最近の研究

# 水素エネルギーの貯蔵・輸送のための 金属触媒

森

## 浩 亮\* 山 下 弘 巳\*\*

#### 1. はじめに

日本国内における燃料電池自動車の販売が2014年に開始 され,さらに水素ステーションの商用運用も整備され始め, 水素エネルギー社会が本格的に幕を開けた.環境負荷が低く 高効率なエネルギー媒体となりうる水素を汎用的に利用する 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確立する必要がある<sup>(1)</sup>. 水素の液化,あるいは高圧ガスボンベが容易に考えうる方法 であるが,大量のエネルギーを必要とするうえ,安全上の課 題も残る.水素吸蔵合金は非常に合理的な解決策であるが, 自動車などでの利用条件を満たす材料が見つかっておらず, 実用化には至っていない.

このような中、常温で爆発性のある水素ガスを用いるより も、固体あるいは液体状態の水素化物という安定なかたちで 高密度の水素を安全に貯蔵・運搬でき、かつ必要に応じて高 効率に水素を生成する化学的水素貯蔵・発生システムの発展 に期待が寄せられている.アンモニアボランBH<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>;  $A_{H_2} = 146 g L^{-1}$ : 常温での1L当り放出可能な $H_2$ の質量), アンモニア(NH<sub>3</sub>, 121 g L<sup>-1</sup>), ヒドラジン水和物(H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>・ H<sub>2</sub>O, 80 g L<sup>-1</sup>), ギ酸 (HCOOH, 52 g L<sup>-1</sup>) などが, 安全か つエネルギー密度が高い水素キャリアとして最近注目されて いる(2). これらの高水素含有化合物は比較的低温で水素を取 り出すことが可能なため、ポータブル水素発生システムへの 応用が期待される.水素発生システムの実用化には,非作動 時における安定性はもとより、作動時における高い反応効率 と耐久年数を併せ持つ必要がある.そのためには、低温で触 媒機能を発揮する高活性かつ長寿命な分解触媒の開発が鍵と なる. 本稿ではアンモニアボラン, ギ酸をエネルギーキャリ

アとした高効率水素発生システムの構築をターゲットとし, 著者らが開発したナノ構造制御された金属触媒を紹介する.

### アンモニアボランからの水素生成における超高活 性 RuNi 合金ナノ粒子触媒

常温常圧で固体のアンモニアボランは分子量が30.7と小さ く,水素貯蔵能が極めて高い(19.6 mass%).これまで安定 なホウ素化合物が副生するデメリットがあったが,最近再生 技術に光が見え始め一気にその実用性が高まった.金属触媒 を用いた加水分解反応では,最大3等量の水素が発生す る.多種多様な金属元素がこれまで検討されており,Pt, Rh, Ruなどの貴金属元素を含む触媒が高い活性を示す傾向 がある<sup>(3)-(5)</sup>.卑貴金属触媒としては Ni, Cu, Fe ナノ粒子, あるいは貴金属元素との合金をメソポーラスシリカや Molecular Organic Framework (MOF)などのポーラス材料 や,グラフェンなどのカーボン材料に担持した触媒が開発さ れている<sup>(6)(7)</sup>.なかでも FeNi 触媒については,アモルファ スナノ粒子の活性が結晶性のものを凌駕するという興味深い 知見も得られている<sup>(8)</sup>.

著者らはアンモニアボランからの水素生成反応において, 既存触媒を凌駕する金属触媒の開発に成功している<sup>(9)</sup>.酸化 チタン(TiO<sub>2</sub>)を担体とし,含浸法で固定化した Ru 前駆体を 300℃で水素還元することで特異的に高活性を示す触媒が合 成できる(図1).結晶の種類によらず TiO<sub>2</sub> 担体が高い活性 を示し,この時 Turnover Frequency (TOF:単位時間,1 活性点当りどれだけの数の反応物を生成物に変換できたかを 示す触媒回転数)は 600 min<sup>-1</sup>であり 11 h での Turnover Number (TON:特定の反応時間における総触媒回転数)は 100,000に達する.N<sub>2</sub> 吸脱着測定より求めた担体の表面積と

\* 大阪大学大学院工学研究科;准教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

Keywords: catalyst, bimetal, hydrogen, energy carrier, ammonia borane, formic acid 2017年8月22日受理[doi:10.2320/materia.56.653]

<sup>\*\*</sup> 大阪大学大学院工学研究科;教授

Metal Catalysts for Storage and Delivery of Hydrogen Energy; Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita (Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)



図1 各触媒を用いたアンモニアボランからの水素生 成反応の経時変化.

活性に相関は見られなかったが、CO パルス吸着により求めた Ru ナノ粒子の粒子径と触媒の活性に相関が見られ、粒子径が小さいほど高活性であることがわかった.実際 TEM 観察より、TiO<sub>2</sub> 担体では粒子径が約 1.7 nm であり高分散にRu が担持されているのに対して、低活性にとどまる MgO 担体では約 8.3 nm であり一部 Ru 粒子の偏析が確認された.

さらに Ni との合金化で飛躍的に活性が向上し, Ru: Ni = 1:0.3で最も高活性であった(図 1). この時の TOF は 900 min<sup>-1</sup>を超え, また 8 h での TON は150,000に達し高い耐久性を維持している. この値はこれまで報告されている触媒系の中でも最も高活性である. TEM により見積もられた平均粒子径は 2.3 nm であり, HR-TEM 像で確認された格子面間隔 0.210 nm は, Ru(0.214 nm)およびNi(0.206 nm)と異なることから合金ナノ粒子の形成が示された(図 2(A)). この結果は線分析において Ru と Ni が均一に観測された結果と一致する(図 2(B)). 一方で低活性の MgO 担体では平均粒子径は 6.1 nm であり, TiO<sub>2</sub>を担体にした場合に比べて粒子径が大きくなる.

図2(C),(D)に各担体に前駆体金属を担持させた試料の H<sub>2</sub>-TPR (temperature-programed reduction) 測定結果を示 す. Ru/TiO<sub>2</sub>では130℃に, Ni/TiO<sub>2</sub>では350℃に還元ピー クが確認された.この温度差はRuとNiの還元ポテンシャ ルの違い  $(E^0(Ni^{2+}/Ni^0) = -0.257 \text{ V}, E^0(Ru^{3+}/Ru^0) =$ -0.47 V vs. NHE)に起因しており Ni がより還元されにく いことを示しているが、RuNi/TiO2では160℃に単一のピー クのみが観測され、Niの還元温度が著しく低下した.一方 で、RuNi/MgOではバイモダルのピークが確認され、Ruと Niが相互作用せず別々に還元反応が起こっている. RuNi/ TiO<sub>2</sub>におけるそれぞれの金属の還元温度の変化は in situ XAFS 測定においても明らかにしている(図2(E)). このよ うな現象は TiO2 上で Ru と Ni が密接に相互作用した結果発 現するが、金属で解離したHが固体表面を移動する、いわ ゆる分子間水素スピルオーバーメカニズムにより説明でき る. まず最初に Ru<sup>3+</sup> 前駆体が水素により還元され核を形成 し、さらに水素の解裂を伴ってその表面に Ru-H(ヒドリド)



図2 RuNi/TiO<sub>2</sub>(Ru:Ni=3:1)のHR-TEM像(A) および線分析結果(B),TiO<sub>2</sub>(C)およびMgO (D)担体でのH<sub>2</sub>-TPR結果,RuNi/TiO<sub>2</sub>の水素 雰囲気下での*in situ* FT-EXAFSスペクトル, Ru-Ni表面でのアンモニアボラン吸着様式.

種が生成する.このヒドリド種は還元力が高く隣接した Ni<sup>2+</sup> 前駆体にスピルオバーで水素を受け渡すことができる ため低温で還元反応が進行する.RuNi 合金は正の生成エン タルピーを持つため通常の調製法では固溶体合金を形成しな いが,TiO<sub>2</sub>を担体に用いることで同時還元反応が進行し, 組成,粒子径の均一な合金粒子を作り出すことができる.

金属触媒を用いたアンモニアボランの加水分解反応はi) 金属表面上へのアンモニアボランの吸着による活性錯体種の 生成,ii)水による B-N 結合の解裂,iii)生成した BH<sub>3</sub>反応 中間体の加水分解による水素生成の三つのステップで進行す る.ここで Ru と Ni の合金化による活性向上の要因は,律 速段階であるステップi)の促進に起因できる.アンモニア 分子の B と N 原子は電気陰性度の差があるため結合してい る水素原子には電荷の偏りが生じ,Bと結合している水素は 正に,Nと結合している水素は負に帯電している.一方で, RuNi/TiO<sub>2</sub>触媒の Ru-Ni 原子間ではイオン化ポテンシャル の差により Ni からの電荷の移動が起こり Ru は僅かに電子 リッチな状態にあることを XANES スペクトルより確認し ている.したがって電気的に不均衡な Ru と Ni の隣接サイ ト上ではアンモニアボランの錯形成が促進される(図 2 (F)).実際 B, N に結合した水素原子間距離(0.268 nm)は Ru-Ni 原子間距離(0.254 nm)とほぼ一致し、本モデルの妥 当性を示している.

### アンモニアボランからの水素生成における形状制 御した Ag プラズモン触媒

金(Au), 銀(Ag)に代表される金属ナノ粒子は, 局在表面 プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR)によって特定領域の可視光や赤外光を吸収する<sup>(10)</sup>. これは金属ナノ粒子の表面自由電子の集団振動が、特定の波 長の光と共鳴するためであるが、プラズモン振動に伴う増強 電場の発生や電荷分離が発現することで、金属表面上の電荷 密度が部分的に変化する. 触媒反応は触媒表面上で進行する ことから、LSPR に誘起された表面電荷の変化を巧みに利用 することで、触媒特性の向上が期待できる. また LSPR は、金属ナノ粒子のサイズや形状を制御することができれ ば、その光吸収域(色彩)も同時に制御可能になる非常にユニ ークな特徴を有している.そのため、これらの金属ナノ粒子 のサイズ・形状を自由に制御することができれば、身の回り で使用される様々な光環境下において、効率的な触媒反応へ の応用が期待できる.なかでもAuやAgでは可視~近赤外 という太陽光の大部分を占める波長領域で観測されるため, 特に盛んに研究がなされている(11)-(17).

我々はこれまでマイクロ波(Mw)を用いた誘導加熱を利用 して、均一な粒径分布を有する金属ナノ粒子を合成してき た<sup>(18)</sup>.マイクロ波を用いた誘導加熱は電子レンジなどの形 で一般家庭にも広く普及しており、通常加熱に比べ均一に溶 媒や担体を急速加熱することが可能である.一般家庭で使用 される電子レンジと同一出力(2.45 GHz)で、金属前駆体と 触媒担体を含む溶液にマイクロ波照射することで、通常加熱 による調製に比べより微細で高分散な貴金属ナノ粒子を担持 できる.この技術をさらに発展させ、マイクロ波加熱を利用 したサイズ制御とメソポーラスシリカのメソ細孔空間を利用 した形状制御を融合することで、反応や光環境に応じたサイ ズ・色彩を有する Ag ナノ粒子の合成に成功した<sup>(19)(20)</sup>.

SBA-15メソポーラスシリカを含む 1-ヘキサノール中に, AgNO<sub>3</sub> と表面配位子としてラウリン酸ナトリウム(Lau)を 加え, Ar 雰囲気下でマイクロ波(500 W, 2450 MHz)照射す ることで, Ag 担持 SBA-15(Ag/SBA-15)が調製できる.サ イズ・形状制御は,表面配位子の有無およびマイクロ波照射 時間の調節(3 or 5 min)によって行い,3種類のAg/SBA-15(Lau-3, Without-3, Without-5)を調製した.TEM 像を 図3に示す.Lauを用い,マイクロ波を3分間照射した(a) Lau-3では,約4 nmの均一な球状 Ag ナノ粒子が担持され る.一方,表面配位子を用いずマイクロ波を3 or 5分間照 射した(b)Without-3,(c)Without-5 では,SBA-15の細孔構



図3 各種 Ag/SBA-15の TEM 像: (a) Lau-3, (b) Without-3, (c) Without-5. (オンラインカラー)

造に沿ってロッド状の Ag ナノ構造体が生成し, そのアスペ クト比は,波照射時間を延ばすに従い増加する.また, Ag ナノロッドの直径は約9nmであり,メソポーラスシリカ平 均細孔径と一致する.サイズ・形状の制御されたこれらの Ag ナノ粒子は,色彩にも顕著な違いが確認され,それぞれ 黄色(Lau-3),赤色(Without-3),青色(Without-5)を呈す る.UV-vis スペクトルからも Ag ナノ粒子のサイズ・形状 の違いによって,異なる Ag-LSPR 由来の光吸収が確認さ れた.さらに,オイルバスを利用した単純加熱ではこのよう な色彩制御は達成されず,マイクロ波加熱が Ag のサイズ・ 色彩制御に有用な手法である.マイクロ波誘導加熱によっ て,急速かつ均一な核生成および核成長が SBA-15メソポー ラスシリカ上で発現したことにより,狭い粒子径分布での Ag ナノ粒子の生成と,独特な色彩制御が達成できる.

サイズの異なる Ag ナノ粒子の触媒性能を,室温・暗所下 におけるアンモニアボランからの水素生成反応にて評価した ところ,より微粒子な Ag ナノ粒子である (a) Lau-3 で最も 高い水素生成活性を示した.さらに Ag ナノ粒子の触媒性能 を最大限に引き出すために,光照射下 ( $\lambda$ >420 nm)において も検討したところ,いずれの Ag ナノ粒子においても活性の 向上が確認された.活性の増加率は,Ag ナノ粒子の種類に よって大きく異なり,(a) Lau-3 (29 mol%) < (b) Without-3 (66 mol%) < (c) Without-5(124 mol%)の順に増加した.照 射した  $\lambda$ > 420 nm の光には,赤外光も含まれていることか ら,性能向上の要因として,Ag-LSPR による表面電荷密度 の増大の他に,赤外吸収による加熱効果の影響も含まれてい ることが考えられるが,実験的,理論的にもその影響は極め て低いことを明らかにしている.

また,赤色 LED(最大波長: $\lambda_{max} = 650 \text{ nm}: 25 \text{ mW cm}^{-2})$ を用いた赤外光を含まない可視光のみを照射した反応においても,全ての Ag ナノ粒子において同様の活性向上を示し,



図 4 (A) 赤色 LED(最大波長: λ<sub>max</sub>=650 nm: 25 mW cm<sup>-2</sup>)照射下でのアンモニアボランからの水素生成反応にお ける活性比較,および (B) 触媒活性への波長依存性: (a) Lau-3, (b) Without-3, (c) Without-5.

その増加率は $\lambda > 420$  nm の光照射下と同様, (a) Lau-3< (b) Without-3<(c) Without-5の順に増加する(図4(A)). これらの増加率の順は, Ag ナノ粒子のUV-vis 測定によっ て算出された照射波長( $\lambda_{max} = 650$  nm)の Kubelka-Munk (KM) 関数強度と一致しており, 照射した光をより吸収する 色彩を持つ試料であるほど, 触媒性能が顕著に向上する. さ らに色彩の異なる各種 Ag ナノ粒子の触媒性能に及ぼす照射 波長の依存性について, 単色光( $\lambda = 400, 440, 460$  nm: 6 mW cm<sup>-2</sup>)を用いて調査したところ, いずれも光照射による触媒 性能の向上は, Ag-LSPR 由来の色彩に依存した(図4 (B)). これらの結果から, 光環境に応じた色彩を有する Ag ナノ粒子の LSPR 誘起効果によって, その触媒性能が最大 限に発揮され, 触媒反応の高効率化へ応用可能であると言え る.

前述したように本反応はアンモニアボランの金属表面上へ の吸着・活性化ステップが律速過程とされている.本反応系 にAgに対する高い吸着特性と,正電荷との強い相互作用を 持つことで知られる NaHCO<sub>3</sub>を犠牲剤として添加したとこ ろ,活性の増加率が著しく低下した.すなわち,Ag-LSPR によって発現した正電荷が,ルイス酸として機能することで 吸着・活性化が促進され,水素生成活性の特異的な向上が発 現したと考えられる.

### ギ酸からの水素生成における塩基性高分子担持合 金ナノ粒子触媒

水素貯蔵密度 4.4 mass %のギ酸は,安価で爆発性がな く、二酸化炭素の水素化により製造する技術も開発され,再 生可能な水素キャリアとして高いポテンシャルをもつ.工業 的には主に酢酸の副生成物として世界で年間70万トン生産 されている.生態蓄積性,発がん性もなく,常温で液体であ るため,既存の液体燃料用供給・貯蔵インフラ設備を利用で きるメリットもある.ギ酸からの水素生成反応(HCOOH→  $H_2$ +CO<sub>2</sub>)は,これまで均一系触媒の開発が先行し,Fe,Ru, Ir の錯体が主に研究されてきた.不均一系触媒では Pd, Pt などの貴金属が高活性であるが,副反応(HCOOH $\rightarrow$ H<sub>2</sub>O + CO)により生じた一酸化炭素が活性を著しく低下させる.ま た,一酸化炭素は燃料電池の白金電極をも被毒する作用をも 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.

著者らは、弱塩基性イオン交換樹脂に固定化した Pd と Cu の前駆体を NaBH<sub>4</sub>により同時還元して調製した合金触 媒がギ酸からの水素生成反応に有効であることを見出してい る<sup>(21)(22)</sup>. PdCu 触媒の TEM 像から、平均粒子径 1.9 nm の 均一なナノ粒子の生成を確認した. HR-TEM 像で確認され た格子面間隔(0.218 nm)は fcc-PdCu(111)の 0.218 nm に一 致すること、ならびに XAFS 等の結果から、コアーシェル 構造ではなく Pd と Cu が 1:1 で混合した PdCu 合金として 存在していることが分かった.

ギ酸からの水素生成反応に Cu のみでは殆ど反応しないが, Pd と合金化することで Pd 単独よりも飛躍的に活性が向上 する(図5(A)). 同様の方法で調製した PdAg, PdAu 合金触 媒に比べても Cu の添加が効果的である. Pd と Cu の組成比 も重要であり、Pd:Cu=1:1で最も高活性であった(図5 (B)). このような火山型の活性序列の発現は、均一な PdCu 合金ナノ粒子の生成を示唆している. また, Pd 触媒および Cu 触媒の物理混合では活性の向上が見られないことから, 合金化による相乗効果が発現していると言える. これまで Ag やAu との合金化により触媒活性が向上することはいく つか報告されているが、PdCu 合金触媒を用いて達成したの は本研究が初めての例である. イオン交換樹脂マトリクス内 の塩基性反応場が、高活性な PdCu 合金ナノ粒子の生成に極 めて重要である. また本反応系では, 副反応により生成する COを常に3ppm以下に抑制することができることから十分 実用化に対応可能である.

PdCu 合金ナノ粒子の平均粒子径は 1.9 nm であるが, Pd 単体, PdAg および PdAu 合金ナノ粒子の平均粒子径はそれ ぞれ1.7, 1.7および 3.1 nm であり大きな差はない. つまり,



図5 (A)各触媒を用いたギ酸からの水素生成反応の経時変化,(B)PdCu合金における組成比の影響.

粒子径の観点からは PdCu 触媒の高活性は説明できない. 一 方, XPS 測定において, 合金ナノ粒子では, Pd 単体に比べ て Pd3d 由来のピークが低結合エネルギー側に観測され、さ らに, PdCu の方が PdAg, PdAu よりもシフト幅が大きい. すなわち、イオン化ポテンシャルの低い Cu から Pd に電子 移動が起こり、電子的配位子効果で電子リッチな Pd 種が生 成しているといえる. このような Pd 種は Pd-formate(ギ酸 塩)種からの C-H 結合の解離を促進していると考えられる. 実際 HCOOH, DCOOH を用いた同位体実験において, PdCu 触媒では  $k_{\rm H}/k_{\rm D}$ =1.58であるのに対して Pd 単体およ び PdAg 合金触媒ではそれぞれ  $k_{\rm H}/k_{\rm D}$ =1.98, および1.71と なった. さらに, PdCu 合金触媒の高活性化の要因として COによる被毒抑制効果も考えられる. 触媒反応中に副生す る CO は常に 3 ppm 以下と低レベルを維持しているが、被 毒によりギ酸の吸着を阻害する可能性がある.実際,PdCu 触媒では活性の低下なく効率よく反応が進行するのに対して、 Pd 単体では初期活性は比較的高いものの反応途中で著しく 活性が低下する.各金属(111)へのCO分子の吸着エネルギ  $-(E_{ad})$ を計算したところ, Pd 単体では  $E_{ad} = 183.8 \text{ kJ/mol}$ であるのに対して、Pd<sub>2</sub>CuならびにPdCu<sub>2</sub>ではそれぞれ 148.8, 126.2 kJ/mol となりその妥当性が示された.

また,担体に用いた塩基性樹脂も,プロトンの引き抜きに よるギ酸 O-H 結合の解離促進という重要な役割を果たして いる<sup>(23)-(25)</sup>.塩基性官能基の助触媒効果は DFT 計算からも 明らかとなった(図 6).ギ酸分子は触媒表面に到達するまで に樹脂中の塩基性官能基と水素結合を形成して酸塩基複合体 HCOO-…H+N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>となり,触媒表面に吸着する.酸塩 基複合体の Pd(111)表面への吸着エネルギー( $E_{ad}$ )は 65.2 kJ/molであり,ギ酸のみの吸着エネルギー(24.3 kJ/mol)よ りもかなり大きい.すなわち,塩基性イオン交換樹脂のマト リクス内では,ギ酸が Pd 表面に安定に存在する.一方で, それに続く異性化反応,formate 種生成ステップに要する活 性化エネルギー( $E_a$ )は,ギ酸のみでは 66.0 kJ/mol とかなり 大きいのに対して,酸塩基複合体では複合体が形成された時



図 6 アミノ基存在下,非存在下における, Pd(111) へ のギ酸の吸着エネルギー( $E_{ad}$ ),および formate 種生成のための活性化エネルギー( $E_a$ ).

点でギ酸のプロトンは塩基側に移動し O-H 結合は既に切断 されており, formate 種生成のための活性化障壁は殆ど無い ことが示された.

著者らは最近さらに 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<sup>(26)</sup>. XAFS より PdCuCr 触媒では Pd, Cu は 0 価のメタルの状態 で存在していることを確認した.一方 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反応中での凝 集抑制効果があることが分かった.また,PdCuCr 触媒では 選択的な脱水素を進行させ,Pd 触媒の被毒の要因となる CO 生成も 1 ppm に抑制し高い触媒寿命を達成させる.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てい る.

### 5. 二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応における塩 基性層状複水酸化物担持シングルサイト Ru 触媒

ギ酸を水素キャリアとして利用するためには,前述した脱 水素反応用触媒の開発はもとより,逆反応の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)の水素化によりギ酸を合成するプロセスも開発する必要がある.これまで、イリジウムやルテニウムのような高価な貴金属錯体を利用した均一系触媒の研究が先行している.しかし、実用化を視野にいれると分離回収再利用性に優れた固体触媒の開発が必要であるが、現状未開拓分野であり、これまでの報告例を見ても十分な活性が得られていないのが現状である.

既報の均一系錯体触媒分野では金属-formate 中間体の安 定化による反応促進効果を狙い,配位子設計による電子リッ チな金属錯体の合成がなされている.そこで電子リッチな状 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 CO<sub>2</sub> 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<sup>(27)</sup>.表面水酸基 が電位供与性配位子として機能し,Ru 種が電子リッチな状 態になることを期待した.

HAADF-STEM 像において,ナノ粒子の存在は確認され なかった. Ru K-edge FT-EXFAS では, Ru-Cl 結合や Ru-Ru 結合は観測されず単核の状態で存在していると言える (図7(A)).また,カーブフィッティングの結果より,LDH 表面の三つの水酸基(2.04 Å)(0.204 nm)と一つの表面水酸 基(1.81 Å)(0.181 nm)に囲まれた錯体類似の単核構造で固 定化されていることを明らかにした(図7(B)).

総圧力 2.0 MPa(H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>=1:1), 100<sup>°</sup>Cの反応条件でCO<sub>2</sub> の水素化によるギ酸生成反応を行った. Ru/LDH 触媒は, 比較の Mg あるいは Al の複合水酸化物を担体に用いた場合 に比べて最も高い活性を示す. これまでの報告例では 10 MPa 以上の高圧条件を必要とするが,本反応系ではそれよ りも低圧条件下で同等以上の触媒活性を示す. また活性の低 下なく再利用可能であることも確認している.

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(図8(A)). つまり担体に よる EMSI (Electronic metal–Support Interaction) 効果が発 現しており、LDH の規則的な表面水酸基が配位子として機 能し最適な電子状態の単核 Ru 種の創製に重要な役割を果た している.

LDH はその構成元素,構成比を変えることで表面水酸基 の塩基性を任意に制御できる ( $pK_a = 9.0-16.5$ ). 2 価カチオ ンとして Mg が,3 価カチオンとして Al の組み合わせが良 く,なかでもその比が5 のものが最も高活性であった. CO<sub>2</sub>



図7 (A) Ru/LDH および各種 Ru 参照試料の Ru K-edge FT-EXAFS スペクトル, (B) Ru/LDH の模式構造. (オンラインカラー)



図8 二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応活性におけるRuの電子状態の影響(A), CO<sub>2</sub>吸着量の影響(B).

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(図 8(B)). 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.

CO2の水素化反応によるギ酸合成反応はi)Ru上での水素 の活性化による Ru-H(ヒドリド)種の生成, ii) CO2 の挿入, iii) Ru η<sup>1</sup>-formate 中間体の生成, iv) HCOOH の脱離により 進行する.水素および CO2 の圧力依存性検討の結果,Ru/ LDH 触媒によるギ酸合成反応の反応速度は下式で表される.

#### $R = k P_{\rm H_2}^{1.95} P_{\rm CO_2}^{1.71}$

すなわち反応の律速はステップi)であり表面塩基により ステップ ii)が促進されていることを示す. アレニウスプロ ットより決定した活性化エネルギー( $E_a$ )は 54.3 kJ/mol であ った. この値は単核錯体[Cp\*Ir(bpy)(OH<sub>2</sub>)]SO<sub>4</sub>(51.4 kJ/ mol)のものと類似しているが<sup>(28)</sup>,Auナノ粒子担持触媒 (74.0 kJ/mol)の結果と大きく異なる<sup>(29)</sup>.以上の結果は単核 構造特有の反応機構を経由して反応が進行していること示し ている.

#### 6. おわりに

本稿では、アンモニアボランやギ酸をターゲットととし、 高効率水素発生システムの構築を目指したナノ構造制御され た金属触媒に関して紹介した. これらは適切な触媒を用いる と低温で十分に反応が進行するため、高温での反応を必要と する有機ハライド(シクロヘキサン誘導体やアルコール類)や アンモニアを水素キャリアに用いる方法や、固相での熱分解 に比べて実用化における大きなメリットがある. しかしなが ら,アンモニアボランは,水素含有率が極めて高いものの, 副生したホウ素化合物を分離する必要がある.目的,用途に 応じて水素発生システムを構築する必要があるが、実用化の ためには、高活性触媒の開発はもとより、各種高水素含有化 合物の高効率製造プロセス並びに燃料電池への供給システム など、川上から川下までトータルで設計する必要がある.

本稿で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構(JST)の さきがけプロジェクト「再生可能エネルギーからのエネルギ ーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創 出」,科学研究費補助金基盤研究 S(A262209110)ならびに文 部科学省から受託した元素戦略拠点形成型プロジェクト「触 媒・電池の元素戦略研究拠点(ESICB)」から支援を受けた.

#### 文 献

- (1) 岡野一清:水素利用技術集成 Vol 4, NTS, (2014), 3-9.
- (2) M. Yadav and Q. Xu: Energy Environ. Sci., 5(2012), 9698-9725.
- (3) M. Wen, K. Mori, T. Kamegawa and H. Yamashita: Chem. Commun., 50(2014), 11645-11648.
- (4) X. Qian, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: Chem. Eur. J., **20**(2014), 15746–15752.
- (5) M. Navlani-Garcia, K. Mori, Ai Nozaki, Y. Kuwahara and H. Yamashita: Appl. Cat. A: General, 527 (2016), 45-52.

- (6) M. Wen, Y. Kuwahara, K. Mori, D, Zhang, H. Li and H. Yamashita: J. Mater. Chem. A, 27 (2015), 14065-14470.
- (7) M. Wen, Y. Cui, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: ACS Appl. Mater. Interfaces, 8(2016), 21278-21284.
- (8) K. Mori, T. Taga and H. Yamashita: ChemCatChem, 7(2015), 1285-1291.
- (9) K. Mori, K. Miyawaki and H. Yamashita: ACS Catal., 6 (2016), 3128-3135.
- (10) Cheng, K. Fuku, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem. A, 3(2015), 5244-5268.
- (11) K. Mori, M. Kawashima, M. Che and H. Yamashita: Angew. Chem., Int. Ed., **49**(2010), 8598–8601.
- (12) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem. A, 3(2015), 18889-18897.
- (13) H. Cheng, X. Qian, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: Adv. Mater., 27 (2015), 4616-4621.
- (14) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem. A, 4(2016), 10025–10364.
- (15) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang and H. Yamashita: J. Am. Chem. Soc., 138(2016), 9316-9324.
- (16) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: Chem. Eur. J., 23 (2017), 3616-3522.
- (17) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita: Catal. Sci. Tech., 7(2017), 2551-2558.
- (18) K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: Mater. Chem., 22(2012), 16243.
- (19) K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: Angew. Chem., Int. Ed., 52(2013), 7446.
- (20) K. Mori, P. Verma, R. Hayashi, K. Fuku and H. Yamashita: Chem. Eur. J., 21 (2015), 11885-11893.
- (21) K. Mori, M. Dojo and H. Yamashita: ACS Catal., 3(2013), 1114-1119.
- (22) K. Mori, H. Tanaka, M. Dojo, K. Yoshizawa and H. Yamashita: Chem. Eur. J., 21 (2015), 12085-12092.
- (23) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che and H. Yamashita: Chem. Commun., 53(2017), 4677-4680.
- (24) M. Wen, K. Mori, Y. Kuwahara and H. Yamashita: ACS Energy Lett., 2(2017), 1–7.
- (25) M. Martis, K. Mori, K. Fujiwara, W.-S. Ahn and H. Yamashita: J. Phys. Chem. C, 117(2013), 22805-22810.
- (26) K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki and H. Yamashita: ChemCatChem, 9(2017), 3456-3462.
- (27) K. Mori, T. Taga and H. Yamashita: ACS Catal., 7(2017), 3147-315.
- (28) Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara and K. Kasuga: Organometallics, 26(2007), 702-712.
- (29) G. A. Filonenko, W. L. Vrijburg, E. J. M. Hensen and E. A. Pidko: J. Catal., 343(2016), 97-105.

\*\*\*\*\* 森 浩亮

大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了 2003年 同年 カリフォルニア大学バークレー校博士研究員(日本学術振興会 特別研究 PD)

- 2011年より現職
- 2015年より科学技術振興機構(JST)さきがけ研究員兼任
- 専門分野:触媒設計学
- ◎金属ナノ粒子触媒,金属固定化触媒,光触媒の新規設計・開発,および環 境調和型物質変換プロセスへの応用に従事.

\*



山下弘巳

<sup>2005</sup>年 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 助教