

〈一般研究課題〉 固体表面を利用した省貴金属触媒の新奇自在設計と
高難度分子転換への応用
助成研究者 名古屋大学 織田 晃



固体表面を利用した省貴金属触媒の新奇自在設計と 高難度分子転換への応用

織田 晃
(名古屋大学)

Novel Flexible Design of Noble Metal-Saving Catalysts Using Solid Surfaces and Their Application to Challenging Molecular Conversions

AKIRA ODA
(Nagoya University)

Abstract :

In this study, we aimed to develop a novel catalyst for the highly efficient production of formic acid through the hydrogenation of CO₂. Previous studies have primarily utilized reactions with basic additives; however, developing a catalyst capable of operating under neutral conditions without the need for base addition is of great significance from the perspectives of cost reduction and process simplification. We focused on single atom alloy catalysts, which are created by embedding atoms of different metals as active sites on the surface of a base metal. By placing the expensive noble metal, known to be effective for CO₂ hydrogenation, only on the surface involved in reactions, we can extremely reduce the usage of precious metals while utilizing them as active sites. Moreover, the atomic state alloyed on the surface of different metals often exhibits unique electronic properties, potentially opening new catalytic reaction pathways. In this study, we successfully designed a reaction environment that enables the highly efficient hydrogenation of CO₂ to formic acid under neutral conditions by alloying Pt atoms on the surface of the supported Ni nanoparticles.

1. はじめに

地球規模の気候変動問題の解決に向けて、二酸化炭素(CO₂)排出削減の重要性がますます強調さ

れている。CO₂は最も安定な温室効果ガスであり、化石燃料の燃焼や森林伐採などの人為的活動により大気中のCO₂濃度は増加の一途を辿っている。これに対処するために、パリ協定では温室効果ガス排出削減を目指す国際的な枠組みが導入され、多くの国が具体的な削減目標を設定している。しかしながら、単にCO₂排出を抑制するだけでなく、既に排出されたCO₂を効果的に削減する技術の開発も必要不可欠である。このような背景の中で、ネガティブエミッション技術(Negative Emissions Technologies, NET)やCO₂回収・利用・貯蔵(Carbon Capture, Utilization, and Storage, CCUS)といった概念が注目を集めている。

CCUSの一環として、CO₂を水素化して有用な化合物に変換する技術は、持続可能な炭素資源の利用方法として重要である。特に、CO₂を水素と反応させてギ酸を製造する方法は、ギ酸が高い水素貯蔵能力を有することから、水素キャリアとしての高い潜在力を有する[1]。ギ酸は液体であり、取り扱いが容易であると同時に、室温付近で安定して存在できる。さらに、CO₂と水素から直接生成可能であるため、再生可能エネルギーを利用した持続可能な化学プロセスとしての応用が期待されている。

本研究では、CO₂を水素化してギ酸を高効率で製造するための新規触媒の開発を目指した。従来の研究では、塩基性添加物を用いた条件下での反応が主流であった[2]。しかし、塩基の添加が必要ない中性条件下での反応を実現する触媒の開発は、コストの削減やプロセスの簡略化の観点からも大きな意義がある。本研究では、単原子合金触媒に着目した。単原子合金触媒は母体金属の表面に活性点として有効な異種金属を原子状態で埋め込むことで得られる触媒である [3-5]。CO₂の水素化に有効とされる高価な貴金属を、反応に関わる表面のみに配置し、活性点として利用できるため、省貴金属化に資する。更に、単原子状態ではユニークな電子状態が発現することが多く、新たな触媒反応経路を拓くポテンシャルを秘めている。本研究では、安価な卑金属であるNiのナノ粒子表面にPt単原子を合金化させることで、中性条件下でさえCO₂をギ酸に高効率で水素化できる反応場を設計することに成功した。

2. 試料および実験方法

2.1 触媒調製. **2.1.1 担持Ni触媒の設計.** 500℃ で12h焼成したルチル型TiO₂ (r-TiO₂) を担体として用いた。フラスコに攪拌子、100 mL の蒸留水、r-TiO₂と10 g /L の硝酸ニッケル水溶液を加え、1時間攪拌した。Ni担持量が6 wt%となるように担体と硝酸ニッケル水溶液の量を調整した。これを減圧下、80℃で蒸発乾固させた。更に、乾燥機で80℃ で一晩乾燥させ、焼成炉にて500℃で1 h 焼成し、r-TiO₂担持Ni触媒を得た。以後、Ni₆/r-TiO₂と称する。

2.1.2 担持Pt単原子Ni合金触媒の設計. 20 mg のNi₆/r-TiO₂を加えたナスフラスコにH₂を20 mL/minで流通させ、500℃で1時間、水素処理を行った。これにより、担持Niを酸化物状態から金属状態に変換した。還元した触媒に対して、蒸留水で十分に希釈した白金硝酸塩水溶液を滴下し、氷浴下で10 min 超音波処理した。この際、PtとNiのイオン化傾向の違いにより、表面Ni⁰が水溶液中のPt²⁺と電子をやり取りし、ガルバニック置換が生じる。希薄なPt²⁺水溶液 (0.05 wt%相当) を用いることで、置換量を極限にまで抑え、Ptを原子状態に強制した。電子のやり取りを介した強い相互作用を駆動力とするため、PtはNi上にもみ置換される。つまり、TiO₂担体には担持されず、Niとのみ作用したPtサイトを設計できる。ガルバニック置換後、吸引ろ過により触媒を回収した。乾燥機で60℃ で一晩真空乾燥させた。大気下でも安定に保存できるが、触媒として利用する際には表面を還元すること

を目的として、水素処理を行った (以下参照). 以後, $\text{Pt}_{0.05}\text{Ni}_6/\text{r-TiO}_2$ と称する.

◎ガルバニック置換:

ある金属Mの表面層をより高い還元電位をもつ金属 $\text{M}_{\text{ noble}}$ をイオンとして含む溶液で処理した際に、 $n\text{M} + m\text{M}_{\text{ noble}} \rightarrow n\text{M}^{m+} + m\text{M}_{\text{ noble}}$ という反応によって自発的に置換されること

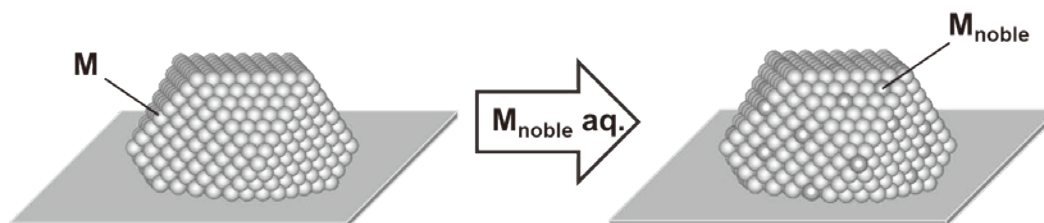


Figure 1. ガルバニック置換による単原子合金ナノ粒子触媒の設計のイメージとガルバニック置換の説明.

2.1.3担持Pt触媒の設計. 比較触媒として担持Pt触媒 (Niを含まない, 代表的な工業用触媒) も調製した. フラスコに500 mgの担体, 蒸留水100 ml, 所定量の10 g/L 白金硝酸塩体水溶液, 及び攪拌子を入れ, 室温で1時間攪拌した. 担持金属の量は0.05及び2 wt%とした. 攪拌後, 80 °Cに設定したロータリーエバポレーターで溶媒を除去した. 得られた粉末を80 °Cで一晩乾燥させ, 大気下500°Cで焼成した. 以後, $\text{Pt}_{0.05}/\text{r-TiO}_2$ 及び $\text{Pt}_{2.0}/\text{r-TiO}_2$ と称する.

2.2 活性試験. 試験管に触媒を20 mg入れ, 10 % H_2/N_2 を50 mL/minで流通させながら200°C まで昇温した. 昇温速度は10 °C/minとした. 200°C で1 h 保持し, 室温まで空冷した. この前処理後, 試験管に攪拌子, 10 mLの蒸留水を加えた. この試験管を耐圧管 (TVS-1型, 耐圧硝子工業製) に入れ, 密閉した. 耐圧管内に残留する空気を CO_2 ガスで5回置換し, 1 MPa の CO_2 , 5 MPaの H_2 ガスを順に充填した. これを150 °C のオイルバスに入れ, 1500 rpmで3時間攪拌し, CO_2 還元反応を実施した. 反応後, 耐圧管をオイルバスから取り出し, 15分間氷浴で冷却した. 試験管内の試料溶液をフィルター付きのシリンジで回収し, ろ過した. ろ過した溶液0.7 mL をNMR管に移し, 0.02 wt% DSS標準溶液 (溶媒: D_2O) 0.1 mLを加えた. これに対して ^1H NMR (AVANCE IIIHD 500 MHz, Bruker製) 測定を行い, 液相生成物の定量定性分析を行った. 触媒反応頻度TOF (Turnover Frequency) を用いて触媒活性を表記した. TOFの定義は以下の通りである.

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{目的生成物の総生成量 (mol)}}{\text{Pt 担持量 (mol)} \times \text{反応時間 (h)}}$$

2.3 特性評価. 2.3.1 X線吸収微細構造スペクトル (XAFS). XAFSにより, Ptの電子状態及び局所構造を解析した. 測定はいちシンクロトロン光センターのBL5S1ビームラインにて行われた. 単原子合金触媒に対しては蛍光法を用いた. 参照試料 (Pt foil, PtO_2) の測定には透過法を用いた. Pt $\text{L}_{3\text{-edge}}$ を測定対象とし, 分光結晶にはSi(111)を用いた. まず, ディスク成型機で試料50 mgを直径10 mm のペレットに成型した. ペレットを試験管に入れ, 50 mL/min, 10 % H_2/N_2 流通下で昇温速度10°C/min で200 °C まで昇温し, 200°C で1 h 保持し, 室温まで空冷した. 前処理したペレットを

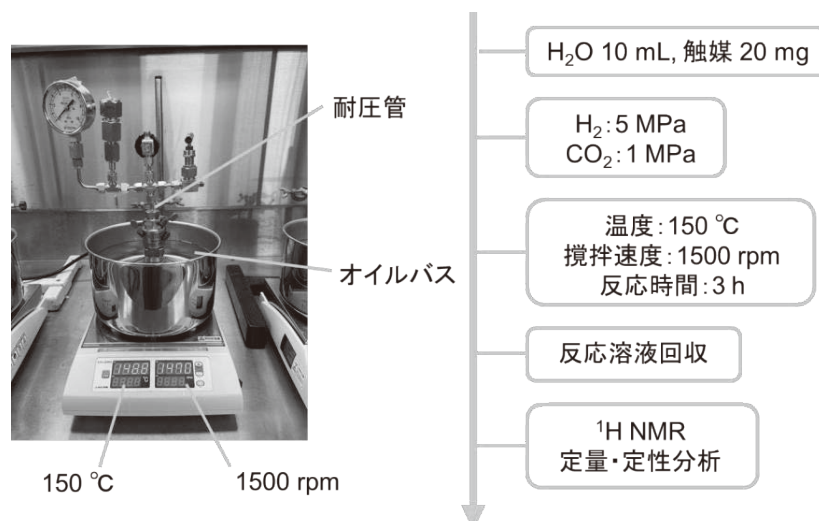


Figure 2. 本研究で使用した反応機器と活性試験のスキーム.

窒素で満たされたグローブボックス内でフィルムに密閉した。このフィルムに封入された状態で測定室に持ち込み、XAFS測定を室温で行った。Athenaを用いて、得られたXAFSスペクトルの吸収端位置の決定、規格化、バックグラウンド処理、EXAFS振動の抽出、及びEXAFS域のフーリエ変換(FT)を行い、カーブフィッティング解析にはArtemisを用いた[6]。ウェーブレット変換(WT)にはESRFが開発したフリーソフトウェアを用いた[7, 8]。このとき、Morlet関数($\sigma = 1$, $\kappa = 7$)を母関数として用いた。

2.3.2 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)。HAADF-STEMにより、触媒構造を直接観察した。前処理した触媒をスパチュラで微量すくい取り、スクリュウ瓶に入れた。分散剤としてH₂Oをスクリュウ瓶に3 ml加えた。超音波でスクリュウ瓶を30 min処理し、触媒が分散した上澄み液をパスツールピペットでとり、Cuグリッドに3滴ほど加えた後、常圧で30 min乾燥させた。グリッドを常圧で乾燥後、デシケーターで一晩真空乾燥を行った。この試料に対して、直接観察を行った。観察にはJEM-ARM200F(加速電圧: 200 kV)を用い、解析にはGatan Microscopy Suite ver 3.43.3213.0 AMTEK)を用いた。

2.3.3 COをプローブ分子として用いた拡散反射フーリエ変換赤外分光(CO-DRIFTS)。約50 mgの触媒を拡散反射FTIRスペクトル測定用セルに粉末状で固定した。20 mL/minの50% H₂/Ar流通下、10 °C/minの速度で200 °Cまで昇温し、1時間保持した。20 mL/minのAr流通下、50 °Cまで降温した。温度が安定した後、バックグラウンドを測定した。1% CO/Arを全流量50 mL/minで30分間流通させ、担持Pt表面にCOを吸着させた。COの供給をきり、50 mL/min Arガス流通下で30分間保持後、測定を行った。すべて拡散反射法で行われた。MCT(テルル化カドミウム水銀)検出器を搭載したJASCO製 FT/IR-6600を用いた。測定範囲は4000~600 cm⁻¹、分解能は2 cm⁻¹、積算回数は32回の条件で行われた。

3. 実験結果

Figure 3にPt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂のHAADF-STEM像を示す。約50 nm程度のr-TiO₂が観測された(Figure 3a)。更に高倍率で観察すると、5 nm程度のNiナノ粒子がr-TiO₂上で分散している様子が確認された。

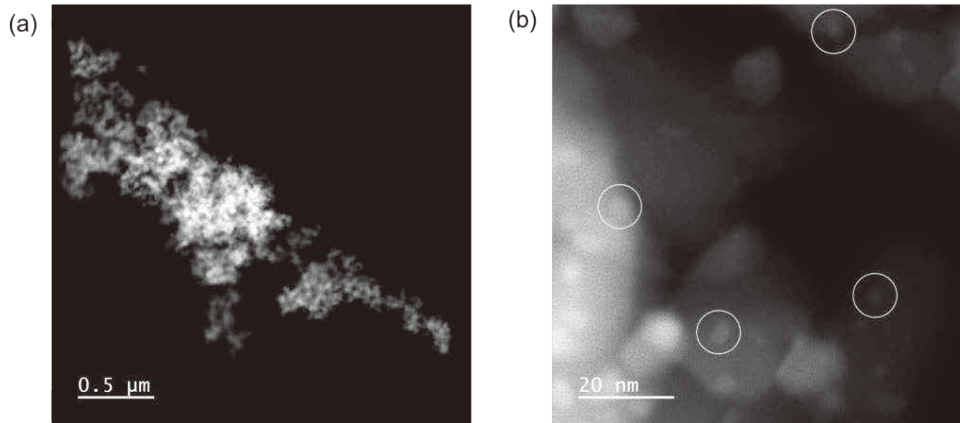


Figure 3. Pt単原子Ni合金触媒のHAADF-STEM像: (a) 低倍率; (b) 高倍率.

PtNi単原子合金触媒上のPtの電子状態および局所構造を解析するため、Pt L_{III} -edge XAFS測定を行った。XANESスペクトルをFigure 4aに示す。XANESのWhiteline強度はPtの電価状態を反映する。Pt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂のWhite line強度はPt foilと同程度であった。これは、Ni上のPtはPt⁰として存在することを意味する。また、Pt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂のピークの下がり方がPt foilと比較して緩やかである。この形状はPt単原子合金触媒に見られる特徴であり[9]、PtがNi粒子に埋め込まれた構造をとっていることを支持している。

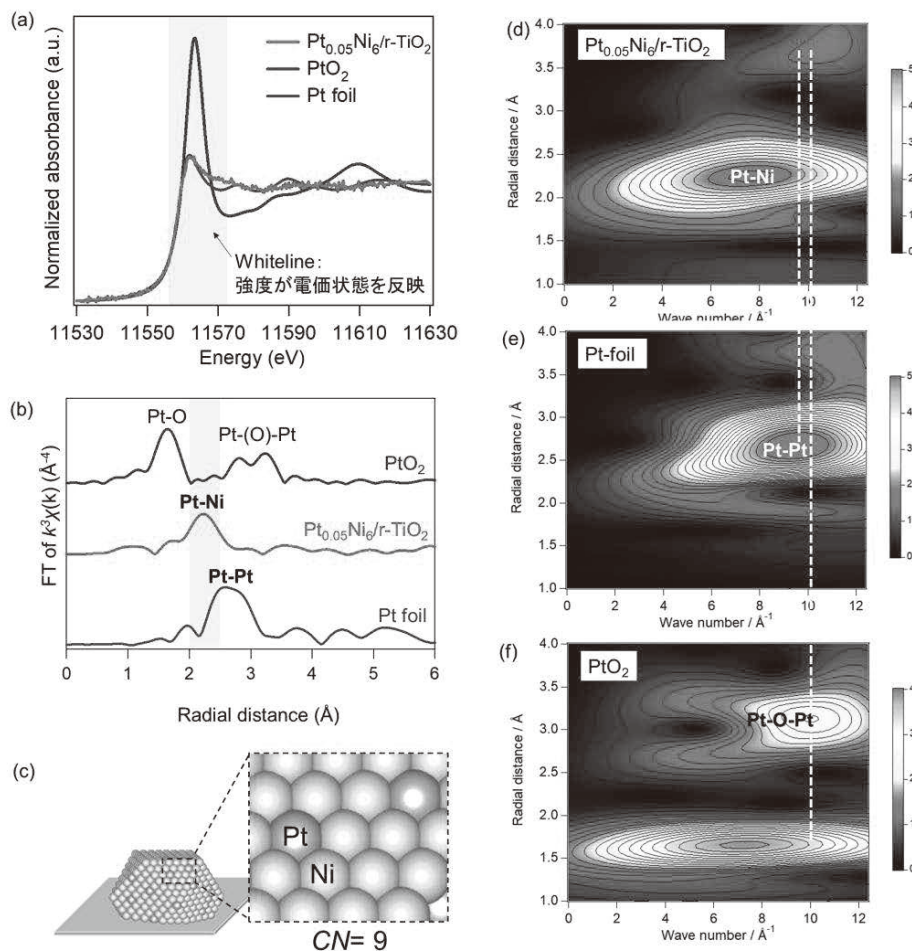


Figure 4. Pt単原子Ni合金触媒のPt L_{III} -edge XAFS解析. (a) XANES; (b) FT-EXAFS; (c) 予測されたモデル; (d-f) WT-EXAFS.

FT-EXAFSスペクトルをFigure 4bに示す。Pt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂では、原子間距離がPtO₂のPt-O後方散乱よりも長く、Pt foilのPt-Pt後方散乱よりも短い位置に後方散乱ピークが観測された。これはPt-Ni後方散乱に帰属される。Pt-Pt後方散乱が観測されなかったことから、Ptは単原子状態でNi粒子表面に埋め込まれていることが示された。FT-EXAFSの帰属はWT-EXAFSによっても支持された (Figures 4d-f)。更に、FT-EXAFSのカーブフィッティング解析によってPt-Ni配位数は約9として見積もられた。この値はPt plane siteの局所構造に対応する (Figure 4c)。仮に、Pt原子がNiナノ粒子のバルクに潜りこんでいるとすると、Pt-Ni配位数は12となるはずである。従って、バルクPt単原子状態は否定される。更に、Ni表面上のPt plane siteの周期境界モデルを量子化学計算で構築し、局所構造を予測すると、EXAFSから予測されたPt-Ni結合長がよく再現され、Figure 4cのPt単原子サイトのモデルが理論的にも支持された。

Ni表面のPt単原子サイトはCO-DRIFT測定により直接検出された。この測定では、表面に吸着したCOの振動数から表面金属種を同定できる。得られた結果をFigure 5に示す。2068 cm⁻¹と1938 cm⁻¹に吸収帯が観測された。前者はNi表面のPt単原子に吸着したCOの伸縮振動であり、後者はNi表面に吸着したCO種に帰属される。従って、Pt単原子がNi表面上で合金化されていることは間違いない (Figure 4c)。

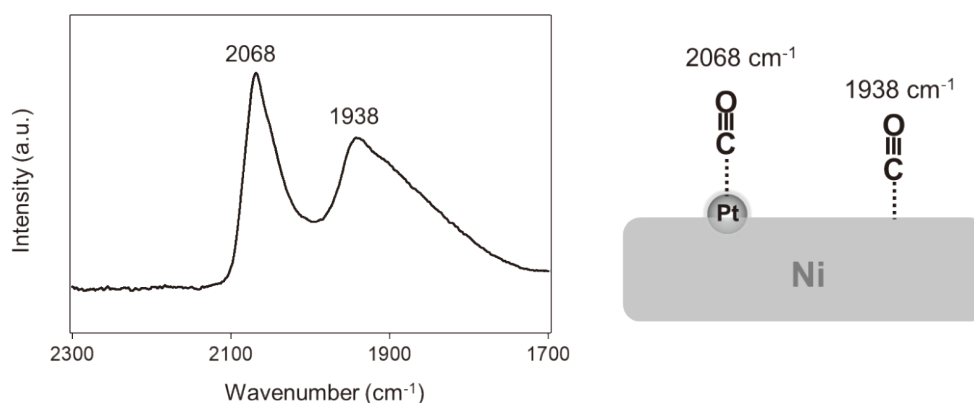


Figure 5. Pt単原子Ni合金触媒のCO-DRIFTスペクトルと帰属。

Pt_{0.05}Ni/r-TiO₂のCO₂水素化活性を評価した。比較のために、Pt担持量の異なるr-TiO₂担持Pt触媒も調製し、活性を評価した。0.05 wt%と2 wt% (Pt_{0.05}/r-TiO₂, Pt₂/r-TiO₂) の2種類の担持Pt触媒を用意した。Pt_{0.05}/r-TiO₂では1 nmサイズのPtナノ粒子が、Pt₂/r-TiO₂では2.8 nm程度のPtナノ粒子が支配的に存在していることをあらかじめHAADF-STEM観察により確認している。これら触媒の活性をFigure 6に示す。液相生成物であるメタノール、ギ酸それぞれのTOFを棒グラフで表した。すべての触媒でギ酸の生成が支配的であった。担持Pt触媒において、Pt担持量を変化させてもギ酸のTOFの値は同程度であった。しかし、PtをNiと合金化させると、ギ酸生成量が約50倍増加した。このことから、PtとNiの間にはCO₂水素化によるギ酸生成反応に正の相乗効果が働くことが示された。

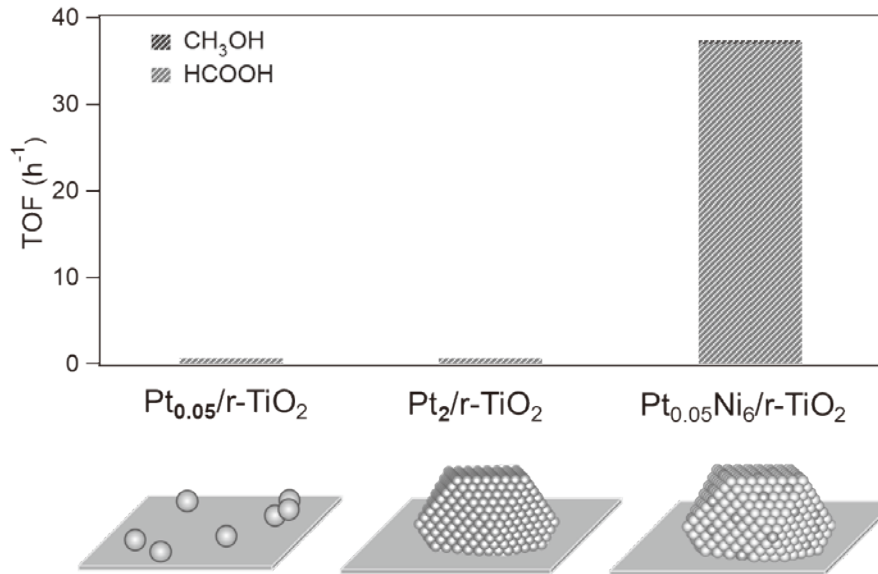


Figure 6. CO₂水素化活性の比較.

CO₂水素化によるギ酸生成反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) の反応速度は $k \cdot P_{\text{H}_2}^\alpha \cdot P_{\text{CO}_2}^\beta$ (k : 速度定数, α , β : 反応次数, P_{H_2} , P_{CO_2} : H₂, CO₂の分圧) で表される. CO₂とH₂の圧力条件を変化させて活性試験を行うことにより, Pt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂の上で生じるCO₂水素化反応における反応次数を見積もった (Figure 7). 水素の反応次数は0.98, 二酸化炭素の反応次数は0.48として見積もられた. 一方で, 担持Pt触媒は $\beta = 1.8$ を示した. この比較は, 担持Pt触媒では反応を促進させるために高压CO₂を要するのに対し, Pt単原子Ni合金触媒は比較的低压のCO₂であっても効率よくギ酸を生成できることを意味する.

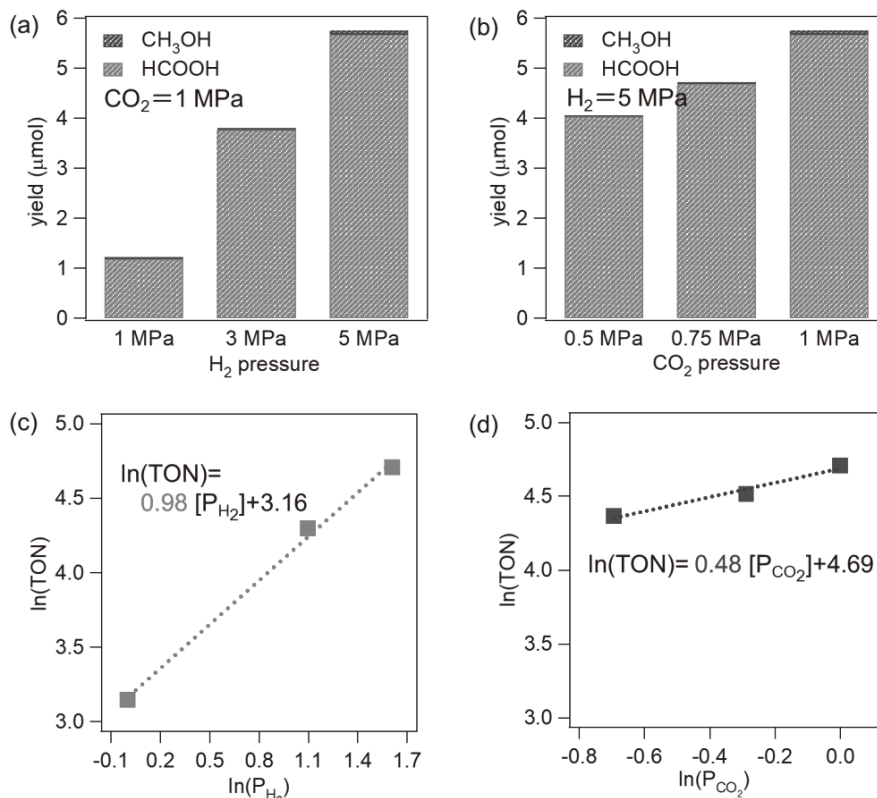


Figure 7. Pt単原子Ni合金触媒のCO₂水素化活性の圧力依存性. (a, c) H₂圧力, (b, d) CO₂圧力依存性.

4. 総括

本研究では、r-TiO₂担持Niナノ粒子に対して、Ptイオン含有水溶液を滴下することでガルバニック置換を引き起こし、極少量のPtを合金化させ、Pt単原子Ni合金触媒を調製した。HAADF-STEM, XAFS及びCO-DRIFT測定から、Pt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂はr-TiO₂上のNiナノ粒子にPt原子が埋め込まれたPt単原子合金構造を有していることが示された。Niに埋め込まれたPt原子は0価の状態のplane siteとして存在していた。このPt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂触媒はPtのみを担持した触媒 (Pt_{0.05}/r-TiO₂) と比較して、約50倍のギ酸生成速度を示し、Pt単原子とNi表面の間にはギ酸生成反応を促進する相乗効果が働くことが見出された。本研究は、Pt単原子合金触媒であるPt_{0.05}Ni₆/r-TiO₂が中性条件でのCO₂水素化によるギ酸生成反応に有効であることを見出し、これはギ酸の水素キャリアとしての利用に向けた触媒設計の手助けとなる。

スペースの都合上、割愛させていただいたが、本研究のアプローチ (**Figure 1**) を応用して、メタン選択酸化やメタネーションに対しても有効な省貴金属触媒を設計できている。担体や焼成温度、元素の組み合わせにより、単原子合金触媒の局所構造を多用に制御でき、新奇ナノ構造体の発見にも至った。

参考文献

- [1] Mellmann, D.; Sponholz, P.; Junge, H.; Beller, M.; Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 3954–3988.
- [2] Mori, K.; Sano, T.; Kobayashi, H.; Yamashita, H., 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.
- [3] Giannakakis, G.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. C. H., Single-atom alloys as a reductionist approach to the rational design of heterogeneous catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *52*, 237–247.
- [4] Hannagan, R. T.; Giannakakis, G.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. C. H., Single-atom alloy catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12044–12088.
- [5] Zhang, T.; Walsh, A. G.; Yu, J.; Zhang, P., Single-atom alloy catalysts: structural analysis, electronic properties and catalytic activities. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 569–588.
- [6] Ravel, B.; Newville, M., ATHENA and ARTEMIS: interactive graphical data analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* **2005**, *2005*, 1007.
- [7] Funke, H.; Scheinost, A.; Chukalina, M., Wavelet analysis of extended x-ray absorption fine structure data. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 094110.
- [8] Funke, H.; Chukalina, M.; Scheinost, A. C., A new FEFF-based wavelet for EXAFS data analysis. *J. Synchrotron Radiat.* **2007**, *14*, 426–432.
- [9] Zhang, X.; Cui, G.; Feng, H.; Chen, L.; Wang, H.; Wang, B.; Zhang, X.; Zheng, L.; Hong, S.; Wei, M., Platinum-copper single atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5812.