

研究種目：基盤研究 (A)  
研究期間：2007 ～ 2010  
課題番号：19206072  
研究課題名 (和文) 触媒用希少金属の代替合金の開発

研究課題名 (英文) Investigation in replacement of rare metals for catalysis

#### 研究代表者

蔡 安邦 (TSAI An-Pang)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：90225681

研究代表者の専門分野：金属物性

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：金属物性、触媒・化学プロセス、構造機能材料、燃料電池、ナノ材料

#### 1. 研究計画の概要

本研究の主な目的は金属間化合物による特定の金属元素の触媒機能の置換である。研究代表者らは金属間化合物が金属元素と同じ触媒機能を示す理由は、両者が同じ価電子帯構造をもつことに由来することを明らかにした。この概念を拡張することで、合金化により価電子帯構造を制御し、Pd, PtやRh等の貴金属と同様な価電子帯構造をもつ金属間化合物を見出し、新たな触媒材料の創出が期待される。本研究では、価電子帯構造制御という概念で探索した金属間化合物をもって、新たな触媒材料を創製することを目指す。そのために触媒機能、電子構造および表面状態との相関を結び付け、触媒設計の基礎を構築する。

#### 2. 研究の進捗状況

本研究は、金属代替の基礎的な検証、代替合金の探索および高表面積合金作製法の開発の3つの課題を分けて同時に進めて来ている。それぞれの課題の進捗状況を以下に記述する。  
(1) 金属代替の基礎的な検証：(a) Pd, PdZnおよびCuの担持系触媒を作製し、各合金表面におけるCOおよび水素分子の吸着を測定した結果、PdではCOおよび水素分子に対していずれも吸着するが、合金化したPdZnはCuと同様

にいずれの分子に対しても吸着性を失った。この結果は計算したバルクの電子構造および触媒選択率の結果によく対応している。(b) PdZn, NiZnそしてPtZnの三つの合金の表面価電子帯構造のスラブ計算を行った。(111)面が表面に現れる場合、いずれの合金においてもTMとZnとの原子が半分ずつ最表面に現れ、これらの表面の価電子構造はいずれもバルクと同様なものになっている。表面エネルギーを考慮した場合、金属間化合物では表面とバルクの電子状態が類似していることが分かった。

(2) 代替合金の探索：貴金属代替の合金設計は本研究の最も重要な核となる。本研究では、Niを軸としてPdに似た電子構造の合金を調べた結果、Pdに似通った電子構造を示す合金を見出した。フェルミ準位近傍の価電子帯においてPdの4dバンドの幅がNiやCoのそれに比べて広いので、Niの合金化によって3dバンドの幅を広げるという戦略を立てて、Ni-Cu合金に着目した。Ni-Cuは全率固溶体であるために、B2構造の規則相と見立てて計算した結果、1:1の組成で、3d電子のバンド幅および位置はPdのそれと酷似していることを見出した。

(3) 高表面積合金の作製：PdZn合金の高表面積化を図るために、浸漬合金法という手法を開

発した。まず、Al-Pd 2 元化合物にアルカリ水溶液を用いてリーチングを施し、Pdポーラスを作製した。さらに、このPdポーラスに金属塩を含浸させた後、還元雰囲気下で熱処理を行い、付着した金属が元のポーラスPdと合金化が進行し、ポーラスPdZn合金が得られた。この方法で作製した合金試料の表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ にも及ぶ。水蒸気改質反応を行った結果、ほぼ100%の $\text{CO}_2$  選択率を有することが確認され、担持系試料およびバルク試料と同様な触媒特性を示すことが分かった。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)浸漬合金法の開発により、バンド構造で予想した合金の触媒反応を実行することが可能となった。これは電子構造と触媒選択性の対応ができるようになったためである。

### 4. 今後の研究の推進方策

最後の年度は以下のように研究を推進する。

(1) 本研究で開発した浸漬合金法を利用して、高表面積のNi-Cu合金を作製し、充分触媒活性を示す条件下、種々の触媒反応でPd触媒と比較・検討する。

(2) 一部の反応では、NiがCoとの合金化により、触媒機能がPdに近づくことが明らかになったので、Ni-Co合金の価電子帯バンド構造を計算して、Pdと比較する。

(3) 上記のNi合金のバルク試料を作製し、現実の合金の電子構造を調べるとともに、合金化が電子状態にもたらす変化を明らかにする。

(4) 浸漬合金法は必ずしもすべての合金に適用できないので、3元合金を前駆物質とした合金触媒の作製法を新たに開発する。

### 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計27件)

(1) S. Kameoka, T. Tanabe, A.P. Tsai, Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , *Appl. Catal. A* **375**(2010)163-171. (査読有り)

(2) S. Kameoka, T. Kimura, A.P. Tsai, A novel

process for preparation of unsupported mesoporous intermetallic Ni-Zn and Pd-Zn catalysts, *Catal. Lett.*, (2009)131:219-224. (査読有り)

〔学会発表〕(計36件)

(1) A.P. Tsai, N. Endo, S. Kameoka, Y. Ishii, Desingng catalysts by controlling valence band structure of alloys, 6th International Conference on Solid Compounds and Transition Elements, 2008, 7,26~30.(ドレスデン ドイツ)

〔図書〕(計2件)

(1) A.P. Tsai, C.P. Gomez, Quasicrystals (Quasicrystals and Approximants in Cd-M systems and related alloys), contributed authors for Chapter 4 *Elsevier* (2007) 75-104.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計3件)

(1)

名称:排ガス浄化用触媒およびその製造方法

発明者: 蔡安邦、亀岡聡、森川彰

権利者: ㈱豊田中央研究所、東北大学

種類: 特許権

番号: P2008-258199

出願年月日: 2008年10月3日

国内外の別: 国内

(2)

名称: ラネー型金属多孔体とその製造方法ならびに触媒

発明者: 蔡安邦、亀岡聡、木村知史

権利者: 物質材料研究機構、東北大学

種類: 特許権

番号: 特願2008-242965

出願年月日: 2008年9月22日

国内外の別: 国内

〔その他〕

受賞

(1) 蔡安邦、ロレーヌ工科大学(仏)より名誉博士授与、2009年10月26日

<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2009/11/award20091111-01.html>

(2) 蔡安邦、本多フロンティア賞受賞、2008年5月9日

<http://www.sci-news.co.jp/news/topics/2008/03/200307.htm>