

電子やイオン等の能動的制御と反応
2019 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書

古川 森也

北海道大学 触媒科学研究所
准教授

インターメタリック反応場でのプロトニクスを利用した高効率触媒系の開発

§ 1. 研究成果の概要

2021 年度においては、表面プロトニクスにおける重要な要素である「金属反応場の最適設計」(昨年度に達成)と金属反応場へ提供される「プロトン数の最大化」のうち、後者を達成できる方法論の開発に着手した。具体的には TiO_2 担体の表面近傍にイオン半径の大きい 3 価のカチオンをドーピングすることで、電荷補償により表面水酸基としてプロトン濃度を増加させる戦略を採用した。 TiO_2 粉末を核として、水熱合成法により TiO_2 表面に Sm-TiO_2 レイヤーを構築し Sm を表面ドーピングさせた。HAADF-STEM-EDX および EXAFS による解析から、 Sm は TiO_2 表面近傍に高分散していること、また TiO_2 のカチオン欠陥に Sm^{3+} として導入されていることが示された。IR-MS-TPD 法により水酸基量の定性定量を行った結果、 Sm 量 1.0 mol% までは水酸基濃度は単調増加し、予想通り Sm ドーピングによりプロトン濃度を増加できることが実証された。一方 1.5 mol% 以上では逆に水酸基濃度は低下したため、 Sm 量が多すぎると塩基性の Sm_2O_3 の形成により水酸基量が減少することが示唆された。一連の Sm-TiO_2 に Pt-In 合金を担持し電場印加下でプロパン脱水素を行ったところ、 Sm 量に対する電場触媒活性の変化は水酸基濃度の変化と良い一致を示し、 Sm ドーピングにより表面プロトニクスによる触媒反応を能動的に制御できることが実証された。最適触媒である Pt-In/Sm-TiO_2 (Pt : 3 wt%, $\text{Pt/In} = 1$, $\text{Sm/Ti} = 0.01$) は 300°C での電場プロパン脱水素において、18.4%のプロピレン収率(投入電力 4.5W)を示し、これは熱力学的平衡収率(1.57%@ 300°C)の 33 倍であった。以上の様に、合金相と担体のプロトン濃度を適切に設計制御することにより、表面プロトニクスを格段に高効率化できることが明らかになった。