

関根泰研究室

凝集耐性を有する単原子合金触媒開発に向けた新規多孔質シリカ担体の合成

1. 緒 言

担持金属触媒は担体と呼ばれる土台となる物質に活性金属を固定した触媒であり、高い耐熱性や生成物の分離の容易さから工業的に広く用いられる。しかし、一般的な担持金属触媒は不均一系触媒に分類されるため、材料中の不均一な表面状態により複雑な構造を有する化合物を高い選択性をもって合成することは困難である。この課題の解決に向けて、担持金属の形状・表面積・分散性などを調節することで触媒活性、選択性および触媒寿命を改善する試みがなされてきた。特に活性金属の分散性を高めることにより、金属の高効率利用を向上させるだけでなく、バルク金属で示さない特異的な活性の発現が報告されている^[1]。活性金属を単原子状に担持させた単原子触媒 (Single Atom Catalyst, SAC) は、分散性の観点から最も優れており、近年盛んに研究が進められている。しかしながら、活性金属の分散性が高い場合は、表面が不飽和なために熱力学的に不安定であり、容易に凝集して触媒が劣化することが知られている。この抑制手法として、担体と金属間に強い相互作用を発現させる方法が知られている。例えば、窒化炭素は窒素の孤立電子対が金属原子と強く配位することで凝集の抑制が可能であることが報告されている^[2]。

単原子合金触媒 (Single Atom Alloy Catalyst, SAAC) は、担体として金属を用いた SAC の一種である。SAAC は活性金属が担体金属と合金を形成することで、ヘテロ金属間の電子授受によるリガンド効果や、原子配置の変化に伴う配位環境の変化に起因するアンサンブル効果などの効果をもたらす、精緻な触媒性能の調節が可能となる。2012年に Sykes らが選択的水素化に優れた活性を示す Pd/Cu 系の SAA を合成して以降、脱水素化反応や酸化反応、光触媒反応など、多くの反応系への適用が研究されている^[3]。

一方で、SAAC の担体と活性金属の間の結合力は金属結合に依存するため、強い相互作用を発揮させることが困難であり、依然として、凝集の抑制は大きな課題である。このため、活性金属の担持量を減らしたり反応場を低温に限定したりする必要があり、実用化に向けて大きな制約が存在する。したがって、高い凝集抑制性能を持つ SAAC の開発は、実用的な反応系への適用可能性を拡張する上で極めて重要である。

本研究では、多孔体内部へ金属種を閉じ込める凝集抑制手法に注目した。多孔体に閉じ込められた金属種は、拡散に必要な活性化障壁が増加することに加えて、細孔サイズの制約による空間的な制約により結晶子の成長が抑制されることが知られている^[4]。これらの性質を活用し、金属粒子の一部をヘテロ原子に置き換えた SAA クラスターを担持させることで、高い凝集耐性を有する SAAC が開発でき

ると考えた。

従来の多孔体内部への金属の担持手法では、金属の析出位置やサイズの制御が困難であった。近年では有機基の修飾^[5]や欠陥シラノールサイトの利用^[6]により、金属の閉じ込めの効果を高める試みが報告されているが、有機基の空間的な配置制御の難しさや官能基の導入に伴う骨格の脆化などの課題が残っている。そのため、単原子合金を多孔体内部へ位置選択的に担持する手法ははまだ確立されていない。そこで、担持金属の制御が可能な新たな多孔体の合成を目標とし、ビルディングブロック法^[7]を採用した。この方法は、ビルディングブロックとなる分子をボトムアップ的に積み上げて材料を合成する手法であり、材料内部に規則的に官能基の導入が可能である。この手法を用いることで、位置選択的な金属の導入が可能な多孔質担体の合成が期待される。本研究では、単原子合金の担持に向けて、まずは 1 種類の金属種を均一に担持可能な多孔体の合成を試みた。金属種としては、SAAC の母体金属として広く用いられている Au を選定した。さらに、担体に金属種の位置選択的な担持性能を発現させるために、貴金属塩の還元能を有するヒドロシル基^[8]を材料全体に導入した。

2. 研究成果

既報文献^{[9][10]}に基づいて、TMA8D4R から TMA イオンを交換した Q8H8 の分散液を調製し、これに対して Q8H8 中のシラノール基とトリエトキシシランのエトキシ基が量論で反応するように加えた。混合物を 80℃ で 1 日還流すると、白色固体が析出した。ここでは、この固体を TESQ8H8 と呼称する。TESQ8H8 の FT-IR 測定 (Fig. 1) においては、D4R 骨格を有するかご型シロキサンに特有な吸収ピーク^[11]とトリエトキシシランに特有の吸収ピーク^[12]が確認され、TESQ8H8 におけるトリエトキシシランと Q8H8 の両成分の特徴が共存していることが示された。

トリエトキシシランや Q8H8 のみで条件を統一させて還

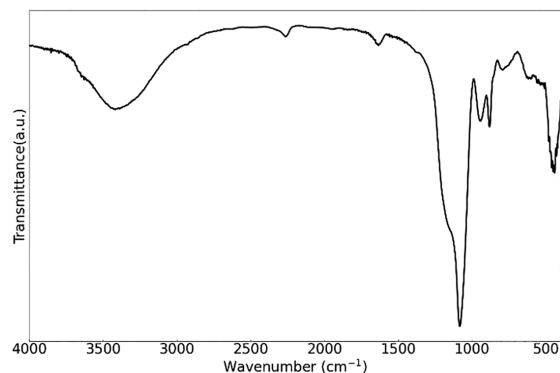


Fig. 1 TESQ8H8 の FT-IR スペクトル

流を行った際には、固体がほとんど確認できない。このことからTESQ8H8の合成に対するTESとQ8H8の両成分が反応に寄与していることが確認された。この材料の窒素吸脱着測定を行ったところ、ミクロ～メソ孔が発達した多孔質材料であることが分かった (Fig. 2)。

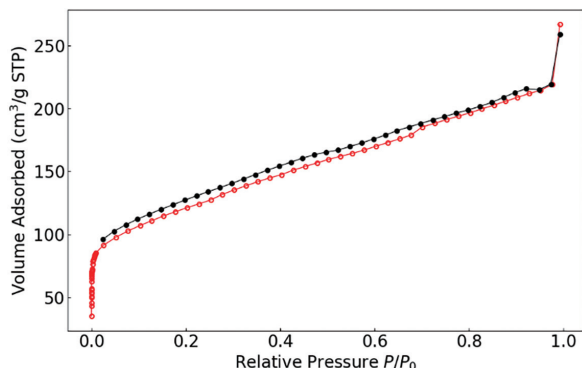


Fig. 2 TESQ8H8の窒素吸着曲線 (赤) および窒素脱着曲線 (黒)

対照実験として、ジメチルシラノール基とジメチルヒドロシリル基を有するかご型シロキサン骨格の架橋体やジメチルシラノール基をトリクロロシランと反応させた架橋体を合成した際には、材料中の多孔性がほとんど発現せず、Q8H8とトリクロロシランで反応させた場合には多孔性が発現した。ここから、かご型シロキサンと架橋剤の組み合わせによって定まる架橋長が多孔性の発現において重要な因子であることが示唆された。なお、トリクロロシランとQ8H8の反応においては、溶媒中のN,N-ジメチルアセトアミドとクロロ基による副反応の発生が示唆され、量論比での正確な反応制御は困難であった。

TESQ8H8を塩化金酸水溶液に含浸すると粉末が紫色に呈色した (Au/TESQ8H8)。TEMおよびSTEM-EDSマッピングによる測定から材料中へのAu粒子の担持が確認された (Fig. 3)。ほとんどの粒子は数nmオーダーであるが、一部10 nmを超える大きな粒子が確認された。これは、外部に存在するヒドロシリル基により還元され、閉じ込めの効果を受けない粒子であると推定される。

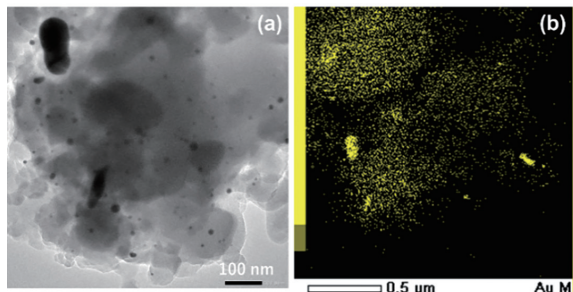


Fig. 3 Au/TEMQ8H8のTEM像 (a) およびSTEM-EDSマッピング (b)

Au/TESQ8H8とTESQ8H8の固体²⁹Si MAS NMR測定を行い、Si環境を比較したところ、含浸後にTシグナルの低減が確認され、オンサイト還元が進行が示唆された (Fig. 4)。

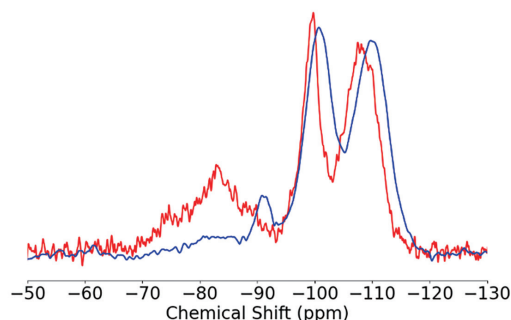


Fig. 4 TESQ8H8 (赤) およびAu-TESQ8H8 (青)の固体²⁹Si MAS NMRスペクトル

更に、オンサイト還元を進行を支持するために、TESQ8H8を空气中で1時間焼成した試料 (TESQ8H8-h) を用意した。この材料は窒素吸脱着測定から多孔性を維持しており、固体²⁹Si MAS NMR測定からはTシグナルがほとんど確認されず、材料中のヒドロシリル基が燃焼したと考えられる。TESQ8H8-hを塩化金酸水溶液に含浸しても呈色反応は目視で確認されず、ICP-OES測定からAuがほとんど担持されていないことが確認された。以上よりTESQ8H8は材料中に導入されたヒドロシリル基によってAu³⁺イオンのオンサイト還元が可能であることが明らかになった。

更に材料中のAu粒子の分散性を確認するために、ArスパッタリングをしながらXPS測定を行った (Fig. 5)。その結果、表面から内部にかけてAu粒子の存在量がほとんど一定に保たれており、材料全体に渡って均一性が高くAu粒子が担持されていることが分かった。

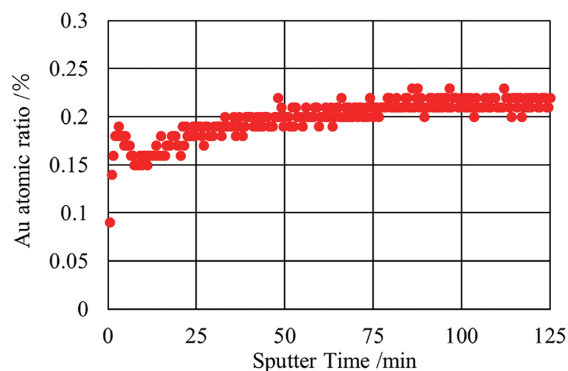


Fig. 5 Au/TESQ8H8のスパッタ時間とAu含有量の変化

Au/TESQ8H8の凝集耐性を確認するために、TESQ8H8を500℃で1時間焼成を行った。TEM像から取得したAu粒子の平均粒子径はほとんど変わらなかった。ここから、この材料においても閉じ込めによる凝集抑制性能が確認された。

3. 結 言

本研究では、かご型シロキサンQ8H8とトリエトキシシランの縮合反応により、新規多孔質シリカであるTESQ8H8を合成した。この材料はヒドロシリル基を有しており、これによりAu³⁺イオンのオンサイト還元が可能

であることが明らかになった。また、Au粒子を担持した TESQ8H8 に熱処理を行っても Au粒子の凝集が抑制されており、凝集耐性を有することが示された。今後は、この材料をベースとして、ヒドロシリル基以外の官能基の導入などの更なる機能性の発現を試み、制御された単原子合金の担体開発を行っていく予定である。

4. 参考文献

- [1] B. Hvolbæk *et al.*, *Nano Today*, **2** (2006), 14.
- [2] X. H. Jiang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020), 23112.
- [3] Z. Xu *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **424** (2022), 127427.
- [4] M. Mliner *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016), 15743.
- [5] E. Eom *et al.*, *JACS Au*, **2** (2022), 2327.
- [6] R. Ryong *et al.*, *Nature*, **585** (2020), 221.
- [7] A. Shimojima and K. Kuroda, *Molecules*, **25** (2020), 524.
- [8] N. Moitra *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **23** (2013), 2714.
- [9] M. Igarashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **12** (2021), 7025.
- [10] E. S. Park *et al.*, *Chem. Mater.*, **20** (2008), 1548.
- [11] M. Marrone *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2013), 3563.

著書・論文

A. Shigemoto, Y. Sekine Recent Advances in Low-Temperature Nitrogen Oxide Reduction: Effects of Electric Field Application <i>Chemical Communications</i> , 61, 1559-1573, 2025. doi: 10.1039/D4CC05135A
K. Sugiura, T. Higo, N. Matsumoto, H. Tedzuka, and Y. Sekine Synergistic effect of Pd/CZO catalysts and an electric field on complete combustion of lean and humid methane at low temperatures <i>Catalysis Science & Technology</i> , 14, 6775-6781, 2024. doi: 10.1039/d4cy00699b
Y. Ofuchi, K. Mitarai, S. Doi, K. Saegusa, M. Hayashi, H. Sampei, T. Higo, J. G. Seo, and Y. Sekine Hydrogen production by NH_3 decomposition at low temperatures assisted by surface protonics <i>Chemical Science</i> , 15, 15125-15133, 2024. doi: 10.1039/d4sc04790g
A. Shigemoto*, T. Higo, C. Ukai, Y. Inoda, K. Mitarai, Y. Sekine Catalytic N_2O decomposition in an electric field at low temperatures <i>Catalysis Science & Technology</i> , 14, 4471-4478, 2024. doi: 10.1039/D4CY00698D
K. Chishima, T. Masuda, H. Sampei, K. Saegusa, S. Hattori, Y. Sekine Efficient search for acetic acid synthesis pathway based on the bond disconnection process on Rh surface and Rh/metal oxide interface <i>AIP Advances</i> , 14, 065305, 2024. doi: 10.1063/5.0203231
H. Sampei, H. Akiyama, K. Saegusa, M. Yamaguchi, S. Ogo, H. Nakai, T. Ueda*, Y. Sekine Factors Governing Protonation of Keggin-type Polyoxometalates: Influence of Core Structure in Clusters <i>Dalton Transactions</i> , 53, 8576-8583, 2024. doi: 10.1039/D4DT00799A
R. Maeda, H. Sampei, R. Nakayama, T. Higo, Y. Koshizuka, Y. Bando, T. Komanoya, Y. Nakahara, Y. Sekine Effect of CeO_2 support structure on the catalytic performance of ammonia synthesis in an electric field at low temperatures <i>RSC Advances</i> , 14, 9869-9877, 2024. doi: 10.1039/d4ra01457j
R. Maeda, H. Sampei, Y. Mizutani, T. Higo, T. Tsuda, H. Akiyama, H. Tsuneki, T. Mitsudome and Y. Sekine Air-stable iron phosphide catalysts for electric field-assisted low-temperature ammonia synthesis <i>Sustainable Energy & Fuels</i> , 8, 2087-2093, 2024. doi: 10.1039/d4se00109e
中山怜香, 駒野谷 将, 関根 泰 電場印加触媒反応を利用した低温域でのアンモニア合成技術とそのメカニズム, クリーン水素・アンモニア利活用最前線 CMC 出版, in press., 2024.
七種絃規, 関根 泰 外部電位制御による二酸化炭素の吸脱着のための材料開発 エネルギー・資源, 45 (5), 282-285, 2024.
関根 泰, 室井高城 2023年度の海外の触媒技術動向 触媒年鑑2024, 216-247, 2024.

講演・発表

関根 泰 カーボンニュートラル概論 [依頼講演] 2025/2/20, 企業内講演会
関根 泰 科学の視点から見たCN実現に向けたグリーントランスフォーメーション [依頼講演] 2025/2/7, 企業内講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギー・GXとLPGの今後 [依頼講演] 2025/1/31, 米子, 講演会
関根 泰 脱炭素に係る国内/海外の動向 [依頼講演] 2025/1/23, 企業内講演会
関根 泰 グリーンでオンデマンド対応可能な低温電場中でのアンモニア分解による高効率水素製造のメカニズム解明 [依頼講演] 2025/1/20, PFCC 講演会

関根 泰 カーボンニュートラル実現のための水素製造とアンモニア利用 [依頼講演] 2025/1/20, 産総研FIoTコンソーシアム講演会
関根 泰 カーボンニュートラルとGI/GX, カーボンプライシングの現状と今後 [依頼講演] 2025/1/9, 企業講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けた現状と未来への路 [依頼講演] 2025/1/8, 講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けた化学と材料の今後 [依頼講演] 2024/12/13, 各務記念材料技術研究所 オープンセミナー
関根 泰 カーボンニュートラル実現に向けた現状と今後の動向 [依頼講演] 2024/11/26, 大学等コアリションイノベーションWGシンポジウム
関根 泰 Australia-Japan Clean Energy and Emerging Research Leaders Forum Hydrogen production and utilization [基調講演] 2024/11/21, オーストラリア・メルボルン
関根 泰 グリーンLPGで日本をすみずみまで元気にしたい [依頼講演] 2024/10/22, 東京, アンドLPGセミナー講演会
関根 泰 カーボンニュートラル実現に向けたGI/GX戦略とプライシングの今後 [依頼講演] 2024/10/17, 滋賀HORIBA講演会
関根 泰 カーボンニュートラルにむけた触媒の重要性 [依頼講演] 2024/10/15, NEChemCat60周年記念講演会
関根 泰 プラネタリバウンダリ バイオマスとスマートアグリの可能性－実質排出ゼロと食料問題の解決をめざして [依頼講演] 2024/10/10, 講演会
Y. Sekine On-demand hydrogen production at low-temperatures using surface protonics [依頼講演] 2024/10/2, 東京, 講演会
関根 泰 政府GX関連（水素・アンモニア・カーボンプライシングなど）の最新動向 [依頼講演] 2024/9/13, 企業内講演会
関根 泰 CO₂キャプチャー技術の総論と機能性セラミックスの位置づけ [依頼講演] 2024/9/13, 名古屋, 学術振興会 R055カーボンニュートラルのための先進セラミックス委員会講演会
関根 泰 Carbon dioxide capture and utilization technology for climate change mitigation [基調講演] 2024/9/5, 釜山, 韓国政府主催会議
関根 泰 カーボンニュートラル概論 [依頼講演] 2024/8/20, 大阪, 企業内講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたGXと化学 [依頼講演] 2024/7/26, 企業内講演会
関根 泰 2050年カーボンニュートラルに向けた水素関連・二酸化炭素資源化関連技術の現状と今後 [依頼講演] 2024/7/8, オンライン

Y. Sekine Low-temperature catalytic hydrogen production from ammonia [招待講演] 2024/6/23-27, メキシコ, 24 th World Hydrogen Energy Conference (24WHEC)
関根 泰 今後の日本の水素戦略 [依頼講演] 2024/6/18, 企業内講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギー・GXとLPGの今後 [依頼講演] 2024/6/13, 新潟県, 講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギー利用と触媒反応 [依頼講演] 2024/6/7, 富山大講演会
関根 泰 [依頼講演] 2024/5/23, 企業内講演会
関根 泰 CNの動向と今後 [依頼講演] 2024/5/20, 企業内講演会
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギー・GXとLPGの今後 [依頼講演] 2024/5/16, 企業内講演会
Y. Sekine Low temperature catalytic methane conversion by surface protonics [招待講演] 2024/4/21-25, 中国厦門, 13 th Natural Gas Conversion Symposium
Y. Sekine Surface Protonics Promote Low-Temperature Catalysis [招待講演] 2024/4/18-19, ソウル, The 3 rd HYU-WU Joint Workshop on Energy & Environmental Chemistry
関根 泰 カーボンニュートラルに向けたエネルギー・GXとエネルギー・化学分野の今後 [依頼講演] 2024/4/13, 名古屋大講演会