

高い原子秩序を備えた金属間化合物 ナノ粒子の常温合成と触媒特性

阿部 英樹¹⁾ Govindachetty Saravanan²⁾ 許 亜^{**}
 関戸 信彰^{1)***} 御手洗容子^{2)***} 下田 正彦^{****}

1. はじめに

ナノ粒子状の金属活性点を高比表面積支持材料に分散・担持させた「金属触媒」は、排ガス浄化や燃料電池電極を初め、多くの重要な用途に対して優れた特性を発揮する一方、微量不純物の表面吸着によって触媒活性が損なわれる「不純物被毒」という課題を抱えている。実際、自動車排ガス浄化触媒の材料として使用されるパラジウム(Pd)は、排気ガス中のイオウ不純物(SO_x)によって強く被毒される⁽¹⁾。水素燃料電池電極触媒の材料として使用される白金(Pt)は、燃料水素中の一酸化炭素(CO)不純物によって深刻な被毒を受ける⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。不純物被毒に対する耐性を備えた金属触媒の開発は、環境・エネルギー技術における最重要課題の一つである。

2. 金属間化合物触媒の利点と困難

金属触媒開発の主流は、元素金属活性点に対して第二元素を添加・合金化することにより、元素金属が備えている触媒活性を改善・増強した「合金触媒」である。これまでに、元素金属触媒と比較して飛躍的に高い活性を発揮する合金触媒が多数開発されているが、不純物被毒を克服するには至っていない⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。(図1)は、金属触媒表面に対する不純物吸着の模式図である。元素金属(この場合 Pt)の場合、触媒表面に不純物(この場合 CO)が吸着する際、複数の活性原子との間に強固な多核結合が形成される(図1(a))。強固に表面吸着した不純物が反応分子と活性原子との間の接触を妨げる結果、金属触媒の活性は抑制される(不純物被毒)。合金触媒の場合、添加された第二元素(この場合 Ru)は元素金属そのものの結晶格子点上にランダムに配置されるため、触媒表面には部分的に元素金属と同一の活性原子配列が現れる(図

1(b))。元素金属と同一の原子配列に置かれた活性原子は、元素金属の場合と同様に、不純物被毒を受ける。

近年の研究により、不純物被毒に対する金属触媒の脆弱性を克服するために、元素金属とも合金とも異なる固有の原子配列を備えた「金属間化合物」を活性点として利用することが有効であることが明らかになった⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。例えば、Pt とビスマス(Bi)によって構成される金属間化合物 PtBi(NiAs 型構造: $P6_3/mmc$, $a=0.4315$ nm, $c=0.5490$ nm)は、蟻酸の電気酸化反応に対して Pt を凌ぐ触媒活性を示すだけでなく、不純物 CO に対して高い被毒耐性を示す⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。PtBi の最近隣 Pt-Pt 距離は、Pt 単体の最近隣 Pt-Pt 距離と比較して 40% 以上大きい。PtBi 表面においては、活性原子間距離が広すぎるため、不純物・活性原子間の多核結合形成が困難になる(図1(c))。PtBi 表面の不純物被毒耐性は、材料表面における不純物・活性原子間の化学結合が立体化学的に阻害され、弱められた結果であると考えられることができる。

金属間化合物を活性点とする実用触媒材料の実現には、しかしながら、材料合成上の困難が存在する。活性原子として Pt を選択した場合、Pt との間に金属間化合物相を形成する第二元素は、early *d*-metal 元素(Ti, Zr など)、ランタナイド(La, Ce など)、あるいはメタロイド(Si, Ge など)などである⁽⁹⁾。これらの元素はナノ粒子の状態では空気安定性が低く、時に爆発性を示すため、取り扱いが極めて難しい。実際、従来行われてきた合金ナノ粒子合成は、空気安定性の高い鉄族元素(Fe, Ru など)と貴金属元素、あるいは貴金属元素同士の組み合わせに殆ど限定されてきた⁽¹⁰⁾。

3. 最近の研究成果: Pt₃Ti ナノ粒子触媒

最近、水分と酸素を除去した非プロトン性溶媒中、強力な化学還元剤を用いて複数のプリカーサーを同時還元することにより、空気不安定元素を含有する金属間化合物ナノ粒子を

物質・材料研究機構(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) :

* 半導体材料センター 1)主任研究員 2)研究員

** 燃料電池材料センター 主幹研究員

*** 環境・エネルギー材料ラボ 1)主任研究員 2)グループリーダー

**** 光触媒材料センター 主席研究員

Synthesis and Catalytic Performance of Intermetallic Nanoparticles; Hideki Abe, Saravanan Govindachetty, Ya Xu, Nobuaki Sekido, Yoko Yamabe-Mitarai and Masahiko Shimoda (National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: *intermetallic compound, alloy, catalytic poisoning, room-temperature synthesis, nanoparticle*

2010年3月9日受理

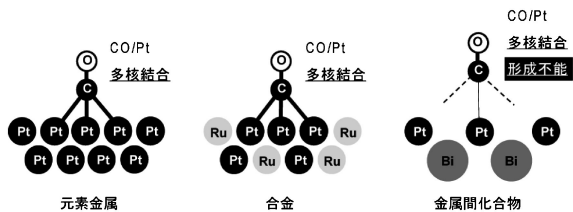


図1 金属触媒表面への不純物吸着. 元素金属 (Pt), 合金 (Pt-Ru) および金属間化合物 (PtBi) 表面に対する一酸化炭素 (CO) 吸着を模式的に示す.

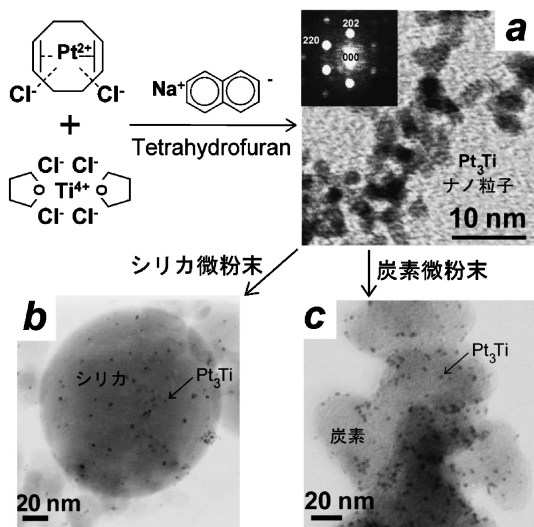


図2 Pt_3Ti ナノ粒子の合成法および電子顕微鏡像. (a) Pt_3Ti ナノ粒子の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像および収束電子線回折 (CBED) 像. (b) シリカ微粉末表面に分散・担持された Pt_3Ti ナノ粒子の STEM 像. (c) 炭素微粉末表面に分散・担持された Pt_3Ti ナノ粒子の STEM 像.

常温・常圧合成する新しい材料合成法が開発された⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾. 一例として, early *d*-metal 元素を含む金属間化合物: Pt_3Ti ナノ粒子の合成とその触媒特性について, 筆者らの取り組みを紹介する. (図2). Pt^{2+} を含有する有機金属化合物: 塩化白金シクロオクタジエン ($\text{Pt}^{2+}(\text{COD})\text{Cl}_2$) と, Ti^{4+} を含有する有機金属錯体: 塩化チタンテトラヒドロフラン ($\text{Ti}^{4+}\text{Cl}_4(\text{THF})_2$) を, 真空蒸留によって水分と酸素を除去したテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) 溶媒中において, ナトリウムとナフタリンのラジカル化合物であるナトリウムナフタライド (Na-naphthalide) を用いて化学還元する. 溶媒を蒸留除去した後, ヘキササン (hexanes) とメタノール (methanol) を順に使用して試料を洗浄し, 反応副生成物を除去することにより, 直径約 2 nm 程度の大きさと Pt : Ti = 3 : 1 の化学量論組成を備えた Pt_3Ti ナノ粒子を得る (図2(a)). プリカーサーにあらかじめシリカまたは炭素の微粉末を混合しておけば, 同じ合成手順を踏んで, シリカまたは炭素表面に Pt_3Ti ナノ粒子が分散・担持された「担持 Pt_3Ti ナノ粒子」を得ることができる. シリカ担持 Pt_3Ti ナノ粒子

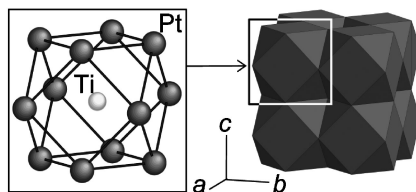


図3 Pt_3Ti の結晶構造. Pt_3Ti の結晶構造は, Ti 原子に配位した12個の Pt 原子が形作る切頂立方体 (左図) が互いの正方形面を共有することによって構築される (右図).

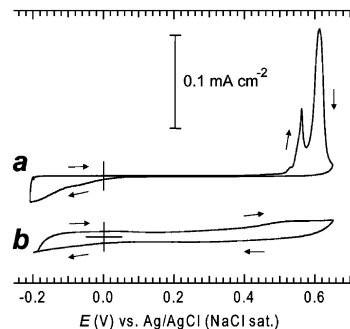


図4 Pt 表面および Pt_3Ti 表面に対する CO 吸着量測定結果. a. Pt 表面. b. Pt_3Ti 表面. 0.1 N 希硫酸水溶液中において, -0.2 V から $+0.65 \text{ V}$ の交流電圧を, 10 mV/sec の掃引速度で印加した.

表1 CO 酸化およびメタノール電気酸化に対する Pt_3Ti ナノ粒子の触媒特性. 参照のために, Pt および Pt-Ru ナノ粒子の触媒特性を示す.

	CO 酸化触媒活性発現温度 ($^{\circ}\text{C}$) (※) (ref. c)	225 $^{\circ}\text{C}$ における CO 酸化率 (%) (※) (ref. c)	メタノール電気酸化触媒活性発現電圧 (V) (14)	+0.20 V におけるメタノール酸化電流密度 ($\mu\text{A cm}^{-2}$) (14)
Pt_3Ti ナノ粒子	125	11.5	+0.04	5.0
Pt-Ru ナノ粒子	—	—	+0.14	4.0
Pt ナノ粒子	200	3.9	+0.40	1.0

※Pt/シリカ 重量比=0.5 wt% のナノ粒子をシリカ粉末表面に担持.

(図2(b))は排ガス清浄化のための CO 酸化触媒として, 炭素担持 Pt_3Ti ナノ粒子 (図2(c))は直接メタノール燃料電池のためのメタノール電気酸化触媒として, それぞれ, 従来の商用触媒を凌ぐ優れた活性を示す (表1)⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.

Pt_3Ti の結晶構造は, 中心に Ti 原子を包摂した Pt 原子の切頂立方体 (truncated cube) が, 6 枚の正方形面を互いに共有することによって構築される (Au_3Cu 型構造: $Pm\bar{3}m$, $a = 0.3904 \text{ nm}$, 図3). Pt_3Ti 表面に対する不純物吸着は, Pt 原子の最近隣に常に 1 個以上の Ti 原子が存在する結果, PtBi 表面と同様, 立体化学的に抑制される. 図4は, Pt ナノ粒子または Pt_3Ti ナノ粒子を分散・固定した電極を水溶液中に浸漬した上, ナノ粒子表面に飽和量の CO 分子をいったん吸着させた後, 電圧印加によって酸化脱離させる過程を, 電極電流の変化として捉えたグラフである⁽¹⁴⁾. Pt ナノ粒子の場合, 印加電圧 $+0.5$ から $+0.6 \text{ V}$ の領域に, CO 分子の酸化脱離に対応する電流値のピークが観察される (図4(a)). 一方, Pt_3Ti ナノ粒子の場合, CO 分子の電気酸化に対応する電流値のピークは殆ど認められない (図4(b)). Pt_3Ti ナノ粒子表面に対する CO 分子の吸着量は Pt ナノ粒子表面と比較して無視できるほど少なく, したがって, Pt_3Ti ナノ粒子は

Pt ナノ粒子を大幅に上回る CO 被毒耐性を備えているものと結論できる。水素燃料電池技術における最大の課題の一つに、燃料水素中の不純物 CO による電極触媒の被毒がある。Pt₃Ti ナノ粒子は、高い CO 被毒耐性を備えていることから、排ガス清浄化触媒や直接メタノール燃料電池触媒としてだけではなく、水素燃料電池材料としての利用が期待される。

4. ま と め

金属間化合物は、元素金属とも合金とも異なる固有の原子配列を備えているため、元素金属触媒や合金触媒では実現できない、不純物被毒耐性を初めとした優れた触媒特性を発現する⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。最近の合成化学の進歩により、実用触媒として高い価値を持つ「担持金属間化合物ナノ粒子」の実現に道が開かれた。触媒現象は、反応化学種・固体表面間の電荷移動を伴う複雑な動的現象であり、いまだ未解明な部分が多い。今後の展開には、触媒化学のみならず、金属学、合成化学、表面化学、計算機科学にわたる広い分野の研究者の連携協力が欠かせない。

文 献

- (1) M. Shelef, *et al.*: Catalysis Today, **62**(2000), 35–50.
- (2) J. W. Long, *et al.*: J.Phys. Chem., B **104**(2000), 9772–9776.
- (3) T. J. Schmidt, *et al.*: J. Electrochem. Soc., **146**(1999), 1296–

1304.

- (4) P. Costamanga, *et al.*: J. Power Sources, **102**(2001), 242–252.
- (5) E. Casado-Rivera, *et al.*: Chem. Phys. Chem., **4**(2003), 193–199.
- (6) E. Casado-Rivera, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., (2004), **126**, 4043–4049.
- (7) D. J., Volpe, *et al.*: J. Electrochem. Soc., **151**(2004), A971–A977.
- (8) J. Sanabria-Chinchilla, *et al.*: Surface Science, **602**(2008), 1830–1836.
- (9) Binary Alloy Phase Diagrams, second ed., ASM International and National Institute of Standards and Technology, (1990).
- (10) B. L., Cushing, *et al.*: Chem. Rev., **104**(2004), 3893–3946.
- (11) K. L. Tsai, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **113**(1991), 1650–1652.
- (12) H. W. Chiu, *et al.*: Chem. Mater., **17**(2005), 4858–4864.
- (13) H. W. Chiu, *et al.*: Chem. Mater., **18**(2006), 1023–1028.
- (14) H. Abe, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **130**(2008), 5452–5458.
- (15) G. Saravanan, *et al.*: to be published in Langmuir.
- (16) T. Komatsu, *et al.*: Chem. Commun., (2001), 1080–1081.
- (17) T. Komatsu, *et al.*: J. Catal., **258**(2008), 306–314.



阿部英樹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1995年 3月31日 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程 中退
1995年 4月 1日 科学技術庁金属材料技術研究所入所
2003年 3月25日 学術博士号取得(埼玉大学)
2003年 4月 1日 独立法人 物質・材料研究機構 主任研究員 現在に至る
専門分野：固体化学・電気化学・固体物理
◎熔融塩電気分解法、液相酸化還元法など独自の合成手法を駆使し、特異な結晶構造と形態を備えた固体化合物の創生および固体物性評価を中心とした研究活動を行う。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★