことから、COストリッピング法を用いてもRh被覆率を正確に評価できることを明らかにした。また、Rh<sub>x</sub>/Pt電極のCOストリッピングの開始電位ならびにピーク電位は、いずれも $\theta_{\text{Rh}}$ 値の増加とともに負電位側にシフトし、Rh電極の電位に近づくことを見出した。吸着OHの形成の開始電位がRh修飾によって低電位側にシフトしたことから、Rh<sub>x</sub>/Pt電極におけるCOの電気化学的酸化反応は二元機能効果によるものであると結論づけた。

第5章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

以上、本論文では、TL から MCH への電気化学的水素化反応における電極触媒の活性向上のために、Pt 系二元金属ナノ粒子触媒を開発し、Pt<sub>3</sub>Rh/C ならびに Rh<sub>x</sub>/Pt/C 触媒の電気化学的水素化活性が市販の Pt/C 触媒よりも大幅に向上することを見出した。また、Pt 上に修飾された Rh の被覆率を求めるための方法として、CO ストリッピング法による評価法を新たに開発し、この方法で求めた Rh 被覆率と電気化学的水素化活性との関係を明らかにした。

## 審査結果の要旨

本論文は、水素を安全かつ大量に貯蔵・輸送する水素キャリアとして期待されるトルエン (TL) /メチルシクロヘキサン (MCH) について、TL の MCH への電気化学的水素化のための高活性な二元金属ナノ粒子担持カーボン触媒の開発に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) Pt と異種金属との二元合金ナノ粒子担持カーボン (Pt<sub>3</sub>M/C、M = Rh, Au, Pd, Ir, Ni, Cu) 触媒の電気化学的 TL 水素化活性を評価し、Pt<sub>3</sub>Rh/C 触媒が最も高活性を示すことを見出した。また、Pt<sub>3</sub>Rh/C 触媒の比活性は、初期活性化処理条件を変えると Pt/C 触媒の 8.4 倍まで増大することを見出した。すべての Pt<sub>3</sub>M/C 触媒において、リニアスイープボルタモグラム (LSV) 測定から算出した Tafel 勾配は Pt/C 触媒によく似た値を示したため、各触媒上での TL の電気化学的水素化反応の律速段階は原子状水素の TL への付加反応であると結論づけた。

(2) Rh 前駆体と Pt/C を含む懸濁液に水素を吹き込むことにより作製した Rh/Pt 比の異なる Rh 修飾 Pt ナノ粒子担持カーボン (Rh<sub>x</sub>/Pt/C) 触媒において、本研究で開発した CO ストリッピング法を用いて Rh 表面と Pt 表面の電気化学表面積 (ECSA) を算出することに成功した。この方法で得られた Pt と Rh の ECSA から算出した Rh の被覆率 ( $\theta_{\text{Rh,CO}}$ ) は Rh/Pt 比が 0.38 になるまで増加したが、この値を超えると一定になった。LSV 測定から得られた電気化学的 TL 水素化活性は  $\theta_{\text{Rh,CO}}$  の変化に追従し、Pt/C 触媒の 2.7 倍まで増大することを見出した。

(3) Cu のアンダーポテンシャル析出および Rh とのガルバニ置換によって Rh 単原子層を Pt 電極上に形成させた場合も、 $\theta_{\text{Rh,CO}}$  が Rh 単原子層の析出量から算出した Rh 被覆率とほぼ一致することを見出し、CO ストリッピング法が Rh 単原子層の被覆率も正確に評価できることを明らかにした。また、Rh 単原子層修飾 Pt 電極の新奇な CO 吸着特性および CO ストリッピング特性を明らかにした。

以上の研究成果は、芳香族炭化水素の電気化学的水素化のための触媒開発にきわめて有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的な発展に貢献するところ大である。また、申

請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。