

金属間化合物を用いた触媒反応場の精密設計

古川 森也*

1. はじめに

触媒反応においては、対象となる反応ごとに最適な触媒元素は異なる。例えば、アンモニア合成には Ru や Fe, NO_x還元(排ガス浄化)には Rh, アルカン脱水素や酸素還元(燃料電池の正極反応)には Pt といった具合に、最も高い触媒活性を示す元素はある程度決まっている。そのため、高性能な触媒の開発はその主金属をベースに助触媒を添加したり、担体となる酸化物(金属触媒は通常ナノ粒子として担体上に高分散担持される)の改良を行ったりするのが触媒開発の現場における常套手段であった。一方で、主金属に対し第二の金属を加え、合金化することで触媒の性能を変化させる手法も古くから行われてきた。例えば Pt を Sn と合金化させることでアルカン脱水素におけるアルケン選択性を向上させることが出来るほか、Pd を Ag や Pb と合金化させることでアセチレン水素化におけるエチレン選択性を改善することが出来る。これらは、Pt や Pd のアンサンブル(原子の集合体)をその反応に不活性な第二金属で希釈することにより触媒の活性をコントロールし、副反応を抑制することで達成される。一方で一口に合金と言っても、固溶体合金や金属間化合物など、その幾何学構造や組成、電子状態は多岐にわたる。ただし触媒の分野では、合金というとランダムアロイを連想される場合が多く、ただ金属 A に金属 B を混ぜるという認識が一般的という背景があった。そのため、規則性を有する合金構造があることや、金属間化合物という言葉自体にそもそもあまり馴染みがなく、金属間化合物の触媒特性はあまり検討されてこなかった。これに対し最近になって、金属間化合物を中心とする様々な合金材料を対象として、金属学の立場から触媒開発を行う研究が盛んになってきている。我々もこれまでの研究で、種々の金属間化合物が選択水素化や排ガス浄化、アルカン脱水素等の反応に有効であることを見出し

てきた⁽¹⁾。本稿では、触媒反応を自在に操る表面反応活性サイトを合金材料をベースとしていかに構築するか、その設計指針と実際の作用機序を原子レベルで解説するとともに、金属学と触媒化学をつなぐ学理の描像に触れる。

2. 基本的な考え方

金属学では結晶構造を母体に主に固体のバルクの物理的性質を議論する。一方、触媒化学では、反応の舞台となる固体と気相(または液相)との界面、すなわち「表面」での化学的現象を議論する。結晶構造を母体とする面では同じだが、主役となる表面は、バルクの性質を2次元に投影した写像のようなものであり、その幾何学構造は切り口によって様々である。触媒の性質を決定する重要な要素としては、活性点となる元素の性質そのものに加え、活性点近傍の幾何学的構造と電子状態が挙げられる。電子状態は表面であってもバルクの性質を強く引き継ぐが、幾何学構造は切り口、すなわち結晶面(ミラー指数)に強く依存する。そのため、合金の触媒化学を理解する上では、表面構造と化学変換を対象とした「表面科学」的理解が重要になる。幾何学的には数多くの結晶面が存在するが、実際に固体の表面に現れる面は表面エネルギーの低い安定な面に限られる。対称性が比較的高く、よく知られた結晶構造については例えば L1₂型では(111)面または(100)面、B2型では(110)面といった具合に、最安定面についてもよく知られているが、そうでないものについては、表面エネルギーを考慮しながら最安定面を把握することが重要である。このようにして結晶面が決まれば、そこに展開される原子配列と電子状態から、触媒反応を議論することが出来る。本稿では特異な表面原子配列を活用した選択的分子変換の例に加え、擬二元系合金を主体とした第三元素置換による触媒性能制御の例を紹介する。

* 北海道大学触媒化学研究所; 准教授(〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目)

Design of Surface Reaction Sites Using Intermetallic Compounds; Shinya Furukawa (Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: intermetallic compounds, catalyst design, active site, selective, alloy

2020年2月12日受理[doi:10.2320/materia.59.366]

3. 特異的表面原子配列を利用した選択的分子変換

(1) RhSb を用いたアルケンの立体選択的異性化⁽²⁾

アルケンの水素による異性化は、アルケンへの1原子水素付加によるアルキル中間体の形成→C-C結合回転→β-水素脱離の3段階を経て進行する。一方、水素が2原子付加することによる不可逆的なアルカンの生成も起こるため、異性化のみを選択的に進行させることは一般的に困難である。実際に図1に示すようにRh単金属触媒を用いてシス-スチルベン(ST)の異性化を水素雰囲気下で行うと、トランス体だけでなく、水素化生成物も副生する。一方、RhSb金属間化合物を用いると、水素化が抑制され異性化が選択的に進行した。

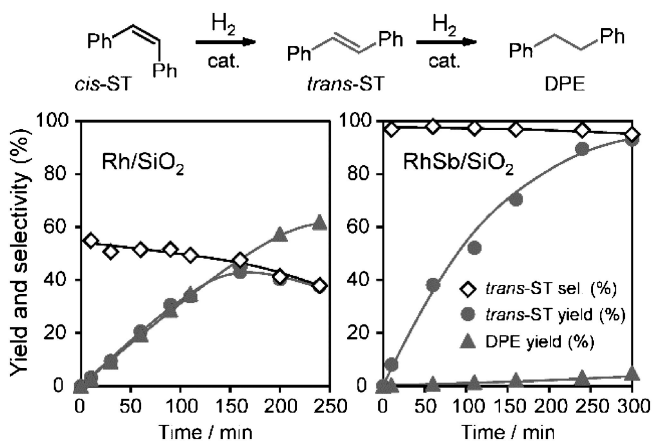


図1 Rh/SiO₂ および RhSb/SiO₂ 上でのシス-ST 異性化におけるトランス-ST およびジフェニルエタン(DPE)の選択率及び収率の経時変化。

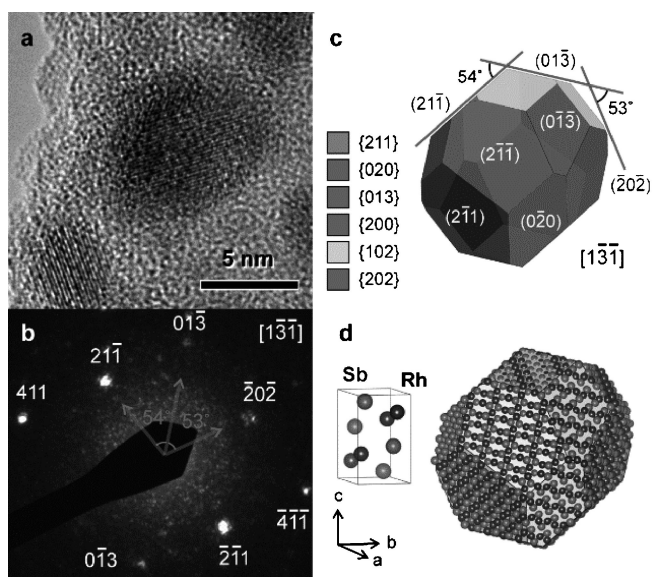


図2 RhSb ナノ粒子の(a) 透過電子顕微鏡像と(b) 電子線回折パターンおよび(c) 平衡結晶形と(d) その表面原子配列。

RhSb ナノ粒子の透過電子顕微鏡像と電子線回折像を図2に示す。回折パターンから図中のナノ粒子は単結晶のRhSbであることが示された。またRhSbの主要な結晶面の表面エネルギーをDFT計算から算出しウルフ作図を行った結果、平衡結晶形においてRhSb粒子の表面には{211}, {020}, {013}等の面が主に露出することが示された。興味深い点は、これらの面上では、Rhが一次的に配列したユニークな表面原子配列が展開されるということである。

しかしながら、実際の金属の表面がこの様な理想的な表面になっているとは限らない。そこで、このに関する実験的なサポートを得るため、CO吸着IR(赤外分光)による検討を行った。図3に、RhSb/SiO₂にCOを吸着させた際のIRスペクトル(実験値)と、各表面のRhにCOを吸着させた際の最適化構造とその際のC=O伸縮振動の振動数(DFT計算による値)を示す。

このように、計算から求められた振動数は実験結果とよく一致していることから、これらの表面構造が実際に表面に露出していることが支持された。

さらにRhSb(020)および(211)面上での吸着水素の表面拡散におけるエネルギー障壁をDFT計算により見積もった結果、いずれの面においても、Rhに沿って移動する経路のエネルギー障壁は比較的低い一方、Sbをまたぐ経路のエネルギー障壁は非常に高かった。これらの結果は、水素原子の表面拡散が、Rhの列に沿うように「1次的に制限される」ことを示している。

また、同様にして吸着アルケンに対する水素付加過程についてもDFT計算による検討を行った。シス体の場合、アルケニル炭素の片方(下側: open)は水素の接近に対し開かれている一方、もう片方はメチル基によって塞がれた(上側: blocked)配置をとる(図4)。

また塞がれた側からは開かれた側より、水素原子が炭素原

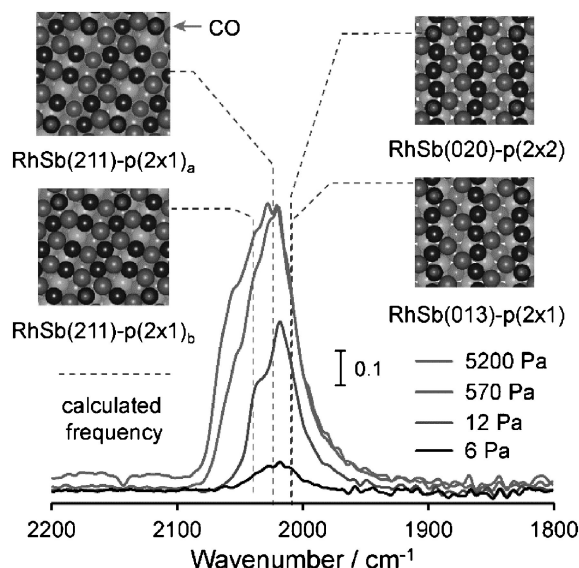


図3 RhSb/SiO₂ に吸着したCOのIRスペクトルとDFT計算によるシミュレーション結果。

子に付加する際の活性化エネルギーは 17 kJ mol^{-1} 高くなり、メチル基の立体障害によって水素の接近が阻害されていることが分かった。この様に、1次元的に配列した Rh 上では、水素拡散およびアルケンに対する付加が1方向からしか起こらず水素1原子のみが付加するため、アルカンへの水素化が抑制され、高い異性化選択性が発現する。

(2) RhBi を用いたジエン類の位置選択的水素化⁽³⁾

ジエン類のモノエンへの選択水素化は工業化学・有機化学双方の分野において重要な分子変換技術である。一方、2つの二重結合部位を位置選択的に水素化することは、通常困難である。これに対し我々は最近、金属間化合物 RhBi を用いることで1,4-ヘキサジエンを高収率で対応する内部アルケンである2-ヘキセンへと変換することに成功した。図5に示すように Pt や Rh では反応初期の2-ヘキセン選択率が低い(末端位置選択性が低い)だけでなく、高転化率領域で選択

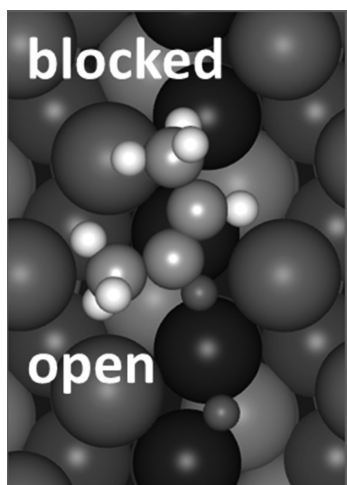


図4 RhSb(020)面上に吸着したシス-2-ブテンの最適化構造(黒: Rh, グレー: Sb, 薄灰: C, 白H).

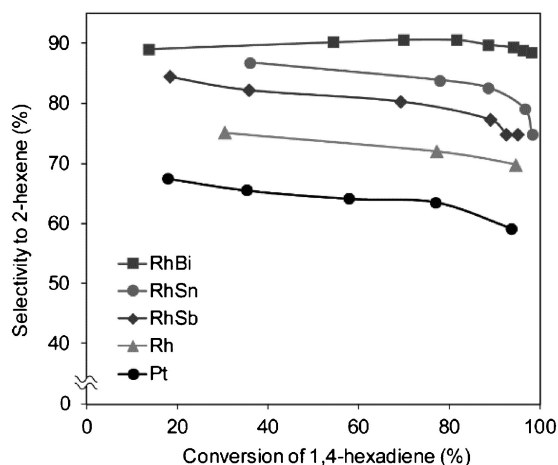


図5 Pt および Rh 系触媒を用いた1,4-ヘキサジエン水素化におけるジエン転化率と2-ヘキセン選択性の関係。

性がさらに低下してしまう。

これは、生成物である2-ヘキセンの逐次水素化により *n*-ヘキサンが生成するためである(化学選択性が低い)。これに対し RhBi は反応初期から選択性が高く、さらに高転化率領域においても選択性の低下が見られず、結果として2-ヘキセンを高収率で得ることができる。つまり RhBi は位置選択性だけでなく化学選択性をも兼ね備えた高効率な触媒であるということが分かった。RhBi は1,4-ヘキサジエン以外にも様々なジエン類の末端 C=C 結合の水素化に高い選択性を示すことも明らかになっている。図6に示す通り、本触媒も3~6 nm の単結晶金属間化合物ナノ粒子が SiO₂ 担体上に高分散担持された触媒形態となっている。RhBi は上記の RhSb と同様 Rh と Bi の1:1の化合物であり、空間群は RhSb とは異なる六方晶系(P6₃/mmc)に属するものの、最安定表面((110)面)では Rh の一次元配列が展開される点で共通している。この系においても実際の表面構造との整合性を確認するため CO 吸着 IR による検討を行った(図7)。

最も安定な(110)面および次に安定な(102)面上の Rh 原子に吸着させた CO の振動数は実験値と良い一致を示したことから、これらの面が露出している可能性が高いと結論した。最後に RhBi(110)面上での1,4-ヘキサジエン水素化について、そのエネルギーダイアグラムを DFT 計算により検討した結果を図8に示す。ジエン分子は一次元的に配列した Rh の列に沿うように配位し、水素原子はその両側から拡散してきて C=C 結合部位に付加することで水素化が進行する。Rh 上の水素拡散の障壁は部位によらず同程度であるのに対し、水素付加の活性障壁は末端 C=C 側(terminal)と内部 C

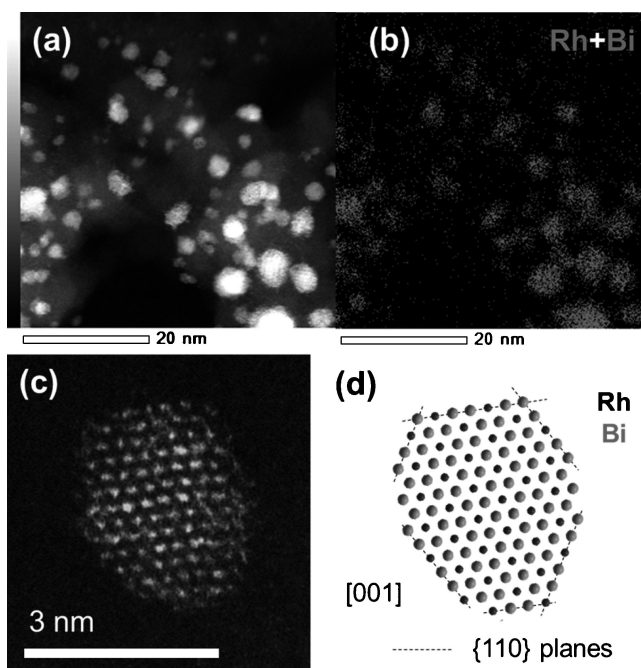


図6 RhBi/SiO₂ の(a) 走査透過電子顕微鏡像と(b) 元素マッピング(Rh+Bi)および(c) 1つの粒子の拡大図。(d) [001]方向から見た RhBi 結晶とその原子配列。

=C 側 (internal) で大きく異なり、内部 C=C 側では抑制される。これはジエン分子の吸着形態によるものであり、内部 C=C 部位は両端にアルキル基が存在するため立体障害が大きく、原子半径の大きな Bi との立体反発により吸着が阻害されることに起因している。つまり、末端 C=C 部位は Rh サイトに近い一方内部 C=C 部位は Rh サイトから遠くなるため不安定な遷移状態を経由しなければならず、活性化障壁が大きくなるということである。この選択性発現の効果は、次のようにまとめることができる。一次元的な Rh 配列による (1) ジエンの配向性制御と (2) 水素の拡散方向制御、さらには (3) Bi の立体障害による吸着阻害、これら 3 つの要素

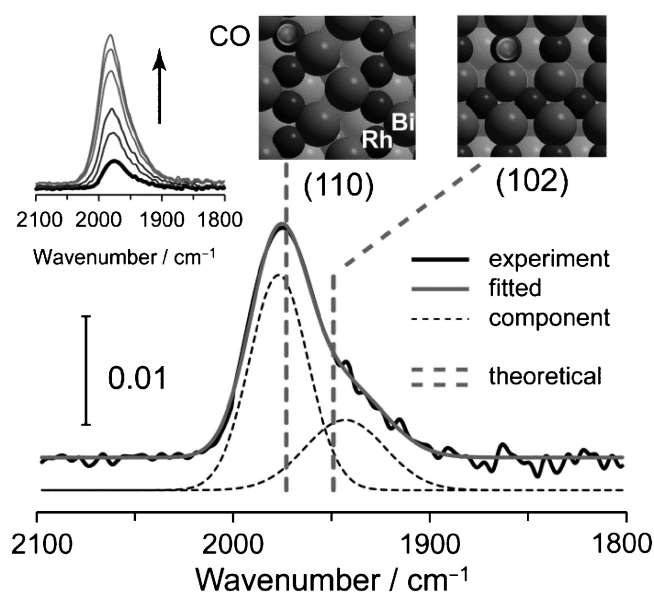


図7 RhBi/SiO₂ に吸着した CO の IR スペクトルと DFT 計算によるシミュレーション結果。

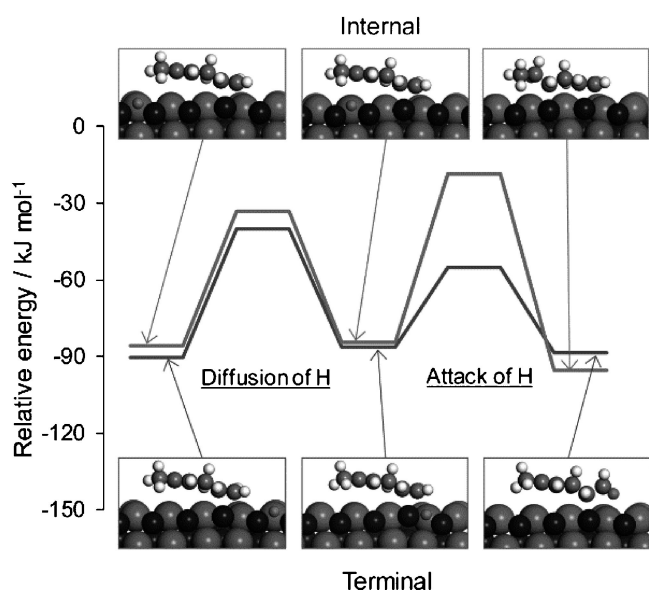


図8 RhBi (110) 面上での 1,4-ヘキサジエン水素化のエネルギーダイアグラム。

が組み合わさることで位置・化学選択的なジエンの水素化が可能になる。

4. 擬二元系合金に立脚した触媒性能のコントロール

上述のように金属間化合物はその特異な構造に起因して、分子変換を特定の方向に導く性質を示す。一方で、触媒の組成、構造、性能は一定であり、更なる向上や改善を意図した場合に、微調整を加えることが難しい。これは触媒設計における自由度という面で大きな制限であり、今後様々な分子変換に対応して触媒開発を行っていく上での障害となる。これに対し、金属間化合物を構成する片方の元素を別の第 3 元素で部分的に置換した擬二元系合金構造を構築すれば、元の結晶構造を変化させることなく、触媒の元素組成を連続的に変化させることができ、それに伴う触媒性能も段階的にコントロールすることが出来ると期待される。本稿では、NO_x 還元とアルカン脱水素の系を題材に、第三金属置換による大幅な触媒性能改善の例を紹介する。

(1) Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})による高効率 NO_x 還元⁽⁴⁾

Pd は近年、高い酸化能力などから自動車排ガス触媒としての需要が高まっている一方、NO_x の還元においては様々な課題を有する。特に、200°C 以下の低温領域においては地球温暖化係数が極めて高い N₂O の副生が顕著であり、低温領域で NO を高選択的に N₂ へと還元できる触媒の開発が望まれている。これに対し我々は、金属間化合物 PdIn が NO + CO 反応 (NO_x 還元元素反応の一つ) において 200°C で N₂ 選択率 100% を示すことを見出していた。しかしながら、NO 転化率は In との合金化により大幅に低下するという問題があり、NO_x 除去の観点からは N₂ 選択率を低下させることなく NO 還元活性そのものを向上させる技術的な性能改善が求められていた。

これに対し我々は、In の一部を種々の第 3 金属 M で置換した Pd(In_xM_{1-x})/Al₂O₃ 触媒 (合金粒子径: 2~3 nm) を調製し NO-CO 反応における触媒性能を検討した。その結果、第三金属に Cu を用いた Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})/Al₂O₃ 触媒が、PdIn の高い N₂ 選択率を維持したまま低温領域における NO 還元活性を大幅に向上させることを見出した (図 9)。

本触媒系では、Cu の割合を変化させることで触媒性能をチューニングすることが出来ることが特徴である。例えば、Cu の割合が少ない領域では PdIn に近い性能 (低活性) を示すが、Cu 量の増大と共に高温側での活性が大幅に向上していく。一方で、Cu 量を多くし過ぎると (In_{0.1}Cu_{0.9}) 逆に In の効果が薄れ選択性が低下する。その結果、Cu 量 0.67 が最適値となる。また本触媒は、反応条件を最適化することにより 200°C において NO を 100% N₂ に変換できる (転化率、選択率ともに 100%) ことも分かっており、擬二元系合金を適用することで大幅な性能改善を実現できることが明らかにされた。なお、ナノ粒子のような微小な粒子の場合、擬二元系合金構造が正しく形成されているかどうかを確認することは容

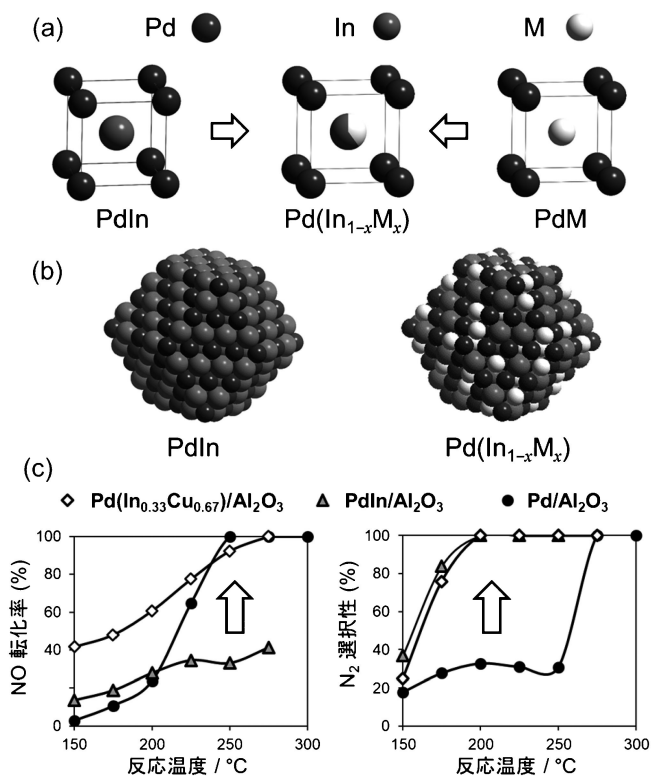


図9 (a) PdIn を母体とした擬二元系合金の構築と (b) ナノ粒子の構造モデル. (c) NO-CO 反応における Pd 系触媒の触媒特性.

易ではない. 通常のラボ X 線回折では回折線が見えない領域であるため, 我々は電子顕微鏡像による解析に加え, EXAFS により Pd-Cu, Pd-In それぞれの結合を確認するなどして, 想定した構造が出来ていると考えている. また詳細な DFT 計算から, In は N₂O の分解による N₂ 生成を促進することで N₂ 選択性を向上させ, また Cu は律速段階である NO の分解 (N-O 結合の開裂) を促進することで触媒活性を向上させることが判明した.

(2) アルカン脱水素に高い活性・選択性・耐久性を示す Pt₃(Fe_{0.75}Zn_{0.25}) 触媒の開発

メチルシクロヘキサン (MCH) -トルエン系に代表される有機ヒドライドは, 高い水素含有量, 低い毒性, さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から, 水素キャリアとして有望視されている. MCH から水素を取り出すプロセスには現在 Pt 触媒が用いられているが, 社会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている.

我々は種々の二元 Pt 系金属間化合物 Pt₃M/SiO₂ を用いて MCH 脱水素性能を試験したところ, Pt₃Fe が Pt₃Sn を含む従来触媒に比べ高い活性 (触媒回転速度), 耐久性を示すことを見出した (図10). さらに Fe の一部を種々の第三金属で置換した擬二元系合金触媒を試験した結果, Zn を用いた Pt₃(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO₂ が本反応に極めて高い活性 (Pt の 3 倍),

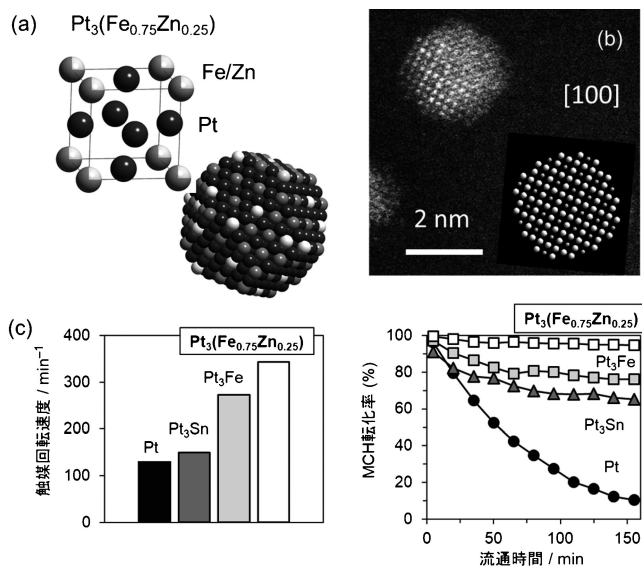


図10 (a) Pt₃Fe を母体とした擬二元系合金の構築と (b) ナノ粒子の捜査透過電子顕微鏡像. (c) MCH 脱水素における触媒回転速度と転化率の経時変化.

選択性 (>99.9%), 耐久性を示すことを見出した (図10).

特に耐久性に関しては, 400°C という厳しい条件においても大きな活性低下は見られず, また通常の運転温度 (320°C) においては少なくとも 50 h の間は活性低下が見られず, 99% 以上の高い MCH 転化率を維持することが判明した. 本反応における副生成物としては, 生成物であるトルエンの C-C 結合開裂に伴うベンゼン及びメタンの生成が挙げられるが, これらの生成はキャリアである MCH や製品となる水素の品質低下につながるため出来るだけ低いことが望ましい. 本反応で生成した水素に含まれるメタンは 200~500 ppm であり, Pt 単金属触媒の場合 (2000 ppm) と比べ大幅に低減できることも分かった.

本系ではナノ粒子の大きさは 2 nm 程度と非常に小さいが, 図10(b) に示すように, L₁₂ 構造に由来する原子配列 (明点: Pt, 暗点 Fe/Zn) を鮮明に観察することが出来る. また放射光 XRD を用いた解析からも 100 反射や 110 反射の回折線が確認され, 超格子構造を形成していることも明らかにしている. さらに EXAFS による解析から Pt-Fe, Pt-Zn 結合の存在も確認され, Zn 遠藤京子は Fe サイトを置換していることが示された. また詳細な反応機構解析をよび DFT 計算から, Fe は触媒上への炭素質の析出を抑制し, また Zn は生成物であるトルエンの脱離を促進することでそれぞれ副反応を抑え, 選択性および耐久性の向上に寄与していることが示された.

5. おわりに

以上のように, 金属間化合物はその特異的な結晶構造に由来するユニークな原子配列を固体表面に展開する. 本稿で紹介

介した Rh 系の金属間化合物ではいずれも一次的に配列した Rh が表面に現れることを示した。このような表面では、対象となる分子の吸着配向性に加え、水素の拡散方向が著しく制御され、特定のモードの反応のみが許容される。それにより、立体選択性や位置選択性といった、高難度の選択的分子変換が固体表面上で可能となる。金属間化合物は一方で触媒設計の自由度が低いという問題も内在するが、これについても擬二元系合金構造を構築することで解決することができる。規則性構造と組成の連続変化を同時に可能にする本触媒設計指針は、様々な触媒反応系において金属触媒が本来持つポテンシャルを最大化させる強みを持つ。特に、規則構造を有することで3種類の元素が原子レベルで常に隣り合う活性点構造が展開される。これは単純な固溶体合金では保証できない点であり、活性点構造の均一性を担保する上でも重要な要素である。このように、金属学的な視点から合金材料を駆使した触媒設計を行うことで極めて高性能な触媒をすることが出来る。今後は、ハイエントロピー合金のような構成元素数のより多い合金材料等も触媒化学の研究対象になると予

想され、合金触媒の科学はより一層の盛況を迎えるだろう。

文 献

- (1) S. Furukawa and T. Komatsu: ACS Catal., **6** (2016), 189–200.
- (2) S. Furukawa, K. Ochi, H. Luo, M. Miyazaki and T. Komatsu: ChemCatChem, **7** (2015), 3472–3479.
- (3) M. Miyazaki, S. Furukawa and T. Komatsu: J. Am. Chem. Soc., **139** (2017), 18231–18239.
- (4) J. Jeon, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu and S. Furukawa: Chem. Sci., **10** (2019), 4148–4162.



古川森也

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2012年3月 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
 2012年4月 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 助教
 2016年7月- 現職
 専門分野：触媒化学、合金材料
 ◎合金材料を駆使した新規固体表面反応場の創出と触媒反応への応用を展開。表面科学から実用触媒・計算化学まで、幅広い範囲が興味の対象。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★