

研究終了報告書

「インターメタリック反応場でのプロトニクスを利用した高効率触媒系の開発」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：古川 森也

1. 研究のねらい

本研究では、電場印加下でのプロトン伝搬によって、通常の熱触媒反応における熱力学的平衡制約からの脱却を可能とする「表面プロトニクス (surface protonics)」の現象論を、触媒反応における反応性を劇的に変化させる「インターメタリック反応場」上で起こさせることで、既存技術では達成できなかった革新的に高効率な触媒反応系を構築することを目指す。具体的な反応系としては(1)プロパン脱水素および(2)CO₂を利用した物質変換に着目し、平衡制約からの脱却による劇的な高効率化を達成し、真に革新的な触媒反応系を構築する。(1)のプロパン脱水素の系では、熱反応ではほとんど反応が進行しない 300°C以下の低温領域で機能する触媒の開発を目指す。また、(2)のCO₂を利用した物質変換においては、メタノール合成やドライフォーミングなど高圧や高温を必要とする系に着目し、平衡制約突破による低圧化や低温化を目指す。いずれの系においても申請者がこれまでの研究の中で培ってきた反応性制御に関するインターメタリック (intermetallic = 金属間化合物の) 反応場の設計指針、技術、知見を総動員し、表面プロトニクスが触媒反応にもたらしうるポテンシャルを最大限に発揮し、平衡制約の突破だけでなく、劇的な活性・選択性の向上を狙うことで目標を達成する。また本研究では、単なる技術と材料の足し合わせだけではなく、両者の協奏でなければ成し得ない新しい学術・技術体系の構築を目指す。上記に加えて、本反応系における基礎的理解の拡充にも着手し、反応機構や活性制御因子をより明確化するとともに、それらを応用することによって表面プロトニクス活性を能動的に制御する方法論の確立も併せて目指す。以上のように、基礎と応用の両面から本反応系・触媒系の開拓を進めることにより、触媒化学における新しい分野を切り拓く。

2. 研究成果

(1) 概要

プロパン脱水素の系においては、Pt を In と合金化させることで表面プロトニクス活性が大幅に向上することを見出した。具体的には、熱反応ではほぼ反応が進行しない 250°C (平衡収率 0.15%) において、Pt-In/TiO₂ 触媒に電場を印加することでプロピレン収率を 10.2% (3.2 W) にまで向上させることに成功した。さらに、TiO₂ の表面近傍に Sm をドーピングすることで、電荷補償により表面水酸基 (プロトン) の濃度を増加させること、さらにはそれによってプロパン脱水素における表面プロトニクス活性をコントロールできることを明らかにした。最適触媒である Pt-In/Sm-TiO₂ (Sm/Ti = 0.01, Pt/In = 1) は、300°C においてプロピレン収率を 19.3% (5.35 W) にまで大幅に向上させることに成功した。

CO₂ を利用した物質変換においては、ベンゼンのドライフォーミングを対象とした系で電場印加により低温化が可能であること、ならびに合金化を行うことで劇的な活性向上が可能

であることが判明した。具体的には、NiとCoを合金化させることで電力あたりの反応速度を大幅に向上させることに成功した。また Ge と合金化させることでも活性向上の効果がみられ、これらをハイブリッドさせた三元系合金(Ni_{0.5}Co_{0.5})₃Ge/CeO₂ が最も高い活性を示し、また CO₂ とベンゼンの転化率の比も量論比である 6 に一致し、ドライフォーミングを選択的に進行させることにも成功した。

基礎的理解の面については、Eyring プロットから電場印加により「活性化エントロピーの大幅な減少」が示されたことで、C-H の解離機構から C-H へのプロトン会合機構に反応機構が変化していることを強く示唆する結果が得られた。また Smドープにより積極的にプロトン濃度を制御することで本反応を「能動的に制御」できただけでなく、反応速度が速度論的に「プロトン濃度に依存する」ことも実証できた。さらには反応機構と反応次数から速度論モデルを構築し、実験結果に矛盾しない反応機構を提唱することにも成功した。これらはいずれも過去の表面プロトニクス分野では得られていなかった成果であり、本現象論の描像・機構面での理解を大きく前進させたと言える。

(2) 詳細

研究テーマ A「プロパン脱水素における低温化」

2019年度において、Pt-In 合金触媒が表面プロトニクスを利用した低温でのプロパン脱水素に高い活性を示すことを見出した。その後 2020 年度において、触媒の最適化を行い、Pt-In(1:1)/TiO₂ 触媒が最も高い触媒活性を示すことを見出した。本触媒は平衡収率が 0.1%となる 250°Cの低温域でプロピレン収率 10% (投入電力:3.2 W)を示し、高い低温脱水素能を示した(図 1)。またこれらに加え、本触媒の構造解析および反応機構に関する詳細な検討も行った。HAADF-STEM-EDX および XAFS による構造解析の結果、Pt-In/TiO₂ 触媒上では Pt₃In 金属間化合物が 2~3nm 程度の微小なナノ粒子として TiO₂ 上に担持されていることが判明した。

さらに速度論的検討により反応機構の詳細な検討を行い、電場の有無により反応機構が大きく変化することが示唆された。具体的には、Eyring プロットから電場印加により活性化エンタルピー、活性化エントロピーの双方が大幅に低下することが判明し、プロトンがプロパンに衝突する会合機構により活性障壁の低い新たな反応経路が提供されていることが示唆された。また重水素化プロパンを用いた実験では反応速度が増大する逆同位体効果が見られ、プロトンがプロパンの C-H 結合に接近した三原子遷移状態を経由して反応が進行することが示唆された(図 2)。

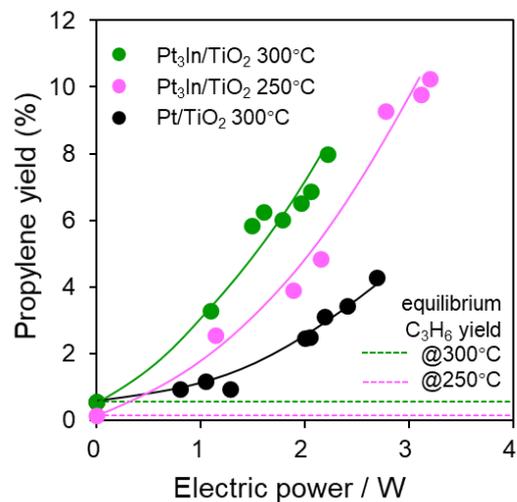


図 1. 電場を利用したプロパン脱水素における合金化能効果. Pt と In の合金化により、単位電力あたりの活性が大幅に向上した。

また、In との合金化により Pt の電子密度が向上し、上述のカチオニックな三原子遷移状態を安定化させることで反応が促進されることが示唆された。この様に、単なる従来技術の足し合わせとしての合金化ではなく、インターメタリック反応場を適切に用いることで「プロトニクスそのものを促進」できることを実証した。本成果は論文としてまとめることができ、JACS Au 誌に掲載された(主な研究成果リスト(1): 代表的な論文発表 1)。

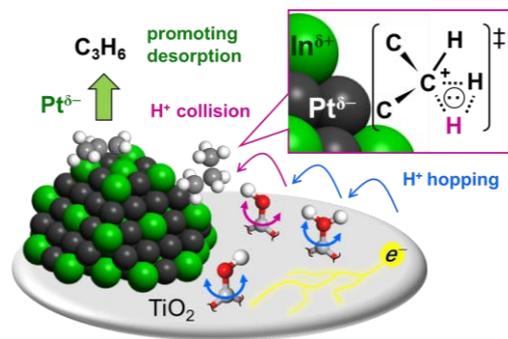


図 2. Pt-In/TiO₂ 触媒を用いた電場プロパン脱水素の反応機構。

上記の成果は、表面プロトニクスの触媒作用における「入口」とみなすことが出来、合金化はこの入口を拡張するための方法論であることが示唆された。そこで 2021~2022 年度において、さらなる高性能化の方策として、プロトンの「球数」を増加させ、これらをハイブリッドさせることでプロピレン収率のさらなる向上を目指した。その結果、TiO₂ の表面近傍に Sm³⁺ をドーピングすることによって、電荷補償により表面水酸基(プロトン)の濃度を増加させること(図 3, 4)、さらにはそれによってプロパン脱水素における表面プロトニクス活性をコントロールできることを明らかにした。最適触媒である Pt-In/Sm-TiO₂ (Sm/Ti = 0.01, Pt/In = 1)は、300°Cにおいてプロピレン収率を 19.3% (5.35 W)にまで大幅に向上させることに成功した。以上のように、合金化だけでなく、担体の適切な制御も本反応には重要であること、さらにはそれらを組み合わせることで一層の相乗効果を発揮できることが明らかになった。本成果は、国際学会で口頭発表し大きな反響を呼んだ(主な研究成果リスト(1): 代表的な論文発表 2)

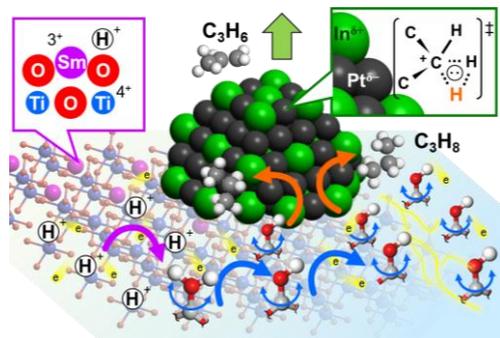


図 3. Sm 表面ドーピングによる TiO₂ 上のプロトン(水酸基)増加とそれによる活性増加の模式図。

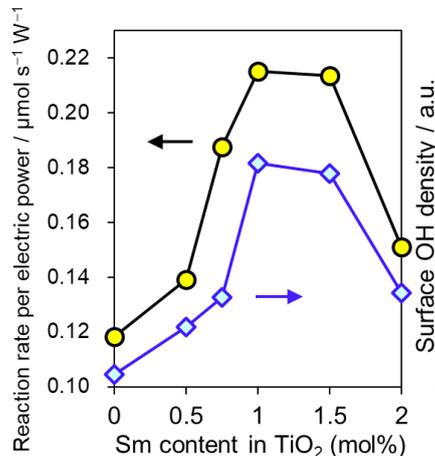


図 4. Sm ドーピング量と表面水酸基密度および電場プロパン脱水素活性(単位電力あたりのプロピレン生成速度)の関係。

研究テーマ B「CO₂を利用した物質変換に有効な電場触媒系の開拓」

当初予定していた CO₂からのメタノール合成においては、電場を利用することでメタノール収率を向上できることを示すデータは得られなかった。そこで、2021~2022 年度において CO₂を出発物質として同様に高圧・高温が必要な反応で、電場利用が有効な新しい系の探索を行った。その結果、ベンゼンのドライフォーミングを対象とした系で電場印加により低温化が可能

であること(200°Cで反応が進行)、ならびに合金化を行うことで劇的な活性向上が可能であることが判明した。

具体的には、C-C結合の活性化に有効なNiとCO₂の活性化に有効なCoを合金化させることで、電力あたりの反応速度を大幅に向上させることに成功した。またGeと合金化させることでも活性向上の効果がみられ、これらをハイブリッドさせた三元系合金(Ni_{0.5}Co_{0.5})₃Geが最も高い活性を示し、またCO₂とベンゼンの転化率の比も量論比である6に一致し、ドライリフォーミングを選択的に進行させることにも成功した(図5a)。また、電場印加により多少触媒層温度が上昇するものの、平衡転化率に与える影響は小さく、熱力学平衡の制約を大幅に超えていることも判明した。特に、本触媒系では熱反応においては平衡転化率が十分に高くなる500°Cでもほとんど反応が進行しないため、速度論的にも反応が促進されていることが示唆された。

以上のように、CO₂を利用した降温を必要とする物質変換系において、表面プロトニクスと適切な触媒設計に基づく合金化を組み合わせることで、大幅な低温化を達成し、テーマBにおける目標を達成した。

研究テーマC「表面プロトニクスにおける基礎的理解の深化」

テーマAの研究過程において、速度論的な検討を進めることで表面プロトニクスの反応機構に関する理解を大きく前進させることが出来た。具体的には、Eyringプロットから電場印加により「活性化エントロピーの大幅な減少」が示されたことで、C-Hの解離機構からC-Hへのプロトン会合機構に反応機構が変化していることを強く示唆する結果が得られた。またSmドーブにより積極的にプロトン濃度を制御することで本反応を「能動的に制御」できただけでなく、反応速度が速度論的に「プロトン濃度に依存する」ことも実証できた。さらには反応機構と反応字数から速度論モデルを構築し、実験結果に矛盾しない反応機構を提唱することにも成功した。これらはいずれも過去の表面プロトニクスの分野では得られていなかった成果であり、本現象論の描像・機構面での理解を大きく前進させたと言える。

領域内共同研究の推進

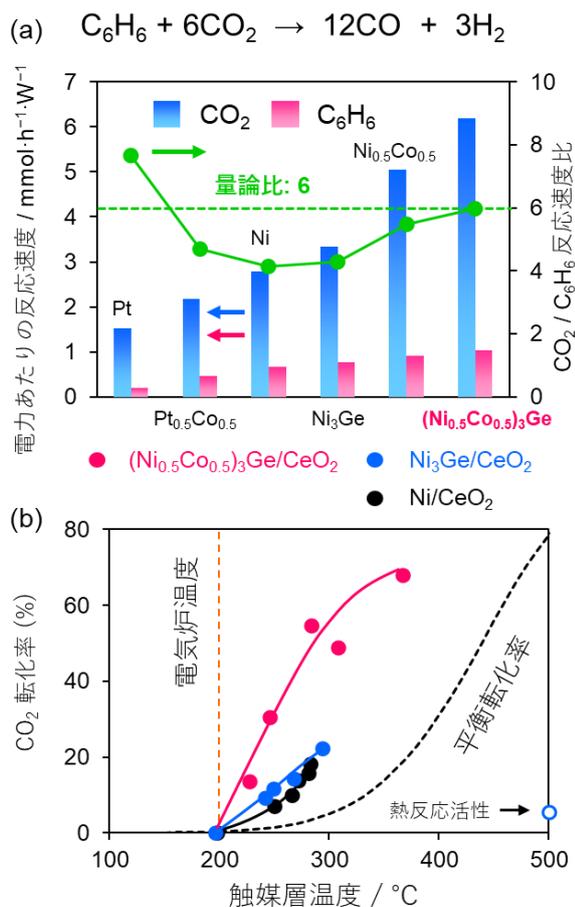


図5. 電場を用いたベンゼンドライリフォーミングにおける各種金属・合金の(a)触媒性能および(b)CO₂転化率の温度依存性。

自身の強みである合金材料の多様なライブラリーを活かして、電場以外の外部エネルギーを使う系への展開を模索し、本さきがけ領域内での共同研究の推進を試みた。その結果椿俊太郎氏が進めるマイクロ波を利用した触媒系に対し、合金化によりマイクロ波の効能やバイオマス変換における触媒活性を制御する共同研究へと展開することが出来た。既に多数の合金触媒を提供し、マイクロ波による加熱挙動や触媒活性の違いを検討し、セルロースの熱化学変換に対し PtCu 合金が Pt に比べ高い触媒活性を示すことなどが見いだされた。

3. 今後の展開

今後はベンゼンのドライフォーミングの系において研究成果のまとめと論文を進めるとともに、様々な芳香族化合物の分解にも適用し、バイオマス由来資源のガス化を低温で高効率に進行できる画期的な触媒系の構築に展開していきたい。さらに本成果を応用することで、CO₂ を利用したプラスチックの分解(ドライフォーミング)等にも展開していきたいと考えている。本反応は廃プラスチックのケミカルリサイクルと CO₂ のカーボンリサイクルを同時に達成できるため、カーボンニュートラル化に大きく貢献できる非常に有効性の高い反応である。これらの技術の基盤を今後三年程度で完成させ、実用化支援の国プロや企業との共同研究を進めていながら将来的な社会実装(約十年後)につなげていきたいと考えている。

4. 自己評価

表面プロトニクスにインターメタリック反応場を融合させるという当初の設計指針に従って、ターゲットとしていた反応系(プロパン脱水素とCO₂変換)において高効率な触媒系を実際に開発できたこと、さらにはそれらに関する基礎的な理解も大きく進展できたことから、基礎と応用の両面において本研究の目標・目的は十分に達成できていると言える。当初はメタノール合成の部分でうまく進展しない時期もあったが、早すぎでもなく遅すぎでもない段階で見切りをつけ、異なる CO₂ 変換の探索に舵を切った。この研究展開の判断は、結果的に有望なドライフォーミングの系の発見につながったことを考えれば適切であったと評価できる。この系は低温化という意味で非常に大きなポテンシャルを有しているだけでなく、バイオマス資源の変換やプラスチック分解への応用展開にもつながる可能性を見出せたという点で非常に有意義な発見であった。上述の通りこれらの反応系は今後の展開・波及効果の面で極めて魅力的であるため、このような将来性のある展開につなげることもできたという点で本研究の価値も高く評価できるものであると考えている。また研究費の執行に関しても計画的に行い、特に問題なく進行できた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 16件

1. Jianshuo Zhang, Ruoyun Ma, Hyungwon Ham, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa*, “Electroassisted Propane Dehydrogenation at Low Temperatures: Far beyond the Equilibrium Limitation”, *JACS Au*, **2021**, *1*, 1688–1693.

Pt を In と合金化することで表面プロトニクスそのものを促進し、プロパン脱水素における投入電力あたりの触媒活性を大幅に向上させることに成功した。これにより熱反応では平衡

<p>制約により 0.1%程度しか反応が進行しない 250°Cにおいてプロピレン収率を 10.2%にまで向上させることができた。また速度論を中心とした反応機構解析により、基礎的な理解も深めることができた。</p>
<p>2. Jianshuo Zhang, Yuki Nakaya, Ken-ichi Shimizu, <u>Shinya Furukawa*</u>, “<i>Surface Engineering of Titania Boosts Electroassisted Propane Dehydrogenation at Low Temperature</i>”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 2023, <i>32</i>, e202300744.</p>
<p>担体である TiO₂ の表面に Sm をドーピングすることで電荷保障により表面プロトン(表面水酸基)の濃度を増加させ、それにより表面プロトニクス活性を大幅に増加させた。最適触媒である Pt-In/Sm-TiO₂ (Sm/Ti = 0.01, Pt/In = 1)は、300°Cにおいてプロピレン収率を 19.3% (5.35 W)にまで大幅に向上させることに成功した。</p>
<p>3. Yuki Nakaya, Jun Hirayama, Seiji Yamazoe, Ken-ichi Shimizu, <u>Shinya Furukawa*</u>, “<i>Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation</i>”, <i>Nat. Commun.</i>, 2020, <i>11</i>, 2838.</p>
<p>本研究で対象としているプロパン脱水素において、合金反応場の新しい設計手法により高温で極めて高い耐久性を示す革新触媒を開発した。具体的にはPtGaの表面をPbで修飾する「合金の表面修飾」により、熱力学的安定性の高い孤立Ptサイトを構築することができ、600°Cにおいても100 h程度安定に機能するプロパン脱水素触媒を世界で初めて報告した。</p>

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- プレスリリース(北大・JST 共同): 「超高耐久性を示すプロパン脱水素触媒を開発」 2020 年 6 月 8 日 (本成果に関する記事が日経産業新聞に掲載:2020 年 7 月 20 日)
- 石油学会 奨励賞 受賞 2021 年 3 月
- 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 受賞 2021 年 4 月
- 国際学会口頭発表: Jianshuo Zhang, Shinya Furukawa, “*Surface Engineering of Titania Boosts Electro-assisted Propane Dehydrogenation at Low Temperature*”, 12th International Conference on Environmental Catalysis, 2022/7/31, Osaka, Japan