

水素スピルオーバー駆動型 CO₂ 水素化反応の開拓

(大阪大) ○俊和希, 木俵拓海, 森浩亮

1. 研究背景

水素スピルオーバーは、触媒担体上における原子状水素の拡散である。本現象が生み出す拡散性の原子状水素は数多の水素化触媒性能に寄与する。一方で、その動的挙動に関する知見が不足しており、本現象を制御した触媒反応系の構築は未だ困難である。講演者はこれまで、各種触媒担体における水素スピルオーバー経路およびその制御方法を追究してきた^{1,2)}。本講演では、水素スピルオーバー挙動に基づく担体選定および触媒設計により、原子状水素が Ni 触媒の CO₂ 水素化性能向上をもたらすことを報告する。

2. 研究内容

本研究における触媒設計を図 1 に示す。触媒担体として、水素スピルオーバー挙動が異なる 5 種類の金属酸化物を選定した。CO₂ 水素化触媒の Ni/MO_x に、水素スピルオーバー駆動源の Pt/MO_x を物理混合することで、(Pt + Ni)/MO_x を調製した。本触媒において、Pt は原子状水素 (H_{spill}) の生成を、担体は H_{spill} の輸送を、Ni は CO₂ から CO または CH₄ への水素化を担う。

触媒担体に Al ドープ型 MgO (AMO), TiO₂, CeO₂, Nb₂O₅ を用いた場合、(Pt + Ni)/MO_x はそれぞれ Pt/MO_x と Ni/MO_x の平均値より優れた CO₂ 転化率を示した(図 2)。これらの結果は、担体を介して Pt から Ni へと供給された原子状水素が、CO₂ 水素化を促進することを示す。一方、(Pt + Ni)/WO₃ は水素スピルオーバー由来の活性向上を示さなかった。つまり、優先的な水素スピルオーバー経路を表面に有する金属酸化物を担体に用いることで、H_{spill} が Ni へと効率的に供給され、触媒活性が向上すると考える。このうち、(Pt + Ni)/AMO は、本反応に対し $6.4 \times 10^5 \text{ mL}_{\text{CO}}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Ni}})$ の優れた CO 生成能を示した。また、水素スピルオーバー効果による (Pt + Ni)/AMO の活性向上は Pt:Ni のモル比が 1:1000 においても十分維持されることを確認した。

さらに、水素スピルオーバーによる活性向上は、担体によって異なる二つの反応促進機構の発現によってもたらされることを見出した。講演ではそれらの妥当性についても議論する。

文献

- 1) K. Shun, K. Mori, S. Masuda, N. Hashimoto, Y. Hinuma, H. Kobayashi and H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 8137.
- 2) K. Shun, K. Mori, T. Kidawara, S. Ichikawa and H. Yamashita, *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 6403.

担体(MO_x)を介して活性水素を供給



図 1. 本研究における触媒設計

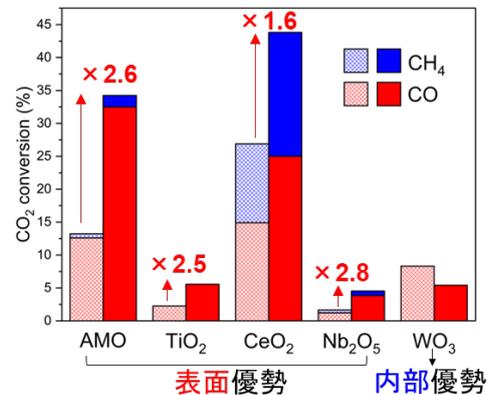


図 2. 各触媒における CO₂ 転化率
(左) Pt/MO_x と Ni/MO_x の平均値
(右) (Pt + Ni)/MO_x の CO₂ 転化率