

化学的水素貯蔵放出を駆動する PdAg 合金ナノ粒子触媒

森 浩亮¹⁾ 増田 晋也²⁾ 山下 弘巳³⁾

1. はじめに

金属ナノ粒子の物理化学的性質を制御する方法として、サイズ・構造制御、金属-酸化担体の接合界面の利用、機能有機物質による表面改質に加え、合金化も重要な手法の一つであり精力的な研究がなされている。合金ナノ粒子は金属ナノ粒子特有の量子サイズ効果はもとより、貴金属使用量の低減や反応中での凝集の抑制など触媒として優れた性能を發揮する。特に、固溶体合金、コアシェル型合金などの構造も制御することで、いわゆる電子的配位子効果や、幾何学的協奏効果といった合金ナノ粒子特有の触媒機能を制御することができる。昨今の合成手法、構造解析技術、ならびに計算科学の飛躍的な発展により原子レベルでの活性点構造の制御が可能になってきている。

近年、液体状態の水素化物という安定なたちで高密度の水素を安全に貯蔵し、時間や空間を超えて需要先へ届け、必要に応じて高効率に水素を供給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。本稿では、水素エネルギーキャリアとしてギ酸(HCOOH)をターゲットとし、ギ酸の合成・分解を駆動するPdAg合金ナノ粒子触媒を紹介する。パラジウムと銀は面心立方格子構造(fcc)をもつ元素であり、その合金は全率固溶をなすため組成の異なる合金、単一金属との間の幾何学的構造の差異を考慮する必要がない。したがって理論計算からのアプローチもしやすく系統的な実験結果と合わせることで触媒設計指が提案できる。

2. ギ酸からの水素生成における塩基性カーボン担持 PdAg 合金ナノ粒子触媒

ギ酸を利用した水素発生システムの実用化には、低温でギ酸からの水素生成反応($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$; $\Delta G = -48.4 \text{ kJ}$

mol^{-1})を駆動する高活性かつ長寿命な脱水素触媒の開発が鍵となる。また、副反応($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$; $\Delta G = -28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)により生じた一酸化炭素は活性を著しく低下させるだけでなく、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、弱塩基性フェニルアミンで表面修飾したメソポラスカーボンを担体に用い、PdとAgの前駆体を NaBH_4 により同時還元して調製した合金触媒(PdAg/amine-

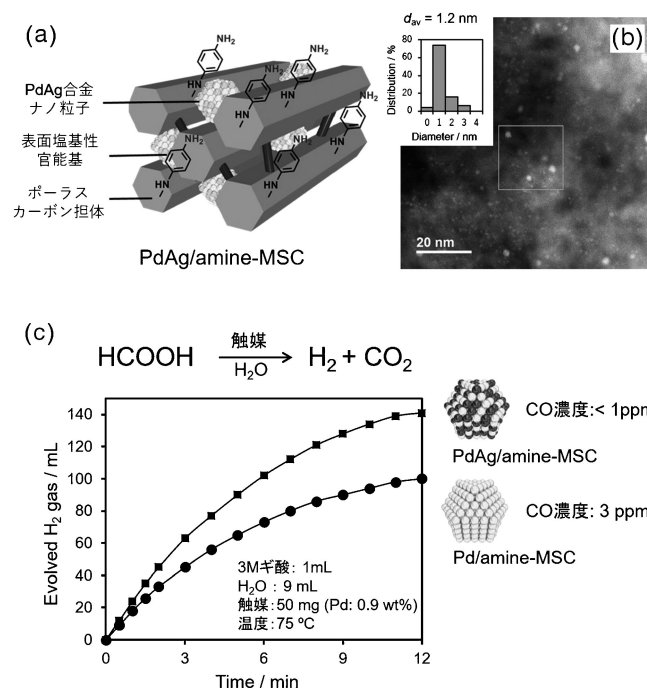


図1 (a) PdAg/amine-MSCの模式図, (b) HAADF-STEM像と粒子径分布, (c) ギ酸からの水素生成反応の経時変化。

* 大阪大学大学院工学研究科; 1) 准教授 2) 博士後期課程2年 3) 教授 (〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
 Chemical Hydrogen Storage and Release Driven by PdAg Alloy Nanoparticle Catalysts; Kohsuke Mori, Shinya Masuda and Hiromi Yamashita (Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
 Keywords: catalyst, alloy, hydrogen carrier, formic acid
 2020年1月23日受理 [doi:10.2320/materia.59.361]

MSC, 図1(a)がギ酸からの水素生成反応にターンオーバー頻度(TOF) = 5638 h⁻¹という超高活性を示すことを見出している⁽¹⁾. PdAg 触媒の HAADF-STEM 像から, 平均粒子径 1.2 nm の微細かつ均一なナノ粒子の生成を確認した(図1(b)). XAFS, XPS 等の結果から, コアシェル構造ではなく Pd と Ag がランダムに混合した PdAg 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 Ag のみでは全く反応しないが, 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1(c)). また, Pd 触媒および Ag 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. また本反応系では, 副反応(HCOOH → H₂O + CO)により生成する CO を常に 1 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.

ギ酸からの水素生成反応は, HCOOH の O-H 結合の解離による Pd-formate 種の生成(step 1), 異性化反応(step 2), それに続く C-H 結合の解離による Pd-H の生成と CO₂ の発生(step 3), ならびに H₂ の生成(step 4)により進行する(図2). 担体上の弱塩基性フェニルアミン基は, プロトンの引き抜きによるギ酸 O-H 結合の解離ならびに, 水素の脱離を促進するという重要な役割を果たしていることを DFT 計算から明らかにした(図2)⁽²⁾⁽³⁾. ギ酸分子は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(CH₃)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*_{ad})は 15.5 kcal/mol であり, ギ酸のみの吸着エネルギー(5.8 kcal/mol)よりもかなり大きい. すなわち, 塩基性官能基の存在によりギ酸が 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 11.9 kcal/mol とかなり大きいものに対して, 酸塩基複合体

では複合体が形成された時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.

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た. すなわち, 電気陰性度の低い Ag 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 DFT 計算において Pd 担体では, *E*_a = 16.6 kcal/mol であるのに対して, PdAg では 11.0 kcal/mol になった. 本結果は HCOOH, DCOOH を用いた同位体実験においても支持される.

3. PdAg 合金触媒の表面塩基性制御による重水素の選択合成

多孔質カーボンに代わり, 塩基性官能基で表面を修飾したメソポーラスシリカ担体に PdAg 合金ナノ粒子を担持した触媒もギ酸から水素を製造する優れた金属触媒となる⁽⁴⁾. さらに, ギ酸の脱水素反応を重水(D₂O)中で行うと, 水素の同位体化合物である高価な重水素ガス(D₂およびHD)が式(1)ならびに(2)に従い, 高効率で生成することを発見した⁽⁵⁾. これらは化学・生物学の実験研究用試薬として, ま

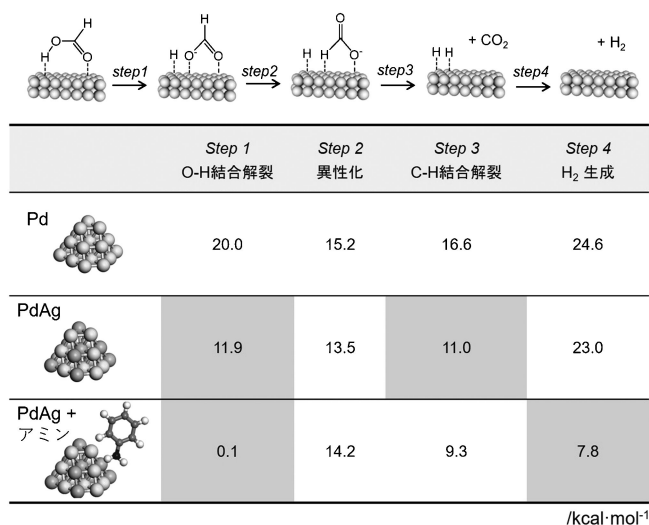
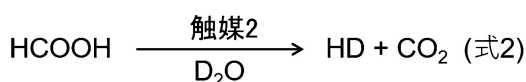
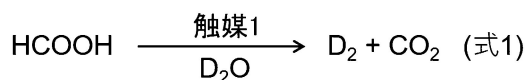


図2 ギ酸からの水素生成反応の推定反応機構と, DFT 計算により求めた各素過程の活性化エネルギー.

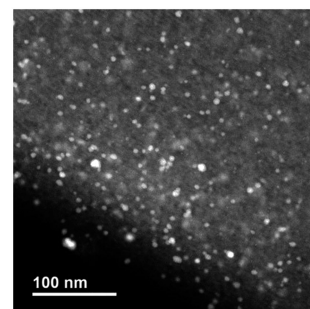
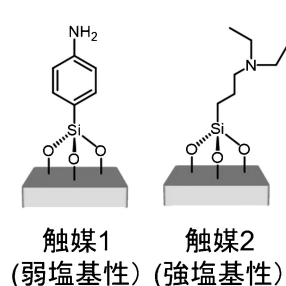
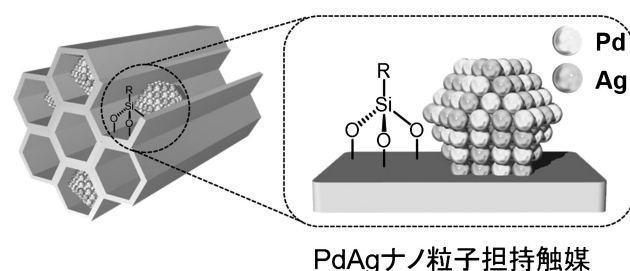


図3 重水素ガス合成用 PdAg 合金ナノ粒子担持塩基修飾メソポーラスシリカ触媒の模式図と HAADF-STEM 像.

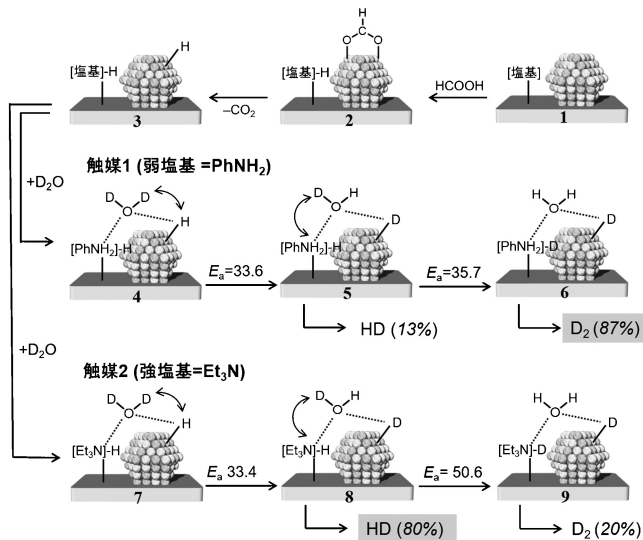


図4 重水素ガス生成メカニズム．図中の E_a はDFTにより得た活性化エネルギー($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)．

た、半導体、光ファイバーなどの製造工程でも使用される高価な特殊ガスである．興味深いことに、表面の塩基性を変えるだけで重水素ガスを任意に作り分けることができる(図3)．特に、弱塩基性フェニルアミン基を修飾した触媒1では、 D_2 ガスが87%の選択性で得られ、強塩基性トリエチルアミン基で修飾した触媒2ではHDガスの選択性が80%に達する．作り分け成功の鍵は、触媒表面上でのH-D交換反応を塩基性の違いを利用して制御できた点にある(図4)．弱塩基性触媒1上では、ギ酸とPdAg合金ナノ粒子上でのformate種の生成、 CO_2 脱離を経て4の中間体が D_2O 溶媒中では生成するが、PdAg合金ナノ粒子上でのH-D交換反応、弱塩基性フェニルアミン基上でのH-D交換反応に要する E_a は同程度であるため両反応が同時進行し、中間体6からの D_2 ガス生成が選択的に起こる．一方、弱塩基性触媒2を用いると、金属ナノ粒子上でのH-D交換反応に要する E_a に対して、強塩基性トリエチルアミン基上でのH-D交換反応に必要なエネルギーが高く、中間体8から9の反応は抑制されHDガスが選択的に生成する．

4. ギ酸脱水素反応における量子トンネル効果

物質を粒子として扱う古典力学では、化学反応が進行するためには反応物がポテンシャル障壁を乗り越えるエネルギーが必要である．すなわちアレニウスの式に従い、熱を加えれば反応が加速するが、これとは異なり電子や質量の軽いH原子では波動性が顕著であるため、熱力学とは関係なく量子トンネル効果によってポテンシャル障壁を透過して化学反応が進む場合がある．これまで電子伝達系、酵素、種々の有機化学反応などにおいて量子トンネル効果が確認されている．物質の波動性は質量に反比例するため重水素原子(D)は水素原子(H)に比べ障壁を透過しにくく、大きな同位体効果が観

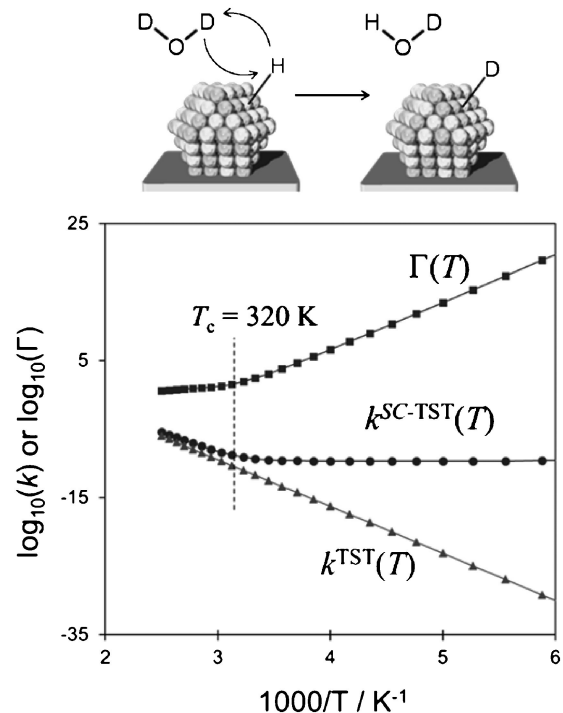


図5 PdAg金属ナノ粒子上でのH-D交換反応に関して計算した $k^{\text{TST}}(T)$ 、 $\Gamma(T)$ 、 $k^{\text{SC-TST}}(T)$ ．

測できる．実際、ギ酸からの水素生成反応における反応速度の温度依存性を測定したところ、水素のトンネル効果の条件($E_a(\text{D}) - E_a(\text{H}) > 1.2 \text{ kcal/mol}$, $A_{\text{H}}/A_{\text{D}} \ll 1$, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 9 @ 293 \text{ K}$, E_a : 活性化エネルギー, A : 頻度因子, k : 速度定数)を満たすことが分かった．

さらに修正された遷移状態理論 Semi-classically-corrected Transition State Theory(SC-TST)を用いて、量子トンネル効果の理論的考察を行った(図5)．古典的な遷移状態理論ではアレニウスプロットで示されるように、温度の上昇とともに反応速度が上昇する($k^{\text{TST}}(T)$)．これにトンネル効果補正係数($\Gamma(T)$)を考慮すると、トンネル効果を考慮した反応速度、半古典的遷移状態理論($k^{\text{SC-TST}}(T)$)が得られる．ここで、傾きが大きく変わる温度が交差温度クロスオーバー温度(T_c)であり、これより高温ではトンネル効果の寄与は小さく、これより低温では大きくなる．

本研究では、PdAg金属表面上でのH-D交換反応、強塩基、弱塩基サイトでのH-D交換反応、強塩基、弱塩基サイト隣接したPdAg金属表面上でのH-D交換反応などの各素反応における T_c を求めたところ、PdAg金属ナノ粒子上でのH-D交換反応で $T_c = 320 \text{ K}$ と最も高く、本ステップでトンネル効果が顕著に発現していることが示された．

5. PdAg合金ナノ粒子担持 TiO_2 触媒による二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応

ギ酸は工業的には主に酢酸の副生成物として生産されているが、再生可能な水素エネルギーキャリアとして利用するた

めには、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の水素化により合成するプロセス ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) も開発する必要がある。

触媒スクリーニングの結果、PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン (PdAg/TiO₂) が有効であった⁽⁶⁾。本反応における触媒設計指針を構築するため、表面組成制御を行ったコアシェル型合金ナノ粒子を調製した。Pd と Ag は全率固溶型のため同時還元で調製した PdAg/TiO₂ では固溶体合金を形成するが (図 6(a))、金属前駆体の逐次的な還元により、表面に Ag 原子が多く存在する Pd@Ag/TiO₂ (図 6(b))、ならびに Pd 原子が多く存在する Ag@Pd/TiO₂ (図 6(c)) が調製できる。いずれの合金ナノ粒子においても平均粒子径は 4 nm 程度である。また EDX ライン分析より想定した合金ナノ粒子が形成していることを確認した。

各試料について CO 吸着 FT-IR 測定を行った (図 7(a))。Pd/TiO₂ (平均粒子径 4 nm) では 2079 cm⁻¹ および 1948 cm⁻¹ 付近にそれぞれ直鎖型ならびに二架橋型 CO の伸縮振動に帰属されるピークが確認された。一方、Ag との合金化で表面 Pd 種の割合が減少するにつれ二架橋型 CO 由来のピークは減少し直鎖型 CO が支配的となった。すなわち Pd@Ag/TiO₂ などでは、Pd-Pd アンサンブルサイトは消失し、殆どの Pd 原子は Ag 原子に囲まれ孤立した状態にある。また、直鎖型 CO に由来するピークは表面に占める Ag 原子の

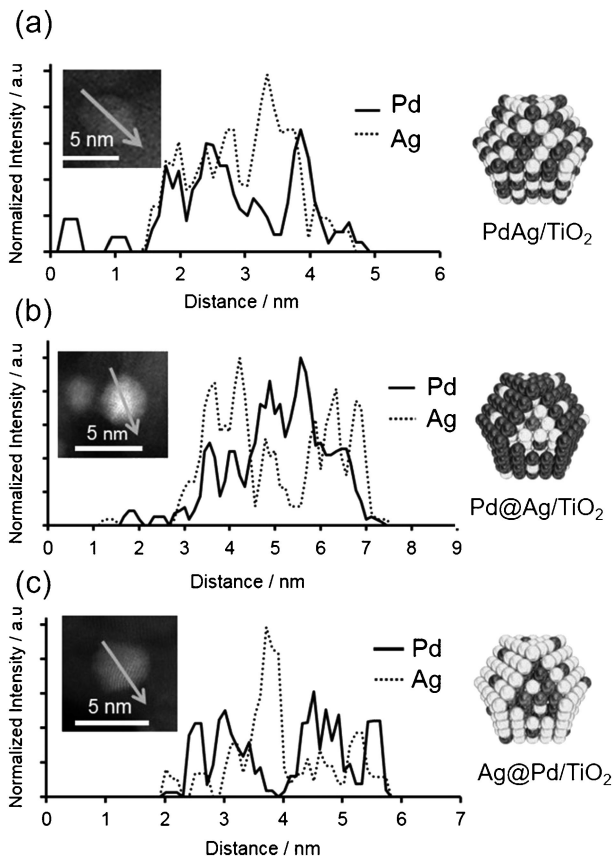


図 6 表面組成制御した各種 PdAg 合金ナノ粒子担持 TiO₂ 触媒の EDX ライン分析。

割合が増えるにつれ低波数シフトした。以上の結果は、合金化により電気陰性度の低い Ag から Pd に電子移動が起こり、Ag の電子供与的促進効果で電氣的に陰性な Pd が生成していることを示している。

各試料を用いてギ酸生成を行ったところ Pd@Ag/TiO₂ が最も高い活性を示し、表面 Pd あたりのターンオーバーナンバー (TON) は 24 時間にて約 14,800 に達した。また、Pd の電子状態と表面 Pd 原子当たりの触媒活性 (TON) には良い相関関係が見られた。前述したように、平均粒子径はいずれも 4 nm であり大きな差はない。つまり、Pd 原子の電子状態が本反応を支配する最も重要な因子であると考えられる。

CO₂ の水素化反応によるギ酸合成反応は、金属ナノ粒子上での水素解裂 (step 1)、HCO₃⁻ 種の吸着 (step 2)、水素原子の炭素原子への攻撃 (step 3)、水素原子の酸素原子への攻撃 (step 4)、生成物の脱離 (step 5) により進行する (図 8)。塩基性条件下のため気相 CO₂ は水溶液中にて HCO₃⁻ となり反応していると考えられるが、¹³CO₂ を用いた同位体実験において H¹³COO⁻ の生成を確認したことからギ酸の炭素源は確かに CO₂ に由来している。

Pd との合金化による促進効果は DFT 計算からも明らかとなった。ナノ粒子のモデルとして Pd₂₂, Pd₁₁Ag₁₁, Pd₆Ag₁₆ クラスタの 3 つを用いた。Step 1 の水素解裂に要する E_a は、Pd₂₂ では 13.9 kcal/mol であり、Pd₁₁Ag₁₁ (E_a = 11.9 kcal/mol), Pd₆Ag₁₆ (E_a = 11.0 kcal/mol) とほぼ同じである。これらの値は Ag₂₂ クラスタの 39.0 kcal/mol に比べかなり小さく、Ag との合金化においても高い水素解裂能を維持していることが示された。一方で、解裂した水素原子が HCO₃⁻ の炭素に攻撃する step 3 に要する E_a は、Pd₂₂ では 77.4 kcal/mol であるのに対して、Pd₁₁Ag₁₁, Pd₆Ag₁₆ ではそれぞれ 58.7, 46.2 kcal/mol であり Ag 原子の存在により大きく低下した。以上の結果より本反応の律速段階は step 3 であり、Ag との合金化で促進され、Ag 過剰の表面が効果

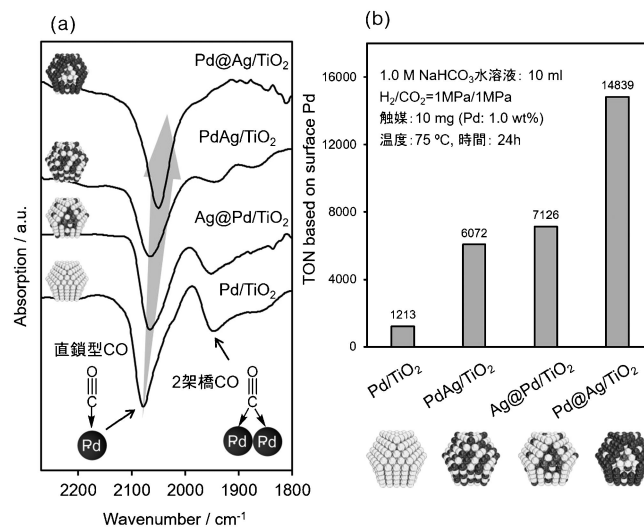


図 7 (a) CO 分子を吸着させた FT-IR スペクトルと (b) CO₂ の水素化によるギ酸合成反応結果。

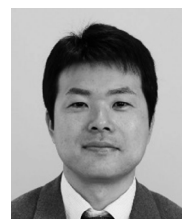
6. おわりに

本稿ではギ酸の合成・分解を駆動するPdAg合金ナノ粒子触媒を紹介した。著者らは他にもPdAu, PdCu, PdCo, PdCuCrなどの多元系合金ナノ粒子触媒を開発しその特異な合金効果を明らかにしている⁽⁷⁾。さらに最近では状態図上で固溶相を形成しないRuNi, RhCuなどの非平衡固溶体合金ナノ粒子の簡便な合成法も見出している⁽⁸⁾。今後、資源、エネルギー、環境の制約が厳しくなる世界的状況の中で、新触媒への期待はますます強くなっている。これら問題を克服するには既存触媒の改良ではなく、新材料の創製が不可欠である。構造、組成が無限の合金ナノ粒子は、既存の金属触媒では成しえない反応の達成や、新たな知見・概念の創出を秘めている。

文献

- (1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura and H. Yamashita: ACS Catal., **8**(2018), 2277–2285.
- (2) K. Mori, M. Dojo and H. Yamashita: ACS Catal., **3**(2013), 1114–1119.
- (3) K. Mori, H. Tanaka, M. Dojo, K. Yoshizawa and H. Yamashita: Chem. Eur. J., **21**(2015), 12085–12092.
- (4) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che and H. Yamashita: Chem. Commun., **53**(2017), 4677–4680.
- (5) K. Mori, Y. Futamura, S. Masuda, H. Kobayashi and H. Yamashita: Nat. Commun., **10**(2019), 4094–4104.
- (6) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi and H. Yamashita: J. Am. Chem. Soc., **140**(2018), 8902–8909.
- (7) K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki and H. Yamashita: ChemCatChem, **9**(2017), 3456–3462.
- (8) K. Mori, K. Miyawaki and H. Yamashita: ACS Catal., **6**(2016), 3128–3135.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
森 浩亮
 2003年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了
 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員PD)
 2005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
 2011年より現職, 2012年より京都大学触媒電池元素戦略ユニット(ESICB)拠点准教授兼任
 専門分野: 触媒科学
 ©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, およびエネルギー・物質変換, 環境浄化プロセスへの応用に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



森 浩亮



増田晋也



山下弘巳

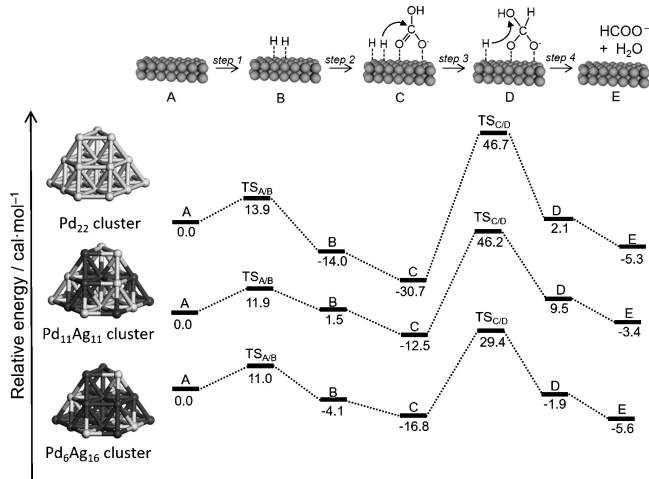


図8 CO₂の水素化によるギ酸合成反応の推定反応機構と、DFT計算により求めた反応エネルギーダイアグラム(kcal mol⁻¹)。

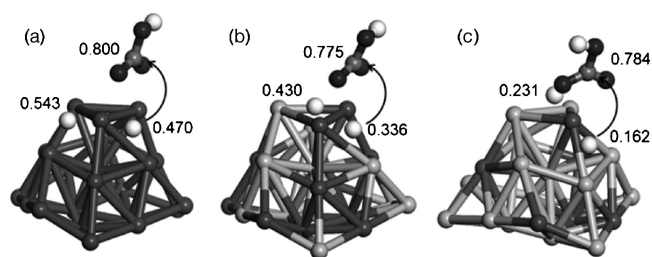


図9 各クラスターモデルの中間体Cにおける Mulliken 原子電荷 (a) Pd₂₂, (b) Pd₁₁Ag₁₁, (c) Pd₆Ag₁₁。

的であると言える。

さらにAgの電子供与的促進効果を明らかにするため、DFT計算により求めた中間体Cの各元素のMulliken atomic chargeを図9に示す。水素の解裂に関わるPdの電荷はPd₂₂では-0.115であるのに対して、Pd₁₁Ag₁₁, Pd₆Ag₁₆ではそれぞれ-0.168, -0.216と減少し、表面のAgの割合が増えるにつれ陰性になった。この結果はFT-IRの実験結果とよく一致する。また、Pd原子の電荷の減少に伴い解裂した水素原子の電荷も減少した。一方で吸着したHCO₃⁻の炭素の電荷に大きな差は観測されず、いずれのクラスターモデルにおいても正の値を示した。以上の結果より、Pd単体では静電的反発力のためstep3の活性化障壁が大きくなるのに対して、電氣的陰性の増加したPdAgでは本ステップが促進されると考察した。