

研 究 報 告 書

「ギ酸からの高効率水素発生を駆動する多機能集積型金属触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月～2019 年 3 月

研 究 者: 森 浩亮

1. 研究のねらい

水素エネルギー社会を構築するためには、水素を貯蔵・輸送可能な形態に変換して、時間や空間を超えて需要先へ届ける技術を構築する必要がある。安全(非可燃性、非爆発性)かつエネルギー密度が高い水素キャリアとして、ギ酸(HCOOH , $52 \text{ gH}_2/\text{L}$)が注目されている。水中でのギ酸の脱水素化($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)に必要なエネルギーは、同じ液体のアンモニアや、有機ハイドライドよりも低く、低温での水素生成を可能とする。また、逆反応の二酸化炭素の水素化($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$)用触媒の発展も相まって、再生可能な水素キャリアとしても高いポテンシャルをもつ。ギ酸を利用した水素発生システムは、非作動時における反応物の安定性および、作動時における高い反応効率を併せ持つ必要がある。そのためには、ギ酸が自己分解しない室温で優れた触媒機能を発揮する高活性かつ長寿命な触媒の開発が鍵となる。また、副反応($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$)により生じた一酸化炭素(CO)は、燃料電池の白金電極を被毒する作用をもつため、濃度を 10 ppm 以下に抑制する高い選択性も求められる。

これまで、ギ酸からの水素生成反応において、塩基性高分子担持 PdCu 合金ナノ粒子触媒を世界に先駆け開発してきた。本触媒系は、i) 水中で高い活性を示す、ii) 低温で高性能、iii) 副反応による CO 生成なし(3 ppm 以下)、iv) 有機添加剤不要、v) 触媒の分離回収が容易で再利用可能、などの実用化に不可欠な特徴を満たしている。

本課題では、更なる高活性化を目指し、これまで独自に発展させてきた触媒設計指針、技術を融合し、低温で高活性かつ長寿命な触媒機能を発揮する次世代金属触媒の開発を目的とする。具体的には、i) 活性点の精密制御、ii) 触媒反応場の設計、および iii) 太陽光応答性付与の各面からアプローチし、ギ酸分解触媒において既存触媒の一桁向上、ならびに副生 CO 濃度を 1 ppm 以下に低減することを目指す。理論計算、放射光 *in situ* XAFS を駆使した活性点の局所構造解析、触媒活性の根源の解明も同時に行い、材料の探索・新規触媒設計に有機的なアプローチをする。さらに、逆反応である CO_2 の水素化による簡便なギ酸合成反応を駆動する金属触媒の開発にも取り組み、ギ酸を基軸とする循環型水素エネルギーサイクルの構築に挑む。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題では、ギ酸をエネルギーキャリアとした高効率水素貯蔵発生システムの構築をターゲットとし、『ギ酸からの水素生成触媒』、ならびに『 $\text{CO}_2(\text{HCO}_3^-)$ の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒』の開発を行った。ギ酸からの水素生成反応では、弱塩基性アミン官能基を修飾したメソポーラスシリカ、メソポーラスカーボンに固定化した PdAg 合金が有効であることを報告した^{3, 5)}。Ag のみでは反応しないが、Pd と合金化することで電子的にリッチな Pd 種が生成し、Pd 単独よりも飛躍的に活性が向上する。また、弱塩基性担体は、金属表面へのギ酸の吸着濃

縮効果、ならびにギ酸 O-H 結合の解離促進という役割を果たしていることを実験、理論計算から明らかにし、重要な触媒設計指針を得るに至った。この概念を拡張し、アミノテレフタル酸リンカーからなる塩基性金属有機構造体(MOF)も担体として有効であることを見出した¹⁾。本触媒は可視光を照射すると塩基性 MOF から Pd への電子移動によりさらに電子的に有効な活性種が生成し、反応速度を加速する。さらに Cr を添加した三元型 PdCuCr 合金ナノ粒子触媒では、反応中での凝集が抑制され高い触媒寿命を達成できることを報告した⁴⁾。

逆反応の $\text{CO}_2(\text{HCO}_3^-)$ の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成プロセスに関しては、 CO_2 吸着能に優れた層状複水酸化物を担体とし、その表面に原子状に固定化した single-atom の Ru 種が、表面水酸基の電位供与効果により高い活性を示すことを見出した²⁾。一方で、PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン触媒も開発した⁶⁾。Pd の電子状態と触媒活性には相関関係が見られ、電子リッチ Pd の存在下で高い活性が得られた。DFT 計算の結果、Ag との合金化による高い活性は H_2 解裂能を維持しつつ、 HCO_3^- 種への水素移行ステップの促進に起因していると考えられる。

さらに、一つの反応器内で CO_2 を介して水素の貯蔵・放出が可能な反応プロセスの構築を目指し、ギ酸合成およびギ酸からの水素生成反応を、pH を変化させるだけで制御できる固体触媒の開発に取り組んだ。特に PdAg 合金ナノ粒子をフェニルアミン基で修飾したメソポーラスカーボンに担持した触媒が、両反応に高い活性を維持しつつリバーシブルに機能することを見出した。

(2) 詳細

(2-1) 『ギ酸からの水素生成触媒の開発』

さがけ研究以前に開発した塩基性高分子担持 PdCu 合金ナノ粒子触媒の高活性化を目指し、i) 活性点の精密制御、ii) 触媒反応場の設計、および iii) 太陽光応答性付与の各面からアプローチした。最終的に触媒活性の一桁向上、ならびに副生 CO 濃度を 1ppm 以下に低減することに成功し当初の目標を達成した(Table 1 参照)。以下開発した各触媒の詳細を示す。

(2-1-1)

既存触媒に Cr を添加した三元型 PdCuCr ナノ粒子触媒が、飛躍的に活性を向上させることを見出した。金属量も重要なファクターであり、Pd に対して Cu は 0.5、Cr は 0.1 のモル比で最大となった。XAFS より PdCuCr 触媒では Pd、Cu は 0 価のメタルの状態であるのに対して、Cr は 3 価であり小さな酸化物クラスターとして粒子表面に存在し、ナノ粒子の不可逆的凝集を抑制する効果があることを見出した。また、Pd 触媒の被毒の要因となる CO 生成も 1ppm に抑制し高い触媒寿命を達成させた。さらに Cr の添加は、Pd-formate 種からの C-H 結合の解離ステップを促進していることを同位体実験により明らかにした。以上の効果が相乗的に機能し高い活性が達成された。

(2-1-2)

弱塩基性アミン官能基、特にフェニルアミン基を修飾したメソポーラスシリカ、メソポーラスカーボンに固定化した PdAg 合金が有効であることを報告した。Ag のみでは反応しないが、Pd と合金化することで電子的にリッチな Pd 種が生成し、Pd 単独よりも飛躍的に活性が向上する。例えば PdAg/弱塩基性メソポーラスカーボンでは Pd 当たりの turnover frequency (TOF)は

5,638 h⁻¹、水素生成速度は 1,070,000 mL h⁻¹ g_{Pd}⁻¹に達し、既存触媒から一桁以上の向上に成功した。また、弱塩基性担体は、金属表面へのギ酸の吸着濃縮効果、ならびにギ酸 O-H 結合の解離促進という役割を果たしていることを実験、理論計算から明らかにし、重要な触媒設計指針を得るに至った。

(2-1-3)

上記で見出した設計指針に基づき、Au@Pd コアシェル型の金属ナノ粒子を光応答性塩基性 MOF に固定化した触媒を開発した。各種速度論的解析により、光照射下で Au のプラズモン作用により電子リッチな Pd 種が生成し、C-H 結合解裂が促進されることを突き止めた。一方、Zr および Ti 酸化物クラスターとアミノテレフタル酸リンカーからなる光応答性塩基性 MOF は、アミノテレフタル酸由来の塩基性助触媒効果による O-H 結合解裂の促進、ならびに MOF 骨格からの電子注入効果により電子リッチな Pd を創製し、触媒活性をさらに向上させることが証明され、触媒設計指針の妥当性が示された。

Table 1. ギ酸からの水素生成触媒の結果まとめ

触媒金属 ナノ粒子	担体	金属 担持量(wt %)	Pd基準TOF (h ⁻¹)	水素生成速度 (mL h ⁻¹ g _{Pd} ⁻¹)	文献
PdCu	弱塩基性 イオン交換樹脂	Pd:3wt%, Pd:Cu=1:0.5	340	93,900	従来 触媒
PdCuCr	弱塩基性 イオン交換樹脂	Pd:3wt% Pd:Cu:Cr=1:0.5:0.1	850	146,000	4
PdAg	塩基性 メソポーラスシリカ	Pd: 3 wt%, Pd:Ag=1:1	950	173,000	3
PdAg	塩基性 メソポーラスカーボン	Pd: 1wt%, Pd:Ag=1:0.2	5872	1,070,000	5

HCOOH/HCOONa = 9/1 (1M, 10 mL)、反応温度 75°C

(2-2)『CO₂(HCO₃⁻)の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の開発』

さがけ研究当初に開発した塩基性高分子担持 PdCuCr 合金ナノ粒子触媒の活性を、i)活性点の精密制御、ii)触媒反応場の設計から向上させることを目指した。最終的に触媒活性の一桁向上に成功し当初の目標を達成した(Table 2 参照)。以下開発した各触媒の詳細を示す。

(2-2-1)

電子リッチな状態の錯体類似構造を固体表面上に創製することを目的とし、規則的な塩基性水酸基を表面に豊富に有し、かつ塩基性由来の CO₂ 吸着能に優れた Mg-Al 型層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide: LDH)を担体とし、その表面に原子状に分散した single-atom の Ru 種を固定化した。XPS より決定した Ru 3P の結合エネルギーと Ru 基準の TON には相関関係があり、より電子リッチな状態の Ru 種を有する触媒が高活性であった。一方、CO₂ の吸着量すなわち塩基性と触媒活性に相関関係が見られ、CO₂ 吸着量の増大に伴い活性が向上することが分かった。したがって表面水酸基は活性 Ru 種の配位子としてだけでなく CO₂ の吸着濃縮サイトとしても機能している。

(2-2-2)

PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン触媒上では、液相での二酸化炭素の水素化によるギ

酸合成反応が高効率に進行することを見出した。Pd/Ag 比は本反応に大きく影響し、Ag70mol% で最も高い活性を示した。さらに、固溶体合金に加え逐次的な還元によりコアシェル型 Ag@Pd ならびに Pd@Ag ナノ粒子担持触媒を合成した。Pd@Ag が最も高い活性を示し、CO 吸着により見積もったナノ粒子表面 Pd あたりの TON は 14,800 に達した(全 Pd 基準の TON は 2496)。各触媒の Pd の電子状態と活性には相関関係が見られ、電子リッチ Pd の存在下で高い活性が得られた。さらに H₂/D₂ を用いた同位体実験、ならびに NaHCO₃ の濃度依存性の結果から合金効果について詳細に検討した。速度論的考察と DFT 計算の結果、Ag との合金化による高い活性は H₂ 解裂能を維持しつつ、HCO₃⁻ 種への水素移行ステップの促進に起因していると考えられる。以上の結果は、本反応における高活性触媒の開発の重要な触媒設計指針となる。

Table 2. CO₂(HCO₃⁻) の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の結果まとめ

触媒金属 ナノ粒子	担体	金属 担持量(wt %)	Pd(Ru)基準 TON@24h	ギ酸生成速度 (mmol h ⁻¹ g _{Pd(Ru)} ⁻¹)	文献
PdCuCr	弱塩基性 イオン交換樹脂	Pd:3wt% Pd:Cu:Cr=1:0.5: 0.1	278	109	従来 触媒
単核Ru	塩基性 Mg-Al層状水酸化物	Ru: 0.38wt%	698	285	2
PdAg	塩基性 メソポーラスシリカ	Pd: 1wt%, Pd:Ag=1:1	874	342	3
PdAg	塩基性 メソポーラスカーボン	Pd: 1wt%, Pd:Ag=1:1	838	328	5
Pd _{core} Ag _{shell}	TiO ₂	Pd: 1wt%, Pd:Ag=4:6	2496	976	6

NaHCO₃ aq.(1M, 10 ml), 反応温度 100°C, H₂/CO₂ = 1/1(Total 2.0 MPa)

(2-3)『両機能性固体触媒の開発』

一つの反応器内で pH を変化させるだけで、CO₂ を介してリバーシブルに水素の貯蔵・放出が可能新たな水素の貯蔵・輸送システムの構築を目指し、酸性条件下でギ酸からの水素生成反応と、塩基性条件下でのギ酸合成反応を駆動可能な触媒の開発を試みた。メソポーラスシリカ表面を、種々のシランカップリング剤を用いて塩基修飾を行った担体に PdAg 合金ナノ粒子を固定化した触媒を用いて反応を行った結果、弱塩基性フェニルアミン官能基を修飾した触媒が両反応に対して最も高い活性を示した。FT-IR により見積もった塩基性強度と触媒活性の相関を調べたところ、非常によい相関関係が見られ塩基性の減少に伴い触媒活性が向上した。

3. 今後の展開

『ギ酸からの水素生成』、ならびに『CO₂(HCO₃⁻) の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成』の両反応において、当初の 10 倍以上の活性向上に成功した。また、詳細な構造解析ならびに理論計算からの支援による反応機構の検討により、次世代触媒開発の重要な設計指針も構築できた。しかしながら更なる高活性化、耐久性の向上が課題として残る。例えば実用プラントを意識した場

合、10 t の触媒でギ酸 20 万 t/年を生産できることがひとつの目安になるが、現状では、初期活性で 10t の触媒でギ酸 2 万 t/年に留まる。本さがけ研究で開発した PdAg/TiO₂ はこれまでの報告例と比較して低圧にて高い活性を示すという特徴があるが、さらに活性の一桁向上を目指す必要がある。その一環として現在、第一列遷移金属を加えた、三元系合金合金ナノ粒子の合成、ならびに TiO₂ 表面修飾などの更なる改良を検討している。

4. 自己評価

研究当初は、『ギ酸からの水素生成触媒の開発』のみをターゲットにしていたが、ギ酸を基軸とする循環型水素エネルギーサイクル構築を狙い、『CO₂(HCO₃⁻)の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の開発』も研究対象に加えた。両反応において、既存触媒の活性を一桁向上させることに成功し研究目標を達成した。さらに理論計算、放射光 in situ XAFS を駆使した活性点の局所構造解析、触媒活性の根源の解明も同時に行い、次世代金属触媒開発の方法論を世界に先駆け提供できた。本さがけ研究では、触媒分析装置、分子シミュレーション解析システムなどいくつかの備品を購入した。これの分析機器は、更なる高活性触媒の開発にも不可欠であり、継続して使用する。

本研究で得られた成果は、新規ナノ構造触媒の開発を通じた新たな機能発現と、自然共生型水素生成貯蔵・発生プロセスの構築であり、廃棄物の処理や希少金属触媒に要する経費を低減でき、産業界へ幅広い波及効果をもたらすだけでなく、持続可能な社会を構築するためのキーテクノロジーとなる。さらに、優れた触媒機能と分子・原子レベルでの構造との相関を明らかにしており、ナノテクノロジーを指向する先進的なマテリアルサイエンス分野への波及効果も期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Wen, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, “Synergistic Effect of Plasmonic PdAu Nanoparticles Supported on Metal-organic Framework for Boosting Room-temperature H₂ Production from Formic Acid”, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1-7 (2017).
2. K. Mori, T. Taga, and H. Yamashita, “Single-Atom Ru Catalyst Bound on a Layered Double Hydroxide for Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid”, *ACS Catal.*, 2017, 7, 3147-3151
3. K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che, H. Yamashita, “Phenylamine-Functionalized Mesoporous Silica Supported PdAg Nanoparticles: A Reversible Heterogeneous Catalyst for the Formic Acid/CO₂-mediated Chemical Hydrogen Delivery/Storage”, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 4677-4680.
4. K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki, H. Yamashita, “In Situ Constructed PdCuCr Ternary Nanoparticles within a Basic Resin: Enhanced Activity in the Dehydrogenation from Formic Acid”, *ChemCatChem*, 2017, 9, 3456-3462.
5. S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, “PdAg Nanoparticles Supported on Functionalized Mesoporous Carbon: Promotional Effect of Surface Amine Groups in Reversible Hydrogen Delivery/Storage Mediated by Formic Acid/CO₂”, *ACS Catal.*, 2018, 8,

2277-2285.

6. K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, "Surface Engineering of a Supported PdAg Catalyst for Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid: Elucidating the Active Pd Atoms in Alloy Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 8902-8909.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発 明 者: 森浩亮, 山下弘巳

発明の名称: 水素化触媒、水素化触媒の製造方法、及び水素キャリア物質の製造方法

出 願 人: 国立研究開発法人科学技術振興機構

出 願 日: 2016/12/28

出 願 番 号: 特願 2016-255193

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 【受賞】第 75 回日本金属学会功績賞(材料化学部門) 2017/3/15
『ナノ構造制御した金属触媒の創成と新規機能発現に関する研究』
2. 【Invited Lecture】 Kohsuke Mori, Design of Nano-Catalysts for the use of Formic acid as a Hydrogen Energy Storage Material, GREEN2016(台湾、台北), 2016/12/24.
3. 【Keynote Lecture】 Kohsuke Mori, Design of Nano-Catalysts for the Use of Formic Acid as a Renewable Hydrogen Storage Material, Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2017)(関西大学)2017/10/28.
4. 【Plenary Lecture】 Kohsuke Mori, Catalytic Hydrogen Storage/Delivery mediating Formic Acid and CO₂, 2018 International Symposium on Resource Chemistry (ISRC 2018)(上海、中国), 2018/5/11.
5. 【Invited Lecture】 Kohsuke Mori, Design of Heterogeneous Nanocatalysts for the Synthesis/decomposition of Formic Acid: A Renewable Hydrogen Storage/delivery Mediating Carbon Dioxide, TOCAT2018(横浜、日本), 2018/8/6.