

## 研究成果報告書

所属機関  
大阪大学 大学院工学研究科

職名  
准教授

氏名  
森 浩亮

## 研究テーマ

ギ酸を基盤としたカーボンニュートラル水素エネルギープロセスの構築

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

ギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) は安全 (非可燃性、非爆発性) で毒性が低く、常温で液体であるため、既存の液体燃料用インフラ設備を利用できる。また、水中でのギ酸の脱水素化に必要なエネルギーは、同じ液体水素キャリアのアンモニアや、メチルシクロヘキサンよりも格段に低く、省エネプロセスでの水素放出を可能とする。さらに、逆反応である二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の水素化反応により合成可能であり、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。

本研究では、 $\text{CO}_2$  を原料とする効率的な水素貯蔵・放出システムの構築を目的とし、 $\text{CO}_2$  から水素エネルギーキャリアとしてのギ酸合成、逆反応のギ酸からの低温水素発生を駆動するナノ構造触媒の新規開拓を目指した。また、オペランド観察などの表面科学的分析や量子化学計算を駆使した活性点の局所構造解析・反応機構解明も行い、 $\text{CO}_2$ /ギ酸の相互変換の学理の構築を目指した。

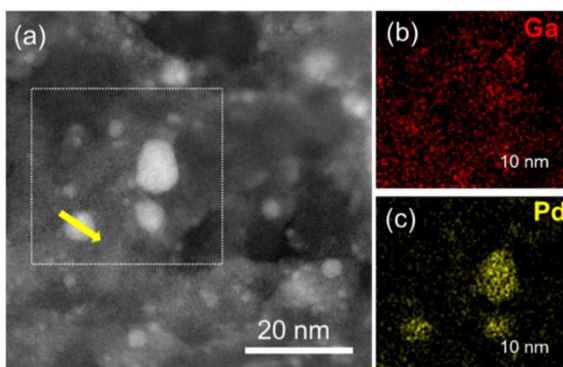


## 2. 研究成果および考察

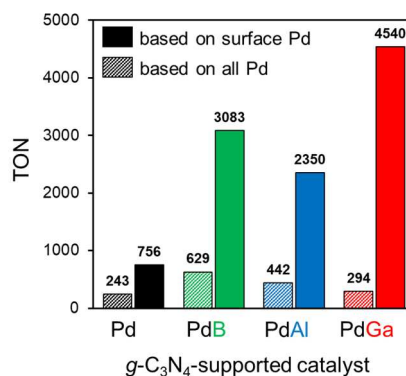
成果1:  $\text{GaO}_x$  修飾Pdナノ粒子触媒を用いた $\text{CO}_2$ 水素化によるギ酸合成

本研究では、 $\text{CO}_2$  からのギ酸合成に活性な Pd ナノ粒子を第 13 族元素 (Ga, Al, B) の酸化物クラスターで表面修飾することで、触媒活性の向上を検討した。担体である  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (CN) に Pd 前駆体として  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液および  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  等の第 13 族元素前駆体を加え含浸担持したのち、 $\text{NaBH}_4$  による化学還元を行い  $\text{Pd@GaO}_x/\text{CN}$  等の触媒を調製した。ギ酸合成には反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10 mg、 $\text{H}_2$  ガスおよび  $\text{CO}_2$  ガス各 1 MPa、1 M の  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を封入して 100 °C で攪拌することで反応を行った。

$\text{Pd@GaO}_x/\text{CN}$  の HAADF-STEM 像から、5 nm 程度の均一なナノ粒子が CN 上に高分散に担持されている様子が観察された (Fig. 1a)。EDX 元素マッピング (Fig. 1b-d)、XAFS 等の分析結果より、Pd ナノ粒子近傍に  $\text{GaO}_x$  が存在していることが分かった。ギ酸合成反応において、第 13 族元素の添加はいずれも触媒活性を向上させた。特に、 $\text{Pd@GaO}/\text{CN}$  が最も高い活性を示し、表面露出 Pd 当たりの TON は Pd/CN の約 6 倍であった (Fig. 2)。HD 交換反応 ( $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD}$ ) の反応速度定数  $K_{\text{HD}}$  から水素開裂能を評価したところ Ga 修飾により水素開裂能が向上していることが明らかになった。また、理論計算から第 13 族元素修飾は Pd 表面に電荷の不均衡を生じさせ、水素開裂ステップだけでなく、 $\text{HCO}_3^-$  の吸着も促進させていることが示された。



**Fig. 1** (a) HAADF-STEM image of PdGa/CN, (b) and (c) EDX mapping of Pd and Ga.

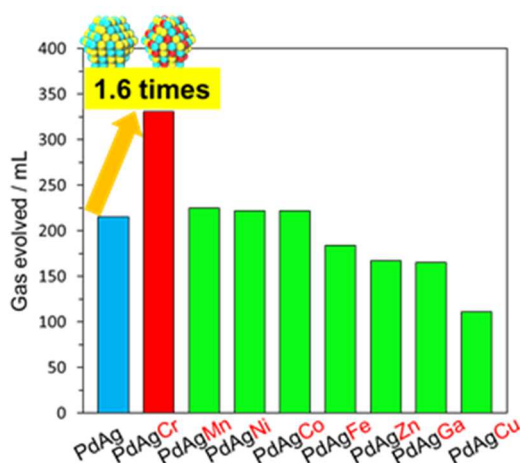


**Fig. 2** turnover number (TON) in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to FA.

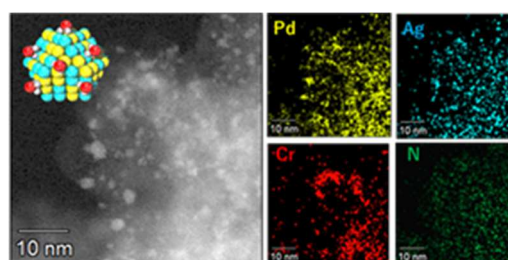
### 成果2：Cr酸化物修飾PdAg合金ナノ粒子触媒によるギ酸分解反応の高活性化

これまで、PdAgナノ粒子担持アミン修飾メソポーラスカーボン(MSC)触媒がギ酸分解反応において優れた活性を示すことを報告している。本研究では、PdAg合金ナノ粒子への第3元素添加により、さらなる活性向上を目指した。アミノ基修飾したMSC担体上にPdの前駆体(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、Agの前駆体(AgNO<sub>3</sub>)、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O等の第3元素前駆体を含浸担持し、NaBH<sub>4</sub>による化学還元を行うことでPdAgM/amine-MSC (M=Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Ga, Cu)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとしてはHAADF-STEM観察、XAFS測定などを行った。

ギ酸分解反応において、PdAg/amine-MSC 触媒に第3元素として Cr, Mn, Ni, Co を添加したとき活性の向上が見られた。特に Cr を添加したとき最も効果的であり、PdAg と比較して活性が約 1.6 倍向上し(Fig. 3)、初期ターンオーバー頻度(TOF) = 6898 h<sup>-1</sup> という優れた活性を示した。HAADF-STEM 観察からナノ粒子が担体上に高分散に担持できており、EDX マッピングから Pd, Ag, Cr が同じ位置に存在していること、カーボン担体を均一にアミノ基修飾できていることが確認できた(Fig. 4)。また、XAFS 測定より、Pd と Ag は合金化しており、Cr は 3 価の酸化物として PdAg 合金ナノ粒子表面に存在していることがわかった。活性向上の要因として、電子リッチな Pd により C-H 結合の開裂、および H<sub>2</sub> 脱離の過程が促進されたことに起因することが実験的考察および DFT 計算から確かめられた。



**Fig. 3** The catalytic activity of ternary alloy catalyst supported on amine-MSC in H<sub>2</sub> production from formic acid.



**Fig. 4** STEM image and EDX mapping of PdAgCr supported on amine-MSC.

### 3. 将来展望

本研究ではギ酸をターゲットとし、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の開発を行った。ギ酸は適切な触媒を用いると低温で十分に水素発生するため、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、あるいは固相での熱分解に比べて大きなメリットとなる。提案されている水素キャリアには一長一短があり、目的、用途に応じて棲み分けが必要であるが、実用化のためには、高活性触媒の開発はもとより、再生可能エネルギーからの水素キャリア自体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。

### 4. 研究発表

1. **K. Mori**, S. Masuda, H. Yamashita, “The role of surface-grafted amine groups on carbon-based supports for formic acid/CO<sub>2</sub>-mediated chemical hydrogen storage and supply”, *Carbon Reports*, **2023**, 2, 206–213
2. **K. Mori**, H. Hata, H. Yamashita, “Interplay of Pd ensemble sites induced by GaOx modification in boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid”, *Applied Catalysis, B: Environmental*, **2023**, 320, 122022.
3. **K. Mori**, T. Fujita, H. Yamashita, “Boosting Activity of PdAg alloy nanoparticles during H<sub>2</sub> production from formic acid induced by CrOx as inorganic interface modifier”, *EES Catalysis*, **2023**, 1, 84–93.
4. **森 浩亮**、「ギ酸を利用したエネルギー資源革命」, 近畿大学アグリ技術革新研究所 第 29 回 オープンセミナー, 2023/11/10 (依頼講演)
5. **森 浩亮**、「水素キャリアとしてのギ酸の利用に向けたナノ構造触媒の開発」, 合成樹脂工業協会 第 13 回環境・リサイクル研究部会講演会, 2023/9/11 (依頼講演)
6. **森 浩亮**、「水素キャリアとしてのギ酸の利用に向けたナノ構造触媒の開発」第 12 回 JACI/GSC シンポジウム, 2023/6/14 (依頼講演)