

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560769

研究課題名（和文） 金属間の非固溶効果を利用した新規複合触媒の調製

研究課題名（英文） Novel preparation process of composite catalysts in terms of immiscible metal-metal interaction

研究代表者 亀岡 聡 (KAMEOKA SATOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：60312823

研究成果の概要：本研究では、2元系金属を中心に非固溶効果を利用した高性能複合触媒の調製法について検討を行った。主な研究成果として、Cuと非固溶な金属元素から構成された複合酸化物(CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCrO<sub>2</sub>)を還元分解すると、Cuと共存するFeまたはCr間における非固溶効果により安定にCuナノ粒子（高分散状態）が保持され、高い熱安定性と触媒機能を発現することが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 ・ 触媒・資源化学プロセス

キーワード：非固溶効果・複合酸化物・ポーラス構造・ナノコンポジット

## 1. 研究開始当初の背景

固体触媒の調製・設計法では、主に活性点となる金属種の幾何学的構造制御と電子状態制御を如何に行うかが基本となっている。活性点となる金属種の状態制御（幾何学的、電子状態的など）を行う場合、一般に2種類以上の金属元素を組み合わせることが多い（いわゆる合金化）。しかし、どの金属元素同士を組み合わせるか、またそこからどのような触媒機能が発現するのかに関する明確な原理・原則が現在確立しているわけではない。

例えば、銅触媒は、水素製造のための重要な反応（メタノールの水蒸気改質、水性ガスシフトなど）に対して特異的に高い触媒能を有していることが知られている。しかし、銅触媒は分散性の高い銅微粒子を調製し難いうえ比較的低温でもシンタリングしやすいことから調製法ならびに耐久性・耐熱性が問題となっている。これまでの銅触媒の調製法は、含浸法、ゾルーゲル法、共沈法などが中心で、かつ経験的に有効だと考えられる第二、第三成分元素（Zn, Crなどの金属元素やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物）を添加して性能（活性・選択性・耐久性）を向上させる

ことがほとんどであった。また、その性能向上の要因は、アンサンブル効果やリガンド効果、あるいは担体との相互作用といった漠然としたイメージで説明される場合が多かった。そのため、不明な点も多く、せつかく得られた知見を触媒調製に反映することは難しく未だ高性能銅触媒を設計する段階には至っていないのが現状である。

一方、金属学分野では、金属間相互作用が金属原子同士の親和力の違いにより（分離・混合効果）明確に分類・区別されている。すなわち、異なる金属元素同士が規則的に特定の構造をもって配列した金属間化合物、金属元素が原子単位で母金属格子にランダムに溶け込んだ固溶体、異なる金属元素同士が全く溶け合わない非固溶系に大きく分類・区別される。しかし、金属と触媒機能とは密接に関連しているにもかかわらず、これまで金属学的視点から金属間の相互作用を捉え系統的に触媒調製ならびにその設計を行った研究は意外にも少ない。おそらく、触媒化学分野の研究者のほとんどが金属間の相互作用の形態をあまり区別せずにかなり曖昧にすべて“合金”として扱っているためである。

そこで、上記の背景から金属学的な視点で金属間の相互作用を意識・区別することで活性点となる金属種の選択・組み合わせおよびその役割をより良く理解し、実践的な触媒の調製や設計に結びつく新たな指導原理が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属学的視点からの触媒調製ならびに設計を行った。ここで言う金属学的視点とは、金属元素同士（組み合わせ）の相互作用の違いから金属間化合物、固溶系、非固溶系にきっちり分類して扱うことである。そこで、本研究では、2元素以上の金属元素から構成された固体触媒の活性点としてこれまで触媒分野で曖昧に扱われてきた“合金サイト”について、金属学的視点から金属間相互作用の形態（金属間化合物、固溶体、非固溶体）を明確に意識・区別し、系統的にこれらの触媒特性を調べることでこれまでの見方とは異なる視点で新たな触媒設計・開発のための原理・原則を構築することを目指した。

特に、本研究では、金属学的視点に立脚して系統的に金属間相互作用と触媒特性の関連性を調べた。中でも、これまでほとんど研究されてこなかった金属間の非固溶効果と触媒特性にスポットをあて、非固溶効果を利用した金属ナノ組織制御（ナノ粒子形成と粒子径制御など）、酸化・還元特性（morphology 変化など）と触媒機能を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究は、基本的に研究代表者（亀岡）が研究統括ならびにあらゆる実験を全て専従で行った。研究分担者（蔡）には主に合金設計およびサンプル調製を担当してもらい、なおかつ研究的な議論も含め密に連携して研究を推進した。

非固溶系金属の触媒サンプルは以下の方針で調製を行った。非固溶元素同士の場合、下図に示すように各金属試料を従来法であるアーク溶解法で溶解させてもうまく混合させることは困難であり、ましてや超微粒子（nm オーダー）で各金属種を均一分散させることは不可能である（図（A））。そこで、申請者は酸化物試料を出発原料として焼成することで均一な複合酸化物を作り（図（C））、これを還元させることで金属ナノ粒子を析出させる手法を考えた（図（B））。ここで析出した金属（あるいは酸化物）同士は互いに合金・化合物を形成しない非固溶の関係にあるため、互いに退けあう（反発作用）ため熱をかけても高い分散性を維持できると考えた。

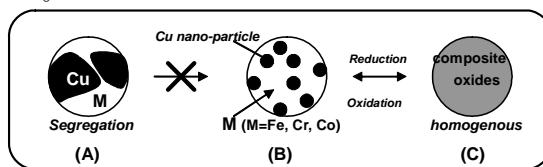


図 非固溶系金属触媒の調製スキーム

初年度は、金属間の原子反発作用による非固溶効果に着目し、高い分散性（例えば、銅ナノ粒子の形成）かつ優れた耐久性（シタリング抑制）を有する高性能銅触媒の調製を試みた。特に、銅と非固溶関係にある代表的な金属である鉄、コバルト、クロムなどを組み合わせた触媒を調製し、新たな高性能銅触媒の調製を行った。また、触媒活性評価は、銅系触媒の特徴が現れるメタノール水蒸気改質反応（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）ならびに水性ガスシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）をターゲット反応とし、それらの触媒特性を調査した。

### (1) 複合酸化物試料の調製（調製条件の決定）

Cu ベースの非固溶系金属元素含有複合酸化物（ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  など）の調製を行った。試料調製のための焼成酸化ならびにアニール条件（時間、温度など）を詳細に調べた。また、複合酸化物の種類によっては、調製温度を変えることで低温・高温相構造（tetragonal v. s. cubic etc.）を持つものもあることから、これらの調製条件についても調べた。

## (2) 酸化・還元処理条件の検討

調製した Cu ベースの非固溶系金属元素含有複合酸化物の酸化・還元条件を検討した。酸化・還元処理を施した試料に対して、酸化・還元挙動ならびに還元状態・形態変化を H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPO, TG-DTA 法などを用いて詳細に調べた (活性金属種の分散状態など)。特に、金属状態では互いに混ざり合わないが、酸素を介することで均一に (原子レベルで) 混ざり合う点に着目して、酸化・還元過程における構造・形態変化を調べた。

## (3) 触媒特性の評価

(1)、(2)の項目に対応させて、調製した各試料に対してメタノール水蒸気改質反応 (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O → 3H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) ならびに水性ガスシフト反応 (CO + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) の活性試験を行い、既存の銅系触媒との特性比較を行った。

## (4) 非固溶系金属の組織制御とキャラクタリゼーション

調製した試料について XRD, TPR, XPS などを用いて表面・バルクの構造、組成解析を行った。また、電子顕微鏡法 (HRTEM, FESEM etc.) を用いた組織観察なども含めた触媒のキャラクタリゼーションを同時に行い金属間相互作用のメカニズムの解明を行った。

## (5) 他の非固溶金属系への適用

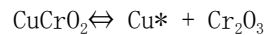
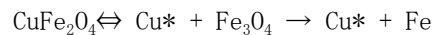
銅以外の非固溶金属系 (Ag-Fe, Au-Fe, 貴金属系など) にも広範にこの概念を適用させ、ナノ粒子制御、酸化・還元挙動、組織変化、触媒特性などを調べた。

## 4. 研究成果

本研究では、金属元素同士 (組み合わせ) の相互作用の違いを金属間化合物、固溶系、非固溶系にきっちり分類する金属学的視点からの触媒調製ならびに設計を行った。中でも、未開拓分野である金属間の非固溶効果と触媒特性にスポットをあて、非固溶効果を利用した金属ナノ組織制御 (ナノ粒子形成と粒子径制御など)、酸化・還元特性 (morphology 変化など) と触媒機能を明らかにすることを目指した。

銅と非固溶関係にある代表的な金属である鉄、コバルト、クロムなどを組み合わせた触媒を調製し、新たな高性能銅触媒の調製を行った。非固溶系金属の場合、従来法であるアーク溶解法を用いて触媒試料を調製しよ

うとしても金属同士が互いに混ざらないために均一な試料が得られず Cu 粒子の分散化が困難である。そこで、我々は、酸化物を経由して一旦均一な複合酸化物を形成させ、その後、還元させることで Cu 粒子の高分散化を図るという手法を用いた。CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および CuCrO<sub>2</sub> の複合酸化物を調製し、その還元挙動ならびに触媒特性について調べた。これらの複合酸化物は次式に従って還元分解が進行し、高温還元処理 (~600 °C) においても



(Cu\*: Cu ナノ粒子)

Cu 粒子のシンタリングが抑えられているだけでなく、表面積がともに一桁増加していることがわかった。ちなみに、CuO, CuO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 場合は、還元前後でこのような変化は見られず、還元後に著しい Cu 粒子のシンタリングおよび表面積の減少が観測されるだけだった。CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ならびに CuCrO<sub>2</sub> の還元前後における表面積増加の理由は、SEM 観察の結果から、還元後は複合酸化物が還元分解され、骨格中から Cu が抜けることでポーラス構造になるためであることがわかった。すなわち、非固溶元素を含む複合酸化物を前駆物質として還元分解することでポーラス化した酸化物表面に銅ナノ粒子を安定に分散析出でき、従来の調製法では困難であった高分散性と高耐熱性を兼ね備えたユニークな銅ナノ粒子複合触媒が調製できた。

また、各金属原子が骨格構造中の特定サイトに配置している典型的な規則合金である AuCu<sub>3</sub> を HNO<sub>3</sub> でリーチング (選択的溶出) すると Cu が選択的に溶出して均一なポーラス Au が形成することを見出した。興味深いことにこのポーラス Au は、ナノ Au 粒子が担持された Au/TiO<sub>2</sub> 触媒に匹敵する高い CO 酸化能を有することがわかった。このことは、規則合金 (または金属間化合物) を前駆物質とすることでユニークな構造・機能を持つ金属・合金触媒が調製できることを示唆している。

## 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 3 件)

- ① S. Kameoka, M. Okada and A.P. Tsai, "Preparation of a novel copper catalyst in terms of the immiscible interaction between copper and chromium",

*Catalysis Letters*, **120** (2008) 252-256.  
査読有

- ② S. Kameoka and A.P. Tsai,  
“CO oxidation over a fine porous gold catalyst fabricated by selective leaching from an ordered AuCu<sub>3</sub> Intermetallic compound”,  
*Catalysis Letters*, **121** (2008) 337-341.  
査読有

- ③ S. Kameoka and A.P. Tsai  
“Oxidation behavior and catalytic property of intermetallic compound AuCu”,  
*Catalysis Today*, **132** (2008) 88-92.  
査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 亀岡聡  
金属学的視点からの新しい金属・合金触媒の調製,  
第 103 回触媒討論会, (2009. 3. 31.),  
埼玉.
- ② 亀岡聡  
二元系ポーラス合金触媒の調製と反応特性,  
日本金属学会2009年春季大会,  
(2009. 3. 28.), 東京.
- ③ 亀岡聡  
非担持型ポーラス合金触媒の調製と反応特性,  
第 102 回触媒討論会, (2008. 9. 25.),  
名古屋.
- ④ 亀岡聡  
Au系金属間化合物を前駆物質とした組織制御による金触媒の調製,  
日本金属学会2008年秋季大会,  
(2008. 9. 23.), 熊本.
- ⑤ S. Kameoka  
“CO oxidation over fine porous gold catalysts fabricated by selective leaching from gold-based intermetallic compounds”,  
*14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, (2008. 7. 14), Seoul Korea.
- ⑥ S. Kameoka  
“Novel nano-composite catalysts fabricated from Al-Cu-Fe quasicrystal”,  
*3<sup>rd</sup> European School in Materials Science*, (2008. 5. 26.), Lybriana Slovenia.
- ⑦ 亀岡聡  
AuAl<sub>2</sub>金属間化合物からのポーラス金触媒の調製とCO酸化特性,  
日本金属学会2008年春季大会,  
(2008. 3. 27.), 東京

- ⑧ 亀岡聡  
Au合金を前駆物質としたナノポーラス金触媒の調製とCO酸化特性,  
第 100 回触媒討論会, (2007. 9. 20.),  
札幌.

- ⑨ 亀岡聡  
マイクロ波加熱法を用いた合金系複合触媒の組織と機能制御,  
第 3 回マイクロ波プロセッシング研究会,  
(2007. 7. 11.), 仙台.

- ⑩ S. Kameoka  
“Oxidation behavior and catalytic property of intermetallic compound AuCu”,  
*11<sup>th</sup> Japan-Korea Symposium on Catalysis*, (2007. 5. 21.) Seoul, Korea.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- ①  
名称: 金属間化合物を活性種とする排気浄化用触媒  
発明者: 亀岡聡、蔡安邦、森川彰、須田明彦、新庄博文  
権利者: 豊田中研、東北大学  
番号: 特願2008-258199  
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並びに触媒  
発明者: 蔡安邦、亀岡聡、木村知史  
権利者: NIMS、東北大学特許  
番号: 特願2008-242965  
出願年月日: 2008年9月22日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

- 名称: 複合酸化物を用いた高性能触媒及びその製造法  
発明者: 蔡安邦、亀岡聡  
権利者: 東北大学  
番号: 特開2008-142575  
取得年月日: 2008年6月26日  
国内外の別: 国内

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
亀岡 聡 (KAMEOKA SATOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：60312823

(2) 研究分担者

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