

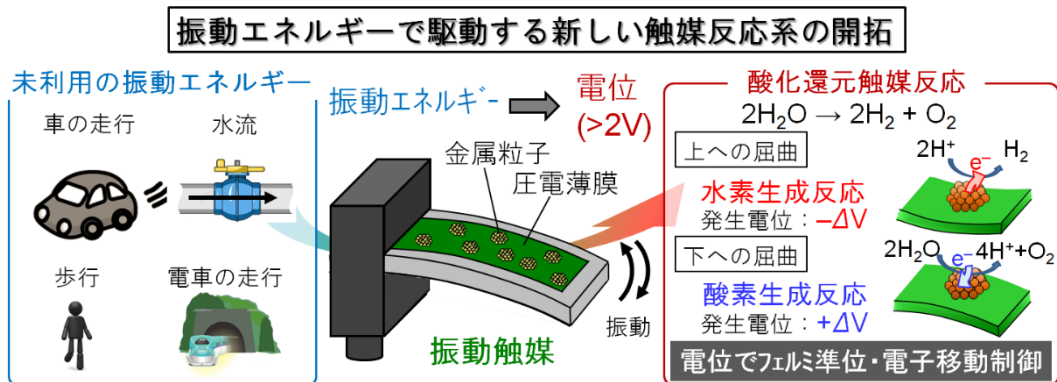
## 「振動エネルギーで駆動する新しい触媒反応系の開拓」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：山添 誠司

## 1. 研究のねらい

自然エネルギーや未利用エネルギーの有効利用技術の確立は持続可能な低炭素化社会を実現する上で必要不可欠である。これまで見過ごされてきた、身の回りで発生し、かつ定常的に得ることが出来る低周波（～200 Hz）の振動エネルギー（人の歩行、車・電車の走行等）を利用した触媒反応技術を開発することができれば、光、熱、電気等のエネルギーを利用した触媒反応系に並ぶ新しい非在来型反応プロセスとなると確信している。本研究では、前例のない、振動エネルギーを駆動力とした新しい触媒反応系を実現するため、振動エネルギーで分子を活性化できる“振動触媒（Vibrocatalyst）”とこれを用いた“振動触媒反応システム”を提案・開発する。具体的には、軟らかい基板の上に振動エネルギーを数Vから数十Vの電位（ $\pm\Delta V$ ）に変換する圧電薄膜とその表面に金属活性サイトをデザインした板状の振動触媒を用いて任意の周波数・加振力の振動を発生し、かつ基質と触媒が効率よく反応できる振動触媒反応装置を開発する。本触媒反応系では、振動エネルギーを効率良く機械エネルギーに変換するため、共振現象を利用することを特徴の1つとする。共振現象を用いて振動エネルギーにより発生した高い電位を利用して表面金属粒子のフェルミ準位を制御することで金属粒子内の電子の動き（電子授受）を能動的に制御し、表面金属の酸化還元を利用して触媒反応を進行させる。具体的には共振で交互に発生する正電位と負電位を利用し、時間で酸化反応と還元反応を分けることで反応を進行させる。本研究で開発する振動触媒反応系は誘電体の科学に電気化学と触媒化学を融合させた全く新規の反応系であるため、まずはシンプルな反応系である水分解反応にターゲットを絞り、振動触媒反応プロセスの構築と高活性な振動触媒開発のための基盤技術を確立する（スキーム1）。



スキーム1 本研究の概要

## 2. 研究成果

## (1) 概要

本研究では、200Hz 以下の身の回りで発生する振動をエネルギー源とした新しい触媒反応系「振動触媒反応系」を開発することを目的に研究を行った。目的を達成するために、①振動触媒反応容器・装置の設計・開発、②水素酸化反応を用いた振動触媒反応の原理検証、を計画的に行った。①では、体積の小さい小型の反応容器でかつガス流通可能な新しい振動触媒反応容器を開発した。また、開発した反応容器は、振動中に触媒で発生する電位のモニターシステム、板状の触媒の表面および裏面へのグランド接続機構を兼ね備えている。②では、振動周波数、発生電位、触媒の反応表面を制御することで、振動触媒反応の動作原理を明らかにした。特に発生電位がある電位を超えると反応が進行することから、振動触媒反応では一定以上の電位が必要であることを見出した。このように①、②の課題を計画的に遂行し、当初の研究目的であった共振現象を利用した新しい振動触媒反応系の基盤構築と反応開発に成功した。

さらに、本さがけ研究を通じて、領域内外のさがけ研究者との共同研究を実施した。主体的に行った共同研究として、担持金属触媒の金属表面に塩基触媒であるニオブ酸化物クラスターをデザインした二元機能触媒を開発し、塩基触媒作用と水素化触媒作用の両方の機能を発現することで本触媒がニトロ基の水素化反応に高い活性を示すことを見出した。他にも X 線吸収微細構造を用いた構造解析技術により、領域内外で共同研究を実施した。

## (2) 詳細

### テーマ① 振動触媒反応容器・装置の設計・開発

本研究で開発する振動触媒反応システムでは、基板の上に圧電薄膜を製膜した素子に活性サイトとなる金属粒子をデザインした触媒を用いる。この板状の触媒を共振させることで数 V 程度の電位を発生させ、この電位を利用して表面の金属粒子の電子を能動的に制御することで酸化還元反応を引き起こす。この反応を行うための反応装置として、振動触媒を固定するホルダーとそれを覆うガスフロー可能な容器が振動発生装置に固定化された振動触媒反応装置を開発した。ファンクションジェネレーターにより振動波形を振動発生器に入力することで任意の周波数の振動を発生させ、振動発生器の電流値で加振力を制御することが出来る。振動触媒の共振周波数や発生する電位はホルダー背面からオシロスコープによりモニターすることができる。発生電位をモニターするためのシステムは同じさがけ「反応制御」の研究者である金沢大学の高橋康史先生に作製していただいた。また、反応容器の小型化を行い、当初、容器体積が 840 mL だったものを 150 mL まで小型化することに成功した。新しい反応容器を用いることで見かけの反応速度が倍以上になった。さらに、この小型反応容器は外部から内部に導線を繋ぐことができる穴を有しており、反応中に振動触媒で発生している電位の計測、外部電場の印加、アース接続、が可能になっている。

### テーマ② 水素酸化反応を用いた振動触媒反応の原理検証

振動エネルギーで反応が進行することを確認するため。水素酸化反応 ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) をテスト反応として行った。触媒には市販の圧電素子 (THRIVE K2512U1; SUS

基板に製膜された  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$  (PZT) 厚膜表面に Ag 電極が製膜されたもの : Ag/PZT/SUS) を用い。触媒を反応容器にセットし、振動を加えたところ、150-152 Hz で共振した。共振周波数は触媒の長さ、重さ、厚さによって変わることも確認した。反応は 1% $\text{H}_2$ 、5% $\text{O}_2$  中、閉鎖系で行った。共振振動を触媒に印加したところ、水素酸化反応が進行した。24 h 後、振動を停止すると水素酸化反応も停止した。以上のことから、共振振動により、水素酸化反応が進行することを見出した。24 h 反応での TON は表面の Ag 電極の Ag 1 原子あたり 3000 であり、触媒的に反応が進行していることも確認した。

次に、振動の周波数を変えてた時の触媒活性を調べた。触媒に印加する振動周波数を変えたところ、共振周波数 150-152 Hz から振動数が 10 Hz 以上変わると発生電位は減少し、振動周波数 130 Hz 及び 170 Hz では発生電位  $V_{P-P}$  は 1 V 以下になった。このことから、共振現象を利用することで高い電位を発生させることができることを確認した。各振動周波数における水素酸化反応の活性を調べたところ、 $V_{P-P} \geq 3.0$  V で 3%以上の水素転化率を示し、共振周波数近傍で最も高い転化率を示した。 $V_{P-P} \leq 2.0$  V 下では転化率は著しく減少した。

最後に振動の加振力を変えて、共振条件 (152 Hz) での触媒活性に対する発生電位依存性を調べたところ、 $V_{P-P}$  が 2 V 以上で触媒活性を示した。このことから、水素酸化反応は、 $V_{P-P} \geq 2$  V の電位が必要であることがわかった。

以上の結果を踏まえ、振動エネルギーによる水素酸化反応の反応機構を考察した。共振振動時に高い触媒活性が得られること、発生電位は  $V_{P-P}$  が 2.0 V 以上必要であること、Ag 電極側で反応が進行することから、次の反応機構で反応が進行していることが予想される。共振振動により、振動触媒表面に  $\pm 1$  V 以上の電位が印加される時に水素酸化反応が進行する。屈曲により Ag 電極側に -V の電位が PZT から印加されると表面の Ag 電極のフェルミ準位が V だけ不安定化し、Ag 電極から酸素分子に電子が移動することで Ag 電極表面が酸化される。その後、触媒が逆に屈曲し +V の電位が Ag 電極側に印加されると Ag 電極および表面の Ag 酸化種のフェルミ準位が V だけ安定化し、Ag 酸化種が気相中に  $\text{H}_2$  と反応・還元するとともに  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する。これにより触媒サイクルが進行すると結論した。

### 3. 今後の展開

本研究により、振動エネルギーで駆動する触媒反応プロセスの基盤技術を確立できたと考えており、光触媒や電極触媒と並ぶ、“振動触媒”分野を触媒化学に新設できると確信している。しかし、触媒の更なる高効率化 (薄膜の高比表面積化、ドメイン制御による圧電特性向上、表面活性種の新開発)、他の触媒反応への展開、各振動発生場所に適した触媒反応デバイス開発など、実用化に向けた課題は山積みである。こうした課題を解決するためには、活性サイトデザインのための触媒化学を中心に、電子移動制御のための電気化学、振動エネルギー高効率利用のための誘電体科学、物理学など、異分野の知識が必要不可欠である。今後は、本研究成果を基盤に分野の垣根を超えた新しい融合研究により振動触媒の科学の発展を進める。

#### 4. 自己評価

##### ・研究目的の達成状況

本研究では、振動エネルギーを駆動力とした新しい振動触媒反応系の開発を最終目標としていた。本目標を達成するために2つの課題（①振動触媒反応容器・装置の設計・開発、②水素酸化反応を用いた振動触媒反応の原理検証）を設定し、計画的に遂行した。2021年12月4日に当大学で大きな火災があり（隣の研究室から出火）、当研究室の実験室・装置が全て使えなくなってしまい、2022年5月まで（約6カ月間）実験ができない状況が続いたが、その後、研究を再開し、全ての課題に対して目標を100%達成できたと考えている。ただし、論文化ができておらず、2023年1月中に論文を提出する予定である。

##### ・研究の進め方

研究は山添を中心に、大学院生2名で遂行した。振動触媒反応に必要な装置（振動発生装置、ファンクションジェネレーター、オシロスコープ、ガスクロマトグラフィー等）や振動触媒作製に必要な装置（加熱装置、スピンドーター、スパッタ装置、強誘電特性評価装置等）を計画的に購入した。ただし、2021年12月4日の火災により、購入した装置全てが使えなくなってしまった。その後、研究総括やJSTの事務の方々のご助力により、新たに反応装置を購入するための追加予算をいただけたおかげで、2022年5月より実験を再開することができた。2022年5月より研究を再開し、目標を100%達成することができた。

##### ・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

本研究ではこれまで未利用で合った振動エネルギーを駆動力としており、エネルギーおよび環境の観点からカーボンニュートラルに資する技術であると考えている。また、本研究により、振動エネルギーで駆動する触媒反応プロセスの基盤技術を確立できたと考えており、光触媒や電極触媒と並ぶ、“振動触媒”分野を触媒化学に新設できると確信している。実際、本研究成果を触媒学会で発表し、ポスター賞を3回受賞しており、客観的にも学術的に評価されている。

また、本研究を通して2つの特許を申請するに至り、工業的な応用もできるのではないかと考えている。また、空気中の微量の有害物質の除去にも有効であると考えており、空気清浄化技術への応用ができると確信している。

##### ・その他

本領域の内外の研究者との交流により、幾つかの共同研究を推進するに至った。主導的におこなった「担持金属に金属酸化物クラスターを修飾した二元機能触媒の開発」では同じ領域の東京大学の鈴木康介先生と共同で行い、Chem. Commun.に論文が採択された。また、当方がもつ放射光施設を使った触媒の構造・電子状態解析技術を利用した共同研究を実施し、以下に示す成果を得ることができた。

1. 東京大学 鈴木康介先生：3報（*Angew. Chem. Int. Ed.*, **134**, e202205873, *Chem. Sci.*, **13**, 5557-5561 (2022), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 16994-16998 (2021)）

2. 東京都立大学（以前は北九州市立大学） 天野史章先生：2報（*J. Phys. Chem. C*, **126**, 1817-1827 (2022), *J. Catal.*, **397**, 192-200 (2021)）
3. 北海道大学 古川森也先生：2報（*Nat. Commun.*, **11**, 2838 (2020), *ACS Catal.*, **10**, 5163-5172 (2020)）

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文（原著論文）発表

研究期間累積件数：1件

1. S. Kikkawa, S. Fukuda, J. Hirayama, N. Shirai, R. Takahata, K. Suzuki, K. Yamaguchi, T. Teranishi, S. Yamazoe, "Dual functional catalysis of  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ -modified Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Chem. Commun.*, **58**, 9018-9021 (2022).

担持金ナノ粒子表面に塩基性のニオブ酸化物クラスターを修飾した多元機能触媒を開発し、塩基触媒作用と水素化触媒作用の両方の機能を利用してニトロ基の水素化反応に高い活性を示す触媒であることを報告した。

### (2) 特許出願

研究期間全出願件数：2件(特許公開前のも含む)

1	発明者	山添誠司、吉川聡一、宇野太喜
	発明の名称	水素発生装置、及び水素発生方法
	出願人	東京都立大学
	出願日	2022/09/05
	出願番号	特願 2022-140690
	概要	振動触媒を利用した振動エネルギーによる水からの水素発生に関する特許
2	発明者	山添誠司
	発明の名称	振動触媒反応素子、振動触媒反応装置、および振動触媒反応方法
	出願人	東京都立大学
	出願日	2020/05/01
	出願番号	特願 2020-081348
	概要	身の回りの振動エネルギーを駆動力とした新しい触媒反応装置、触媒の形状、反応方法に関する特許

### (3) その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等）

(1) 宇野太喜、吉川聡一、天野史章、山添誠司、「低周波振動駆動型振動触媒による水からの水素生成」、第130回触媒討論会、P12、富山大学、富山、2022年9月、学生ポスター発表賞。

(2) 松山知樹、宇野太喜、平山純、吉川聡一、山添誠司、「200 Hz以下の振動を利用した振動触媒反応」、第127回触媒討論会、1P15、オンライン、2021年3月、学生ポスター発表賞。

(3) 松山知樹、平山純、山添誠司、「低周波振動をエネルギー源とする"振動触媒"反応系の開発」、第126回触媒討論会、P050、オンライン、2020年9月、学生ポスター発表賞。

一發表賞。