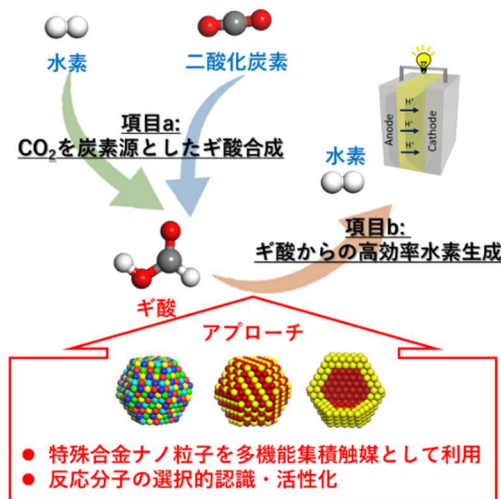


1. 氏 名	森 浩亮
2. 所属機関	大阪大学大学院工学研究科
3. 研究題目	多機能集積合金ナノ粒子によるギ酸を基盤とした水素エネルギープロセス構築
4. 研究の目的:	ギ酸 (HCOOH) を水素エネルギーキャリアとする水素貯蔵・放出システムの実現を目指し、本申請研究では以下の2つを実現すべき重要課題として位置づけ、それぞれの反応を駆動する超高活性かつ実用的な金属触媒を新規開拓する。 項目a. CO₂を炭素源としたギ酸の高効率合成(水素貯蔵) 項目b. ギ酸からの低温での高効率水素生成(水素放出) 具体的には、独自に開発した手法で合成可能な非平衡固溶体合金、ハイレントロピー合金など、触媒材料として未開拓な特殊合金ナノ粒子を多機能集積反応場とすることで既存触媒とは一線を画す革新的固体触媒を開発する。すなわち、通常の合金や金属間化合物では成しえない反応分子の選択的な認識・活性化を誘発させ個々の項目の問題点を克服する。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、真に実用的な触媒開発へと発展させる。



5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

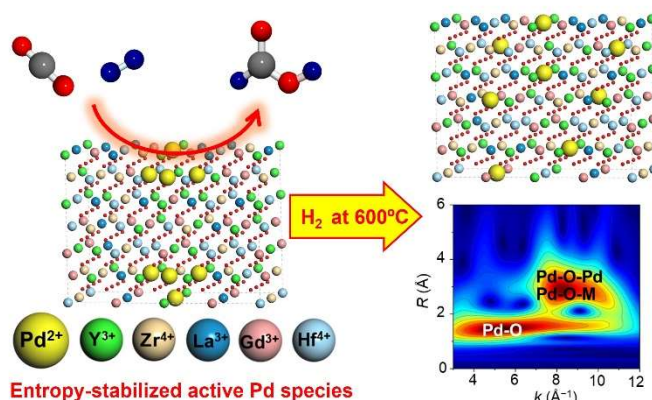
ギ酸は安全(非可燃性、非爆発性)で毒性が低く、常温で液体であるため、既存の液体燃料用インフラ設備を利用できる。また、水中でのギ酸の脱水素化に要するエネルギーは、同じ液体水素キャリアのアンモニアや、メチルシクロヘキサンよりも格段に低く、省エネプロセスでの水素放出を可能とする。さらに、逆反応である二酸化炭素(CO₂)の水素化反応により合成可能であり、再生可能な水素キャリアとして高いポテンシャルをもつ。しかしながら、アンモニア、有機ハイドライドは既に実証段階にあるのに対して、ギ酸に関する技術開発が遅れを取っている。特に CO₂ の水素化反応によるギ酸合成(水素貯蔵)がボトルネックになっており、ギ酸の水素キャリアとしての発展を阻んでいる。

現在、ギ酸を水素キャリアとして利用すべく、国内外を問わず学術的な研究は精力的に行われている。申請者はギ酸合成反応(水素貯蔵: CO₂+H₂ ⇒ HCOOH)およびギ酸の脱水素反応(水素放出: HCOOH ⇒ H₂+O₂)のそれぞれにおいて、世界最高レベルの触媒活性を示す Pd 系合金ナノ粒子担持触媒の開発に成功している。しかしながら世界的な動向としては、どちらの反応においてもイリジウム(Ir)やパラジウム(Pd)、プラチナ(Pt)のような高価な貴金属錯体を利用した均一系触媒の研究が先行しており、固体触媒の研究についてかなり遅れを取っている。そこで、それぞれの反応に特化した革新的金属触媒の開発に独自のアプローチで取り組み、真に実用的な触媒へと昇華させる。さらに、CO₂/ギ酸相互変換反応を光でスイッチングするという新たな視点を加えて反応プロセス構築へも多面的にアプローチすることで、CO₂ ゼロエミッションのカーボンニュートラルサイクルの実現を目指す。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

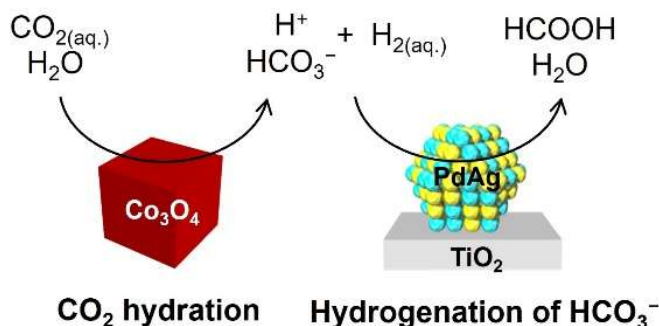
成果 1: 二酸化炭素の水素化における Pd 内包型ハイエントロピー酸化物触媒の開発

5 種類以上の構成元素からなるハイエントロピー酸化物 (HEO) を担体とし、活性金属の Pd を内包した触媒が、一般的な含浸法により担持した触媒に比べ高い活性を示すことを見出した。本研究では、Y, Zr, La, Gd の硝酸塩と Hf の塩化物を原料とし、水熱合成、空気焼成により HEO を調製した。次に Na_2PdCl_4 を含浸担持し、水素還元により Pd 担持型 HEO 触媒 Pd/HEO を調製した。また、HEO 調製時に、5 種類の金属前駆体に Na_2PdCl_4 を混合後、水熱合成し、空気焼成を行なうことによって、Pd 内包型触媒 Pd@HEO を調製した。ギ酸合成反応において、担持型触媒 Pd/HEO に比べて、内包型触媒 Pd@HEO が高い活性を示した。特に、CO 吸着により求めた表面露出 Pd 量あたりの TON は、担持型と比較して内包型が約 8.2 倍高い。In-situ XAFS 測定により、内包型触媒では、還元前に Pd-O 結合および Pd-O-Pd/Pd-O-M 由来のピークが見られ酸化物の状態内で包されていると言える。また、この Pd 種は極めて安定であり、600 °C の水素還元後でも Pd-Pd のピークは僅かで、主に Pd-O 結合のみが観察された。一方担持型では水素雰囲気化での昇温開始後すぐに還元し 150 °C では Pd-Pd 結合由来のピークのみ観察された。すなわち、内包型では Pd が単原子状態で存在していることが、高活性化に寄与していることが示唆された。



成果 2: Pd 合金触媒を用いた水中 CO_2 水素化反応における酸化コバルト助触媒の露出結晶面効果

Co_3O_4 を助触媒による CO_2 水和を経由した HCO_3^- の生成と、PdAg/ TiO_2 での HCO_3^- 水素化という二段階反応による塩基非存在下でのギ酸生成を目指した ($\text{H}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$ $\Delta G_{298}^\circ = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$)。さらに、 Co_3O_4 の形状制御(cube, octahedron, sheet, plate)による露出結晶面の影響も調査した。 CO_2 水素化反応において添加した Co_3O_4 の形状によって表面積当たりの触媒活性に違いがあることを見出した。特に(100)面の露出した cube 状の Co_3O_4 が有効であった。XPS 測定より反応条件下ですべての形状の Co_3O_4 の表面水酸基が増加したことが分かった。さらに CO_2 -TPD 測定より表面水酸基の量と塩基性度のいずれについても(100)面が露出した cube で最大となった。これらのことから、表面水酸基量とその塩基性度が CO_2 水和反応に大きな影響を与えていることが示唆された。



7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

本研究でターゲットとした『ハイレントロピー材料』は、今後その利用拡大が期待されている新材料であるが、ナノ粒子化、触媒性能に関する報告は未だ無い。多様な組成を選択できる触媒材料として極めて魅力的であり、触媒物質としての新たなカテゴリーを創出できる可能性を秘めている。さらに、触媒分野のみならずナノテクノロジーを指向する先進的なマテリアルサイエンス分野へも多大な波及効果をもたらす。

7.2. 社会的価値:

環境負荷が低く高効率なエネルギー媒体となりうる『水素の利用技術』は、エネルギー戦略の中心に位置づけられるとともに、今後の日本の経済成長を支える成長戦略の中でも中核を担っている。本研究で着目したギ酸(HCOOH)は、安全かつエネルギー密度が高い水素キャリアとして注目されており、『カーボンニュートラル水素エネルギープロセスの構築』によるエネルギー資源革命の達成に貢献する。

7.3_研究成果:

1. **K. Mori**, J. Shinogi, Y. Shimada, H. Yamashita, “Heterogeneous Tandem Catalysis Strategy for Additive-free CO₂ Hydrogenation into Formic Acid in Water: Crystal Plane Effect of Co₃O₄ Cocatalyst”, *ACS Catalysis*, 14, 18861–18871, **2024**
2. **K. Mori**, Y. Shimada, H. Yoshida, Y. Hinuma, H. Yamashita, “Entropy-Stabilized Isolated Active Pd Species within a High-Entropy Fluorite Oxide Matrix for CO₂ Hydrogenation to Formic Acid”, *ACS Applied Nano Materials*, 7, 28649–28658, **2024**,