

金属組織制御を利用した触媒調製

亀岡 聡*

1. はじめに

工業的に一般に使われている金属触媒は、高表面積の担体上(数十 m^2/g 以上; SiO_2 , Al_2O_3 etc.)に触媒活性を担う金属ナノ粒子を高分散させることにより金属の表面積を最大にして有効利用を図っている⁽¹⁾。そのため、金属ナノ粒子の調製法ならびにその担持法に関する研究が盛んになされてきた。一方、筆者らは優れた触媒機能を持つバルク(非担持型)金属・合金触媒を調製するために金属学に基づく新たな触媒材料開発を行ってきた。研究対象としているものが金属ナノ粒子や担持型金属触媒ではなくバルク金属・合金であるため冶金学や金属組織学がそのまま適用でき、合金の組成や構造を含めた制御パラメーターが明確である。そのため、合金ナノ粒子や担持型合金触媒でしばしば問題となる粒子径・分散度や組成の不均一性、担体効果など合金化効果を検討する上で不確定要因となるものがある程度排除できる。しかし、バルク合金自身を触媒材料として用いるので、微粉末化して高表面積を得るには限界があり性能評価において十分な活性が得られない、たとえ高表面積が得られたとしても安定性が不十分であるなどの問題が生じる。これまで、有望なバルク合金触媒の調製法が確立していないためこの分野の材料研究はあまり進展してこなかった。そこで、筆者らはバルク合金自身だけでなくこれを触媒前駆物質として扱い、金属学に基づいた合金組織制御と選択的溶出処理(リーチング処理)あるいは酸化・還元処理を組み合わせることにより、高表面積化だけでなく従来の触媒調製法では得られないユニークな複相合金組織・形態と触媒機能(活性、選択性、熱安定性)を有する合金触媒の調製を試みた。本稿では、紙面の都合上、合金触媒の電子的制御については触れずに幾何学的制御である金属ナノ組織制御とリーチング処理(ポーラス化・高表面積化)または酸化・還元処理を組み合わせた新たな概念による触媒調製法を幾つか紹介するに留まるがご容赦頂きたい。

2. 金属組織と触媒材料設計

触媒化学分野において金属の触媒機能を制御するための常套手段は粒子径制御、担体効果、合金化効果などである⁽¹⁾⁽²⁾。中でも金属の触媒特性を制御するために“合金化効果”は最も良く用いられる方法である⁽³⁾。合金化効果とは、合金化することにより単一金属の場合とは異なる幾何学的効果(アンサンブル効果)や電子的効果(リガンド効果)を触媒機能(活性、選択性、安定性など)に与えるものと認識されている⁽³⁾。現実にはどの金属元素同士をどのように組み合わせるか、またそこからどのような触媒機能が発現するのかなどの合金化効果に関する明確な原理・原則が確立されている訳ではない。一方、金属学分野では、金属原子間の相互作用が親和力の違い(分離・混合効果)により分類・区別されている(概ね、金属間化合物、固溶体、非固溶)⁽⁴⁾。また、Hume-Rothery 則⁽⁵⁾に代表されるような合金安定化に関する優れた経験則も良く知られており、これに関する固体電子論からの理論的な説明もなされている⁽⁶⁾。このように金属学分野では合金に関する原理・原則が比較的確立されており、これらをもとに金属組織制御を行うことで優れた金属材料がこれまでも開発されてきた。しかし、驚くことに金属学と触媒機能とは密接に関連しているにもかかわらず金属学的視点から系統的にこれらを研究・議論することはこれまであまりなかった。実際、触媒分野では“バイメタル(bimetal)やトリメタル(trimetal)”という言葉がよく使われているように、金属間の相互作用の形態や構造を意識・区別せず曖昧に“合金”が認識されている場合も多い。現実には2元系金属触媒の場合、ナノサイズの金属・合金粒子を対象としているため、合金形成の有無、合金粒子の状態、構造、組成など均一である保証も無く不明瞭な部分が多く大まかにこれらを表現するのに“バイメタル”は便利な表現なのかもしれない。触媒反応は表面で起こるため触媒材料開発の視点や認識はバルクを

* 東北大学准教授; 多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Preparation of Catalytic Materials Based on Metallurgy; Satoshi Kameoka (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)
Keywords: catalytic materials, metallurgy, nanoporous metal catalyst, nanocomposite catalyst, amorphous catalyst
2011年5月23日受理

扱う金属材料のそれらとは当然異なるが、新しい金属・合金触媒を開発するうえで金属材料分野で培われてきた金属や合金の特性を巧みに利用した組織制御法を触媒材料調製に適用することは重要である。

3. 組織制御による触媒材料の調製とその特性

(1) ナノポーラス触媒

触媒材料分野においてバルク型合金の活性化処理法としてラーネー法が古くから知られている⁽⁷⁾。これは、触媒活性金属を含む Al 基合金 (Al-TM: TM = Ni, Cu, Co など) からアルカリ水溶液中で Al を選択的に溶出 (リーチング処理) させて活性かつ高表面積 (~100 m²/g) を有するポーラス金属触媒を得る方法である⁽⁷⁾⁽⁸⁾。一般的に原料となる合金は単相合金ではなく複相のものが用いられている⁽⁹⁾。その理由は、当初、高活性な触媒を得るための合金組成は、合金のつくりやすさ、粉碎性、Al の溶出性などの観点から経験的に決められていたが、実はこれらの合金組成は金属組織学的に見ればラーネー合金として理に適っていることがわかってきた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。一方、金属材料分野では合金中の単な金属だけを選択的にエッチングしてナノポーラス金属を作製する脱合金化法が知られており、最近、中でも Au-Ag 合金の脱合金化によるナノポーラス Au 形成に関するメカニズムや特性などを含めた研究が盛んに行われている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。しかし、ポーラス構造の形成メカニズムや母合金組織の影響などについて未だ不明な点も多く、今後のさらなる解明が待たれる。

筆者らは、広い組成範囲を持つ固溶体とは異なり、化学量論組成で各金属原子が骨格構造中の特定サイトに規則正しく配置している規則合金あるいは金属間化合物は金属原子の存在環境が均質であるため、金属・合金触媒の前駆物質として適していると考えた。規則合金 AuCu₃ を前駆物質として硝酸でリーチング処理を行うと (式 (1): Cu 溶出率 95.4%), 均一なポーラス構造を持った Au 組織が形成した (図 1(a))⁽¹⁴⁾。また、この試料の表面積はリーチング処理後著しく向上した (処理前: 0.013 m²/g → 処理後: 1.3 m²/g)。これまで触媒的に不活性と信じられてきた Au はナノ粒子化することで極めてユニークな触媒特性を発現することが知られている⁽¹⁵⁾。そこで、このポーラス Au の触媒特性を調べる目的で CO 酸化活性を測定したところ、Au ナノ粒子が担持された Au/TiO₂ 触媒に匹敵する高い CO 酸化能を有することがわかった (図 2(b))。高い CO 酸化能に関する同様な結果は、固溶体 Au-Ag 合金を脱合金化して作製したナノポーラス Au でも既に報告されており⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、この高い触媒能はポーラス化による表面積の増大だけでなく残留 Ag が酸素解離を促進させているためと解釈されている⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾。しかし、筆者らは、①Au 表面積あたりの見かけの反応速度を比べるとポーラス Au と Au/TiO₂ とでは著しい差は見られないこと (ポーラス Au: 9.4, Au/TiO₂: 14.2 (10⁻⁴ mol_{CO} min⁻¹ m_{Au}² at 333 K)), ②このポーラス Au (~100 nm) はサイズのほぼバルク状態と見なせるにもかかわらず XRD において Au

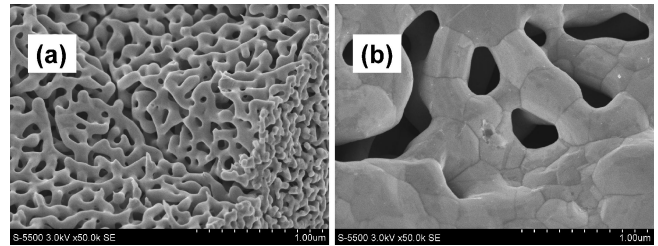


図 1 規則合金 AuCu₃ のリーチング処理後の走査電子顕微鏡写真。(a)リーチング処理後⁽¹⁴⁾, (b)熱処理後。

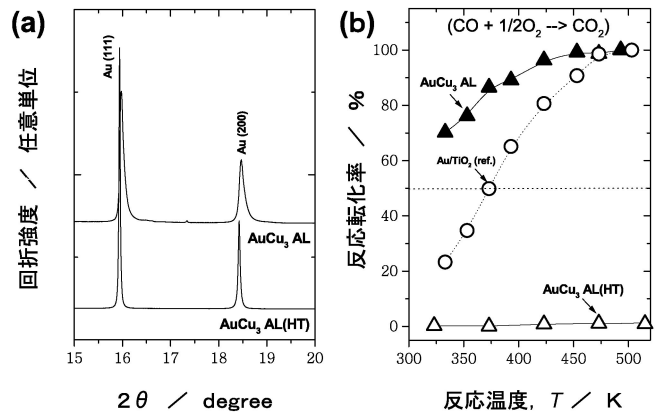
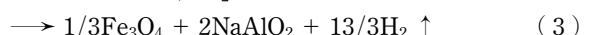
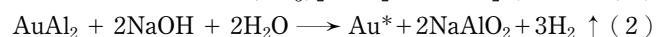
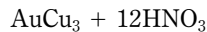


図 2 リーチング処理した規則合金 AuCu₃ の熱処理効果。(a) XRD パターン ($\lambda = 0.65297 \text{ \AA}$ @ Spring-8), (b) CO 酸化活性。

回折ピークのプロード化が観測されていることから (図 2(a)), 残留物 (Cu) が反応に直接関わっているというより Au の特異なバルク (微結晶子化と不均一歪み) ならびに表面 (ステップ, エッジなどの配位不飽和な活性 Au 原子サイト) 構造の形成・安定化に寄与していると考えている。特に、この結果で興味深いことは、Au 触媒の活性発現には Au のナノ粒子化 (~3 nm) あるいは Au ナノ粒子と酸化物担体間の接合界面が必要十分条件であるという従来の認識では説明できない点である。今後さらに詳細な検討が必要であるが、この知見は、従来の担持型触媒の概念と調製法では到達できないユニークな構造体の形成と高い性能・機能を有するポーラス金属触媒が比較的簡便な方法で調製できることを示している。



一方、このポーラス Au は図 1(b) に示すように熱処理 (例えば、He 中 773 K) を行うと容易にシンタリングが進行し著しい活性低下 (図 2: AuCu₃ AL (HT)) を引き起こした。そこで、筆者らは、高い活性と熱的安定性を向上させるために活性を担う合金相と熱安定性を担う合金相からなる複相合金組織の利用を考え、最近これらを実現しうる均質な共晶組織

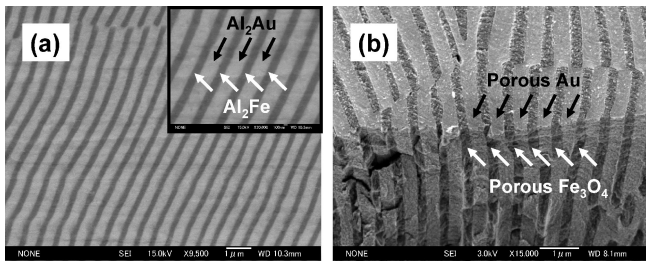


図3 共晶 Al-Au-Fe 合金の走査電子顕微鏡写真. (a) リーチング処理前, (b) リーチング処理後.

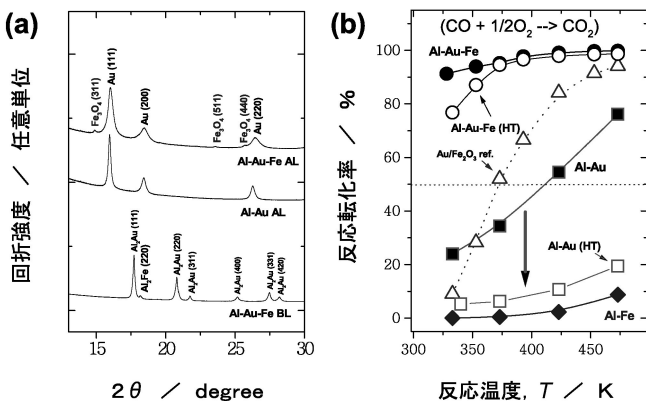


図4 リーチング処理した Al-Au-Fe 合金の熱処理効果における Al-Au との比較. (a) XRD パターン (@SPring-8), (b) CO 酸化活性.

を持つ複相合金を見出した⁽¹⁹⁾. しかもこの合金は通常の溶解法で容易に作製でき幅広いオーダー (nm~ μ m) で均一な組織サイズの制御が可能である. この共晶複相合金をリーチング処理 (ポーラス化と高表面積化) することにより, 高活性の維持と弱点であった表面積や熱安定性の問題が克服できた例を次に紹介する.

図3(a)に示すのは, Al-Au-Fe 合金系で見出した均質なラメラ構造をもつ共晶合金の SEM 像である⁽¹⁹⁾. これは通常の溶解法で容易に作製でき従来の共晶組織に比べ桁程度小さいサブミクロンオーダーの極めて均質な共晶組織である⁽²⁰⁾. この Al-Au-Fe 合金の XRD 測定において, Al-Au-Fe の 3 元系金属間化合物起因の回折ピークは観測されず, Al₂Au と Al₂Fe 由来の回折ピークのみが観測されたことから擬 2 元系共晶合金であることがわかった (図4(a): Al-Au-Fe BL). この共晶組織は, 組成分析の結果, Al₂Au (図3(a): 淡色部) と Al₂Fe (図3(a): 濃色部) から構成されていることを確認した (Al₂Au/Al₂Fe/Al₂Au 層状組織). Al-Au-Fe 合金を NaOH 水溶液でリーチング処理すると, Al のみが選択的に溶出し (式(2), (3): Al 溶出率: 98%), 母相 (Al₂Au, Al₂Fe) は完全に消失した (図4(a): Al-Au-Fe AL). 興味深いことに, リーチング後でもラメラ組織は維持されてポーラスな Au/Fe₃O₄/Au (図3(b), Au: 淡色部; Fe₃O₄: 濃色部; 図4(a) Al-Au-Fe AL) に変化していることがわかった. リーチング後の Al-Au-Fe 合金の表面積は

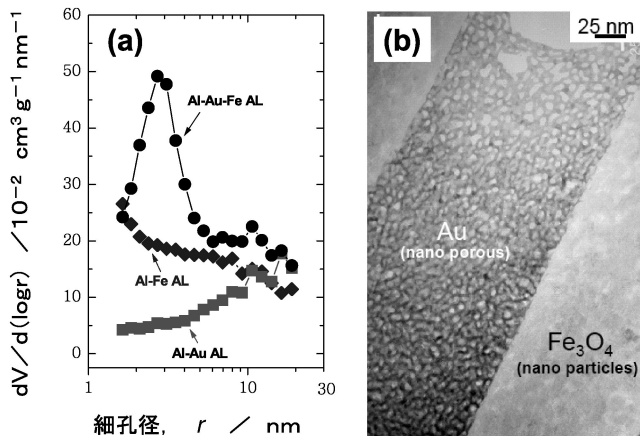


図5 (a) 各種ポーラス金属触媒の細孔分布曲線 (BJH プロット)⁽¹⁹⁾, (b) 共晶 Al-Au-Fe 合金のリーチング処理後の高分解能 TEM 像⁽¹⁹⁾.

処理前に比べ著しく増大し (0.03 m²/g (リーチング前) \rightarrow 20.2 m²/g), 細孔分布を調べてみるとメソ細孔 (細孔径: 3 nm, 10 nm 程度; 図5(a)) が存在しており, 高分解能 TEM 写真からもメソ細孔の存在が確認できた (図5(b)). また, このリーチング後の試料を触媒として CO 酸化反応を行ったところ (図4(b)), Al₂Au, Al₂Fe 各単相から調製した触媒よりよりはるかに高い活性を示すことがわかった. また, 高温処理 (He 中 773 K) を施すと Al-Au 合金から調製した触媒は著しく活性低下したのに対し, Al-Au-Fe 合金から調製した触媒では活性低下がほとんど観測されず熱的安定性が著しく向上していることがわかった (図4(b): Al-Au-Fe (HT), Al-Au (HT)).

ここで, 示したように 2 種類の合金相を有する複相合金の組織・形態制御を行い, 触媒活性相 (ex. ポーラス Au) と熱安定相 (ex. ナノ粒子 Fe₃O₄) を組み合わせれば従来のバルク型金属触媒の弱点である表面積と熱安定性の問題が克服できる. 異なる触媒能を有する合金 A 相, B 相を組み合わせただけの場合には二元機能化も可能となる. この複相組織をナノオーダーでデザインすればさらに効率良く反応物質と反応熱の移動ができ, “酸化反応+還元反応” や “発熱反応+吸熱反応” などの相反する複雑な反応系にも十分対応できる可能性がある. このような合金の組織制御を利用した新たなバルク触媒材料の設計・調製は今後大いに期待できる.

(2) ナノコンポジット触媒

金属ならびに合金の酸化と酸化物の還元は触媒調製において重要である. 触媒活性を担うのは, かならずしも金属だけではなく酸化物あるいは金属-酸化物の相互作用が大きく関わる場合が珍しくない. それは, 合金を酸化あるいは金属酸化物を還元すると部分酸化物, 金属-酸化物などのコンポジットが生成し, 表面の電子構造, 活性金属の分散性, 形態などが著しく変化するためである. 金属の酸化・還元性については, エリンガムダイアグラム⁽²¹⁾などに代表される酸化物

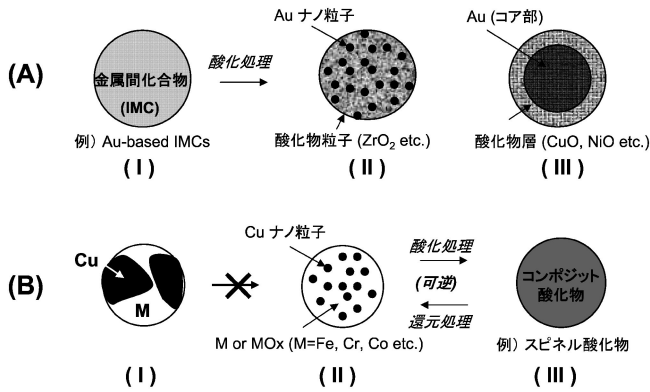


図6 バルク合金の選択酸化処理(A)ならびに複合酸化物の選択還元処理(B)によるコンポジット触媒調製の概念図。

の各種酸化雰囲気下における温度と生成自由エネルギーに関する熱力学的データが揃っているため、合金あるいは(複合)酸化物に対しても構成している各金属種の貴卑性を一定程度予測することができる。合金の酸化や複合酸化物の還元を利用した触媒材料の調製に関してはこれまでも多くの研究例がある^{(22)–(26)}。しかし、金属学的視点での金属の貴卑性や金属原子間の親和力の違い(分離・混合効果)に着目し組織と形態を制御した触媒材料調製に関する研究はほとんどない。筆者らは金属間相互作用を利用して均質なナノコンポジット相を形成させるため(図6)、化学量論組成物質である金属間化合物(過程(A))とスピネル酸化物(過程(B))を前駆物質とした選択酸化・還元処理による触媒調製を行った^{(27)–(31)}。ここでは、従来の触媒調製法では金属ナノ粒子の均一安定分散が困難な系である金触媒と銅触媒に適用させた例を紹介する^{(27)–(29)}。

現在、様々な手法で Au ナノ粒子触媒が調製されているが、Au ナノ粒子の安定性の問題からいずれの場合も煩雑な調製プロセスが避けられない⁽¹⁵⁾⁽³²⁾。ところが、近年、金属間化合物 AuZr を常温常圧下で自発酸化させるだけで容易に Au ナノ粒子と ZrO₂ のナノコンポジットを調製できることが報告された⁽³³⁾⁽³⁴⁾。しかも、この方法で作製したナノコンポジット Au-ZrO₂ は、水素中の CO 選択酸化反応に高い触媒性能を示すことがわかった⁽³⁵⁾。これは、一段で Au ナノ粒子を含むナノコンポジット触媒を調製できる点で興味深いが、自発酸化のため酸化プロセスの制御が難しく、均質なナノコンポジット相を形成させることが難しい。そこで、筆者らはより均質で安定なナノコンポジット相を形成させるために、合金中の Zr 組成がより高い金属間化合物 AuZr₃ を前駆物質とすることで自発酸化を抑制し、酸化プロセスを温度で制御しやすいようにした⁽²⁷⁾。ちなみに、Au ナノ粒子は容易にシタリングしてしまうため、酸化においてはより低温での処理が求められる。金属間化合物 AuZr の自発酸化は水分の存在により著しく促進されることが知られている⁽³⁴⁾。そこで、酸化の低温化を図るために AuZr₃ に水素吸蔵処理を施し AuZr₃H_x (X=4.8) を形成させ⁽³⁶⁾、これに酸素を作用させ

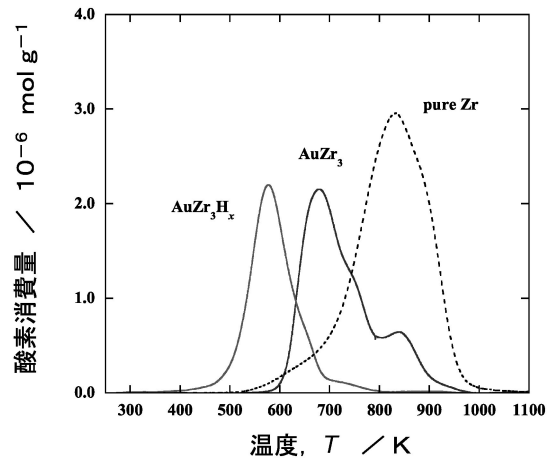


図7 金属間化合物 AuZr₃, 水素吸蔵処理 AuZr₃ (AuZr₃H_x), Zr の昇温酸化曲線⁽²⁷⁾。

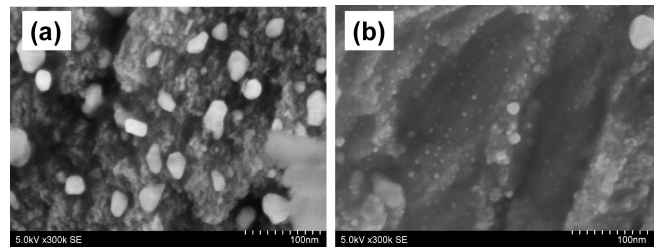


図8 酸化処理後の走査電子顕微鏡写真⁽²⁷⁾。(a) AuZr₃ 金属間化合物, (b) 水素吸蔵処理 AuZr₃ (AuZr₃H_x (X=4.8))。

ることで吸蔵水素の酸化で生成した水による酸化分解の促進を期待した。その結果、酸化温度が AuZr₃ に比べ水素吸蔵 AuZr₃H_x は 100 K 以上低温化した(図7)。この組織を SEM 観察すると水素吸蔵処理したものの方がより均質で Au 粒子 (~5 nm) が細かい Au-ZrO₂ コンポジット触媒が調製でき(図8)、これらコンポジット触媒は CO 酸化反応に対して高い活性を示した⁽²⁷⁾。また、規則合金 AuCu リボン試料を酸化させると、骨格構造中の Cu のみが選択的に酸化され、873 K で処理した場合、AuCu 構造 (L₁₀) は消失し Au と CuO に酸化分解し、表面積は処理前後で著しく変化した (0.05→8.3 m²/g)⁽²⁸⁾。SEM による試料リボンの表面観察では処理後にポーラスな組織が観測され、さらに、試料の断面観察を行うと選択酸化された CuO が表面層近傍に濃縮し CuO/Au のバイレイヤー型構造を形成していることがわかった(図9)。これを水素還元処理(673 K)すると CuO が Cu に還元されその後、アニール処理(水素中 873 K)を施すことにより AuCu の固溶体が再び形成した。なお、酸化処理による同様な構造・組織変化は組成の異なる AuCu₃, Au₃Cu でも観察された。以上のように、前駆物質となる合金系(構成金属の酸化・還元性)と酸化プロセスを選ぶことで組織制御でき、バルク金属から容易に均一微細組織をもつ触媒材料が調製できる。

一方、銅触媒は極めて有用な触媒の一つであるが、銅微粒

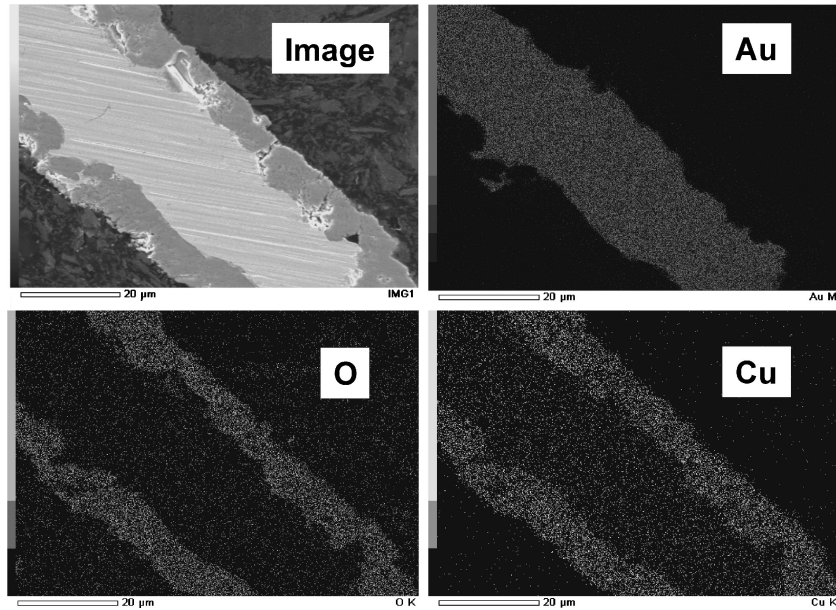


図9 酸化処理した AuCu 合金リボン断面の EDS マップ (Au, Cu, O).

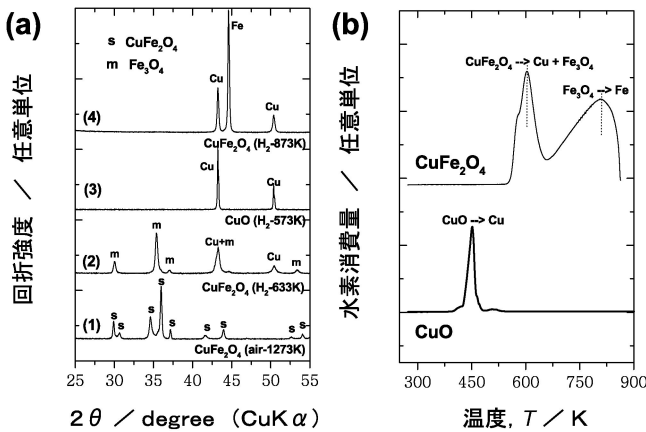


図10 CuFe_2O_4 スピネル酸化物の還元挙動. (a)還元処理前後の XRD パターン比較, (b)昇温還元プロファイル.

子の安定な均一分散が難しいことや高温下ではシンタリングしやすいなど耐久性・耐熱性などが問題となっている. そこで, 筆者らは, 銅と固溶体や金属間化合物を形成しない金属元素 (Fe, Cr etc.) の組み合わせによる非固溶作用 (金属間の原子反発作用) に着目し, 高い分散性 (銅ナノ粒子) かつ優れた耐久性 (シンタリング抑制) を有する新規な銅触媒の調製を行った⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾. 非固溶系金属の場合, 従来法であるアーク溶解法を用いて触媒試料を調製しようとしても金属同士が互いに混ざらないために均一な試料が得られず Cu 粒子の分散化が困難である (図 6(B)-(I)). そこで, 我々は, 酸化物を経由して一旦均一な複合酸化物を形成させ, その後, 還元させることで Cu 粒子の高分散化を図るという手法を用いた (図 6(B)-(II), (III)). CuFe_2O_4 の還元プロセスを昇温還元測定と XRD パターンの変化から調べた結果, CuFe_2O_4 の還元は 2 段階で進行し (図 10: $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}^* + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}^* +$

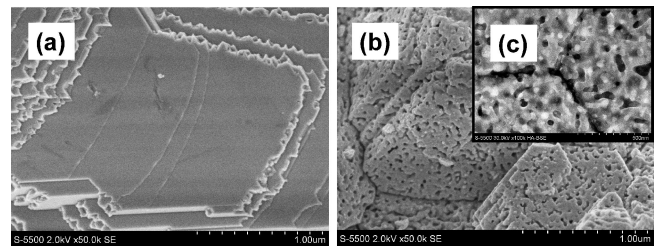


図11 CuFe_2O_4 スピネル酸化物の走査電子顕微鏡写真. (a)還元前, (b)還元後, (c)FIB加工した還元後試料(b)の反射電子像.

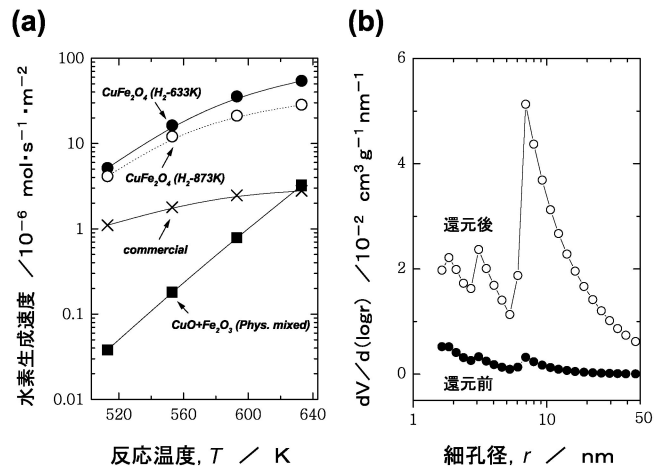


図12 (a) CuFe_2O_4 触媒との各種触媒のメタノール水蒸気改質特性比較⁽²⁹⁾, (b) CuFe_2O_4 スピネル酸化物の水素還元処理前後における細孔分布曲線の変化 (BJH プロット).

Fe), 還元分解で形成した Cu 粒子のシンタリングが抑えられているだけでなく (図 10(a)-(2)), 表面積が一桁以上増加

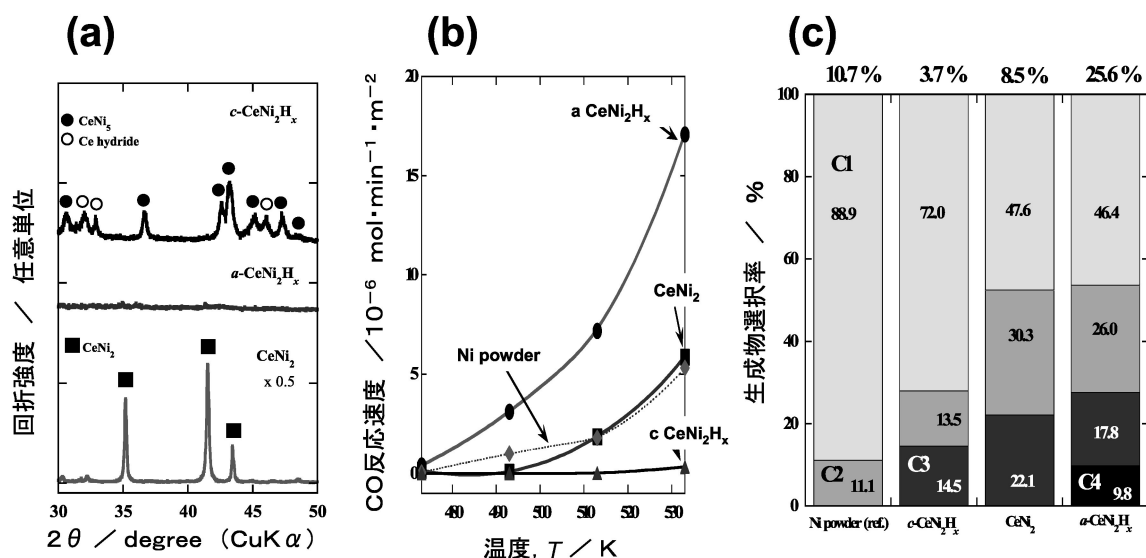


図13 (a)結晶触媒(CeNi_2), アモルファス触媒($a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$), 不均化触媒($c\text{-CeNi}_2\text{H}_x$)の各 XRD パターン, (b)各種処理 CeNi_2 触媒の CO 水素化活性比較, (c)各種処理 CeNi_2 触媒の CO 水素化反応選択率比較(@553 K).

することがわかった(0.2→3.6→3.3 m^2/g). ちなみに, CuO の場合は, 還元前後でこのような変化は見られず, 還元後に著しい Cu 粒子のシンタリングおよび表面積の減少が観測されるだけだった(図10(a)-(3)). 還元後における表面積増加の理由は, SEM 観察の結果から, CuFe_2O_4 が還元分解されてポーラス構造を形成したためである(図11(b), 図12(b)). 一方, CuFe_2O_4 の還元によって得た高い触媒能は(図12(a)), 還元されることで骨格中から析出した Cu ナノ粒子がポーラス化した Fe_3O_4 表面に均一高分散な状態で存在して活性点を形成しているためと考えられる($\text{CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}^* + \text{Fe}_3\text{O}_4$)(図11(c)). なお, これらは一旦還元されても再焼成することで完全にもとの状態に戻ることが確認されている($\text{Cu}^* + \text{Fe} \rightarrow \text{CuFe}_2\text{O}_4$)(29). 本来, バルクでは互いに混ざり合うことのない Cu と Fe が一旦複合酸化物を形成することにより原子レベルで均一に混ざり合うことができ, これらを還元することで Cu-Fe 間で非固溶効果が発現し通常法では得られない安定なナノ銅粒子を容易につくることが明らかとなり新たな触媒調製法として期待している.

(3) アモルファス触媒

アモルファス合金は乱れた構造でありながら化学的には理想状態に近い均一性を持ち, 配位不飽和性の高い原子あるいは原子集団が存在する. そのため, アモルファス合金の表面は, 結晶表面に存在するテラス, ステップ, キンクのような表面部分が結晶表面とは異なる分布状態で存在すると考えられ, アモルファス合金表面ではステップやキンクといった活性点になりうるサイトが結晶表面よりも多い. それ故, 反応性に富み, 各種化学反応に対して優れた触媒作用を示すことから触媒材料として興味を持たれてきた(22)(37). しかし, その作製には液体急冷法や気体堆積法などのきわめて特殊な装置・操作・処理が必要となる(38).

筆者らは水素吸蔵により構造を結晶相からアモルファス相に大きく変態させる水素誘起アモルファス合金である金属間化合物 CeNi_2 を用いて CO 水素化反応特性を調べた(39). 金属間化合物 CeNi_2 を水素雰囲気中で条件を変えて処理を行うとアモルファス触媒($a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$; 0.34 MPa H_2 at 298 K)ならびに不均化触媒($c\text{-CeNi}_2\text{H}_x$; 4 MPa H_2 at 673 K)が調製できる. XRD により各試料の構造を確認し, これらを用いて触媒特性を調査した(図13(a)). 各触媒試料の表面積(CeNi_2 : 0.13 m^2/g)は, 水素吸蔵処理後に $a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ (0.17 m^2/g), $c\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ (0.34 m^2/g)に変化した. $a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ は CeNi_2 ならびに $c\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ ($\text{CeNi}_5 + \text{Ce hydride}$)に比べ活性が高いばかりでなく生成する炭化水素でユニークな選択率(C1-C4 化合物)を示した(図13(b), (c)). 特に, $a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ は CeNi_2 と $c\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ に比べ生成物として著しく C_4 炭化水素(C_4H_{10})が多いことがわかった(39). 一般に Ni 触媒では, C-O 間の解離ならびに水素化が容易に進行するため CH_4 生成(メタネーション)が起こるが, CeNi_2 系ではそれが抑制されることが報告されている(40). 筆者らの CeNi_2 触媒の結果はこれとよく一致しているが, $a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ 触媒の場合, アモルファス化が CO の解離ならびに水素化過程での反応中間体 CH_x (a)の安定化に大きく寄与して活性ならびに C_4 のブタン生成を向上させていると解釈できる. ちなみに, この反応系においては含酸素化合物ならびに H_2O の生成はほとんど観測されず CO の酸素は触媒表面層の酸化に使われていることが明らかとなった(39). したがって, $a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$ 触媒のこの結果はアモルファス状態本来の触媒特性を反映しているとは言い難いが, アモルファス合金の表面酸化・活性化によるユニークな触媒機能の発現と見なすことができる. 別に, アモルファス触媒($a\text{-CeNi}_2\text{H}_x$)を用いてエチレンの水素化反応($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$)を行ったところ, 反応前後でアモルファス構造に変化はなく, 高い触媒能を示すことが確認でき

た⁽⁴¹⁾。これまで、水素吸蔵合金触媒において水素分子の高い活性化能(活性解離水素の生成)が注目されてきたが、最近筆者らは、吸蔵水素が直接反応に関与するのではなく表面のアモルファス化(表面構造変化)によるC₂H₄の吸着サイト形成に主に関与しており、吸蔵水素と吸着水素の役割の違いを示す興味深い結果を得た⁽⁴¹⁾。このような、水素を用いたバルク合金のアモルファス化という従来の触媒調製で用いられてこなかった組織制御法は、金属の活性化と新たな触媒機能創出という点で興味深い。

4. おわりに

金属材料分野における触媒研究はまだマイナーであるが、触媒化学分野では金属や合金の触媒作用について古くから興味を持たれ多くの研究ならびに議論がなされてきた。しかし、これまで金属学の視点から系統的に触媒材料の研究・開発が行われることはあまりなかった。今後、触媒材料分野において金属学の知識を使いこなせば、新規触媒機能の開拓ばかりでなく新たな触媒調製分野が構築できると大いに期待している。

本研究に関してご議論ならびに貴重なご意見を頂きました蔡安邦教授(東北大学多元研)に感謝致します。また、本稿で紹介した研究の一部は田邊豊和博士((現)NIMS)ならびに遠藤成輝博士((現)JAEA SPring-8)、平田俊也博士(NIMS)、西村 陸博士(NIMS)との共同研究、AuCu₃触媒の粉末X線回折測定はSPring-8 BL15XUにて松下能孝博士(NIMS)、田中雅彦博士(NIMS)によって行われたものでここに謝意を表します。

文 献

- (1) Handbook of Heterogeneous Catalysis eds G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, (1997).
- (2) B. R. Cuenya: *Thin Solid Films*, **518**(2010), 3127-3150.
- (3) V. Ponec and G. C. Bond: *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- (4) 蔡安邦: *触媒*, **53** (2011), 2-8.
- (5) W. Hume-Rothery: *J. Inst. Metals*, **35**(1926), 295-361.
- (6) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, England, (1936), 168-174.
- (7) M. Raney: US Patent 1628190, (1927).
- (8) M. Raney: *Ind. Eng. Chem.*, **32**(1940), 1199-1203.
- (9) M.S. Wainright: in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, eds G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, (1997), 64-72.
- (10) 久保松照夫, 小松信一郎: *ラネー触媒*, 共立出版, (1971), 30-52.
- (11) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki: *Nature*, **410**(2001), 450-453.
- (12) Y. Ding and M. W. Chen: *MRS Bull.*, **34**(2009), 569-576.

- (13) D. V. Pugh, A. Dursun and S. G. Corcoran: *J. Mater. Res.*, **18** (2003), 216-221.
- (14) S. Kameoka and A. P. Tsai: *Catal. Lett.*, **121** (2008), 337-341.
- (15) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima: *J. Catal.*, **115**(1989), 301-309.
- (16) V. Zielasek, B. Jurgens, C. Schulz, J. Biener, A.V. Hamza and M. Baumer: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(2006), 8241-8244.
- (17) C. Xu, J. Su, X. Xu, P. Liu, H. Zhao, F. Tian and Y. Ding: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(2007), 42-43.
- (18) A. Wittstock, B. Neumann, A. Schaefer, K. Dumbuya, C. Kubel, M. M. Biener, V. Zielasek, H. P. Steinruck, J. M. Gottfried, J. Biener, A. Hamza and M. Baumer: *J. Phys. Chem. C*, **113**(2009), 5593-5600.
- (19) S. Kameoka and A. P. Tsai: *J. Mater. Chem.*, **20**(2010), 7348-7351.
- (20) R. Elliott: *Eutectic Solidification Processing*, Butterworths, London, (1983), 20-24.
- (21) H. J. T. Ellingham: *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**(1944), 125-133.
- (22) A. Baiker: in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, eds G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, (1997), 803-814.
- (23) F. Dawood, B. M. Leonard and R. E. Schaak: *Chem. Mater.*, **19** (2007), 4545-4550.
- (24) K. Takehira: *Catal. Surv. Jpn.*, **6**(2002), 19-32.
- (25) H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura and K. Dohmae: *Top. Catal.*, **16**(2001), 63-70.
- (26) S. A. Corr, D. P. Shoemaker, E. S. Toberer and R. Seshadri: *J. Mater. Chem.*, **20**(2010), 1413-1422.
- (27) N. Endo, S. Kameoka, A. P. Tsai, Z. Lingling, T. Hirata and C. Nishimura: *Catal. Lett.*, **139**(2010), 67-71.
- (28) S. Kameoka and A. P. Tsai: *Catal. Today*, **132**(2008), 88-92.
- (29) S. Kameoka, T. Tanabe and A. P. Tsai: *Appl. Catal. A*, **375** (2010), 163-171.
- (30) S. Kameoka, T. Tanabe and A. P. Tsai: *Catal. Lett.*, **100** (2005), 89-93.
- (31) S. Kameoka, M. Okada and A. P. Tsai: *Catal. Lett.*, **120** (2008), 252-256.
- (32) Z. Ma and S. Dai: *Nano Res.*, **4**(2011), 3-32.
- (33) J. C. Valmalette, M. Isa, M. Passard and M. Lomello-Tafin: *Chem. Mater.*, **14**(2002), 2048-2054.
- (34) M. Isa, J. C. Valmalette, C. Muller, M. Lomello-Tafin, P. Gas and E. Elkaim: *J. Alloy Compd.*, **373**(2004), 96-103.
- (35) M. Lomello-Tafin, A. A. Chaou, F. Morfin, V. Caps and J. L. Rousset: *Chem. Commun.*, (2005), 388-390.
- (36) N. Endo, S. Kameoka, A. P. Tsai, Z. Lingling, T. Hirata and C. Nishimura: *J. Alloy Compd.*, **485**(2009), 588-592.
- (37) 吉田郷弘, 山下弘巳, 船引卓三: *表面*, **24**(1986), 349-362.
- (38) 増本健(編著): *アモルファス金属の基礎*, オーム社, (1982).
- (39) N. Endo, S. Ito, K. Tomishige, S. Kameoka, A. P. Tsai, T. Hirata and C. Nishimura: *Catal. Today*, **164**(2011), 273-276.
- (40) C. A. Luengo, A. L. Carbrera, H. B. MacKay and M. B. Maple: *J. Catal.*, **47**(1977), 1-10.
- (41) N. Endo, S. Kameoka, A. P. Tsai, T. Hirata and C. Nishimura: *Mater. Trans.*, **52**(2011), 1794-1798.



亀岡 聡

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1996年 筑波大学大学院工学研究科博士課程修了
1999年 筑波大学物質工学系 助手
2004年 東北大学多元物質科学研究所 助手
2007年4月- 現職
専門分野: 触媒化学
◎金属学に基づいた触媒材料設計と新しい触媒調製法に関する研究に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★