

**白金使用量を大幅に低減したコア-シェル触媒**

固体高分子形燃料電池の酸素極用電極触媒には資源量が少なく高価な Pt が用いられているため、Pt 使用量の削減が求められている。その社会的要求を受け、Pt 原子層により異種金属微粒子を被覆したコア-シェル触媒の研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。また、外部電源を使用した電位制御を必要としない、工業化の面で有望なコア-シェル触媒の製法が開発されている<sup>2)</sup>。本稿では、モデル触媒を用いて Pt 原子層数と電気化学的酸素還元活性の関係について調べた研究と、コア-シェル触媒をグリセロールの水素化脱酸素反応に用いた研究を紹介する。

**1. Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub> コア-Pt シェル触媒の Pt 原子層数と電気化学的酸素還元活性の関係<sup>3)</sup>**

コア-シェル触媒は、コア部異種金属の電子的影響と構造的影響を受けてシェル部の Pt が高活性化すると報告されている。和田山らは分子線エピタキシー法を用いて Pt 原子層数を高精度に制御した Pt<sub>25</sub>Ni<sub>75</sub>(111)コア-Pt(111)シェル触媒を調製し、最表面の Pt 原子間隔のひずみと、Pt の電子状態が電気化学的酸素還元活性に及ぼす影響について調べた。Pt 原子層数が 3 および 4 の場合、電極触媒活性は Pt 原子間隔のひずみから求まる理論値とよく一致した。一方、Pt 原子数が 2 場合、電極触媒活性は Pt 原子間隔のひずみから求まる理論値より高かった。Pt 原子数が 2 の触媒は、XPS により調べた Pt 4f 内殻準位シフトが特に大きいことから、

コア部 Ni の電子的影響を受けて、シェル部 Pt が高い電極触媒活性を示したと報告している。

**2. Ir コア-Pt シェル触媒を用いたグリセロールの水素化脱酸素反応<sup>4)</sup>**

Holles らは、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Ir コア-Pt シェル触媒によるグリセロールの水素化脱酸素反応を行った。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Ir コアを原子状水素で修飾した後に、トルエン溶媒中で Pt(II)アセチルアセトナートと接触させることにより触媒を調製した。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に Pt 単独または Pt と Ir 両方を含浸担持した触媒に比べ、Ir コア-Pt シェル触媒(Pt 被覆率: 43 %)は表面 Pt 原子当たりのグリセロール消費速度と C3 炭化水素(プロパンとプロピレン)生成速度が高くなった。Ir コア-Pt シェル触媒は H<sub>2</sub> や CO による Pt の被毒が抑制される効果や、炭素-炭素結合切断の原因となるグリセルアルデヒドの生成が抑制される効果を得ることによって、優れた触媒活性を示したと報告している。

1) 例えば J. Zhang, et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10955, (2004).

2) <http://www.nedo.go.jp/content/100759808.pdf>

3) M. Asano, T. Wadayama et al., *ACS Catal.*, **6**, 5285, (2016).

4) C. Zhang, J. H. Holles et al., *Appl. Catal. A*, **526**, 113, (2016).