

貴金属フリー触媒開発へ向けたホイスラー合金の触媒メカニズム解明

所属：信州大学 繊維学部 化学・材料学科

助成対象者：小嶋 隆幸

共同研究者：なし

概要

高性能触媒の開発は新規材料製造だけでなく、エネルギーの有効利用や環境汚染防止に不可欠であるが、希少な貴金属やレアアースが広く用いられている。金属間化合物は特有の電子状態と表面規則構造に起因してユニークな触媒機能を発現する。我々は、三元系の金属間化合物群であるホイスラー合金を触媒に応用し、 Co_2FeGe がアルキンの選択水素化反応に優れた触媒特性を示すことを見出したが、そのメカニズムには不明な点が多かった。そこで、粉末触媒だけでなく単結晶薄膜も使い、アルキン選択水素化以外の反応もモデル反応に用いることで、 Co_2FeGe 系ホイスラー合金のアルキン選択水素化特性のメカニズムについて多角的に研究することでその解明を目指した。

abstract

Catalysts are necessary for producing new materials, efficient energy use, and suppressing environmental pollution; however, precious metals are widely used for catalysts. Intermetallic compounds exhibit unique catalytic properties originated from unique electronic and surface structures. We have researched Heusler alloys, a group of ternary intermetallic compounds, and found Co_2FeGe showing excellent properties for selective hydrogenation of alkynes; however, many parts of the mechanism are still unclear. In this study, we have tried to reveal the

mechanism from various aspects not only using powder catalysts for the hydrogenation but also using epitaxial thin film catalysts and another reaction as a model reaction.

研究内容

【背景・目的】

触媒は、燃料や化学原料の製造だけでなく、その効率的利用および有害生成物の除去にも不可欠である。高性能触媒の開発は、エネルギーの有効利用および環境汚染防止につながる。しかしながら、触媒としては高価な貴金属およびレアアースが広く用いられており、これらは単に希少なだけでなく、採掘や製錬に伴う環境破壊およびエネルギー消費が大きいという問題がある。では、どうすれば希少元素を使わずに高機能触媒を開発できるのか？触媒表面への分子吸着や分子同士の結合など、触媒反応の素過程は電子のやり取りであるため、触媒機能は電子状態に大きく支配される。また、反応は触媒表面で起こるため、表面に露出している元素の種類と配列も触媒機能に大きく影響する。このような理由から、ユニークな電子状態および表面規則構造を有する金属間化合物(整数組成比の規則合金)が新しい高機能触媒として近年注目を集めてきている[1,2]。

そこで我々はホイスラー合金(X_2YZ)という金属間化合物(整数組成比の規則合金)に着目した[3]。この合金群は、(1)無数の組み合わせが存在(図 1 下)、(2)第四元素置換(例： $X_2YZ_{1-x}Z'_x$)の自由度(元素種・組成域)が高いという特長を持つ。申請者は本合金を世界で初めて触媒に応用、特長(1)を活かし、工業的には Pd 系触媒が使用されるアルキンの選択水素化(下式)という重要な反応に対して優れた貴金属フリー触媒を発見した[4]。また、特長(2)を活かして触媒機能の精密制御を実現した(図 1 上)。 Co_2YZ ($Y = Mn \text{ or } Fe, Z = Ga \text{ or } Ge$)において、 $Z = Ge$ の場合にアルケン選択率が極めて高いという優れた特性があり、 $Z = Ga$ の場合は選択率が低かった。電子状態計算の結果から、高い選択率は Ge の低い分子吸着能、Ga-Ge 置換効果は表面元素種の変化が起源という仮説を立てたが、あくまで推測であった。また、Fe を Mn で部分的に置換していった場合に活性化エネルギーが単調に低下したが反応速度は単調に増加しないという奇妙な現象が見られた。貴金属を用いない高機能触媒として本合金触媒の開発を目指すには、まず機能性のメカニズムを解明しなければならない。そこで本研究では、これまでの研究におけるミクロンサイズの粉末触媒を用いたアルキン選択水素化の研究だけでなく、薄膜試料を用いたり他の反応系をモデル反

応として用いたりして多角的に研究・考察することで、前述したような不明点を明らかにすることを目的とした。

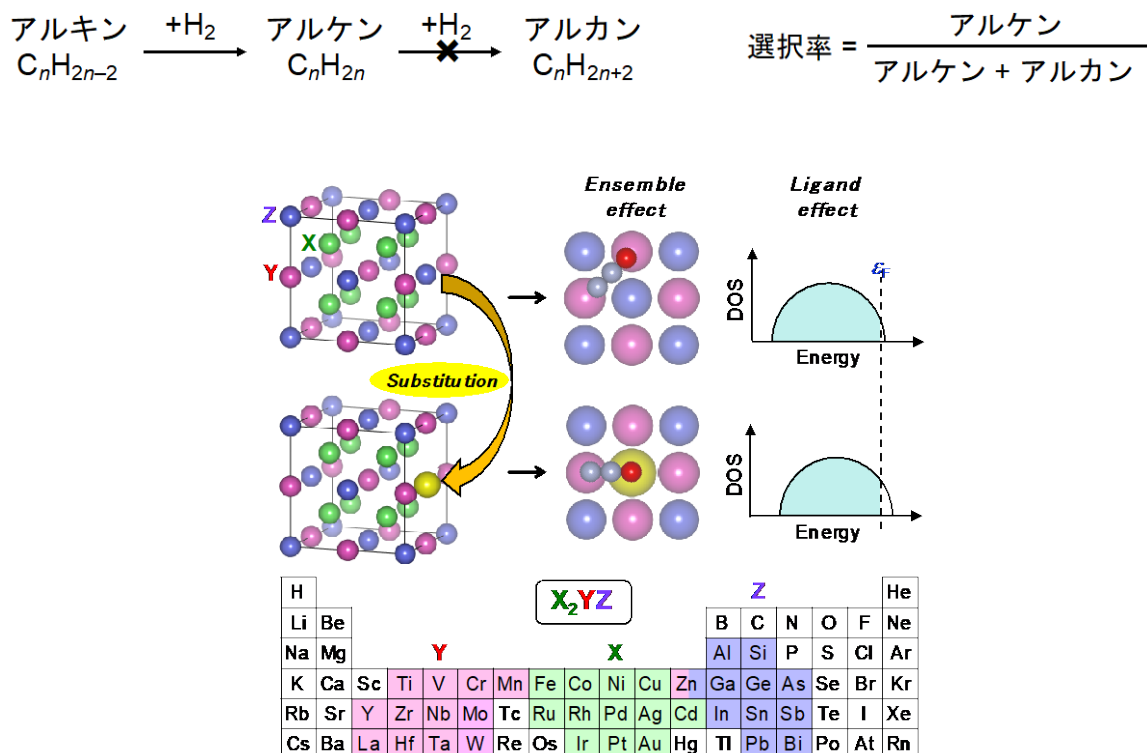


図 1. ホイスラー合金の構造、構成元素の典型例および第四元素置換効果 (ensemble effect: 幾何学的構造変化の効果・ligand effect: 電子状態変化の効果)の模式図。参考文献[4]から抜粋。Creative commons CC BY-NC ライセンス (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)。

【結果・今後】

薄膜を用いた研究結果について非常に興味深い結果が得られているが、今後さらに研究を進めてから公表したいために詳細の記述は控えさせていただく。マグネトロンスパッタリング法を用いて面方位の異なる Co_2FeGe 、 Co_2FeGa および $Co_2FeGa_{0.5}Ge_{0.5}$ 単結晶薄膜試料を作製し、アルキン選択水素化特性を評価した。触媒活性およびアルケン選択性について、 Co_2FeZ の $Z = Ge$ か $Z = Ga$ による違い、面方位による違いが明瞭に観測された。 $Co_2FeGa_{0.5}Ge_{0.5}$ は粉末試料を用いた研究と同様に Co_2FeGe と Co_2FeGa の中間的性質を示した。面方位による違いは予想とは全く異なり、非常に興味深い結果となった。しかしながら、現状の研究環境において、反応ガスを常に流通させる方式で薄膜試料の触媒特性を正確に評価することは難しく、また、閉鎖系を用いた評価では継手から空気が微量に混入す

るという問題が生じている。そこで、空気の混入無しに薄膜試料の触媒特性を正確に評価するため、現在、グローブボックス内への閉鎖型触媒評価系の構築を進めている。今後、薄膜試料の正確な触媒特性評価、表面分析、理論計算などによりホイスラー合金触媒におけるアルキン選択水素化メカニズムの詳細な解明を目指す。

また、ボールミルにより Co_2FeGe を微粉化した試料を用いた研究[7]、共同研究者に合成していただいた SiO_2 担持 Co_2FeGe および Co_2FeGa ナノ粒子を用いた研究[5]からもアルキン選択水素化メカニズムについての知見が得られた。ボールミルにより微粉化した場合、バルク部分の構造の乱れや表面積が同じであっても、より高い粉砕エネルギーを与えた方がアルケン選択率が低い結果となった。 CO の脱離試験の結果も考慮すると、選択率を低下させている(乱れた)表面活性サイトが存在するのではないかと推察している。ナノ粒子試料においても合成条件が最適でないと選択率が低く、 CO の脱離試験からもボールミル微粉化試料と同様に低選択率サイトの存在が示唆された。一方、合成条件を最適化した試料ではバルク粉末と同様に高い選択率が得られ、少なくとも平均粒径 20 nm 程度のナノ粒子ではアルキン選択水素化メカニズムをバルクと同じように考えられることがわかった。つまり、 Co_2FeGe 系ホイスラー合金のアルキン選択水素化特性は触媒の形態を問わない普遍的なものであり、今後の薄膜を用いた研究を進展させればメカニズムを詳細に解明できると期待される。

2-プロパノールの脱水素反応についての触媒特性も調べてみたところ[6, 8]、 $\text{Co}_2(\text{Mn or Fe})\text{Z}$ において $\text{Z} = \text{Ga}$ よりも $\text{Z} = \text{Ge}$ の方が分子吸着能が低いことを示唆する結果となり、アルキン選択水素化における高いアルケン選択性の起源について立てた仮説が支持された。また、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga or Ge})$ の Fe を Mn で置換していった場合の反応速度の変化は、電子状態変化の観点から妥当であったことから、 Fe-Mn 置換によるアルキン水素化反応速度の奇妙な変化は試料由来の特異な変化というわけではなく、アルキン水素化という反応に本質的に備わったものであり、そのような変化を説明できるメカニズムを構築する必要があることがわかった。

引用文献

- [1] A. P. Tsai, S. Kameoka, K. Nozawa, M. Shimoda and Y. Ishii, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 2879-2885.
- [2] S. Furukawa and T. Komatsu, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 735-765.

[3] T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2019, **20**, 445-455.

[4] T. Kojima, S. Kameoka, S. Fujii, S. Ueda and A.-P. Tsai, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, eaat6063.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

[5] Takayuki Kojima, Yuki Nakaya, Hyungwon Ham, Satoshi Kameoka, and Shinya Furukawa, Synthesis of Co_2FeGe Heusler alloy nanoparticles and catalysis for selective hydrogenation of propyne, RSC Advances (accepted).

[6] Takayuki Kojima, Takuya Koganezaki, Shinpei Fujii, Satoshi Kameoka, An-Pang Tsai (投稿中).

[口頭発表]

[7] ○小嶋隆幸, 亀岡 聡, “ボールミルにより粉碎した Co_2FeGe ホイスラー合金 触媒のアルキン選択水素化特性”, 日本金属学会 2020 年秋期(第 167 回)講演大会, 2021 年 9 月(オンライン).

[ポスター発表]

[8] ○小嶋隆幸, 黄金崎琢也, 亀岡 聡, 藤井伸平, 蔡安邦, “ホイスラー合金 $\text{Co}_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ga}, \text{Ge})$ の 2-プロパノール脱水素に対する触媒特性”, 第 126 回触媒討論会, 2021 年 9 月(オンライン).

[その他]