

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13801

研究課題名(和文) 溶媒和電子を利用した合金ナノ粒子触媒の創成

研究課題名(英文) Synthesis of alloy nanoparticle catalysts by solvated electron

研究代表者

北野 政明 (Kitano, Masaaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号：50470117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い還元力を有する溶媒和電子を利用し、合金ナノ粒子触媒を創成を検討した。金属ナトリウムを、ナフタレン+THF溶媒中に溶解させることによって生じたSodium Naphthalenideは、非常に高い還元ポテンシャル( $E^0 = 3.1$  V)を有する。これを用いて、直径約4 nm程度のCo-Mo合金ナノ粒子の合成に成功した。Co-Mo合金ナノ粒子をCeO<sub>2</sub>に担持した触媒は、CoのみMoのみをCeO<sub>2</sub>に担持した触媒よりも遙かに高いアンモニア合成活性を示した。また、CoやMoの使用量が1/20程度であるにもかかわらずCo<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>Nに匹敵する触媒活性を示した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we have investigated the preparation of alloy nanoparticle catalysts by using solvated electron with high reducing power. Sodium naphthalenide can be prepared by reacting sodium metal with naphthalene in THF solution. And it is known to be a strong reducing agent ( $E^0 = 3.1$  V). We have successfully prepared Co-Mo alloy nanoparticles with a particle size of 4 nm by using this reducing agent. The Co-Mo alloy nanoparticles loaded on CeO<sub>2</sub> exhibits much higher catalytic activity for ammonia synthesis than monometallic catalysts such as Co/CeO<sub>2</sub> and Mo/CeO<sub>2</sub>. In addition, the catalytic activity Co-Mo/CeO<sub>2</sub> is comparable to that of Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N, even if the amount of loading metal in Co-Mo/CeO<sub>2</sub> was only 1/20 of that in Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N.

研究分野：触媒化学

キーワード：溶媒和電子 合金ナノ粒子触媒 アンモニア合成

### 1. 研究開始当初の背景

合金ナノ粒子触媒の研究は近年盛んに行われており、元素戦略的観点から貴金属元素の低減や単独の金属では発現しない新機能を付与することが可能であるといった点で注目されている。合金の効果はアンサンプル効果やリガンド効果などで説明されるように、金属元素の配列の変化や電子状態を変化させることが可能である。これまで合金触媒の多くは、複数の金属源を酸化物などに担持し、水素雰囲気下高温で熱処理することにより固溶化させて合成されている。この場合、粒子サイズの制御が困難であるなどの問題点がある。一方で、還元能力の高い  $\text{NaBH}_4$  やヒドラジン ( $E^0 = -0.41 \sim -1.24 \text{ V}$ ) などを還元剤に用いて金属塩溶液に加えることで 100 未満の低温でも合金ナノ粒子が合成できるため、粒子サイズの制御が行いやすい利点がある。しかし、報告されている合金ナノ粒子触媒には、還元が容易な Pt, Pd, Rh のような貴金属を用いたものがほとんどであり、酸化還元電位がより卑な金属種からなる合金ナノ粒子の報告例は少ない。

### 2. 研究の目的

本研究では、2 種類以上の金属塩を原料に用い、還元力の高い溶媒和電子を利用して合金ナノ粒子触媒を合成することを目的としている。その際、金属源には、Pt 等の貴金属は使用せず、卑金属からなる合金ナノ粒子の合成を目指すこととした。具体的には、Co-Mo 合金ナノ粒子の合成を検討した。Co や Mo はアンモニア合成活性を示す触媒としても知られているが、単独で用いた場合 Co は窒素吸着エネルギーが低く、Mo は窒素吸着エネルギーが高すぎるためそれぞれ高いアンモニア合成活性は得られないことが知られている。Co-Mo 合金を形成すれば、Ru や Fe と同等の高いアンモニア合成活性が得られることが、DFT 計算により調べられている。実際に、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  が Fe 系に匹敵する高い触媒活性を示すことが報告されている。しかし、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  は高温での合成が必須であるため表面積が高くなく、Ru のようにナノ粒子化が困難であるため、触媒活性の向上が難しい問題点がある。そこで本研究では、溶媒和電子による液相還元法を用いて、Co-Mo 合金ナノ粒子触媒を創成することを目的とした。

### 3. 研究の方法

Sodium naphthalenide はアルゴン雰囲気下でナフタレンと金属ナトリウムを THF 中で溶解させることで得た。また、 $\text{CoCl}_2$  と  $\text{MoCl}_5$  を THF 中に溶解させ、担体を入れて攪拌した溶液に Sodium naphthalenide を一定の速度で加え、遠心分離を行うことで粉体を得た。粉体は THF とメタノールで洗浄し、不純物の除去を行った後、真空乾燥を行った。

アンモニア合成反応は、固定流通式反応装

置を用いて評価した。触媒量 50 mg、窒素を 15 ml/min、水素を 45 ml/min 流通させ各温度で反応を行い、生成したアンモニアは希硫酸水溶液に溶解させ、イオンクロマトグラフィーにより分析した。

触媒のキャラクタリゼーションは、XRD, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR, STEM, 窒素吸脱着測定により行った。

### 4. 研究成果

$\text{CoCl}_2$  と  $\text{MoCl}_5$  (原子比 Co/Mo = 1) を溶解させた THF 溶液 (青色) 中に、Sodium naphthalenide を添加すると、写真 (図 1) のように黒く変色した。これは、Sodium naphthalenide の還元ポテンシャル ( $E^0 = -3.1 \text{ V}$ ) が  $\text{Co}^{2+}$  ( $E^0 = -0.52 \text{ V}$ )、 $\text{Mo}^{5+}$  ( $E^0 > -1.1 \text{ V}$ ) の還元ポテンシャルよりも 2.0 V 以上負の位置にあるためであり (図 2)、以下のような反応が進行していると考えられる。

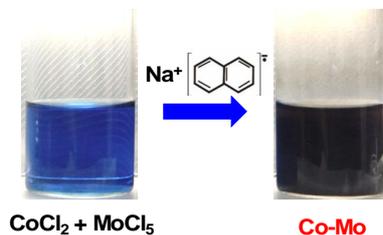
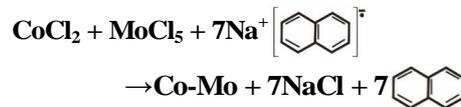


図 1. THF 中に溶解した  $\text{CoCl}_2$  と  $\text{MoCl}_5$  の Sodium naphthalenide による還元

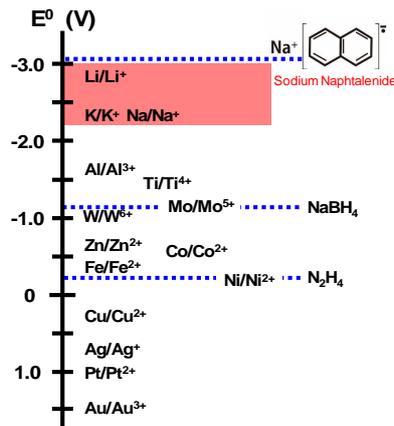


図 2. 各種金属および Sodium naphthalenide の酸化還元ポテンシャル

また、この還元処理を行う過程で、溶液中に  $\text{CeO}_2$  等の担体酸化物を分散させておくことで、Co-Mo を担持した触媒 ( $\text{Co-Mo/CeO}_2$ ) を合成した。得られた Co-Mo ナノ粒子の平均粒径は 1.4 nm 程度であり、 $\text{CeO}_2$  担体上に分散した状態で固定化されていることがわかる (図 3)。また、ICP 測定の結果から、Co-Mo 粒子は約 4.2wt%  $\text{CeO}_2$  担体上に担持されており、Co/Mo=1.2 の割合であることがわかった。

得られた試料を 300 程度で酸化処理し、H<sub>2</sub>-TPR を行ったところ、Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒は 430 度付近に還元ピークが観察された(図 4)。この還元ピーク位置は、Co/CeO<sub>2</sub> と Mo/CeO<sub>2</sub> の中間の位置であることがわかった。すなわち、Co と Mo が近接した状態で粒子を形成しており合金化している可能性が示唆された。

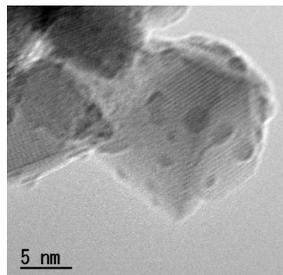


図 3 . Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒の電子顕微鏡像

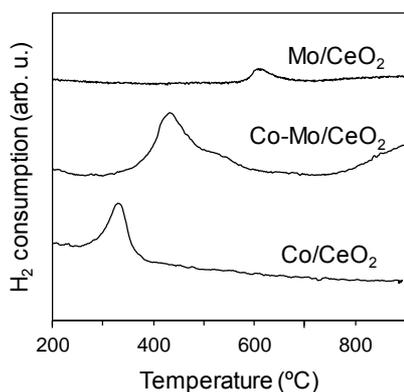


図 4 . 各触媒の H<sub>2</sub>-TPR

各触媒を窒素水素ガス流通下、400 0.1 MPa の条件で反応を行った結果を図 5 に示す。Co/CeO<sub>2</sub> と Mo/CeO<sub>2</sub> はほとんど触媒活性を示さなかった。これは、Co や Mo の窒素吸着エネルギーが低すぎたり、高すぎたりするためであると考えられる。一方、Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒は優れたアンモニア合成活性を示した。CoCl<sub>2</sub> と MoCl<sub>5</sub> を原料に用い、含浸法で作製した Co-Mo/CeO<sub>2</sub>(imp)触媒はほとんど活性を示さないことから液相還元法によって Co-Mo の合金化が生じていると考えられる。また、Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒を N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 流通下 600

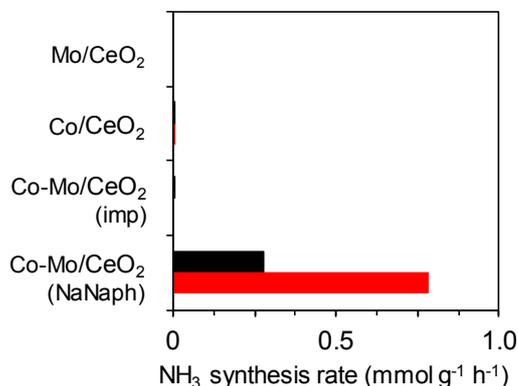


図 5 . 各触媒のアンモニア合成活性

で前処理を行うと触媒活性が大きく向上した。この時の触媒活性(7.83 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)は、Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N(7.93 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)とほぼ同等であった。Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒では、Co-Mo の担持量が Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N の 1/20 であるにもかかわらず、同等の触媒活性を示したことは、ナノ粒子化による活性点の増大に起因すると考えられる。また、Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒の TOF は、1.1 x 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> であり、Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N の 0.34 x 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> よりも 3 倍以上高い値を示した。また、Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒は、100 時間以上反応を行っても触媒活性の低下はみられず、安定であることが明らかとなった。

アンモニア合成反応後の Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒は、やや粒子が大きく成長しており、平均粒径が 4.0 nm 程度であった。また、EDS 元素マッピング分析を行ったところ、一つの粒子内に Co と Mo が均一に混ざった状態であることが明らかとなった(図 6)。さらに、XPS 分析から、担持されている Co-Mo ナノ粒子は、Co も Mo もほぼメタルの状態であった。N 1s ピークも観察されたことから、表面の一部が窒化している可能性が示唆された。

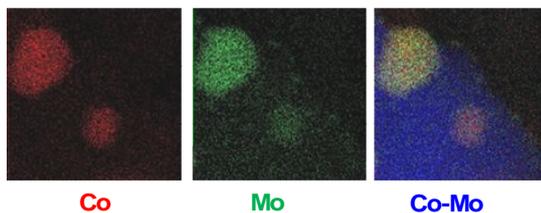


図 6 . Co-Mo/CeO<sub>2</sub> 触媒の EDS 元素マッピング

本研究によって、溶媒和電子を利用した液相還元法が、貴金属を含まない合金ナノ粒子の合成に有用であることが示された。溶媒和電子の還元ポテンシャルは、非常に高いため原理的には、アルカリ金属を除くほとんど全ての金属を還元することが可能である。この手法を利用することで、これまでに無い高機能な合金ナノ粒子触媒を合成する予定である。

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Yuki Tsuji, Masaaki Kitano, Kazuhisa Kishida, Masato Sasase, Toshiharu Yokoyama, Michikazu Hara, and Hideo Hosono, "Ammonia synthesis over Co-Mo alloy nanoparticle catalyst prepared by sodium naphthalenide-driven reduction", *Chemical Communications*, 査読有, **52**, 14369-14372, (back cover **52**, 14503-14504) (DOI: 10.1039/C6CC08566K)

〔学会発表〕(計 6 件)

1. 辻祐樹, 北野政明, 細野秀雄: 担持合金

- ナノ粒子触媒によるアンモニア合成; 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学(京都), 2016 年 3 月 25 日 .
2. 辻祐樹, 岸田和久, 原亨和, 細野秀雄, 北野政明, 還元剤として Sodium Naphthalenide を用いて合成した Co-Mo 合金ナノ粒子によるアンモニア合成, 第 36 回水素エネルギー協会大会, タワーホール船堀, 2016 年 11 月 28-29 日
  3. 辻祐樹, 北野政明, 細野秀雄, 担持合金ナノ粒子触媒によるアンモニア合成, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
  4. 辻祐樹, 北野政明, 原亨和, 細野秀雄, Sodium Naphthalenide を還元剤に用いた Co-Mo ナノ粒子の合成とそのアンモニア合成活性, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学理工学部, 2016 年 9 月 21-23 日
  5. 辻祐樹, 北野政明, 横山壽治, 原亨和, 細野秀雄, Sodium Naphthalenide を還元剤に用いた Co-Mo 合金ナノ粒子によるアンモニア合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, タワーホール船堀, 2016 年 11 月 14-16 日
  6. 深津佑平, 北野政明, 辻祐樹, 細野秀雄, Ni-W 複合ナノ粒子触媒によるアンモニア合成, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mces.titech.ac.jp/authors/kitanano/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

北野 政明 (KITANO, Masaaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号: 50470117

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

#### (4) 研究協力者

辻 祐樹 (TSUJI, Yuki)

深津 佑平 (FUKAZU, Yuhei)