

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22550

研究課題名(和文) 格子内ヒドリドイオンを用いた単原子担持ヒドリド化合物触媒の開発

研究課題名(英文) Development of single-atom supported hydride catalyst using hydrogen anion in the lattice

研究代表者

宮崎 雅義 (Masayoshi, Miyazaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・助教

研究者番号：10883415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は光照射によるヒドリド励起を利用した金属の還元担持を行い、高分散に活性金属ナノ粒子を担持した触媒の合成と触媒特性の解明を目的とした。BaH₂とTiO₂を水素気流下で直接反応させることによって、新規な酸水素化物である六方晶BaTiO(3-x)H_xを合成することに成功した。また、この化合物に含まれるヒドリドを光照射によって活性化させ還元担持したPdナノ粒子は、含浸法によって調製したPdナノ粒子よりも高分散であることを明らかにした。合成したPd担持BaTiO(3-x)H_xはフェニルアセチレン水素化において酸化物担持触媒よりも高い活性およびスチレン選択性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトライドおよびペロブスカイトの水素化物は結晶骨格中に電子およびH⁻イオンを有しており、ユニークな物性を示すことから応用展開が期待されている。しかし、低表面積であることが多いため、ナノ粒子の高分散担持が達成することが困難であった。本研究ではヒドリド化合物上に金属が単原子レベルに分散した触媒を目的としている。この触媒はヒドリド化合物と単原子触媒の性質を併せ持つ触媒であると言え、光励起による還元法を用いた金属担持方法の確立によって、それぞれの分野において新たな知見を与えることが出来ると期待される。

研究成果の概要(英文)：Highly dispersed active metal supported on hydride materials can be synthesized by light irradiation of hydride. Hexagonal-BaTiO(3-x)H_x can be synthesized by direct reaction of BaH₂ and TiO₂ under hydrogen flow. The Pd nanoparticles prepared by activation of hydride in this material by light irradiation was found to be more highly dispersed than those prepared by the conventional impregnation method. The prepared Pd-supported BaTiO(3-x)H_x catalyst showed higher activity and styrene selectivity for phenylacetylene hydrogenation than the conventional oxide-supported catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：Oxyhydride Hydride Catalysts Phenylacetylene Hydrogenation

1. 研究開始当初の背景

エレクトライド(電子化物)およびペロブスカイトの酸水素化物などのヒドリド化合物は水素原子をヒドリドイオン(H⁻)として骨格内部に包接できるため、ユニークな触媒作用を示すことが知られている。加えて、これらの物質は低い仕事関数を有しており、担持金属に対して高い電子供与能を示すことが報告されている。しかし、多くのヒドリド化合物は表面積が低いため、触媒担体として用いたとき、担持金属ナノ粒子が凝集し、金属あたりの触媒活性が低くなることが多い。金属ナノ粒子の高分散化のためには可能な限り触媒調製時に熱を加えない調製法が望ましいが、従来のヒドリド化合物への金属担持手法はいずれも気相水素を用いた還元法であり、高温での処理が必要である。金属還元の低温化のためには気相水素以外の還元方法を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は骨格内のヒドリドイオンを還元剤として用いることによって、新規な金属担持触媒を開発し、より温和な条件で高い触媒性能を示す触媒の開発を目指す。さらに、従来報告されていないヒドリド化合物触媒の液相反応への適用を行い、ヒドリド化合物触媒について新たな知見を与える。

3. 研究の方法

本研究ではヒドリドイオンの活性化に光励起を用いる。先行研究において、ヒドリド化合物に光を照射することによって、骨格内のヒドリドイオンを光励起し、骨格外に活性化できることが報告されている。そこで、溶液中にヒドリド化合物を金属前駆体を含む溶液中に分散させ、光照射を行う。その際にヒドリド化合物中のヒドリドイオンが励起され、金属前駆体を還元する。この手法では気相水素を用いた還元法と比較して、加熱する必要が無く、金属の高分散担持が期待される。さらに、還元剤として用いるヒドリドイオンは非常に卑な還元電位を有しているため、気相水素を用いた還元法と比較して幅広い金属種を還元することができる。

本研究ではヒドリド化合物としてペロブスカイト型酸水素化物に着目した。ペロブスカイト型酸水素化物は酸素イオンをヒドリドイオンに置換することによって合成され、高い水安定性を示すことが報告されている。従来報告されているペロブスカイト型酸水素化物は水素化カルシウムを用いたトポロジカル還元法によって合成されており、多量のヒドリドドープが困難であることに加えて長時間の反応が必要であるという問題点がある。この問題に対し、本研究ではアルカリ土類金属の水素化物と遷移金属酸化物を水素気流下において直接反応させることによって、酸水素化物の合成を行った。

目的とする触媒反応として、フェニルアセチレンの水素化反応を行った。この反応はフェニルアセチレンの炭素-炭素三重結合を水素化してスチレンを得るとともに、エチルベンゼンへの逐次水素化を抑制することを目的としている。この反応に対してはPd触媒が高い活性を示すことが知られているが、従来のPd担持触媒では逐次水素化を抑制することが困難である。これに対して、本研究では酸水素化物を担体に用いたPd担持触媒を合成し、フェニルアセチレン水素化反応に適用した。

また、合成した触媒について、XANES および XPS によって電子状態の解析を行うとともに、STEM および EXAFS によって幾何構造の解析を行った。また、通常の酸化物担持触媒についても同様に電子状態と幾何構造の解析を行い、ヒドリド化合物担持触媒と比較することにより、フェニルアセチレン水素化反応において触媒作用を支配している要因を明らかにする。

4. 研究成果

はじめに、BaH₂ と TiO₂ を用いて合成した BaTiO_{3-x}H_x 酸水素化物について、種々のキャラクタリゼーションによって目的相が得られているか確認した。本研究で合成した BaTiO_{3-x}H_x は、従来報告されている CaH₂ によって還元された BaTiO_{3-x}H_x と比較して異なる結晶構造を有しており、また多量のヒドリドを含有していることを明らかにした。また、XRD および Raman 分光測定より合成した BaTiO_{3-x}H_x に不純物相が含まれていないことを確認した。本研究で合成された BaTiO_{3-x}H_x は新規化合物であり、ICDD データベースに登録された。さらに、DFT 計算の結果から、BaTiO_{3-x}H_x は Ti の価数が変化することによってヒドリドを安定化し、低い仕事関数を有していることを明らかにした。

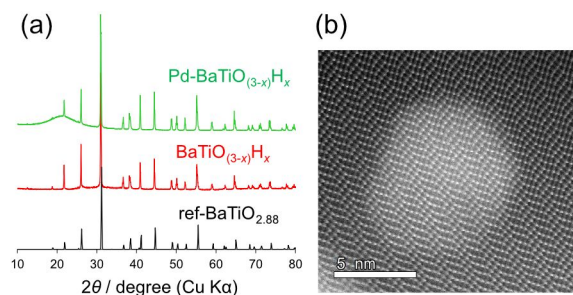


図1. BaTiO_{3-x}H_x および Pd/BaTiO_{3-x}H_x の(a)XRD および(b)HR-STEM 像

図1. BaTiO_{3-x}H_x および Pd/BaTiO_{3-x}H_x の(a)XRD および(b)HR-STEM 像

合成した BaTiO(3-x)Hx を担体として、Pd 前駆体を添加し、光励起によって Pd 金属の担持を行った。得られた Pd 担持触媒の Pd 分散度を STEM によって求めたところ、Pd ナノ粒子の平均粒子径は 4.5nm であった。本研究では 1wt% の Pd 添加量を用いたため、単原子触媒の合成は達成することができなかったが、Pd ナノ粒子の平均粒子径は含浸法によって調製したものよりも小さくなっていた。また、XANES および XPS の結果から、担持した Pd は金属状態に還元されていることを明らかにした。すなわち、光励起を用いたヒドライドイオンによる還元法によって、Pd 前駆体は金属状態に還元することができ、従来の含浸法よりも Pd ナノ粒子が高分散されていることが明らかになった。

調製した Pd 担持 BaTiO(3-x)Hx について、フェニルアセチレン水素化反応を行い、触媒特性を検討した。その結果、ヒドライド化合物担持触媒は高い水素化活性とスチレン選択性を示し、従来の酸化物触媒よりも優れた触媒性能を示した。この触媒はこれまで報告された Pd 担持フェニルアセチレン水素化触媒の中で最も高い活性を示すことを明らかにした。また、一般的な Pd 担持触媒は反応中に Pd が溶出し、再利用するたびに触媒活性が低下すると報告されているが、Pd 担持 BaTiO(3-x)Hx は再利用実験においても活性が低下しなかった。また、XPS によって Pd の電子状態を求めたところ、従来の酸化物担持触媒と比較して非常に電子リッチになっていることが明らかになった。加えて、速度論的検討によって、フェニルアセチレン水素化反応は Pd ナノ粒子の幾何構造ではなく、電子状態によって触媒特性が決定されていることを明らかにした。

以上の結果から、光励起によるヒドライドを用いた還元法によって、ヒドライド化合物上に高分散で Pd 粒子が担持できることを明らかにした。また、フェニルアセチレン水素化反応において、Pd 担持 BaTiO(3-x)Hx は従来の酸化物担持触媒と比較して優れた触媒性能を示した。この触媒特性は電子リッチな Pd ナノ粒子に起因しており、ヒドライド化合物の低い仕事関数に由来している。

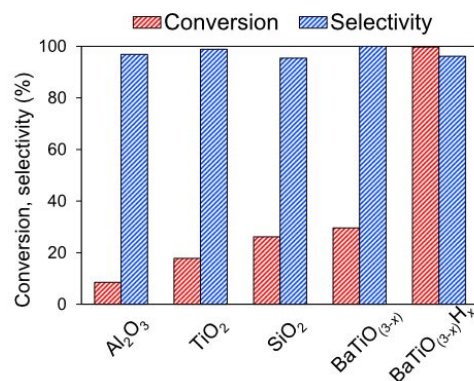


図2. フェニルアセチレン水素化における Pd 担持触媒特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyazaki Masayoshi, Ogasawara Kiya, Nakao Takuya, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 144
2. 論文標題 Hexagonal BaTiO(3-x)Hx Oxyhydride as a Water-Durable Catalyst Support for Chemoselective Hydrogenation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6453 ~ 6464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c00976	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 宮崎雅義、小笠原気八、北野政明、細野秀雄
2. 発表標題 格子内ヒドライドイオンを用いた金属担持ヒドライド化合物触媒の開発と触媒特性
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masayoshi Miyazaki, Kiya Ogasawara, Masaaki Kitano, Hideo Hosono
2. 発表標題 Oxyhydride as Supporting Materials for Liquid Phase Hydrogenation
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masayoshi Miyazaki, Kiya Ogasawara, Masaaki Kitano, Hideo Hosono
2. 発表標題 Development and Catalysis of Metal-Supported Oxyhydride Using Hydride Ions in Lattice
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masayoshi Miyazaki , Kiya Ogasawara , Masaaki Kitano , Hideo Hosono
2. 発表標題 Stable oxyhydride as electronic promotor for liquid phase hydrogenation
3. 学会等名 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------