新機能性触媒の開発

横田優治*、磯部錦平*、山田昭博*、岡田秀樹*

Development of new advanced catalysts

YOKOTA Yuji*, ISOBE Kohei*, YAMADA Akihiro*, OKADA Hideki*

抄　録

環境対応型の新規機能性触媒の検討を行うため、燃料電池に適した白金系触媒およびシリカ系触媒の合成を行い反応特性の検討を行った。燃料電池用電極触媒についてバインダーなどを用いずに評価できる多孔質マイクロ電極を用いた電気化学的評価系により、一酸化炭素（CO）による被毒に対して効果的なRu含有量の検討をコロイド法により合成した触媒を用いて行った。またシリカにアミンを担持した不均一系の分子触媒は、ルイス塩基触媒として高い活性を持ち水溶媒中でも触媒活性を示した。

1.　緒　　言

近年環境保護意識の高まりから、あらゆる産業活動に対し環境負荷の低減が求められておりエネルギーや資源の効率的な利用が急務となっている。触媒は化学反応においてその反応を促進させる物質であり、触媒自身は当該反応の影響（主に反応中間体を形成）を受けるが、最終的には反応に対して（見かけ上）不変であると定義されるが、種々の化学反応において必要不可欠のものであり化学工業において重要な位置を占めている。このため、効率的な触媒の開発は、製造プロセスの効率化、省エネルギー、省資源にとって重要な位置を占めている。本研究ではこれらの観点から新規機能性触媒としてリサイクル可能な分子触媒の開発および燃料電池に適した白金触媒の開発を行った。

2.　リサイクル可能な分子触媒の開発

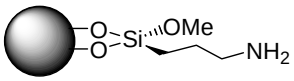
環境対応型触媒として、回収容易でリサイクル性の高い不均一系の固体触媒が注目を集めている。環境的な側面からすると有機分子触媒は金属を含まない、容易な再生、触媒設計の容易さなどの利点を有する反面、リサイクルおよび安定性に問題がある。 これらの問題は、触媒を化学的、機械的に安定であり広い表面積を持つシリカに固定することで解決される。触媒担体としてのSiO_2は、化学的にニュートラルな性質を持つため、反応溶媒を選ばない、成形が容易、規則正しい多孔質構造をもつなどの優れた特性から広く不均一系触媒の担体として用いられている。本研究では、このシリカを触媒担体として用いた分子触媒を合成しその反応性を調べた。

2.1 触媒の調製

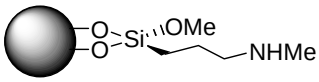
100 ml フラスコ中、3-Aminopropyl- trimethoxysilane（8.8 cc，d =1.016）と 120 ℃で 7 時間乾燥させた SiO_2 powder （Merck シリカゲル 60　40～63μm）（10.2385 g）を Toluene （30 ml）と一緒に 110 ℃で 21 時間 reflux させた。その後ジエチルエーテルで 5 回洗浄してから溶媒を減圧除去し、担持触媒 1（13.9460 g）を得た。同様に [3-(methylamino)propyl] -trimethoxysilane を用いて触媒 2 を合成した。

燃焼分析結果（CN 元素分析）
分析装置　Yanako CN Corder MT-700
触媒 1（NAP）　1.62 (N mmol/g), 6.72 (C mmol/g), 3486 (C Area), 6328 (N Area), 4.1 (C/N 比）
触媒 2（NMAP）0.98 (N mmol/g), 4.27 (C mmol/g), 2582 (C Area), 3353 (N Area), 4.4 (C/N 比)

＊　下越技術支援センター



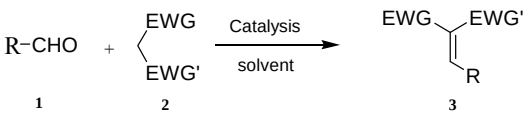
触媒 1　(*N*-aminopropyrated silica)



触媒 2 (*N*-methylaminopropyrated silica)

2.2 触媒活性の検討

調製した触媒の反応性を調べるため、Knoevenagel 反応を行った。有機化合物の合成においてカルボニル基が関与する反応は非常に多く、特に活性メチレン炭素とカルボニル基との反応は、炭素－炭素結合の生成を行う方法として重要な反応である。中でも Knoevenagel 反応は置換アルケンを合成する方法として知られており数多くの合成反応に利用されている。



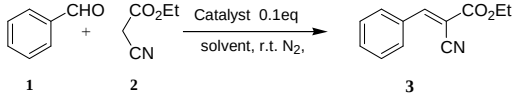
EWG, EWG' ： **電子吸引性の置換基**

Knoevenagel反応

＜実験方法＞

Scheme1 の反応を用いて触媒の反応性を調べた。

Scheme 1



磁気撹拌子を入れた 10ml 試験管にアミン触媒（0.1eq）を入れ窒素置換後、ethylcyanoacetate 38μl(38mg, 0.35mmol) および benzaldehyde 35μl(39mg, 0.35mmol) を加え撹拌混合後、溶媒 1ml をシリンジで加え常温下で反応を行った。その後、遠心分離器で触媒を分離後、上澄の溶媒を分離した後、さらに ether を加え同様の抽出操作を合計 3 回行った。先の反応液に加えショートカラムを通した後、HPLC を用いて生成物（ethyl α-cyanocinnamate）を分離精製したのち重量を測定し収率を算出した。

2.3 結果と考察

結果を表 1 に示した。全くアミンを担持しないブランク触媒では、全く生成物が得られず、担持したアミンが塩基触媒として作用していることが確認された。

ヘキサンやエーテル中での反応に比較して、水を溶媒として用いた反応では、より短時間に高収率で置換オレフィンが得られている。これは、脱水過程を伴う Knoevenagel 反応では水の存在は反応を阻害すると考えられることから、非常に興味深い結果である。

触媒 1 に比較し触媒 2 では、末端の窒素原子に電子供与性のメチル基が結合していることにより塩基性が強まり、触媒活性の増加が期待されたが、実験結果では 1 よりも反応性に劣る結果となった。これは、メチル基の存在による立体障害のためと考えられる。

表 1　シリカ固定アミン触媒を用いた Knoevenagel 反応

番号	触媒		アルデヒド	溶媒	反応時間 (h)	収率 (%)
1	1	pellet	benzaldehyde	*n*-hexane	24	88
2				Ether	24	85
3				H_2O	19	92
4	2	pellet		*n*-hexane	24	73
5				H_2O	18	78
6	Silica	powder			24	0
7	1	pellet			2	91
8			*p*-Nitrobenzaldehyde		5	93
9			*p*-Methoxybenzaldehyde		1.5	99

3.　燃料電池用白金系触媒の合成および評価

3.1　目的と背景

エネルギー効率の高さおよび発生する CO_2 量の削減効果の高い燃料電池が大きな注目を浴びている。政府目標として 2010 年には燃料電池による発電量を 210 万 kW とすべく研究開発を後押ししており、国内でも大きな注目を集めている。しかしながら燃料電池が本格的に普及するにはまだ幾つかのブレークスルーが必要であり、中でも発電を行う最も重要な電極触媒部分においても課題が残っている。現在盛んに開発が行われている固体高分子形燃料電池（PEFC）では、高分子電解質膜の両側に触媒層があり、片側から水素、反対側から酸素を供給して発電を行う。PEFC を運転する際

の水素源として天然ガス、灯油などの化石資源を“改質”により水素リッチガスとして供給するが、このガス中には改質過程で発生する一酸化炭素（CO）が存在する。この CO が電極触媒である白金（Pt）と結合し、触媒の活性を低下させてしまう（被毒）ことから、CO 被毒に強い触媒が望まれている。CO 被毒に強い電極触媒を開発するためには触媒を正しく評価する技術が必要となる。そこで、長岡技術科学大学の梅田教授らが開発した手法である多孔質マイクロ電極を用いた電気化学的評価手法[1]に着目し、先導的戦略研究にて電極の CO 被毒を正確に評価できる手法の確立を行った。その結果、バインダーなどを用いずに直接粉末である電極触媒に対する CO 被毒を CO ストリッピングに由来するピークの立ち上がり電位を用いて評価できる系を確立できた[2]。ここでは CO 被毒に効果のあるルテニウム（Ru）を Pt 触媒にコロイド溶液を用いて合成した電極触媒について、Ru 含有量に対する CO 被毒の軽減作用に対する検討を行った。

3.2 コロイド法により合成した Pt-Ru/C を用いた CO 被毒に対する Ru 添加効果の検討

現在市販されている触媒に付着している Pt 粒子の大きさは 2～5 nm 程度であり、小さすぎても大きくなっても触媒性能を低下させることが報告されている。また、触媒合成方法としても含浸法、コロイド法などいくつかの方法が検討されており、Pt と Ru が合金化している方がよいのか、粒子が隣り合っていればいいのかといった議論もはっきりとはしていない。そこで今回はコロイド法による合成により Pt-Ru/C 触媒を合成し、Ru 含有量の変化による CO 被毒解消に与える効果を検討した。

触媒の合成は、Ru を付ける基材としてエレクトロケム（株）社製　20 wt%担持 Pt/C（20 % Pt/C）を用いた。基材への Ru の付着は Ru のコロイド溶液（直径数 nm のコロイド粒子分散溶液（4%））を用いて以下のように行った。

① 20% Pt/C に純水 100 ml を加え、目的量となるように Ru コロイド溶液を加える。
② 室温から 70 ℃で 1 時間加熱、撹拌し、Ru コロイドを付着させる。
③ フィルターにてろ過し、純水にて洗浄する。
④ 一晩自然乾燥を行った後、120℃にて 1 時間真空乾燥を行う。

合成した触媒における Pt と Ru の比率を表２に示す。組成は EPMA の ZAF 法による定量値を用いた。

合成した触媒を用いて CO 入り水素におけるボルタモグラムの測定を行った。例として、Ru 含有量 0 %（基材の 20 % Pt/C）、Ru 13.6 %、および Ru 59.2 %の結果を図 1 に示す。Ru 100%を除く全てにおいて、先ほど同様に 1 回目の掃引では水素酸化に伴う酸化電流の立ち上がりと、CO ストリッピングに伴う酸化電流の立ち上がりが認められ、2 回目の掃引では CO ストリッピングに伴う酸化電流の立ち上がりはほとんど認められなかった。

CO 被毒に与える Ru の最適な含有量を求めるために、CO ストリッピングに伴う立ち上がり電位に対し、Ru の含有量をプロットすると図 2 のようになった。これを見ると、基材である 20 % Pt/C に比べて立ち上がり電位にほとんど変化は認められなかった。これは、今回の合成がコロイド法によるため、Pt と合金化していないことによるのか、合成した触媒の活性部位を Ru 粒子が覆ってしまっているために活性部位が減少したためなのかは現時点では不明である。

表 2　合成した Pt-Ru/C の原子組成

		Pt (atom %)	Ru (atom %)
20 % Pt/C		100	0
Ru	14%	86.4	13.6
Ru	28%	72.1	27.9
Ru	46%	53.6	46.4
Ru	59%	40.8	59.2
Ru	100%	0	100

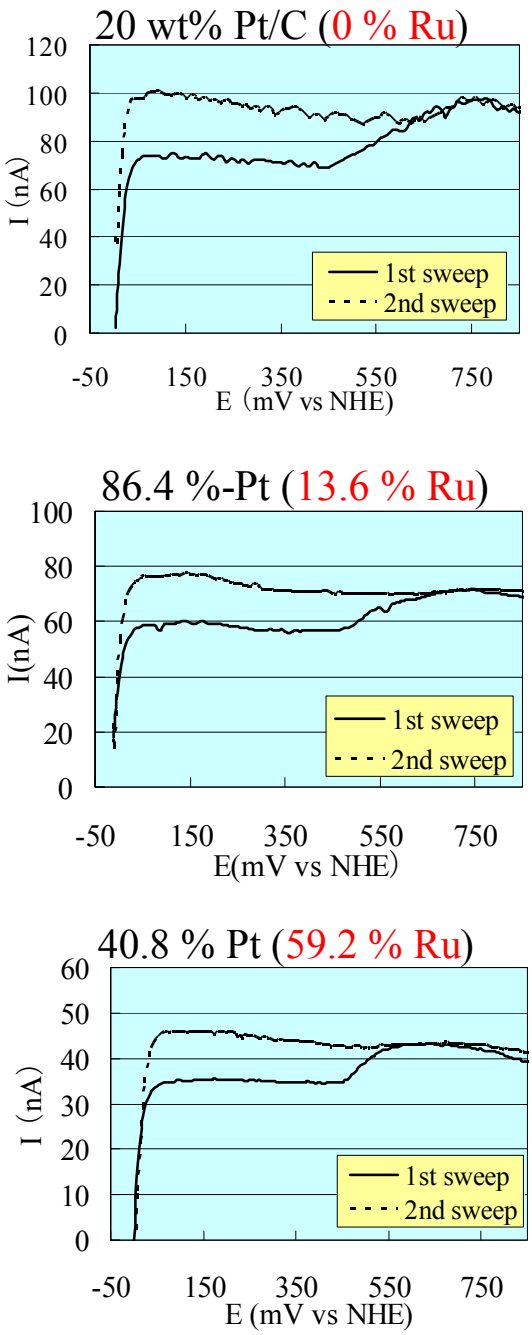


図１　合成した Pt-Ru/C 触媒の評価の一例
（ガスには 1,000 ppm 入り水素を用いた。1st sweep および 2nd sweep は１回目および２回目の掃引をそれぞれ示す。）

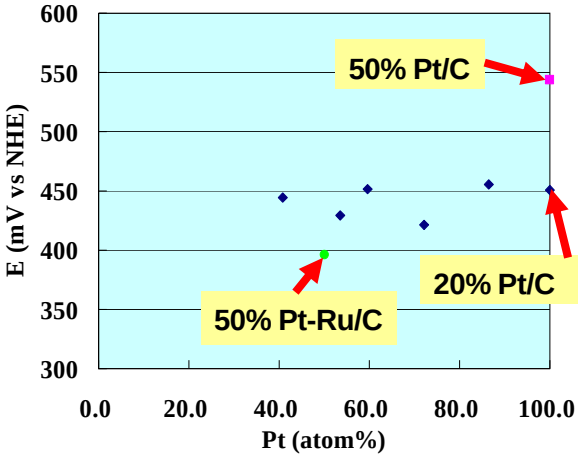


図２　Ru 含有量と CO ストリッピングに由来する立ち上がり電位の比較

3.3 まとめ

以上のように合成した触媒を用いて CO 被毒に対する Ru の添加効果について検討を行った。しかしながら、コロイド法による合成法では Ru の添加による CO 被毒に対して最も適した Ru 含有量を見いだすことは出来なかった。

参考文献

1) Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidaion. Minoru Umeda, Mitsuhiro Kokubo, Mohamed Mohamedi and Isamu Uchida, Electrochimica Acta, 48, 1367 (2003).

2) 磯部他“機能性ナノ材料に関する調査研究”新潟県工業技術総合研究所工業技術研究報告書 No.34 , 2005, p112-117.