

《様式B》

研究テーマ	「単原子合金面の設計に立脚した革新的水素キャリア製造技術の創成」		
研究責任者	所属機関名	名古屋大学大学院工学研究科	
	官職又は役職	助教	
	氏名	織田 晃	メールアドレス akira@chembio.nagoya-u.ac.jp
共同研究者	所属機関名		
	官職又は役職		
	氏名		

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要（1,000字程度）
※産業技術として実用化の可能性や特許出願（予定も含む）の有無についてもご記載ください。

水素社会実現に資する水素キャリア製造/利用プロセスにおける課題、即ち省貴金属化の壁を解消すべく、本研究では単原子合金触媒の設計と解析を行った。結果として、水素キャリア製造工程であるトルエン水素化反応において高いPt質量比活性を示すPt単原子合金触媒の開発に成功した。この触媒はPt単原子とCoナノ粒子から成る（以後、Pt₁Coと称する）。この構造はHAADF-STEMおよびPt L_{III} edge XAFS分光を用いた原子～ナノメートルスケールの構造解析により確認された。Pt₁Coは担持Coナノ粒子の表面に対してPt含有水溶液を垂らして焼くだけで合成できる、社会実装性の高い画期的な材料であった。Pt₁CoのPt質量比活性（単位Pt量あたりの触媒反応速度）は既存の高担持Ptナノ粒子触媒の24倍の値であり、Pt₁Coの優れた触媒性能が示された。局所構造解析の結果から、Pt単原子がCoナノ粒子表面上で配位不飽和な状態でむき出しになって露出していること、一定の結晶性を有するCo表面が共存すること、が上記の革新的省貴金属触媒設計に不可欠であることを明らかにした。

今後は多元素合金や担体作用の操作により更に触媒性能向上させ、社会実装に値する触媒を設計していく。この成果に関して特許出願は予定していないが、学術誌ACS Catalysisに投稿する予定である。現在執筆中であり、2023年度6月までに投稿する予定である。

2. 実施内容および成果の説明（A4で、5ページ以内）

カーボンニュートラルの実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーとしての水素に変換し輸送する工程、即ち水素キャリア製造/利用プロセス、の高効率化更には低コスト化に関心が集まっている。その水素キャリアとしてメチルシクロヘキサン (MCH) がある。1 L の MCH で 500 L の水素を貯蔵・輸送できるのである。MCH はトルエン (TOL) の水素化により得られるが、このプロセスは高価な Pt 担持触媒を要する (図 1 左)。ナノ粒子表面の Pt の原子配列、アンサンブルサイト、が必要なため、一定量以上の Pt 量が不可欠である (図 1 右)。高表面積の酸化物担体上に高分散させるだけでは省貴金属化に限界がある。卑金属への代替が望まれるが、卑金属の水素化性能は貴金属に劣るため、代替は困難である (図 2)。本課題では、これら課題を解消するサイエンス、即ち Pt 使用量を画期的に減らしつつ触媒効率を飛躍的に向上させる触媒設計指針を示すことを目指した。

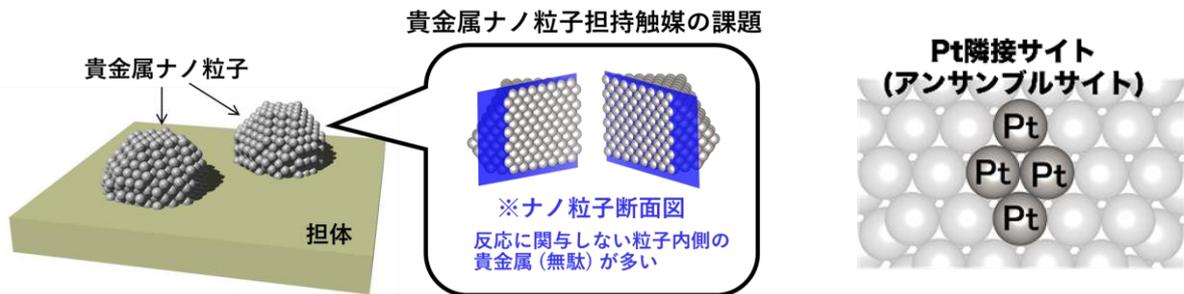


図 1. 省貴金属化を阻む本質的材料課題①：一定量の貴金属が必要。Pt ナノ粒子が高活性を示すが、反応に関与しないバルク（無駄）が多い。ナノ粒子にしなければならない理由はトルエンの活性化に有効な Pt 原子配列（アンサンブルサイト）が必要なため。

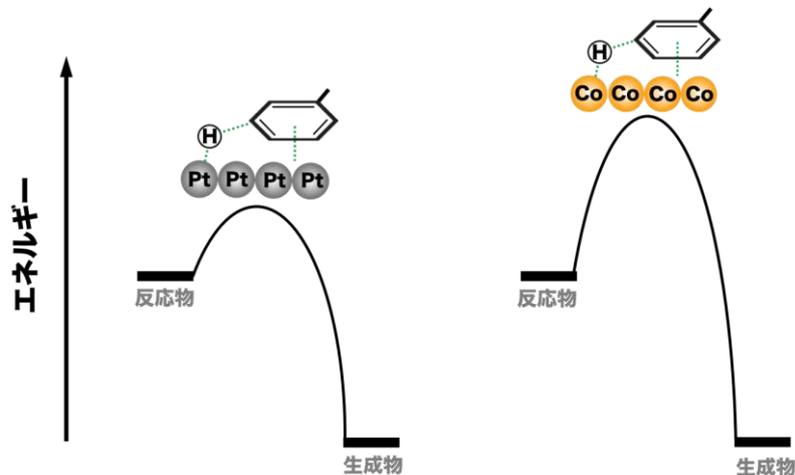


図 2. 省貴金属化を阻む本質的材料課題②：卑金属の水素化活性は低い。貴金属ほど活性化障壁を下げられないため、安価な金属に代替することが難しい。

本研究で着目した材料は単原子合金触媒である (図 3)。Co や Ni、Cu といった卑金属の中でも比較的水素化能力が高い卑金属のナノ粒子の表面に選択的に Pt 単原子を埋め込むことで得られる (図 4)。反応に関与しないバルクには Pt を配置しないため、触媒反応における Pt 利用効率が最大化される利点をもつ。この Pt 単原子の表面埋め込みにはガルバニック置換を用いた。Pt 原料を含む水溶液に担持金属ナノ粒子触媒をただ浸し、洗浄し、乾燥させるだけの簡便な触媒設計手法である。誰でも扱える方法であるため、社会実装性の高いアプローチである。

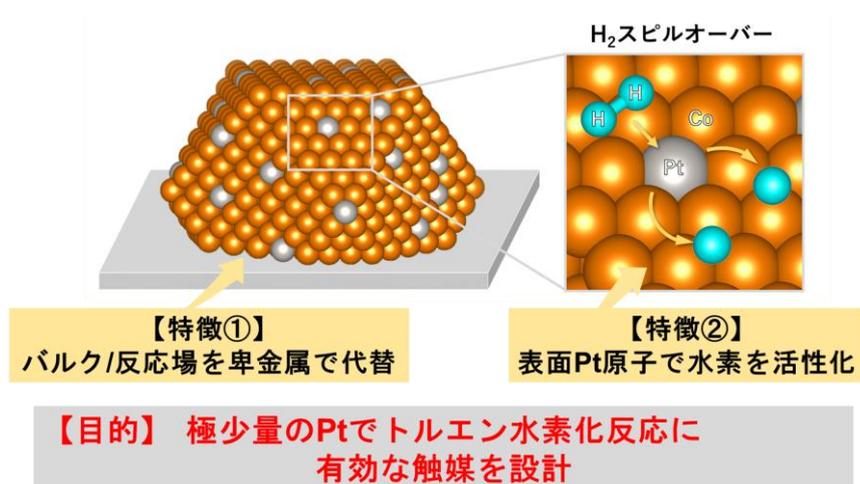


図 3 単原子合金触媒の構造のイメージと特徴。

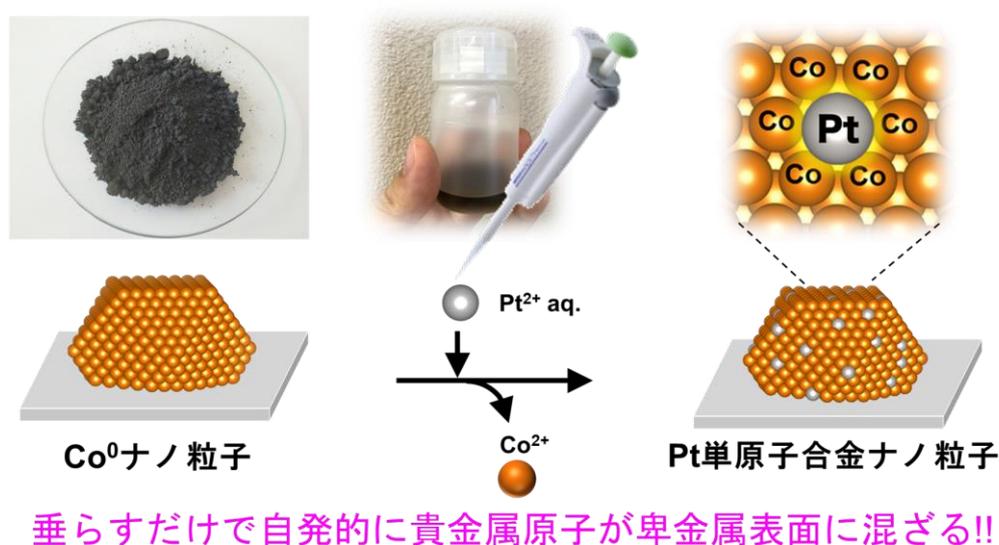


図 4 単原子合金触媒の合成戦略: ガルバニック置換。イオン化傾向の差を利用して置換反応を生じさせる。様々な卑金属元素、貴金属元素に適用可能な簡易設計方法。

単原子合金触媒上では Pt 単原子が水素活性化サイトとして振る舞い、活性水素を単金属ナノ粒子表面上に超供給するため、単金属表面であっても著しく高い水素活性化能を示しうる (図 3: H₂ スピルオーバー)。しかし、これまでに報告されているのはニトロ基や炭素-炭素不飽和結合の選択水素化のみであり、本研究が対象とする芳香族環の水素化例は皆無であった。従って、本研究では、種々の単原子合金触媒のトルエン水素化触媒性能を探求した。結果として、Pt1Ni や Pt1Cu では性能がほとんど発現せず、Pt1Co においてのみ顕著な触媒性能が観測された (図 5)。この材料利用により、Pt 使用量を 0.1 wt% 以下に抑えつつ、従来の Pt ナノ粒子担持触媒 (Pt を 2wt% 以上含む触媒) よりも 200 倍以上高い Pt 質量比活性を創出できることが明らかになった (図 6)。

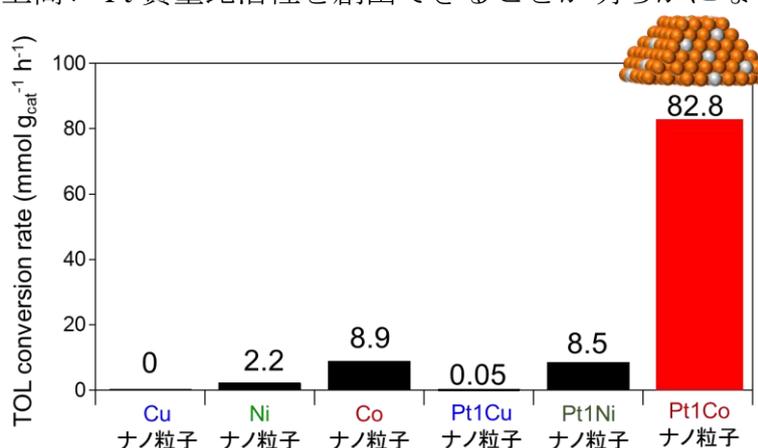


図 5 単原子合金触媒の触媒性能比較。Pt 単原子を含まない単金属ナノ粒子の結果も比較のために示した。

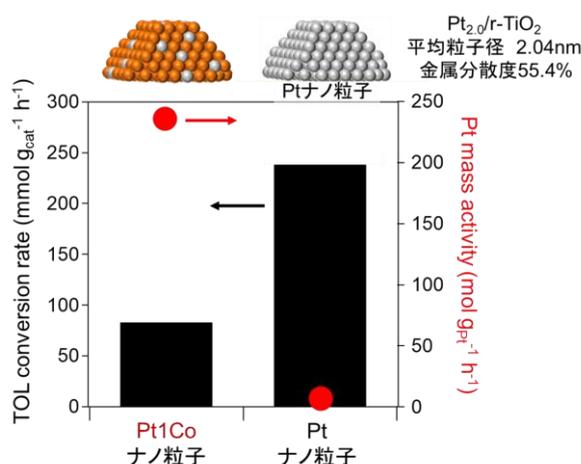


図 6 Pt ナノ粒子触媒との活性比較。Pt ナノ粒子触媒には 2 wt% の Pt が含まれている一方、Pt1Co には 0.034 wt% しか Pt が含まれていない。それにも関わらず、同程度のスケールのトルエン転換率が示された (黒棒)。Pt 質量比活性に換算すると Pt1Co の活性が異常に高いことがよくわかる (赤丸)。

HAADF STEM による直接観察や XAFS 解析により Pt₁Co の構造や電子状態の特徴を調べた (図 7、図 8)。1.8 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面に Pt 単原子が配位不飽和且つ金属状態で固定化されていることが明らかになった。更に、1~5 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子を用いた構造-活性相関の解析結果から (図 9)、Co ナノ粒子のサイズの重要性を定量的に示すことができた。これは Co ナノ粒子表面の特定の Co 原子の並び (アンサンブルサイト) の存在割合が 1.8 nm 近傍で支配的になるためである。即ち、トルエンの活性化に有効なアンサンブルサイトを Co ナノ粒子表面で設計でき、そこに Pt 単原子を配置することで革新的な省貴金属触媒反応場を創製できる。

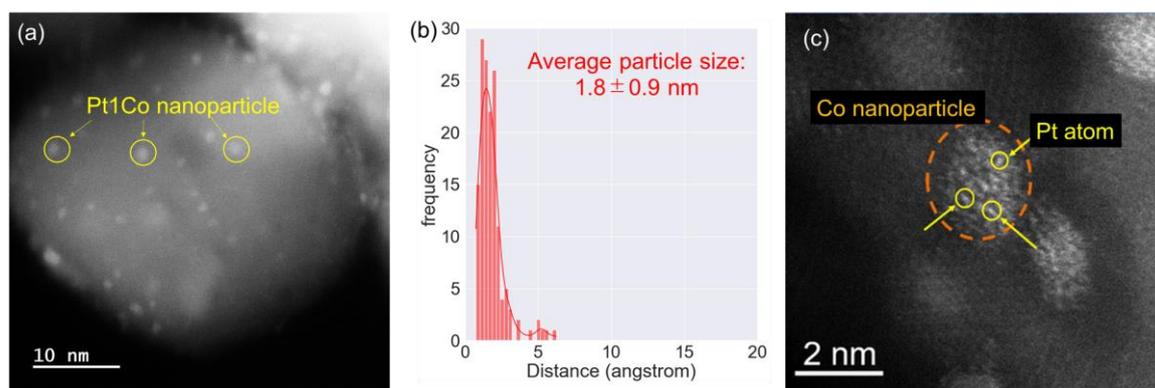


図 7 Pt 単原子合金ナノ粒子の直接観察像：(a) 低倍 (ナノ粒子) 観測結果、(b) ナノ粒子サイズの分布、(c) 高倍 (単原子) 観測結果。

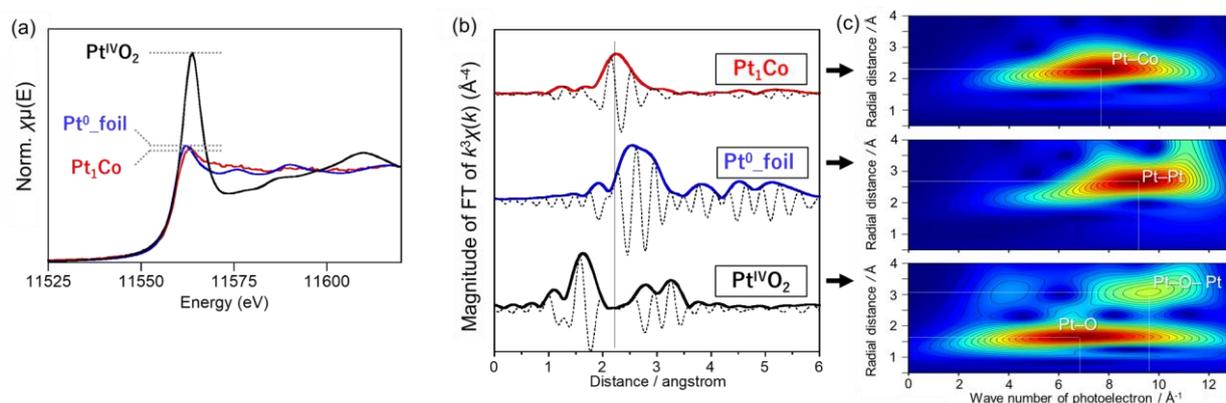


図 8 Pt₁Co の Pt L 吸収端 XAFS 解析：(a) XANES、(b) フーリエ変換 EXAFS、(c) ウェーブレット変換 EXAFS. XANES により金属状態で Pt 単原子が存在していること、フーリエ変換 EXAFS とウェーブレット変換 EXAFS で Pt 単原子が Co ナノ粒子表面に孤立化していることが示されている。

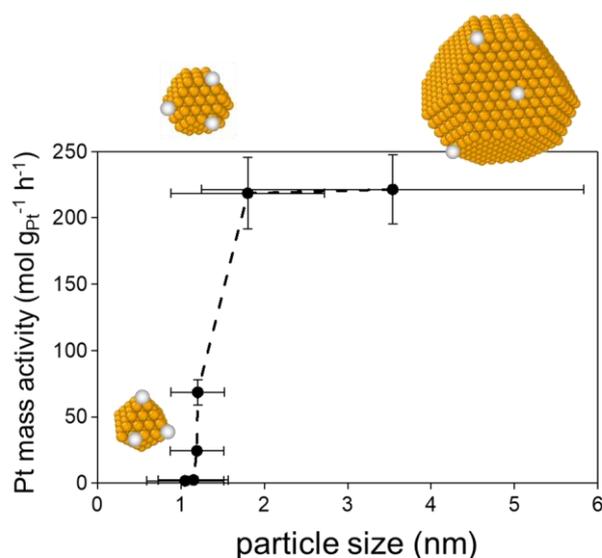


図9 Co ナノ粒子サイズと活性との関係. 1.8 nm 近傍で活性が最大となる。トルエンの活性化に有効な Co ナノ粒子状の plane site 割合が増加するためである。

触媒反応において基質/生成物が表面で活性化/安定化すぎると触媒反応速度の低下を招く。興味深いことに、Pt₁Co は他の金属表面と比較して、TOL と MCH を安定化させすぎない、絶妙な反応場を提供することが量子化学計算により、明らかになった（図10）。これは Pt₁Co 特有の触媒活性（図6）を支持するものであり、実験-計算の両観点から革新的省貴金属触媒の設計指針が得られた。

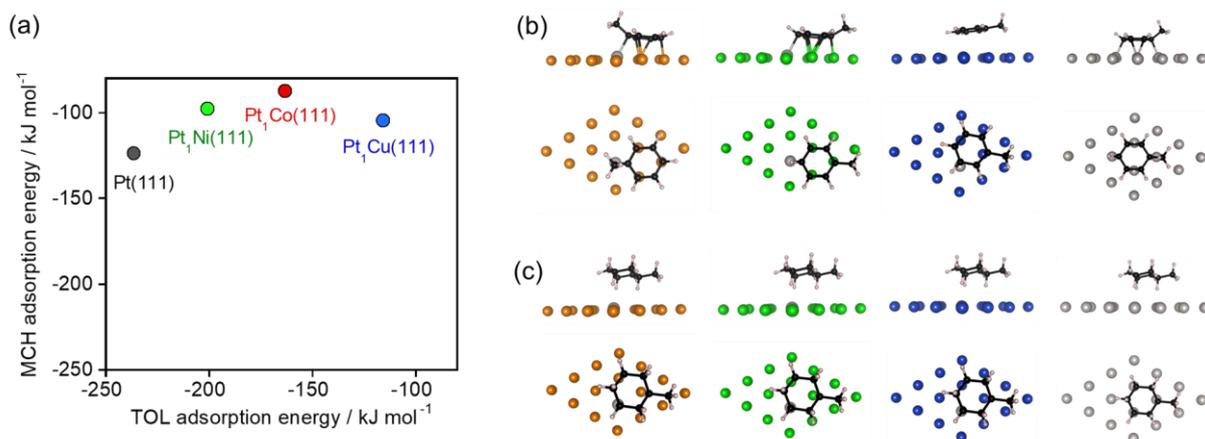


図10. Pt 単原子合金ナノ粒子表面のトルエン、メチルシクロヘキサン吸着特性の評価と比較. (a) TOL 及び MCH の吸着安定化エネルギー, (b) TOL 吸着モデル, (c) MCH 吸着モデル.