

トルエン-メチルシクロヘキサン系水素キャリア利用における 担持白金触媒の省貴金属化および高機能化

（北海道大学触媒科学研究所*1） ○織田^{おだ} 晃^{あきら}*1

1. 緒言

水素キャリアの一つであるトルエン (TOL)-メチルシクロヘキサン (MCH) 系は水素社会実現に不可欠な水素貯蔵/輸送技術である。しかし、以下の二つの課題が TOL-MCH 系の社会実装を困難にしている。**【課題①】** 利用時に、膨大なエネルギーや高価な貴金属が必要。**【課題②】** 触媒の活性-選択率-寿命相反が潜在。本研究はこれらの課題を克服する触媒設計学を拓くことを目的として実施した。¹⁻⁵

水素キャリアの利用には TOL 水素化 (貯蔵工程) と MCH 脱水素 (放出工程) が含まれる。これら反応を促進する代表的な触媒は担持 Pt 触媒である。特定の原子配列を有する Pt あるいは Pt/M (M: Sn, Fe など) の表面原子集団が活性点として働く。^{4,5} 貴金属利用効率や触媒機能の限界を打破するには、これら表面原子集団の設計学を刷新する必要がある。

本研究が着目したのは単原子合金触媒 (SAA) である。卑金属の表面に貴金属を単原子の状態で埋め込むことで得られ、次の利点をもつ。**【利点①】** 反応が起こる表面にのみ、貴金属単原子が存在するため、貴金属利用効率は最大化され、省貴金属化に貢献する。**【利点②】** 貴金属原子が卑金属表面と直接作用するため、原子状でありながら金属 (0 価) のように高い水素化/脱水素能力を示す。**【利点③】** 貴金属原子に隣接させる卑金属元素の選択により、反応に適した貴金属原子の電子状態の創出や、ターゲット反応を拓くうえで不可欠な卑金属元素との相乗効果の発現も狙える。**【利点④】** 卑金属ナノ粒子の形態を制御すれば、貴金属原子周囲の原子の並びを乱すあるいは規則正しく整えることができ、構造敏感な TOL 水素化や MCH 脱水素に有効な表面原子配列を設計できる。しかしながら、SAA が TOL 水素化と MCH 脱水素に応用された例はなく、その潜在能力は未知であった。本研究では、TOL 水素化と MCH 脱水素を革新的に触媒する SAA を創製し、以下の成果を得た。

2. Pt1Co SAA による TOL 水素化^{1,3}

高結晶性且つ高表面積の担持 Co ナノ粒子表面に Pt 単原子を合金化し、TOL と H₂ の競争吸着/活性化の効率を最大化する Pt₁Co₃ 原子集団の設計に成功した。TOL は Pt 単原子を避けるように規則正しく配列した Co 原子集団 (Co₃ plane site) 上で活性化される。一方、H₂ は Pt 単原子上で活性化される。TOL 被毒を受けることなく、Pt⁰ 単原子は水素スピルオーバーを

介して、TOL を高速で水素化する。結果として、Pt ナノ粒子触媒比 1/40 以下の Pt 使用量で、既報高压反応系を凌ぐ反応速度を達成した。

3. 実験結果および考察²

担持 Cu ナノ粒子表面を用い、Pt 単原子合金 Fe レイヤー触媒を創製した。Sub-1 nm 厚みの Fe 層は乱れた表面原子配列を有し、それと Pt 原子との相互作用により、求電子性が飛躍的に高められた Pt 単原子サイトが形成する。これが MCH 脱水素反応を世界一の速度で触媒した。また、乱れた Fe 表面原子配列との相乗効果により、生成物 (TOL) 被毒とコーク被毒が抑制され、高耐久性の創出にも成功した。ベンチマーク触媒の Pt 使用量を~1/133 以下にまで削減でき、革新的な省貴金属化を達成した。

4. 意義・独自性・展望

本研究の触媒設計の重要性は、高機能を創出した事実から明らかである。また、自発性の高い現象を組み合わせ、これら設計を成し遂げた点も重要である。即ち、触媒原料を“ただ混ぜて焼くだけ”で、「固体表面原子が集まる、混ざる、並ぶ、乱れる現象」が生じる点に着目し、上述の高機能触媒が自発的に組み上がるように仕向けた。具体的にはガルバニック置換と SMSI を利用した。これらは、誰でも簡単にできるため、画期的な触媒設計手法であると言える。また、表面原子の構造/電子状態解析手法を駆使し、構造-電子状態-機能の相関を解明した。得られた知見は、更なる高機能触媒の設計に役立つ。

CO₂ 水素化、NH₃ 合成、CH₄ 部分酸化など、多岐に渡る反応で金属表面の特定の原子集団が活性サイトとして働く。⁶ 従って、その表面原子配列の新奇設計は触媒の機能開拓と同義である。本研究成果は TOL 水素化や MCH 脱水素反応のみならず、他の反応にも拡張でき、次世代社会を築くうえで必要不可欠な触媒プロセスの省エネ省貴金属化や高難度反応開拓の新たな武器になると期待する。

[1] A. Oda et al., *ACS Catal.* **15**, 3191 (2025).

[2] A. Oda et al., *J. Mater. Chem. A* **12**, 22655 (2024).

[3] A. Oda et al., *ACS Catal.* **13**, 10026 (2023).

[4] K. Murata et al., *Appl. Catal. A* **629**, 118425 (2022).

[5] K. Murata et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 4532 (2021).

[6] Y. Guo et al., *Nat. Catal.* **5**, 766 (2022).