



配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2024 年 6 月 24 日

報道機関 各位

貴金属原子を孤立させた金属ナノ多孔体

【本研究のポイント】

- ・アモルファス(非晶質)^{注 1)}骨格の金属ナノ多孔体^{注 2)}上での置換メッキにより貴金属シングルアトム(単一原子)を析出
- ・高い表面積の支持体を利用することで、貴金属原子を 12 wt%程度まで導入させることに成功
- ・高活性な水素発生電極触媒として機能し、高い安定性を保持

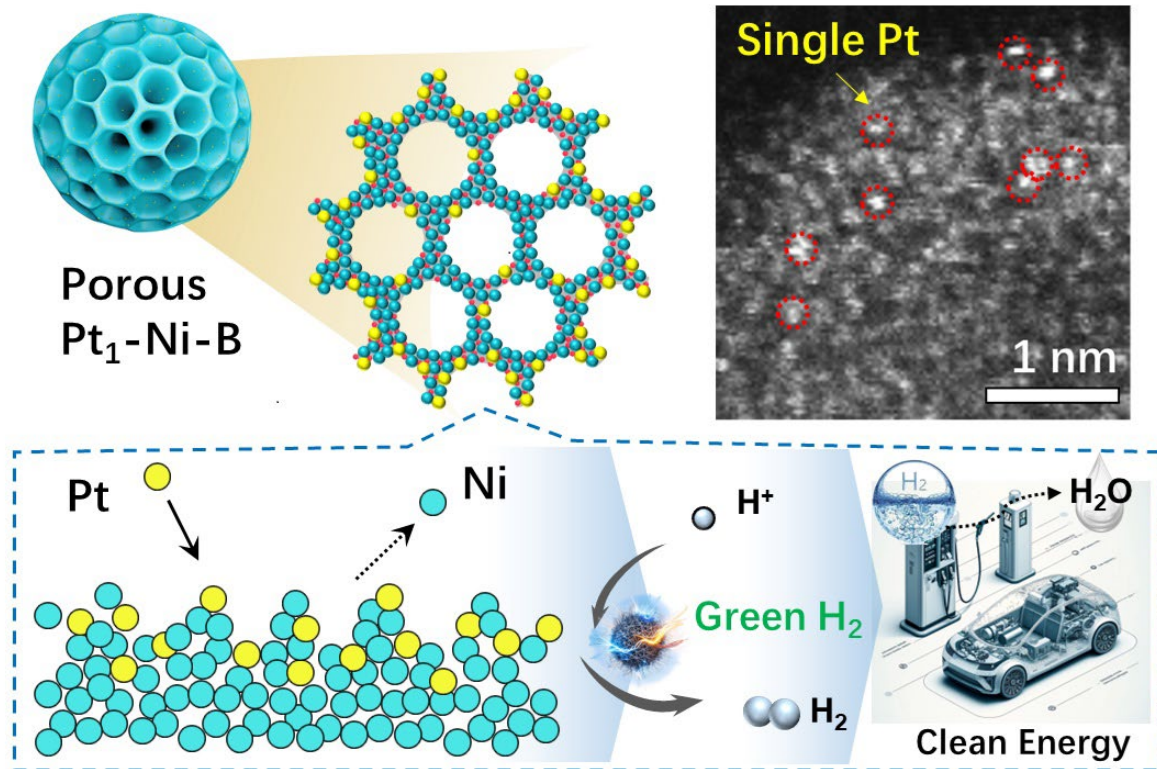
【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の山内 悠輔 卓越教授、Yunqing Kang(カン ユンチン)外国人特別研究員(JSPS)、早稲田大学理工学術院の朝日 透 教授らの研究グループは、豪州クイーンズランド大学との共同研究で、アモルファス(非晶質)の金属骨格からなるナノ多孔体を支持体として用いて、貴金属原子を均一に孤立分散させる方法を提案しました。

特に、原子レベルで分散した白金族金属^{注 3)}の原子は独特の幾何学的構造を持ち、高い原子利用効率を実現できるため、次世代ナノ触媒^{注 4)}として非常に有望です。近年では、カーボン支持体^{注 5)}に単核の金属活性点が固定化されたシングルサイト触媒^{注 6)}が注目されていますが、多くの場合、これらの金属はイオン状態であり、カーボン支持体とは配位結合しています。そのため、構造的な安定性に欠けるなどの問題がありました。

本研究では、均一に白金原子を分散させる理想的な支持体として、均一なメソ細孔を持ち、骨格がアモルファス状態のニッケルで構成されたナノ多孔体を提案しました。高い表面積を有する支持体上での置換メッキ^{注 7)}により、白金原子が孤立形成し、最大で 12 wt%までの均一に分散させることが可能になりました。Pt 原子と Ni 原子は金属結合で結ばれており、優れた電気触媒による水素発生性能を示し、長時間にわたり安定した状態でした。また、本手法により他の金属原子や複数の種類の金属原子なども同時に孤立して形成させることもでき、シングルサイト触媒の新たな合成法として今後注目されると期待しています。

本研究成果は、2024 年 6 月 21 日付オープンアクセス雑誌「Science Advances」にて掲載されました。



【研究背景と内容】

原子レベルで分散された金属は、その高い金属利用効率と独自の幾何学的構造により、様々な触媒用途のための有望な材料として注目されています。特に、白金族金属は、単一原子(シングルアトム)を形成する場合、非常に高い触媒活性を示しますが、その一方で不安定になりやすいという課題があります。

この問題を解決するための効果的な手法の一つとして、特定の支持体上にシングルアトムを形成させ、それらの相互作用を強化することで触媒活性を調整する方法が挙げられます。そのため、優れた触媒活性を持ちながらも、高価な金属の利用効率を最大化できるため、原子レベルで分散された貴金属原子を高い担持量で導入する新規触媒の研究が盛んに行われています。

これまで、窒素含有カーボン複合材料、金属酸化物、金属硫化物などの様々な支持体がシングルアトムをうまく分散させる理想的な基質として広く研究されてきました。しかし、これらの支持体上では、多くの場合、シングルアトムの酸化状態(金属イオンの状態)を形成しています。別の手法として、単一原子合金を形成する方法があります。この合金中では、ゲスト金属原子が他の金属基質によって隔離され孤立状態になっているため、お互いの金属は金属結合でつながっています。これまでに、Pt/Ni(Ni 基質への Pt 孤立原子の導入)、Pt/Cu、Ir/Co、Pd/Cu など報告されてきましたが、すべての基質はナノ構造を持たないものや結晶性ナノ粒子に限定されているため、多くのシングルアトムを導入できませんでした。

本研究では、アモルファス骨格を有するナノポーラスニッケル(Ni)を支持体として用い

て、置換反応によって生成された原子レベルで均一に分散した Pt 原子を導入することに成功しました。高い表面積を有する支持体上での置換メッキにより、白金原子が形成し、最大で 12 wt%までの白金原子を均一に分散させることが可能になりました(図1, 図2)。Pt 原子と Ni 原子は金属結合で結ばれており、長時間にわたり安定で、優れた電気触媒による水素発生性能を示します。

【成果の意義】

貴金属は、その高い触媒活性から広く利用されていますが、原子レベルで分散させたシングルアトム触媒は、貴金属の利用効率を最大限に引き出すために非常に有望であります。シングルアトム触媒は、原子一つ一つが活性点となるため、触媒表面全体で効率的に反応を進めることができます。さらに、本研究ではこれらが高い表面積を持つナノ多孔体に担持することで、高い導入量を実現しながら、安定した性能を維持することが可能になりました。

本研究成果により、水素生成反応やその他のエネルギー変換プロセスにおいて、高効率で耐久性のある触媒を提供することが期待されます。また、貴金属の効率的な利用を促進することで、経済的かつ環境に優しい触媒システムの開発にも貢献すると期待されます。

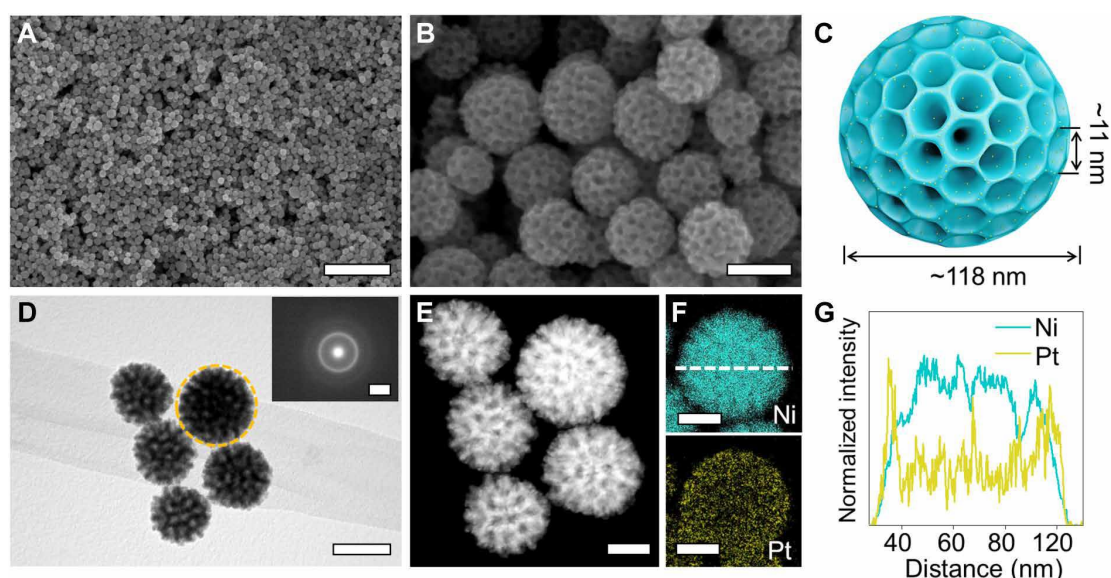


図 1. (A) 低倍率の走査型電子顕微鏡(SEM;スケールバー:1 μm)、(B) 高倍率の SEM(スケールバー:500 nm)、(C) 生成物のイラスト図、(D) 透過型電子顕微鏡(TEM)画像(スケールバー:100 nm)、(E) HAADF-STEM 像(スケールバー:50 nm)、(F) 元素マッピング(スケールバー:500 nm)、及び(G) ラインスキャン元素マッピングプロファイル。

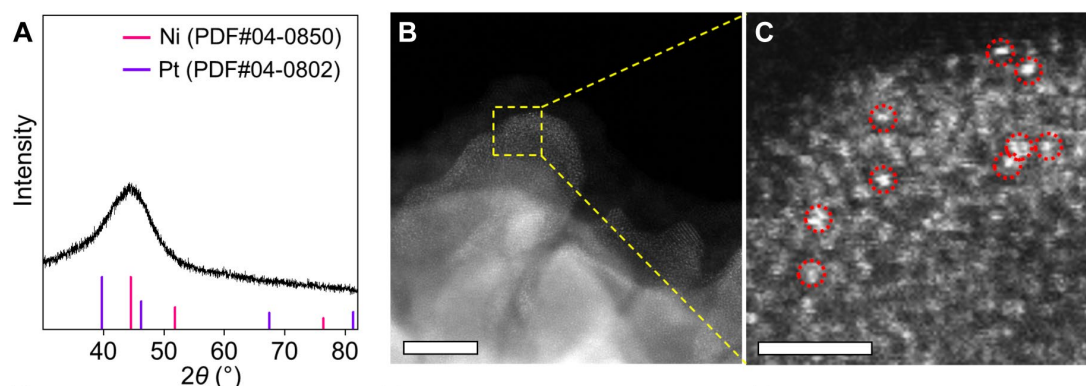


図2. (A) 粉末 X 線回折(XRD)パターン、(B) 高解像度 HAADF-STEM 画像(スケールバー:5 nm)、及び(C) (B)の選択領域の拡大 HAADF-STEM 画像(スケールバー:1 nm)。赤い円で囲まれた明るい点は、原子レベルで分散された白金原子の位置を示している。

本研究は、2020 年 10 月から始まった JST-ERATO『山内物質空間テクトニクスプロジェクト』の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1)アモルファス(非晶質):

原子が規則正しく並んでおらず、結晶構造を持たず、無秩序に配置されている状態を特徴とする。これにより、特定の物理的特性や化学的特性が生じ、さまざまな応用分野で重要な役割を果たしている。

注 2)ナノ多孔体:

ナノメートル(1 ナノメートル=10 億分の 1 メートル)スケールの細孔(ポア)を持つ材料のことを指す。これらの細孔は、材料全体の特性に大きな影響を与え、特に表面積の増大や物質の吸着、触媒反応、分子の分離などの応用において重要。

注 3)白金族金属(Platinum Group Metals, PGM):

周期表の第 5 族および第 6 族に属する 6 つの貴金属を指す。具体的には、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)。これらの金属は、化学的性質や物理的性質が類似しており、特に触媒としての優れた性能から広く利用されている。

注 4)ナノ触媒:

ナノメートル(1 ナノメートル=10 億分の 1 メートル)サイズの粒子を持つ触媒のこと。その極小サイズによって特有の物理的、化学的特性を持ち、従来の触媒よりも高い触媒活性や選択性を示すことが多い。

注 5)支持体:

触媒における支持体とは、触媒活性物質を保持し、その分散を助けるための材料のこと。

注 6)シングルサイト触媒:

触媒活性の中心となる金属原子が単一の原子として存在する触媒のことを指す。

注 7)置換メッキ(ちかんめっき):

ある金属基質上に別の金属を析出させる化学プロセスの一つ。このプロセスでは、基質となる金属が溶液中の別の金属イオンと化学的に反応し、基質の表面に新しい金属が析出することによって、メッキ(薄い金属層)が形成される。この反応は、基質金属の溶解と新しい金属の析出が同時に進行するため、置換メッキと呼ばれる。

【論文情報】

雑誌名: Science Advances

論文タイトル: Mesoporous amorphous non-noble metals as versatile substrates for high loading and uniform dispersion of Pt-group single atoms

著者: Yunqing Kang(外国人特別研究員)(名古屋大学), Shuangjun Li, Ovidiu Cretu, Koji Kimoto, Yingji Zhao, Liyang Zhu, Xiaoqian Wei, Lei Fu, Dong Jiang, Chao Wan, Bo Jiang, Toru Asahi(早稲田大学), Dieqing Zhang, Hexing Li, Yusuke Yamauchi(名古屋大学)

DOI: 10.1126/sciadv.ado2442

URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.ado2442>