

# 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認する必要がある<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  $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$  ;  $A_{\text{H}_2} = 146 \text{ g L}^{-1}$  : 常温での1 L 当り放出可能な  $\text{H}_2$  の質量)、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ,  $121 \text{ g L}^{-1}$ )、ヒドラジン水和物 ( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $80 \text{ g L}^{-1}$ )、ギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ,  $52 \text{ g L}^{-1}$ ) 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<sup>(2)</sup>。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。

## 2. 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 ( $\text{TiO}_2$ ) を担体とし、含浸法で固定化した Ru 前駆体を  $300^\circ\text{C}$  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  $\text{TiO}_2$  担体が高い活性を示し、この時 Turnover Frequency (TOF : 単位時間、1 活性点当た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  $600 \text{ min}^{-1}$  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。  $\text{N}_2$  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)

\*\* 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)

Keywords: catalyst, bimetal, hydrogen, energy carrier, ammonia borane, formic acid

2017年8月22日受理 [doi:10.2320/materia.56.653]

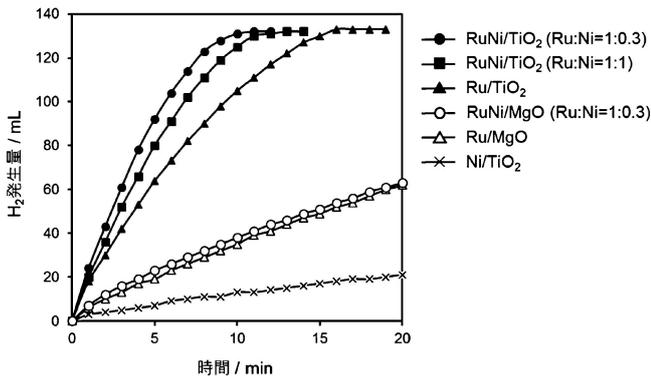


図1 各触媒を用いたアンモニアボランからの水素生成反応の経時変化。

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°Cに、Ni/TiO<sub>2</sub>では350°C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( $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0.257 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^0) = -0.47 \text{ V vs. NHE}$ )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/TiO<sub>2</sub>では160°C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TiO<sub>2</sub>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)

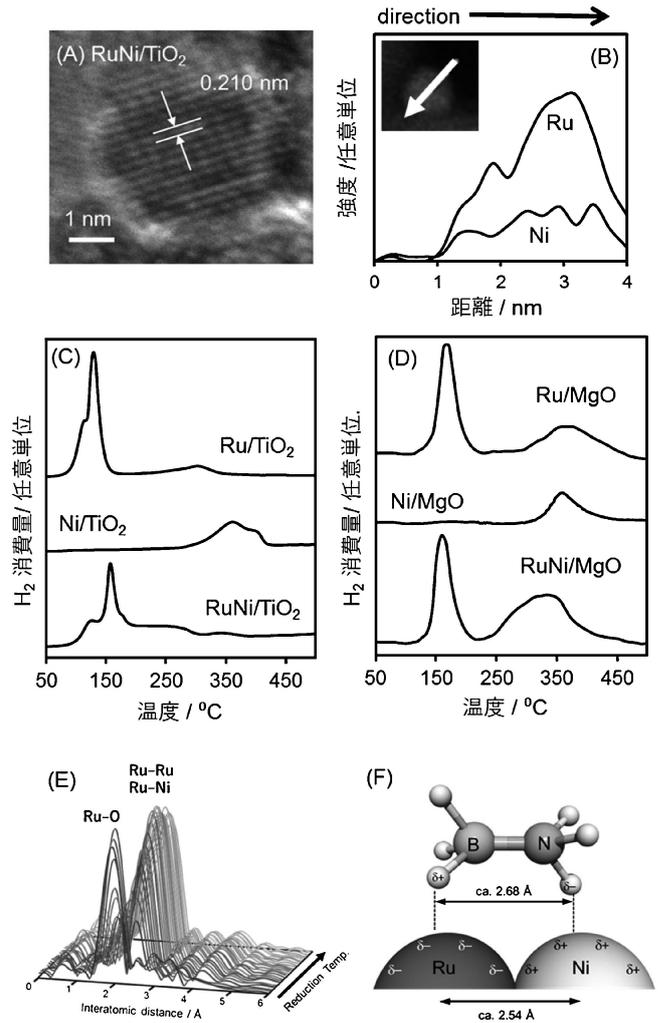


図2 RuNi/TiO<sub>2</sub>(Ru:Ni=3:1)のHR-TEM像(A)および線分析結果(B)、TiO<sub>2</sub>(C)およびMgO(D)担体でのH<sub>2</sub>-TPR結果、RuNi/TiO<sub>2</sub>の水素雰囲気下での*in situ* FT-EXAFSスペクトル、Ru-Ni表面でのアンモニアボラン吸着様式。

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>前駆体にスピルオー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。したがって電氣的に不均衡な 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。

### 3. 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<sup>(11)-(17)</sup>。

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

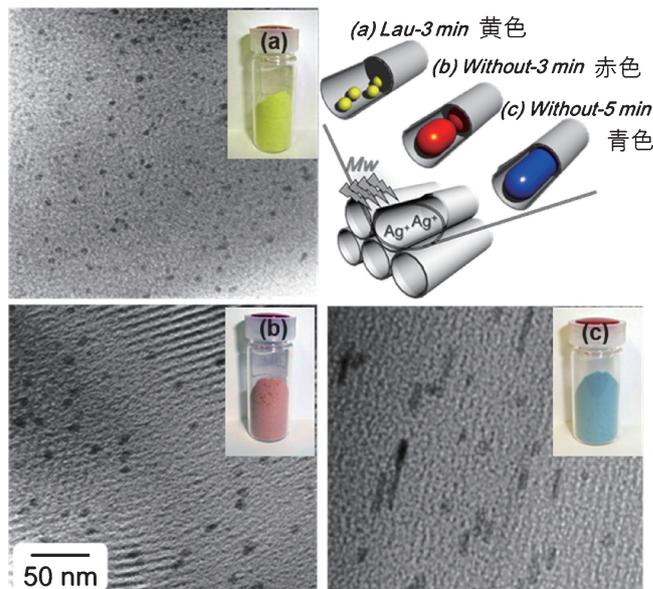


図 3 各種 Ag/SBA-15 の TEM 像 : (a) Lau-3, (b) Without-3, (c) Without-5. (オンラインカラー)

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 9 nm 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:  $\lambda_{\max} = 650$  nm; 25 mW cm<sup>-2</sup>) 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、

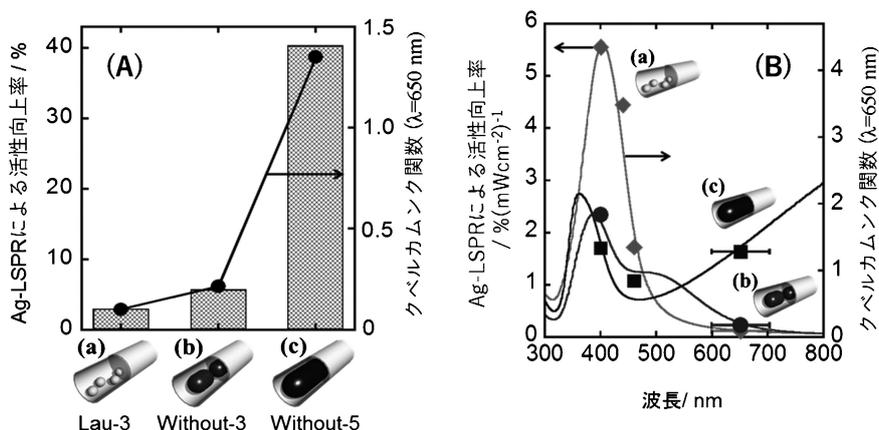


図4 (A) 赤色 LED(最大波長:  $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ :  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ )照射下でのアンモニアボランからの水素生成反応における活性比較, および (B) 触媒活性への波長依存性: (a) Lau-3, (b) Without-3, (c) Without-5.

その増加率は  $\lambda > 420 \text{ nm}$  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 ( $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ ) 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 ( $\lambda = 400, 440, 460 \text{ nm}$ :  $6 \text{ mW cm}^{-2}$ ) 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  $\text{NaHCO}_3$  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.

#### 4. 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  $4.4 \text{ mass}\%$  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 ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) 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 ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ) 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  $10 \text{ ppm}$  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  $\text{NaBH}_4$  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  $1.9 \text{ nm}$  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 ( $0.218 \text{ nm}$ ) は fcc-PdCu(111) の  $0.218 \text{ nm}$  に一致すること, ならびに XAFS 等の結果から, コア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  $3 \text{ ppm}$  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  $1.9 \text{ nm}$  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  $3.1 \text{ nm}$  であり大きな差はない. つまり,

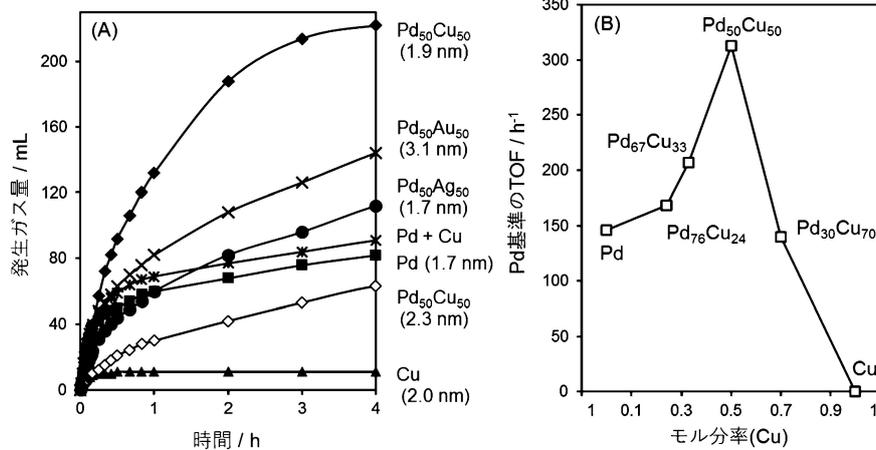


図5 (A) 各触媒を用いたギ酸からの水素生成反応の経時変化, (B) PdCu 合金における組成比の影響.

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, 電子の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  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.58$  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  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.98$ , 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ー ( $E_{\text{ad}}$ ) を計算したところ, Pd 単体では  $E_{\text{ad}} = 183.8$  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  $\text{HCOO}^- \cdots \text{H}^+ \text{N}(\text{CH}_3)_2$  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 ( $E_{\text{ad}}$ ) 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 ( $E_{\text{a}}$ ) は, ギ酸のみでは 66.0 kJ/mol とかなり大きいのにに対して, 酸塩基複合体では複合体が形成された時

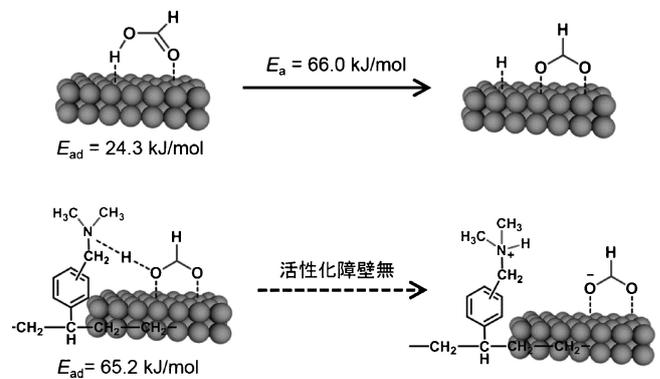


図6 アミノ基存在下, 非存在下における, Pd(111) へのギ酸の吸着エネルギー ( $E_{\text{ad}}$ ), および formate 種生成のための活性化エネルギー ( $E_{\text{a}}$ ).

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°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<sub>a</sub>=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>

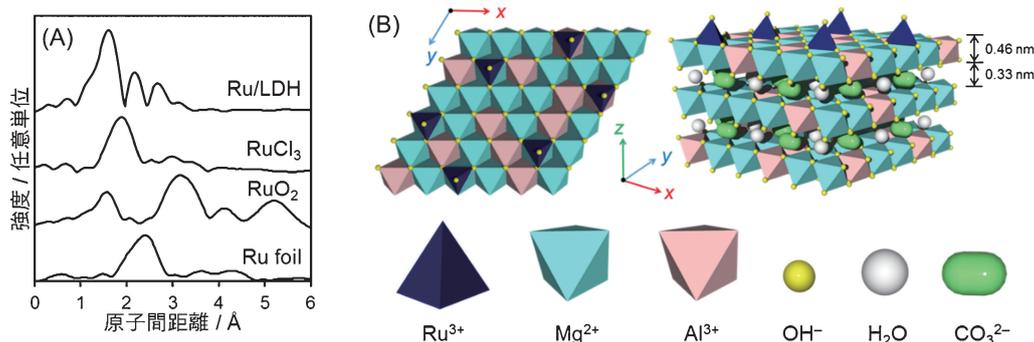


図 7 (A) Ru/LDH および各種 Ru 参照試料の Ru K-edge FT-EXAFS スペクトル, (B) Ru/LDH の模式構造。(オンラインカラー)

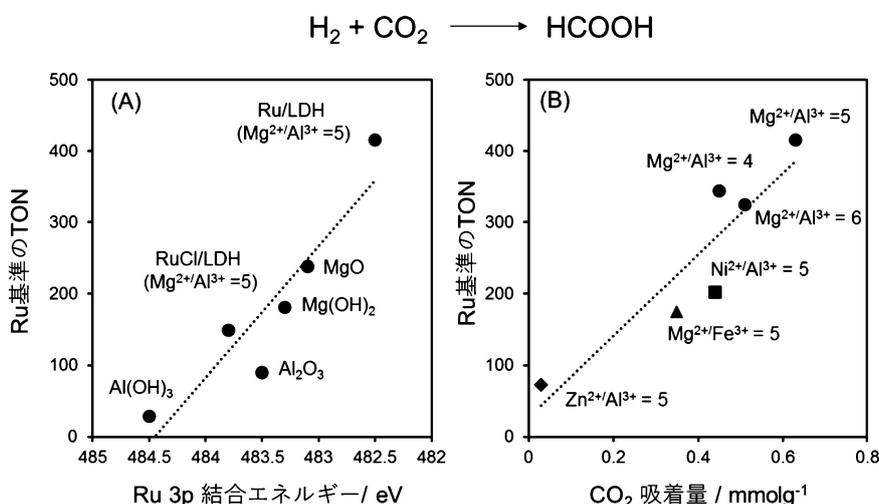


図 8 二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応活性における Ru の電子状態の影響 (A), CO<sub>2</sub> 吸着量の影響 (B)。

