

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04965

研究課題名(和文) 金属間化合物 固溶体ハイブリッドアロイを用いた高効率触媒系の開発とその学理の構築

研究課題名(英文) Development of highly efficient catalytic systems based on pseudo-binary alloys

研究代表者

古川 森也 (Furukawa, Shinya)

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：10634983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の金属材料と比べ、より柔軟かつ自由度の高い触媒設計が可能な新規合金材料「金属間化合物 固溶体ハイブリッドアロイ」の開発を目指し、材料開発と触媒応用、反応機構解析を統合した包括的研究を行った。その結果、排ガス浄化反応や水素生成反応といった社会的 중요度の高い触媒反応系において、極めて高い触媒性能を示す新規合金触媒を開発することに成功した。今回得られた触媒性能は、従来型の金属・合金材料では達成することが難しいものであり、金属間化合物 固溶体ハイブリッドアロイの理念に基づく新規触媒設計指針が極めて有効であることを実証するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでの金属触媒の設計概念を大幅に拡張できることを示したものであり、今回達成した反応系以外にも展開可能な普遍的な学術的理念と化学技術を確立したと言える。そのため、今後の自身の研究展開はもちろん、世界の研究者に対しても波及効果が期待できるものである。また、今回高効率化を達成した反応系は排ガス浄化や水素生成といった社会的 중요度の高いものであり、本触媒系が社会に与えるインパクトも非常に大きいと言える。実際に、水素生成(メチルシクロヘキサン脱水素)の成果は新聞記事としても取り上げられ、社会からの関心の高さが示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we designed a novel alloy material "hybrid alloy of intermetallic compound and solid solution", which was more flexible for catalyst design compared with the conventional metallic materials, and performed a comprehensive study of the material development, its catalytic use, and mechanistic study. We successfully developed novel alloy materials showing remarkably high catalytic performances in exhaust gas purification and hydrogen production. The obtained catalytic performances cannot be achieved by using the conventional metal or alloy materials, which demonstrates the availability of our catalyst design concept based on "hybrid alloy of intermetallic compound and solid solution".

研究分野：触媒化学

キーワード：合金触媒 金属間化合物 擬二元系合金 脱水素 排ガス浄化 水素キャリア

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで金属間化合物(いわゆる規則性合金)の触媒特性に関する研究を行い、アルキンやニトロ化合物の選択水素化およびアミン酸化反応をはじめとする種々の反応系に対し、一連の金属間化合物が極めて有効な触媒として機能することを見出した。それにより、従来の系を凌駕する高効率な触媒系の数々を構築するとともに、固体触媒では実現できなかった高難度かつ革新的な分子変換も複数達成した(研究業績1~19)。またこれらに関する基礎的な検討から、金属間化合物が従来の無機固体材料では実現が困難であった「表面反応場の精密設計に不可欠な要素」、すなわち(1)構造の画一性、(2)活性金属の電子状態制御や(3)表面における高度な幾何学的秩序の付与、を兼ね備えた理想的な無機触媒材料であることも明らかにしてきた。

この様に金属間化合物はユニークかつ有用な性質を備えた無機材料ではあるものの、一旦構造が決まってしまうとそれ以上電子状態を変えることが出来ないという側面も有する。これに対して固溶体合金は、二種金属の原子配列はランダムであるもののそれぞれは任意の割合で固溶可能であり、それによって主金属の電子状態を微調整可能であるという対照的な性質を持つ。そこでこれら双方の長所を融合させた新しい合金材料を開発することが出来れば、構造の特異性・画一性と電子状態の可変性とを両立させたより高度な触媒設計とそれに基づく革新的な触媒系の構築が可能になると期待される。

2. 研究の目的

申請者は上記のアイデアに基づき、金属間化合物と固溶体合金それぞれの触媒材料としての特徴を兼ね備えた新規合金材料「金属間化合物 固溶体ハイブリッドアロイ」を調製すること、およびそれを用いた高度かつ自由度の高い触媒設計を行うことで、様々な反応に対し高効率な触媒系を構築していく研究展開を目指した。

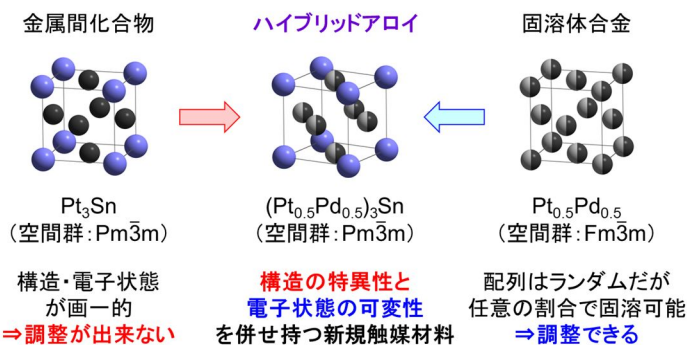


図1. 金属間化合物 固溶体ハイブリッドアロイの概念図

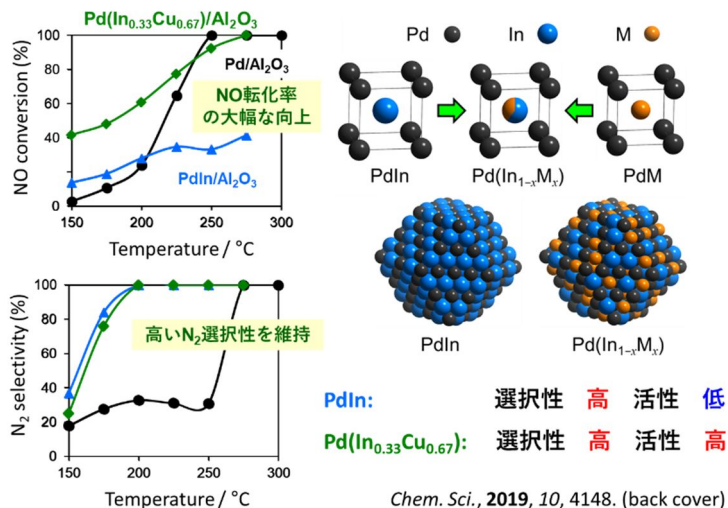
3. 研究の方法

典型的な担持固体触媒の調製法である含浸法に加え、独自に開発した凍結乾燥 ポアフィリング法等も検討することで様々な担持金属間化合物触媒を調製した。触媒担体としては SiO_2 または Al_2O_3 を用いた。また触媒反応は(1)NO-CO 反応(排ガス浄化反応のモデル反応)および(2)メチルシクロヘキサン(MCH)脱水素をターゲットとして検討を行った。調製した触媒はXAFS、XPS、CO吸着FT-IR、HAADF-STEM-EDX等のキャラクタリゼーションにより詳細に構造解析を行い、目的としたハイブリッドアロイ構造が形成されているかを確認した。またハイブリッドアロイ表面上での触媒反応をDFT計算により原子レベルで精査し、各構成元素の機能解明を行った。

4. 研究成果

(1) NO-CO 反応

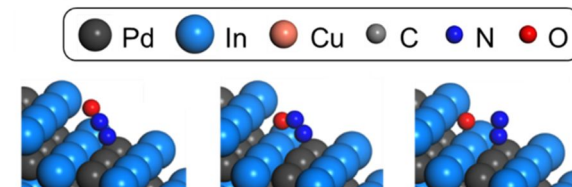
Pdは近年、高い酸化能力などから自動車排ガス触媒としての需要が高まっている一方、 NO_x の還元においては様々な課題を有する。特に、 $200^\circ C$ 以下の低温領域においては地球温暖化係数が極めて高い N_2O の副生が顕著であり、低温領域でNOを高選択的に N_2 へと還元できる触媒の開発が望まれている。これに対し我々は、最初の2元系合金のスクリーニングにより、金属間化合物PdInがNO-CO反応(NO_x 還元元素反応の一つ)において



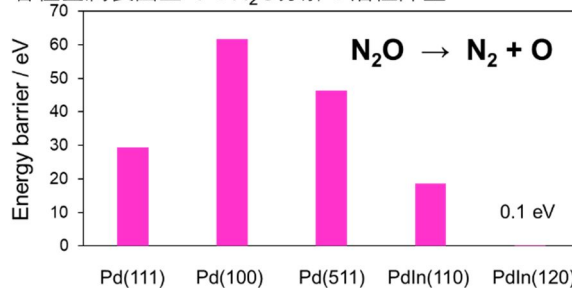
$200^\circ C$ で N_2 選択率100%を示すことを見出していた。しかしながら、NO転化率はInとの合金化により大幅に低下するという問題があり、 NO_x 除去の観点からは N_2 選択率を低下させることな

く NO 還元活性そのものを向上させる抜本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 Cu で置換した Pd(In_{0.33}Cu_{0.67})/Al₂O₃ 触媒が、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 (Fig. 1a)。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。実際にハイブリッドアロイ構造が形成されているかどうかは、HAADF-STEM-EDS および EXAFS 解析により確認した。また性能向上における In および Cu の効果は、速度論解析、DFT 計算を用いた包括的なメカニズム研究より明らかにされた。右図に示す通り In は N₂O の分解を劇的に促進することが分かった。また In により NO の分解活性は逆に低下するものの、Cu を導入することにより NO 分解活性が Pd と同程度にまで回復することも示された。この様に、In と Cu が選択性と活性をそれぞれ向上させるが分かり、ハイブリッドアロイに基づく触媒設計の有効性が示された。

PdIn(120)面上でのN₂O分解の様子



各種金属表面上でのN₂O分解の活性障壁

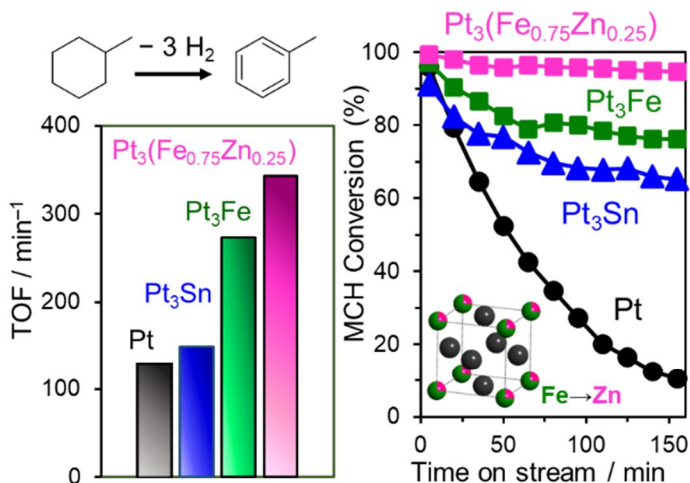


(2) MCH 脱水素

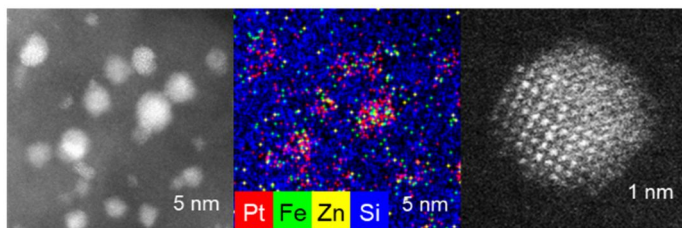
メチルシクロヘキサン(MCH)ートルエン系に代表される有機ヒドライドは、高い水素含有量、低い毒性、さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から、水素キャリアとして有望視されている。MCH から水素を取り出すプロセスには現在 Pt 触媒が用いられているが、社会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている。

我々は種々の二元系 Pt 合金 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 (TOF) 耐久性を示すことを見出した。さらに Fe の一部を第三金属で置換したハイブリッドアロイ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 (TOF: Pt の 3 倍)、選択性 (>99.9%)、耐久性を示すことを見出した。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

MCH脱水素活性および耐久性の比較



HAADF-STEM像とEDXマッピング 粒子の拡大像



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。また HAADF-STEM-EDS および EXAFS 解析により、Zn は Pt ではなく Fe サイトを置換しており、目的の腐部ろいっ アロイ構造が形成されていることを確認した。また種々のキャラクタリゼーション (XAFS、XPS、TPO、HAADF-STEM-EDX) および DFT 計算を用いた詳細な反応機構解析から、Fe と Zn はコークの排出と生成物の脱離をそれぞれ促進することにより結果的に選択性と耐久性を高めることが判明した。この様に、ハイブリッドアロイを適用することにより、複数の機能を反応場に付与することができ、それにより極めて有用な触媒系を構築できることが示された。またそれだけでなく、詳細な機構解析を通じた原子レベルでの理解により、ハイブリッドアロイの学理の深化も達成することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Jaewan Jeon, Ken-ichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Design of Pd-based pseudo-binary alloy catalysts for highly active and selective NO reduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4148-4162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8SC05496G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shinya Furukawa, Mayuko Ieda, Ken-ichi Shimizu	4. 巻 9
2. 論文標題 Heterogeneous Additive-Free Hydroboration of Alkenes Using Cu-Ni/Al ₂ O ₃ : Concerted Catalysis Assisted by Acid-Base Properties and Alloying Effects	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5096-5103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.8b04988	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yunzhu Wang, Shinya Furukawa, Zhang Zhang, Laura Torrente-Murciano, Saif A. Khan, Ning Yan	4. 巻 9
2. 論文標題 Oxidant free conversion of alcohols to nitriles over Ni-based catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 86-96
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CY01799A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shinya Furukawa, Yukihiro Matsunami, Ikutaro Hamada, Yasushi Hashimoto, Yasushi Sato, Takayuki Komatsu	4. 巻 8
2. 論文標題 Remarkable Enhancement in Hydrogenation Ability by Phosphidation of Ruthenium: Specific Surface Structure Having Unique Ru Ensembles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 8177-8181
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.8b02582	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Masayoshi, Furukawa Shinya, Komatsu Takayuki	4. 巻 139
2. 論文標題 Regio- and Chemoselective Hydrogenation of Dienes to Monoenes Governed by a Well-Structured Bimetallic Surface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 18231 ~ 18239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b08792	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Shinya Furukawa, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Selective Catalysis Controlled by Specific and Highly Ordered Surface Atomic Arrangement of Intermetallic Compounds
3. 学会等名 Pre-conference of TOCAT8 and the 5th International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古川 森也
2. 発表標題 合金材料に潜む新しい触媒化学の描像
3. 学会等名 第16回触媒化学ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jaewan Jeon, Ken-ichi Kon, Takashi Toyao, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa
2. 発表標題 Highly active and selective deNOx catalyst using Pd(In _{1-x} Cu _x)/Al ₂ O ₃ pseudo-binary alloys
3. 学会等名 Cardiff Catalysis Institute - Hokkaido ICAT Joint International Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Catalyst Design based on Alloy Materials
3. 学会等名 6th International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川森也・全載完・今健一・清水研一
2. 発表標題 NO-CO反応に高い活性・選択性を示す Pd(In _{0.33} Cu _{0.67})擬二元系合金の開発とその作用機構
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Steric Effects on Bimetallic Catalysis Governed by Specific Atomic Arrangement of Ordered Alloys
3. 学会等名 The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shinya Furukawa, Katsuya Takahashi, Takayuki Komatsuc
2. 発表標題 Well-structured Bimetallic Surface Capable of Molecular Recognition for Chemoselective Nitroarene Hydrogenation
3. 学会等名 EUROPACAT2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Catalytic Chemistry of Ordered Alloys
3. 学会等名 TU/e-ICAT Joint International Symposium on Catalysis for Sustainable Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shinya Furukawa
2. 発表標題 Highly efficient molecular transformation using ordered alloys as catalysts
3. 学会等名 The 255th ACS National Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考