

# 金属－グラフェン複合体触媒の金属－担体相互作用の調査 Analysis of metal-support interaction of metal-graphene composite catalyst

仁科勇太<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>岡山大学異分野融合先端研究コア, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

<sup>2</sup>JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Yuta Nishina<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Okayama, 700-8530, Japan

<sup>2</sup>JST PRESTO, 4-1-8 4-1-8 Honmachi, Saitama, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

グラフェン類は理論表面積が 2,600 m<sup>2</sup>/g 以上と極めて大きいだけでなく、高い機械強度・引張強度・化学安定性を有するため、触媒担体として有効であると考えられるにも関わらず、こうした用途に対する研究はほとんど行われていない。近年、担体を巨大な配位子として捉えた新たな触媒活性種の創製、および金属ナノ構造の制御技術の発展により、新規触媒活性種の創成に基づく高機能化が達成されるなど、固体触媒研究が新たなフェーズに進展している。酸化グラフェン (GO) は、安価かつ大量に存在するグラファイト (黒鉛) から化学的な手法によって溶液中で合成可能で、層の厚みを炭素 1 原子の単層にすることができ、さらに他の材料 (金属ナノ粒子等) との複合化が容易である。

白金などの金属を活性炭に担持した触媒 (Pt-C) は、水素化触媒や酸化触媒として工業的にも使用される。この際、金属は微粒子として炭素上に固定化されている。多くの場合、この微粒子は反応中に凝集してしまうため、繰り返し利用性が乏しく反応の効率が著しく低下する。また、担体と金属間の相互作用が弱いため金属成分が反応系中に溶出し、反応生成物中に混入するという問題も起きている。我々はこれまでに、GO に固定化したパラジウム触媒では、鈴木－宮浦反応において 2 価パラジウム種が溶液中に遊離するにも関わらず、反応後に GO 上でパラジウム種が凝集することなく高分散状態を保っていることを見だし、報告している<sup>[1,2]</sup>。白金においても、GO の優れた担体作用が確認されており、その詳細な構造解析を行いたいと考え、実験を計画した。

## 2 実験

ヒドロシランを還元剤に用いることで、白金ナノ粒子を温和な条件下で酸化グラフェン上に均一に高分散できる新規調製法を開発した。この際、酸化グラフェンが 3.0 wt% の割合の分散液を使用した。酸化グラフェンと塩化白金を 50% エタノール水溶液中

に十分に分散させた。そこにヒドロシランを所定量加え室温で 1 時間攪拌を行った。

得られた複合体は、濾過して固体を回収して乾燥させた後、メタンの酸化反応や XAFS 解析に供した。

## 3 結果および考察

Pt-GO の TEM 写真から、粒子径は 1 nm 程度であり、白金ナノ粒子が酸化グラフェン上に均一に分散していることがわかった (図 1)。さらに XPS 測定により、白金はゼロ価であること、および GO 上の酸素官能基も還元されていることもわかった (図 2)。Pt ナノ粒子の粒子径及び酸素官能基はヒドロシランの添加量でコントロール可能である。Pt-GO の AFM 測定では、厚さが 1 から 2 nm 程度であることがわかった。GO のみの厚さ 0.8 nm 程度を考慮すれば、Pt ナノ粒子の高さは 1 nm 以下であると考えられる (図 3)。EXAFS の動径分布関数解析より、本 Pt-GO 複合体の Pt の一部は酸素原子と結合していることが示唆された (図 4)。

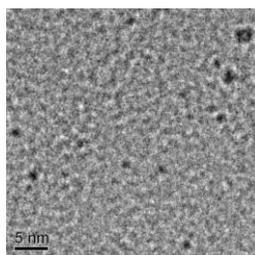


図1 Pt/GOのTEM写真

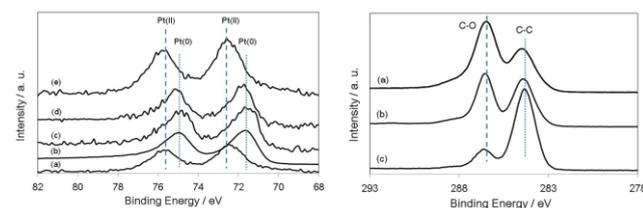


図2 (左) Pt 5fおよび (右) C 1s結合領域における XPS

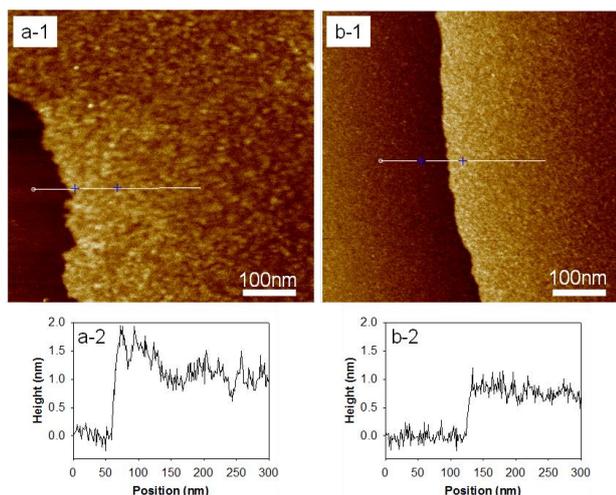


図3 (左) Pt/GOおよび(右) GOのみのAMF像

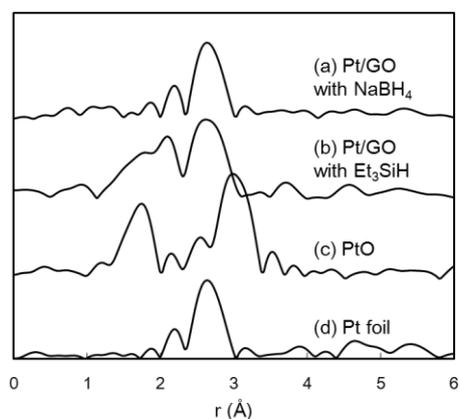


図4 EXAFS 動径分布関数

作成した触媒は、表面がケイ素官能基で被覆されている。このため、高い耐久性を有することが期待された。そこで、耐久性を評価するモデル反応として、メタンの酸化反応を検討した。市販の触媒や他の方法で調製した触媒に加え、本方法で作成した触媒は高い耐久性を有することがわかった<sup>[3]</sup>。

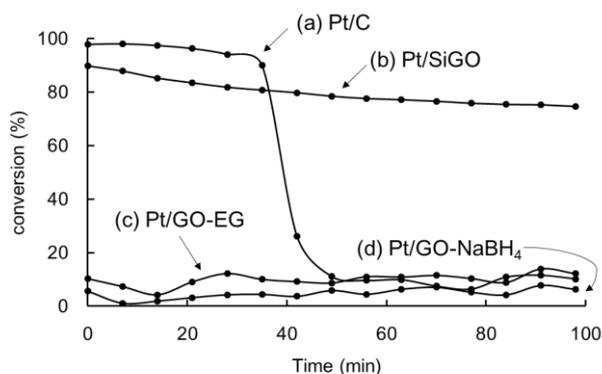


図5 メタンの酸化活性における耐久性評価。(a)市販のPt/C, (b)本研究で作成したPt/GO複合体, (c)エチレングリコールを用いて作成したPt/GO複合体, (d)NaBH<sub>4</sub>を用いて作成されたPt/GO複合体。

#### 4 まとめ

白金ナノ粒子を固定化した触媒を開発し、その価数や化学状態を解析した。本触媒は高い耐久性を有しており、燃料電池電極触媒や排ガス浄化触媒への応用を視野に入れた検討を進めている。

#### 参考文献

- [1] Y. Nishina, J. Miyata, R. Kawai, K. Gotoh, *RSC Adv.* **2012**, 2, 9380.
- [2] S. Yamamoto, H. Kinoshita, H. Hashimoto, Y. Nishina, *Nanoscale*, **2014**, 6, 6501.
- [3] A. Saito, H. Tsuji, I. Shimoyama, K. Shimizud, Y. Nishina, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5883.

\* nisina-y@okayama-u.ac.jp