

磁性材料研究から触媒研究への挑戦

～触媒分野参入の手引き～

小嶋 隆 幸*

1. はじめに

現在の若手研究者の置かれた状況は厳しく、アカデミックの世界で研究者として生き残っていくのは容易でない。独立した研究者として生きていくためには、(1)ゼロから発想したテーマを主導しオリジナリティもインパクトも高い成果を挙げて「あいつだからこそできた研究だ」と認められること、(2)低予算でもできる研究技術を沢山身に付けてどんな環境でもオリジナルの研究をできるようになること、の2点が必要と考えている。そこで、「磁性材料薄膜」の研究で学位を取得した筆者は、オリジナリティを求めて全くの異分野である「触媒」の研究に挑戦し、薄膜に比べて予算がかからない「バルク」試料を用いた研究を開始した。本稿では、通常の解説記事とは趣が異なるとの認識に基づいて、あえてラフな文体で、異分野挑戦の経緯と(主観に基づいた)本学会員へ向けた触媒分野参入の手引きおよび最近の成果について紹介する。

2. 触媒研究挑戦の経緯

筆者は修士から博士課程の5年間に加えポストクの1年間、東北大金研の高梨弘毅教授の研究室で、磁性材料薄膜、特にL1₀型FeNi規則合金薄膜の研究を行ってきた。この合金は希少元素を含まず、高い磁気異方性を有することから、レアアースフリー永久磁石材料および磁気記録媒体やスピントロニクスデバイスにおける貴金属フリー垂直磁化膜材料としての応用が期待される。ただし、高い磁気異方性を発現するためにはL1₀構造への規則化が必須であり、規則-不規則

転移温度である320°C以下では原子拡散が極めて遅く規則化が困難という問題がある。自然界では何億年もかけて徐冷されたと思われる鉄隕石中のみ存在しているというような物質であるため、基礎的な磁気特性について十分に調べられていなかった。そこで、L1₀型構造がFeとNiの原子層が交互に積層した構造であることに着目し、それらを1原子層ずつ制御して交互に蒸着する方法で、高品位な単結晶薄膜試料を作製し、その磁気特性を明らかにしてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。最近ではデンソーを中心とするグループにより、永久磁石としての実用化に向けた高品位な粉末試料が合成されており⁽⁵⁾、筆者の一連の研究で得た知見も今後活かされてくればと期待している。

しかしながら、本テーマは筆者の努力により発展させることができたという自負はあるが、元は先輩から引き継いだものであった。L1₀-FeNiに関係ないテーマでもいくつか成果を挙げることができたとはいえ⁽⁶⁾⁽⁷⁾、客観的にみれば「高梨研でL1₀-FeNiの研究を担当している小嶋君」である。いつか(ほぼ)パーマネントの研究室主宰者(所謂PI)になるためには、まず准教授相当のポストを獲得しなければならない。そのためには完全オリジナルのテーマでインパクトの高い成果を挙げなければならない。しかしながら、独創的なテーマを考えようとしても、磁性という枠組みの中で考えている限り大したアイデアが浮かばなかった。こういう時に手取り早いのが異分野融合である。そこで、魔法みたいで面白いと思っていた「触媒」に目を向けた。触媒と言えば貴金属であり、磁石分野と同様に希少元素代替が重要課題となっているのも良いモチベーションになった。代替材料の開発には、まず触媒機能の原理原則を理解しなければならないが、調べてみると非常に複雑でわかっていないことだらけという印象を

* 東北大学学際科学フロンティア研究所; 助教(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)
Challenge to Catalysis from Magnetic Materials—Guidance on Starting Catalytic Study—; Takayuki Kojima (Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, Sendai)
Keywords: catalysis, catalyst, Heusler alloy, magnetic material, interdisciplinary
2018年2月5日受理[doi:10.2320/materia.57.224]

受けた。逆に言えばいくらでも参入の余地があるということである。触媒反応は電子のやり取りであるため、電子状態が触媒機能を決める大きな要因の一つである。電子はスピンという磁気的性質を持つため、電子スピンや触媒の磁性の影響はあるのかと思い調べてみたが、その研究例は少なくわかっていないことだらけであった。これはチャンスだと思い、磁性と触媒機能の関係を調べる研究を着想した。また、東北大多元研の蔡教授の「Pdの電子状態をCuNi合金で真似すればPdと似た触媒特性が得られる」という講演を聴いて⁽⁸⁾⁽⁹⁾、元素置換による電子状態制御が可能で主にスピントロニクス分野で活躍するホイスラー合金の触媒への応用を着想した。そこで、蔡研究室に異動し、触媒の研究を開始した。磁性と触媒の関係についての研究では、ここで紹介できる成果はまだ得られていないが、その他の既に発表済みの成果について第4項以降で紹介する。

3. 日本金属学会員に向けての触媒研究参入の手引き

触媒反応は複雑なために、触媒研究は主に化学分野の研究者によってのみ行われ、他分野との交流が極端に少ないように感じる。触媒の多くは金属で、性能向上のために合金化させることが多い。しかしながら、合金に最も詳しいはずの金属材料の研究者で触媒も扱っている人は非常に少ない。そのため、触媒分野では合金の金属学的な状態を気にせず「bimetal」や「trimetal」という言葉が一般に使用されてきた⁽¹⁰⁾。一方、合金化により生じる金属間化合物は、純金属とは全く異なる電子状態および表面原子構造を有するため、新規触媒材料として最近急速に注目されるようになってきた⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。したがって、今こそ、金属学に精通した本学会員が触媒研究に参入することで、様々なイノベーションを起こせると期待している。しかしながら、殆どの本学会員には、触媒特性をどのようにして評価すればよいのかわからないと思われる。そこで、筆者も使用している標準的な触媒評価装置について紹介する。

図1(a)に触媒評価装置の模式図を示す。基本的には、ボンベからマスフローを通じて触媒層に反応ガスを導入し、出てきたガスをガスクロマトグラフ(GC)に導入して生成物を分析するだけである。図1(b)は最も一般的な熱伝導度型検出器(TCD)の模式図である。ホイートストンブリッジのフィラメントがキャリアガスと呼ばれるHeなどの不活性ガスに常時冷却されている状態で試料ガスが導入されると、Heとの熱伝導度の違いによりフィラメント温度ひいてはその抵抗が変化し、ブリッジに電圧変化が生じることにより試料ガスを検出するという原理である。試料ガス濃度が既知の標準ガスを用いた場合の電圧変化をリファレンスとして、触媒反応後の試料ガス濃度を求めることができる。カラム充填剤との相互作用がガスによって異なるため、成分ガスを分離して分析できる。GCがポンプ吸引などの試料導入機構を備えている場合は図1(a)中に示した六方バルブは不要である。カラムは加熱できるため、液体試料の場合、注射器を用いて本

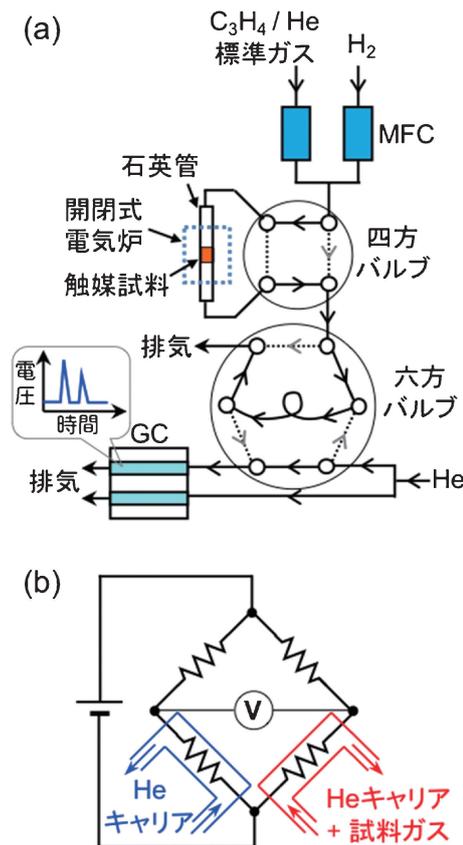


図1 (a)触媒評価装置および(b)熱伝導度型検出器(TCD)の模式図。(a)はプロピレン(C_3H_4)の水素化反応の例。バルブ操作により流路が実線もしくは破線に切り替わる。使用ガスを切り替える時などに、四方バルブを切り替えて触媒試料を保護する。六方バルブの流路を実線から破線に切り替えると、バルブ中央に示したループ内の試料ガスをHeキャリアガスがガスクロマトグラフ(GC)へと運ぶ。GC内のカラムを通過して分離された試料ガスが(b)の検出器へと導入される。配管は手で簡単に曲げられる1/8インチのSUS管とSwagelok継手で構成している。石英管は基本的に、外径6mm、内径4mmのものを用いている。(オンラインカラー)

体の外部注入口に注入すると気化して分析できる。表1に示すように、最も廉価な構成であれば値引きを含めて200万円、機器制御やプログラムに自信があるならPythonなどのフリー言語を使って180万円程度で触媒反応評価系を構築できると思われる。予算に少し余裕があるならば表2のように400万円程度で性能や操作性を向上した系を構築できる。筆者は表2のような構成でPythonにより温調器を制御し、所定の温度および時間になったらUSBリレーを介してGCに分析開始信号を送り、触媒反応の温度依存性を自動で測定できるようにしている。データ取込と解析は付属ソフトの機能により自動で行っている。

最も安価で丈夫で一般的なパックドカラムを用いるとカラム1本当たり 30 mL min^{-1} のHeを常時フローしなければならないため(長期停止する場合を除く)、表1のようにHe代

表1 触媒評価装置の構築に必要な最低コスト.

物 品	価格[万円]
ガスクロマトグラフ本体 Shimadzu GC-8A	71(定価)*
サードパーティ製取込 & 解析用 AD コンバータ +PC+ソフト	40 (自作:15)
カラム×2本	6
マスフローコントローラー×2台	30
手動六方バルブ	5
He キャリアガス×7本(1年分)	10
He 用レギュレータ	7
反応用標準ガス×2本	8
標準ガス用レギュレータ×2個	8
手動四方バルブ	4
その他配管・バルブ等	8
温調器+電気炉	15
自作架台	1
合 計	213(188)

* Shimadzu 予算申請用カタログ2018.

表2 少し奮発して結構良い性能の触媒評価装置を構築する場合のコスト(筆者主観).

物 品	価格[万円]
ガスクロマトグラフ本体(試料導入機構付, カラム含む)+PC+取込 & 解析ソフト	300
マスフローコントローラー×2台	30
G1-He×1.5本(1年分)	6
He 用レギュレータ	7
反応用標準ガス×2本	8
標準ガス用レギュレータ×2個	8
手動四方バルブ	4
その他配管・バルブ等	8
温調器+電気炉	22
自作架台	1
合 計	394

が多少かかるが, キャピラリカラムを使用する場合には, He 消費量は半分以下で済む. また, 反応ガスも 30 mL min⁻¹ 程度の流量が標準的であり(流量が大き過ぎると触媒との接触時間が短く十分に反応が起こらず, 流量が小さ過ぎると継手部分からの空気の混入や排気口からの逆流が生じる), 10 L(〜10 MPa)のボンベで1年間は余裕で持つ. 新規参入の最も高いハードルとなり得るのは水素の使用である. 触媒表面は自然酸化しているため, 触媒反応前に水素還元熱処理を施す必要がある. 既に水素が使用可能な環境ならば問題ないが, 水素を使用するために新たな設備導入が必要な場合は余計に予算が掛かってしまう. ただし, 触媒が酸化物の

場合やターゲット反応が CO 酸化や自動車排ガス浄化などの酸化雰囲気の場合は, 水素は不要である. また, 水素濃度を爆発下限の4%未満に希釈した標準ガスを用いれば, 特別な設備は不要である. 実際に確認はしていないので正確なことは言えないが, 安定な酸化物の標準生成ギブスエネルギーが -500 kJ(O₂ 1 mol)⁻¹ くらいまでの元素ならば(例えば Fe), 4%未満の水素濃度でも600°Cでの熱処理で表面酸化物を還元できるのではないかと思う.

触媒特性は, 主に転化率(反応速度)と選択性(複数の物質が生成し得る場合の各物質の生成比率)で評価される. 次項で用いる式(1)のプロピン(C₃H₄)の水素化反応を例にとると, 転化率および選択性は式(2)および式(3)で表される.



$$\text{転化率} = 100 \times \frac{C_{\text{feed}} - C_{\text{unreact}}}{C_{\text{feed}}} [\%] \quad (2)$$

$$C_3H_6 \text{ 選択性} = 100 \times \frac{C_{C_3H_6}}{C_{C_3H_6} + C_{C_3H_8}} [\%] \quad (3)$$

ここで C_{feed}, C_{unreact}, C_{C₃H₆} および C_{C₃H₈} は, それぞれ原料中の C₃H₄, 触媒層通過後の未反応 C₃H₄, C₃H₆ および C₃H₈ の濃度である. 転化率を表面積や重量などで割り付ければ反応速度となる. 触媒研究では, 1個の試料の特性の絶対値だけを以って評価するのは不可能であり, 標準的な試料や条件を変えて作製した試料群と比較した相対値で評価しなければならない. 粒子径が極端に小さくなると露出面やそれらの間のエッジおよびステップやキンクといった欠陥の状態が大きく変わるため, 基礎研究をするならば大きめの粒子を整粒した試料を用いることが望ましい. 筆者は20-63 μm に整粒している. 選択性は物質固有とまでは言えないが, 転化率(反応速度)に比べると粒子径の影響を受けにくいので, 基礎研究をするならば選択性に着目した方が面白い研究ができるのではないかと個人的には思う. 同程度のサイズに整粒していれば, 転化率は充填した触媒のトータルの表面積に比例するので, 常に同じ重量の試料を充填するようにしていれば, 表面積で割った反応速度を比較することで触媒の「活性」を評価できる. 一方, 酸化物微粒子に担持した微粒子触媒などでは, 触媒物質の粒径分布や表面積が試料によって一定とは限らないため, SV(Space Velocity = 反応ガス流量 ÷ 触媒層体積)という値を揃えて転化率を比較することで「粒径や表面積の影響を繰り込んだ活性」を評価できる. 即ち, 試料の「出来」に依存する触媒活性(転化率)の評価法であるため注意が必要である. この方法は実用的な性能を比較する場合に適しており, 転化率を導入した金属重量で割り付ければ, 材料コスト当たりの反応収率を評価できる. 以上のような装置および評価法によって行った触媒研究の成果を次項以降で紹介する. また, 個人的に気に入っている触媒の入門書を挙げておく⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

4. ホイスラー合金の触媒への応用

ホイスラー合金(X₂YZ, L₂1 構造)は, スピントロニクス・

磁性材料，熱電材料および強磁性形状記憶合金といった広い分野で機能性を発揮し，本学会員ならば誰もが知る合金系である．しかしながら，XおよびYは触媒活性を示す遷移金属であるにもかかわらず，その触媒機能についての報告は皆無であった．前述のように金属間化合物の触媒機能が最近注目されているうえ，ホイスラー合金ではX，YおよびZの組み合わせが無数にあるため，高機能触媒が眠っている可能性は十分にある．また，本合金の最大の特長は，元素置換（例： $X_2YZ_{1-x}Z'$ ）により電子状態を精密に制御できるという点であり，元素置換による電子状態および表面構成元素の制御を通じ，触媒機能をターゲット反応に合わせてチューニングできる可能性がある．そこで，初めの一步として，12種類のホイスラー合金試料（ Fe_2TiSn ， Co_2TiAl ， Co_2TiGe ， Co_2TiSn ， Co_2MnSi ， Co_2MnGe ， Co_2MnSn ， Co_2FeGe ， Ni_2TiAl ， Ni_2TiSn ， Ni_2MnSn ， Cu_2TiAl ）を作製し，還元反応であるプロピン（ C_3H_4 ）の水素化反応および酸化反応である一酸化炭素（CO）の酸化反応に対する触媒特性をおおまかに評価した⁽¹⁴⁾．

アーク溶解およびその後の熱処理により得た合金インゴットをハンマーや乳鉢により粉碎し，ふるいにより20–63 μm に整粒した粉末を触媒試料とした．触媒反応装置に設置後，表面酸化物除去を目的とし純水素フロー下で600°C 1 hの熱処理を行った後，反応ガスを導入し触媒反応を開始した．歪除去熱処理を施した<20 μm の粉末についてのX線回折（XRD）測定により，一部の試料で微量の異相ピークが観測されたが，基本的に単相で $L2_1$ 構造として十分に規則化していることを確認した．触媒反応試験は全て1気圧で行った．

プロピン水素化反応は，反応ガス：[1% C_3H_4 /55% H_2 /He-balance]，流量：30 mL mim^{-1} ，触媒量：400 mg 前後（総表面積が0.027 m^2 となるように充填）という条件で実施した．殆どの試料が図2の Co_2TiSn のように僅かな活性しか示さなかった．考えられる原因としては，Al，SiおよびTiという酸素との結合が極めて強い元素の表面酸化物の残留およびSnの表面偏析が挙げられる．一方，これらの元素を含まない Co_2FeGe および Co_2MnGe は一定の活性を示した．特に， Co_2FeGe は純Coよりも高い活性を示した．純Feおよび純Ge粉末が全く活性を示さなかったため，Co，FeおよびGeの単純な混合物の場合，活性は純Coよりも低くなるはずである．したがって，これらの元素がホイスラー合金という金属間化合物（規則合金）を形成することにより新しく生まれた電子状態が純Coの電子状態よりも本反応に適していたものと考えられる．これは明らかな合金化効果[†]である． Co_2FeGe と Co_2MnGe の活性の差は，フェルミ単位における状態密度の差に起因する水素解離吸着能の差によるものと既報では考えたが⁽¹⁴⁾，その後の発展研究で得たデー

[†] 触媒分野において合金化が触媒特性に与える効果はリガンド効果とアンサンブル効果に大別されており，前者は電子状態変化に起因し，後者は表面の構成元素や原子配列の変化に起因するものである．

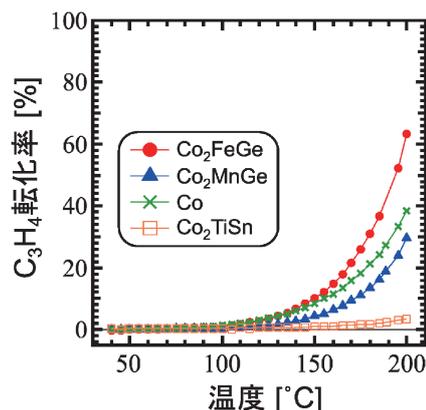


図2 プロピン（ C_3H_4 ）水素化反応における C_3H_4 転化率．（転載許可[14]: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.6b00299>）（オンラインカラー）

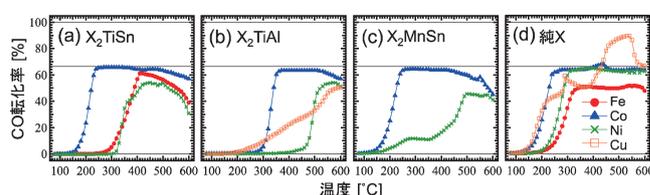


図3 (a) X_2TiSn ，(b) X_2TiAl ，(c) X_2MnSn および(d)純X触媒によるCO酸化反応におけるCO転化率．（転載許可[14]: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.6b00299>）（オンラインカラー）

タも合わせて考察すると，そんな単純な話ではなくかなり複雑な原因が絡み合っていると現在は考えている．生成物は殆どがプロピレン（ C_3H_6 ）であったが，それ（選択性）については特にここでは言及しない．

CO酸化反応は，反応ガス：[1.2%CO/0.4% O_2 /He-balance]，流量：30 mL mim^{-1} ，触媒量：400 mg 前後（総表面積が0.027 m^2 となるように充填）という条件で実施した．試料自体が著しく酸化しないようにストイキオメトリ（CO： O_2 =2:1）よりもCOリッチな雰囲気（CO： O_2 =3:1）とした．図3は X_2YZ のXを変えた場合の活性をCO転化率で比較したものである．Xに対する活性の序列は，ホイスラー合金 X_2YZ でも純Xでも似た結果であった．即ち，基本的にはXが活性を担っており，YおよびZとの組み合わせによってXの電子状態や周囲の環境が変化するために，YZによる活性の違いが生じていると考えられる．図4は80–600°Cの間で昇降温を繰り返した場合のCO転化率である．図4(a1)，(c1)のように，昇温時と降温時あるいは1サイクル目と2サイクル目で転化率に差が生じるヒステリシスが殆どの試料で観測されたが，図4(b1)の Co_2TiSn ではヒステリシスが小さかった．COと O_2 の消費量（転化率）から $CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2$ の反応以外に消費された O_2 量，即ち酸素原子がCOを酸化させるだけでなく触媒金属自体を不可逆的に酸化させてしまう反応に消費された O_2 量を見積もる

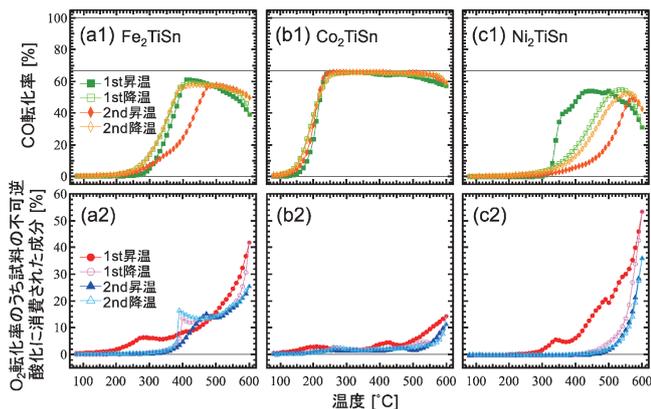


図4 (a1)–(c1) CO酸化反応におけるCO転化率および(a2)–(c2) O₂転化率のうち試料の不可逆酸化に消費された成分. 昇温および降温のサイクルを2回行った. (転載許可[14]: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.6b00299>) (オンラインカラー)

と、ヒステリシスが大きかった試料では不可逆酸化が著しく(図4(a2), (c2)), Co₂TiSnでは酸化の度合いが小さいことが示唆された(図4(b2)). Co₂TiSnでは、O₂リッチ条件(CO : O₂ = 1 : 1)で触媒反応を実施した後もXRDパターンに酸化物のピークが僅かしか観測されず、耐酸化性が高いことが示唆された.

以上のように、ホイスラー合金触媒では、ターゲット反応に合わせて適切な元素を選択することにより、その活性や耐久性を最適化できることが示唆された. その後の発展研究では画期的な成果が得られており⁽¹⁵⁾, ホイスラー合金触媒は今後大きな注目を集めると期待している.

5. Fe-Ni合金ナノ粒子の触媒特性評価および表面組成の推察

磁性材料として開発されたFe-Ni合金ナノ粒子の触媒特性を評価し、触媒特性から表面組成を推察した. 多価アルコールを溶媒とした液相法により組成を制御してFe-Ni層状複水酸化物を合成した後、還元熱処理を施すことにより、平衡状態図に従った組成および構造のFe-Ni合金ナノ粒子を得ることができる⁽¹⁶⁾. その組成および構造は誘導結合プラズマ発光分光やXRDなどにより評価していたが、これらはあくまで試料全体の情報である. 合金ナノ粒子では、構成元素の表面エネルギー差による偏析やプロセス中の還元速度の差によって内部と表面の組成が異なることがしばしばある. そこで、本Fe-Ni合金ナノ粒子の触媒としての性質を調べるとともに、表面状態に極めて敏感な触媒反応をプローブとして表面組成を推察した⁽¹⁷⁾.

Fe-Ni層状複水酸化物前駆体微粒子について、純水素フロー下400°C 1 hの還元熱処理を施し、得られたFe-Ni合金ナノ粒子粉末を触媒試料とした. 触媒反応にはプロピン水素化

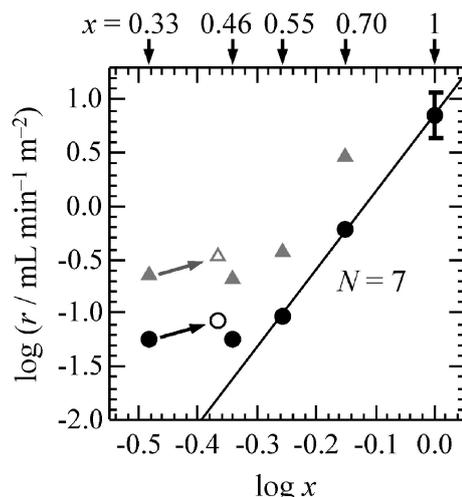


図5 Fe_{1-x}Ni_x合金ナノ粒子触媒によるプロピン水素化反応における反応速度(r)のNi組成(x)依存性. 直線は $0.55 \leq x \leq 1$ のデータに対する式(5)によるフィッティング. (転載許可[17])

を採用し、前項のホイスラー合金の場合と同じ条件で反応試験を実施した. 試料の活性はプロピンの反応速度で比較した. この時、表面積が大きいナノ粒子では活性が高く、転化率が大きくなり過ぎるために、正確な反応速度を見積もることが困難となる. そのため、試料によって触媒充填量を調節した(7-33 mg).

反応速度(r)のNi組成(x)依存性を図5に示す. x が小さくなるほど、即ちFe量が多くなるほど r が低下した. 純Feは殆ど活性を示さなかったことから、この変化は自然である. 触媒反応が起こるためには、ある一定個数(N)以上の活性原子から成るアンサンブルを必要とする場合がよくあり、そのような場合 r は活性アンサンブルの存在確率に比例する. 本研究の場合、 $x=1$, 即ち純Niの r を r_{Ni} とすると、

$$r = r_{\text{Ni}} x^N \quad (4)$$

$$\log r = \log r_{\text{Ni}} + N \log x \quad (5)$$

となる. 式(5)から $\log r$ と $\log x$ は直線関係になることが分かり、図5では $x \geq 0.55$ で直線関係が認められる. フィッティングすると $N=7$ という値が得られた. プロピンおよび水素の吸着に必要なサイトを考えると、この値は妥当と考えられる⁽¹⁷⁾. $x \leq 0.46$ で直線から外れるのは、純Feが純Niや純Coに比べれば殆ど活性を示さないとはいえ、僅かには活性を有するためと考えられる. $x=0.46$ では $N=7$ 以上のNiアンサンブルの存在確率が0.4%にまで低下するため、 x が小さい領域では高活性な $N=7$ 以上のNiアンサンブルの活性の寄与よりも、表面の大部分を占める低活性なFeを含むアンサンブルの寄与の方が大きくなるものと思われる. なお、 $x=0.33$ の試料はbcc相とfcc相が共存しており、状態図通りにbcc相が $x=0.055$ で活性が極めて小さく、fcc相が $x=0.43$ で主に活性を担っていると仮定すると白抜きの点となる.

ナノ粒子合金触媒では、前述のような理由で内部と表面の組成が異なり、仕込み組成を元に図5のようなプロットを

