

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15165

研究課題名（和文）二酸化炭素の高効率な再資源化を実現する長寿命な脱貴金属触媒の開発

研究課題名（英文）Development of long-lived noble metal-saving catalysts for efficient recycling of carbon dioxide

研究代表者

國貞 雄治（Kunisada, Yuji）

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00591075

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：第一原理計算を用い、様々な触媒担体上でのサブナノクラスター触媒のダイナミクスやギ酸の(脱)水素化反応の触媒活性を調査した。特に、本研究課題では触媒担体として、触媒のアンカーサイトとなる欠陥や元素ドーピングを導入したMXeneやグラフェンに着目した。まず、これらのアンカーサイトの導入により、触媒の拡散や脱離が抑制でき、触媒の長寿命化が可能であることを明らかにした。また、サブナノクラスター触媒と担体の組み合わせによっては、バルク触媒を超える反応選択性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で取り扱ったサブナノクラスター触媒は高い比表面積を有するため、重量当たりの活性サイトを増やし、貴金属の使用量を削減することができる。本研究課題で得られた知見に基づき最適な触媒担体を選択することにより省貴金属で安価な触媒が実現することで、有機分子を用いた水素貯蔵の低コスト化や大規模化が可能である。また、本研究課題で得られた触媒の安定性や担体効果に関するデータベースは、様々な触媒反応についても応用可能なものである。

研究成果の概要（英文）：We performed first-principles calculations to investigate the dynamics of sub-nanocluster metal catalysts on various catalyst supports and their catalytic activity for the (de)hydrogenation of formic acid. In particular, we considered chemically-modified MXene and graphene, which are two-dimensional materials with catalyst anchor sites, i.e., defects and dopants, as catalyst supports. Firstly, we revealed that using light-element-doped graphene as a catalyst support suppresses sub-nanocluster catalyst diffusion and detachment, enabling a prolonged catalyst lifetime. In addition, depending on the combination of catalysts and supports, we elucidated that the selectivity of catalytic reactions can be improved compared to those of bulk catalysts.

研究分野：材料科学

キーワード：水素 ギ酸 サブnm触媒 グラフェン MXene

## 1. 研究開始当初の背景

現在用いられている高圧水素ガスを用いた水素貯蔵は、高圧ガスの取り扱いが必要であること、体積貯蔵密度が低いこと、水素脆化によるタンクの劣化などの課題がある。そのため、より安全で高効率な水素貯蔵方法の確立が水素社会の実現に必須である。そのような方法の一つに、有機分子を水素化して貯蔵・輸送する手法がある。例えば、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を水素化したギ酸( $\text{HCOOH}$ )は常温・常圧で液体であり、貯蔵・輸送が容易である。さらにギ酸は、現在用いられている 70 MPa 高圧水素ガス(約  $35 \text{ kg}\cdot\text{H}_2/\text{m}^3$ )を上回る体積貯蔵密度(約  $53 \text{ kg}\cdot\text{H}_2/\text{m}^3$ )を有する。

二酸化炭素の水素化反応において高活性な触媒は白金、ロジウムやイリジウムなどの非常に高価な貴金属である。[1] 水素社会の実現のためには触媒の大量生産が必須であり、触媒の省貴金属化によるコスト削減と安定供給が必要不可欠である。触媒の重量当たりの活性サイトを増加させるため、金属触媒は微細化して用いられる。一方、微細化した触媒は触媒担体の腐食・変形や触媒金属の担体からの脱離及び凝集・粗大化で容易に劣化する。[2] そのため、長寿命な触媒材料の開発のためには、これらの現象を抑制しなければならない。

## 2. 研究の目的

原子数個から構成されるサブナノクラスターまで微細化した金属触媒の長寿命化と触媒活性の向上を実現できる触媒担体を開発する。

### (1) サブナノクラスター金属触媒の長寿命化の実現

第一原理電子状態計算を用い、様々な触媒担体上でのサブナノクラスター触媒の吸着・拡散特性を調査する。特に、サブナノクラスター触媒と触媒担体間の結合に最も寄与すると考えられる接合部、すなわち触媒金属単原子に着目する。得られた知見から、触媒担体に導入した欠陥や不純物の安定性や触媒との結合へ与える影響を解明する。

### (2) サブナノクラスター金属触媒の触媒活性向上の実現

第一原理電子状態計算を用い、様々な触媒担体担持サブナノクラスター触媒の触媒活性を調査する。触媒活性の評価には反応中間体やギ酸の構成要素である分子の吸着エネルギーに着目し、ボルケーノプロット[1]を用いて評価する。得られた知見から、高い触媒活性を実現するために必要な要因を解明する。

## 3. 研究の方法

### (1) 様々な触媒担体上でのサブナノクラスター金属触媒の吸着・拡散特性の調査

密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算を用いて様々な触媒担体上でのサブナノクラスター金属触媒の吸着・拡散特性を調査した。第一原理計算コードは Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)を用いた。交換・相関汎関数として van der Waals 力を正確に取り扱うことができる rev-vdW-DF2 を用いた。金属触媒として、白金や鉄に加えコモンメタルの中で最も高い活性を示す銅に着目した。[1] これらの金属触媒は原子数個から構成されるサブナノクラスターまで微細化した場合を取り扱った。サブナノクラスター触媒はその小さなサイズから、担体との相互作用により大きく触媒活性が変化する。触媒担体として触媒のアンカーサイトとなる欠陥やドーパントを導入したグラフェン[3,4]を取り扱った。また、fcc(111)表面と同様の原子構造を有する二次元材料 MXene も触媒担体の候補として取り扱った。MXene は酸性溶液を用いた単層化処理の際に F, O, OH などの複数の表面官能基で覆われる。[5] これは金属原子の吸着エネルギーが不均一な表面であり、化学修飾グラフェンと同様に金属触媒の拡散・凝集を抑制できると考えられ、長寿命な触媒を実現できる担体として有望である。MXene 骨格中の d 軌道を含む元素については有効オンサイトクーロン相互作用を考慮した。金属触媒の拡散特性は活性化障壁を正確に計算することができるクライミング・イメージ・ナッジド・エラスティック・バンド(CI-NEB)法を用いて調査した。

### (2) 様々な触媒担体担持サブナノクラスター金属触媒の触媒活性の調査

(1)と同様に VASP を用い、様々な触媒担体担持サブナノクラスター金属触媒の触媒活性を調査した。ボルケーノプロットを用いて触媒活性を調査するため、ギ酸の構成要素である CO と OH の吸着エネルギーを調査した。また、ギ酸の脱水素化反応においては、水素分子を取り出すことができる  $\text{H}_2+\text{CO}_2$  ルートと取り出すことができない  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$  ルートが存在する。そのため、反応選択性にも着目し評価した。

## 4. 研究成果

## (1) 様々な触媒担体上でのサブナノクラスター金属触媒の吸着・拡散特性の調査

まず、触媒担体として二次元セラミックス材料である MXene に着目した。MXene の表面官能基の安定性は、MXene 骨格を構成する遷移金属の酸化物の安定性に依存して変化することを明らかにした。具体的には、構成元素である遷移金属の酸化物が安定であるほど、表面官能基も安定に吸着するということが明らかにした。一方、表面官能基の安定性が高いほど、金属触媒の吸着エネルギーは小さくなり不安定化する傾向が見られた。そのため、触媒担体として MXene を利用する場合には、MXene 構成元素は酸化物を形成しづらいものが望ましいことが示唆された。また、不均一な表面官能基に加え、MXene 骨格の構成元素を不均一にすることで触媒金属の拡散を抑制できる可能性が示唆された。一方、反応性が高い Pt や Fe を担持した場合には、表面官能基が触媒金属により引き剥がされるような傾向も見られた。

触媒担体として化学修飾グラフェンを用いた場合、グラフェン格子中に導入した空孔や置換元素により、金属触媒が清浄グラフェンの場合よりも安定に吸着するということが明らかにした。この時、活性の異なる Pt, Fe, Cu では最安定吸着構造が異なることも明らかにした。また、実環境における金属触媒の安定性を評価するため、金属触媒に雰囲気ガスを模した様々な原子や分子が吸着した場合の触媒金属の安定性も調査した。その結果、空孔を有するグラフェンや立体構造を有する軽元素置換グラフェンは雰囲気ガスが吸着した場合でも長寿命であることを明らかにした。

## (2) 様々な触媒担体担持サブナノクラスター金属触媒の触媒活性の調査

まず、触媒担体として MXene を用いた場合の触媒活性を調査した。その結果、MXene 上での安定性が低い金属触媒ほど、CO や OH の吸着エネルギーも大きいことが明らかとなった。得られた CO や OH の吸着エネルギーはバルク金属触媒のものよりも大きなものであった。CO や OH の吸着エネルギーと触媒活性の関係を示したボルケーノプロットとの比較から、本研究で取り扱った触媒は CO や OH の吸着エネルギーが過大なため、触媒活性はそれほど高くないということが示唆された。

次に、化学修飾グラフェンを触媒担体として用いた場合の触媒活性を調査した。その結果、触媒担体として MXene を用いた場合と同様に、化学修飾グラフェン上での安定性が低い金属触媒ほど、CO や OH の吸着エネルギーも大きいことが明らかとなった。得られた吸着エネルギーはバルク金属触媒のものよりも大きなものであり、化学修飾グラフェンを触媒担体として用いた場合も CO や OH の吸着エネルギーが過大なため、触媒活性はそれほど高くないということが示唆された。そのため、触媒活性を向上するためには CO や OH の吸着エネルギーを小さくする触媒担体とサブナノクラスター金属触媒の組み合わせを探索していく必要があることが明らかになった。

そこで、金属基板に担持したグラフェンがフリースタンディングのグラフェンよりも吸着子を安定に吸着するという報告[6]に着目し、金属基板に担持した軽元素置換グラフェンを触媒担体として取り扱った。金属触媒を触媒担体へより安定に吸着させることで、CO や OH の吸着エネルギーが小さくなることが期待できる。金属基板として Fe(110), Ni(111), Cu(111)表面を取り扱った。まず、清浄グラフェンを金属基板に担持することにより、金属触媒がフリースタンディング清浄グラフェン上よりも安定に吸着するということが明らかにした。これは、金属基板が金属触媒の吸着にともないグラフェンに導入された格子歪みによる不安定化を緩和するためであることを明らかにした。また、金属基板への担持の効果は金属基板やグラフェン中の置換元素に依存して変化することも明らかにした。特に、これまでの研究で触媒担体として有望だと考えられてきた立体的な構造を有する軽元素置換グラフェンにおいて、金属基板担持の影響が大きいことが明らかになった。次に、触媒活性を調査した。その結果、金属基板への担持の影響は、置換元素に依存して非常に複雑に変化することを明らかにした。多くの系において、金属基板への担持により CO や OH の吸着エネルギーが大きくなり安定化することが明らかとなった。そのため、金属基板に担持した軽元素置換グラフェンを触媒担体として用いた場合でも、多くの組み合わせにおいて CO や OH の吸着エネルギーが過大なため、触媒活性はそれほど高くないということが示唆された。一方で、いくつかの金属基板と軽元素置換の組み合わせにおいては、CO や OH の吸着の弱体化が見られ、サブナノクラスター化による活性サイトの増加を考慮するとバルク金属触媒に近い触媒活性を示す系を探索することができた。また、反応選択性がバルク金属触媒よりも向上することが明らかとなり、単原子触媒化にともなう比表面積の増加を考慮すると、有望な触媒材料の候補を同定することができた。

## 参考文献

- [1] J. S. Yoo, F. A.-Pedersen, J. K. Nørskov, F. Studt, ACS Catal. 4 (2014) 1226.
- [2] 内田誠, 柿沼克良, 渡辺政廣, 粉砕 56 (2013) 3.
- [3] S. Hasegawa, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 17787.
- [4] S. Hasegawa, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, e-J. Surf. Sci. Nanotech.16 (2018) 193.
- [5] D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier, T. Cabioch, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 30946.
- [6] M. C. S. Escaño, T. Q. Nguyen, H. Kasai, J. Phys. Chem. C 119, (2015) 26636.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Saw Min Jia, Nguyen Mai Thanh, Kunisada Yuji, Tokunaga Tomoharu, Yonezawa Tetsu	4. 巻 7
2. 論文標題 Anisotropic Growth of Copper Nanorods Mediated by Cl <sup>-</sup> Ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 7414 ~ 7420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c00359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sugimoto Ryo, Segawa Yuhiro, Suzuta Akio, Kunisada Yuji, Uchida Tsutomu, Yamazaki Kenji, Gohara Kazutoshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Single Pt Atoms on N-Doped Graphene: Atomic Structure and Local Electronic States	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2900 ~ 2906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08811	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 HASEGAWA Shun, KUNISADA Yuji, SAKAGUCHI Norihito	4. 巻 63
2. 論文標題 Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Sub-nano Clusters Supported on Graphene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 413 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.63.413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kunisada Yuji, Sakaguchi Norihito	4. 巻 3
2. 論文標題 Chemical modification of graphene for atomic-scale catalyst supports	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Express	6. 最初と最後の頁 042001 ~ 042001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2632-959X/aca41f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新美 和希, 國貞 雄治, 坂口 紀史
2. 発表標題 磁性金属基板担持軽元素置換グラフェン上の白金触媒の吸着特性
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 國貞 雄治, 坂口 紀史
2. 発表標題 吸着分子がグラフェン担持白金単原子の安定性に与える影響
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 國貞 雄治, 坂口 紀史
2. 発表標題 スルホン酸がグラフェン担持白金単原子の安定性に与える影響
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 國貞 雄治, 坂口 紀史
2. 発表標題 酸素還元反応及びギ酸脱水素化反応におけるMXeneの触媒特性評価
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 國貞 雄治, 坂口 紀史
2. 発表標題 Mo系MXene担持単原子触媒の酸素還元反応およびギ酸分解反応への応用
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	坂口 紀史  (Sakaguchi Norihito)		
研究協力者	新美 和希  (Niimi Kazuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------