

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04565

研究課題名(和文) 金属間化合物表面の特異性を利用した触媒機能の解明および高機能触媒の創生

研究課題名(英文) High performance catalysts prepared by using unique surface properties of intermetallic compounds.

研究代表者

小松 隆之 (Komatsu, Takayuki)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：40186797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属間化合物は合金の一種であり、2種類の金属原子が規則的な配列すなわち結晶構造をとる。組成の違いによりそれぞれの化合物は特有の結晶構造を持つため、表面における原子配列も化合物により異なる。このような特異な表面は、2種の原子がランダムに配置している通常の固溶体合金には存在しない。我々は遷移元素と典型元素との様々な組み合わせからなる金属間化合物を、ナノメートルサイズの粒子状でシリカゲル表面に形成することに成功し、これを触媒として水素化・酸化・異性化などの反応を行い、純金属および固溶体合金と比べて高い活性・選択性安定性を持つ触媒を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属触媒の性能向上のため、第2金属を添加する方法は以前から広く行われてきたが、そのほとんどがランダムな原子配列をとる固溶体合金に関するものであった。我々は規則的な原子配列を持つ、すなわち結晶構造を持つ合金である金属間化合物に着目し、その金属表面の特異な原子配列が生起するユニークな触媒作用を解明することに成功した。これにより数百種類以上ある金属間化合物が新規な金属触媒としての大きな可能性を持つことを、触媒研究者に広く知らしめた。

研究成果の概要(英文)：Intermetallic compound is classified as a specific group of alloys. The usual alloy consists of a solid solution between two metal elements, where two element atoms are located in a random way. Intermetallic compounds, however, have high regularity in atomic arrangement because they consist of crystal. Such compounds have unique surface structure, which is not found in the usual alloys. We prepared the particles of intermetallic compounds consisting of single-phase nano-size compound and tested them for hydrogenation, isomerization, dehydrogenation, selective oxidation, and so on. Some intermetallic compounds have been found to be more active, selective, and durable than usual solid solution alloys for these reactions. We concluded that unique surface structures given by regularly arranged two element atoms are the main cause for the high catalytic performance of the intermetallic compounds.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属間化合物 合金 触媒 水素化 選択性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

合金には、固溶体合金と金属間化合物の2種類があるが、通常合金と言えば固溶体合金を指すことが多い。両者の違いは、原子配置の規則性の有無にある。固溶体合金においては、添加した第2金属原子は元の金属の結晶構造中でランダムに配置しており、周期的規則性は無い。一方、金属間化合物においては2種の金属原子が周期的規則性をもって配列し、元の金属とは異なる結晶構造をとる。2種の金属を担持した触媒中に金属間化合物相が観察された報告例は多数ある。しかし、ほとんどの場合担体表面では純金属・金属間化合物・固溶体合金・酸化物などが混在しているため、活性種(活性点)を特定することは困難である。我々は、金属間化合物の触媒特性を解明するには、単一相の金属間化合物を得ることが不可欠であると考え、組成・構造が異なる種々の化合物の調製と触媒特性について検討してきた。単一相金属間化合物の触媒特性を研究した例は、30年以上前の水素吸蔵合金の例など、ごく一部に限られている¹⁾。

2. 研究の目的

金属間化合物のナノサイズの微粒子を単一相結晶子として調製し、その触媒特性を調べた。本研究における第一の目的は、純金属および固溶体合金と比較して活性・選択性・安定性に優れた金属間化合物触媒を得ることである。そして第二の目的は、金属間化合物が特異な触媒作用を示す原因を明らかにすることである。

3. 研究の方法

シリカなどの担体上に2種の金属を担持し、高温で水素還元することにより金属間化合物微粒子を調製した。得られた金属粒子のバルク相をXRDにより同定した。TEM観察、吸着COのIRスペクトル測定、in situで還元後のXPS測定、水素およびCOの吸着量測定などを行い、金属粒子をキャラクタライズした。触媒反応には、常圧流通式反応装置またはバッチ式反応装置を用い、生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いた。

4. 研究成果

有機合成や化学工業において重要な反応である炭素-炭素多重結合の選択的水素化について検討した。アルキンの部分水素化および1,3-ブタジエンなどの共役ジエンの部分水素化に関しては数多くの研究が行われているが、非共役ジエン類の末端二重結合と内部二重結合のどちらか一方のみを位置選択的に水素化する触媒に関する研究例は少ない(図1)。これは、高収率で目的のモノエンを得るためには(1)ジエン水素化における位置選択性、(2)アルケンの逐次水素化の抑制における化学選択性の二つを満たす必要が有ることによって起因する。我々は金属間化合物を触媒として用い、活性金属種の表面構造を制御することによってジエンの位置および化学選択的な水素化を試みた²⁾。

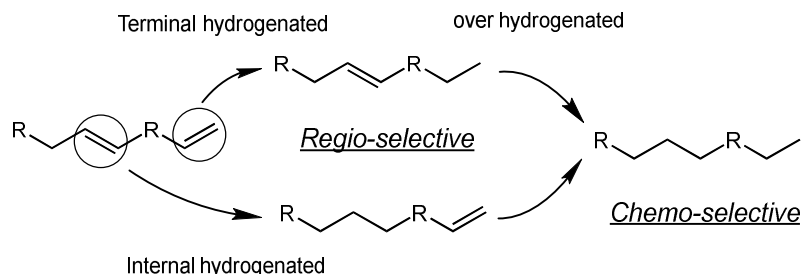


図1. ジエン水素化の反応経路

まず単金属担持触媒 M/SiO_2 ($M = Pd, Pt, Rh, Ni$)を用いて1,4-hexadiene水素化を行った。その結果、Rhが最も高い2-hexene選択率、すなわち末端水素化選択率を示した。そこで、Rhを第一金属とした種々のRh系金属間化合物 RhM/SiO_2 ($M = Fe, Zn, Ga, Sn, In, Sb, Pb, Bi$)を調製した。XRDおよびHRTEMによって、目的の金属間化合物が得られたことを確認した。これらを触媒として用いたところ、 $RhBi/SiO_2$ が反応初期から最も高い2-hexene選択率を示し、高転化率領域においても高い2-hexene選択率を維持した。以上の結果から、 $RhBi$ が反応初期における位置選択性と高転化率領域における化学選択性を両立した触媒であることが明らかとなった。

$RhBi/SiO_2$ 上での水素化に対する速度論的検討を行った。その結果、反応速度は水素分圧に対して1.0次、1,4-hexadieneの濃度に対して-0.4次の依存性を示した。また、重水素を用いて水素化を行った結果、 $k_H/k_D = 1.6$ の同位体効果が確認された。これらの結果から、 $RhBi$ 表面に1,4-hexadieneが強く吸着しており、吸着水素の表面拡散もしくはC=C結合への水素付加が律速段階であると考察した。さらに $RhBi$ 上における1,4-hexadieneの吸着構造および水素化の活性化エネルギーを検討するため、DFT計算を行った。C=C結合の水素化を(a)吸着水素の拡散、(b)C=C結合への水素付加の二段階に分けて、それぞれの活性化エネルギーを比較した。その結果、末端C=C結合の水素化では吸着水素の拡散(a)が律速であり、内部C=C結合の水素化ではC=C結合への水素付加(b)が律速段階であった。これらの律速段階の活性化エネルギー差は、 15.8 kJ mol^{-1} であった。同様の計算を $RhGa$ および $RhZn$ について行ったところ、活性化エネルギー差と

末端選択率の間に正の相関があることが示された。また、DFT 計算による 1,4-hexadiene の吸着構造の推定から、RhBi 上のジエンの水素化における律速段階の活性化エネルギー差が大きい理由は、次の 2 点であると考えられる。

- (1) RhBi (110) 上の Rh が一次的に配列した表面構造をとることによる水素の拡散経路の制限
- (2) 原子半径の大きな Bi の立体障害による内部 C=C 結合と Rh サイトの距離の増加にともなう水素付加の活性化エネルギーの増加

以上のように、RhBi 金属間化合物が、ジエンの末端二重結合を選択的に水素化することを見いだした。速度論的検討および DFT 計算によって、原子半径が異なる Rh と Bi からなる表面構造が、ジエンの水素化の位置選択性を決める重要な因子であることがわかった。

次に我々はガルバニック置換法を用いた金属間化合物の表面修飾に着目した³⁾。ガルバニック置換法は金属の還元電位の差を利用して置換反応を行うものであり、合金ナノ粒子表面近傍での元素選択的な置換が可能である。ガルバニック置換法を金属間化合物に適用することによって、内部の金属間化合物構造を維持しながら表面の特定のサイトに異なる金属種を導入でき、金属間化合物の触媒特性を大きく変えられると期待した。本研究ではシリカ担持 Pd 系金属間化合物に対してガルバニック置換法を適用し、得られた触媒の構造を検討した。また、モデル触媒反応としてフェニルアセチレンの水素化とジベンジルアミンの酸化脱水素反応を行い、本設計手法がもたらす新たな触媒機能について検討した。

Pd 系金属間化合物触媒はシリカを担体として共含浸法によって調製した。ガルバニック置換は Ar 雰囲気下にて Pd 系金属間化合物触媒に第三金属前駆体水溶液を加え、90 °C にて 18 h 攪拌することにより行った。ガルバニック置換後の触媒については第三金属を X とし、PdM + X と表記する。

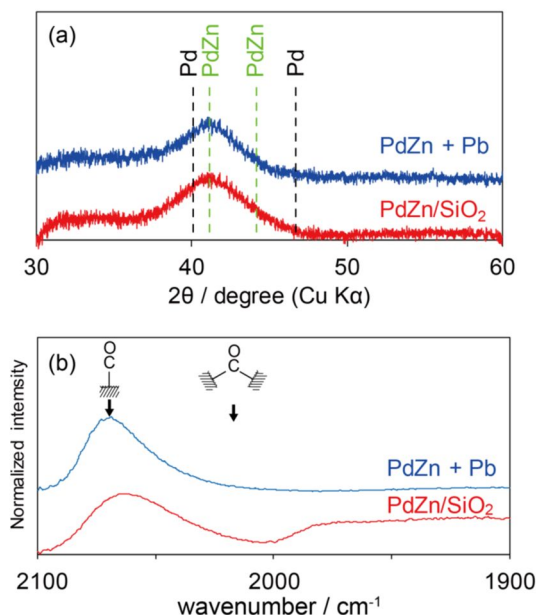


図 2. Pb 置換前後の PdZn の XRD(a) および吸着 CO の IR スペクトル(b)

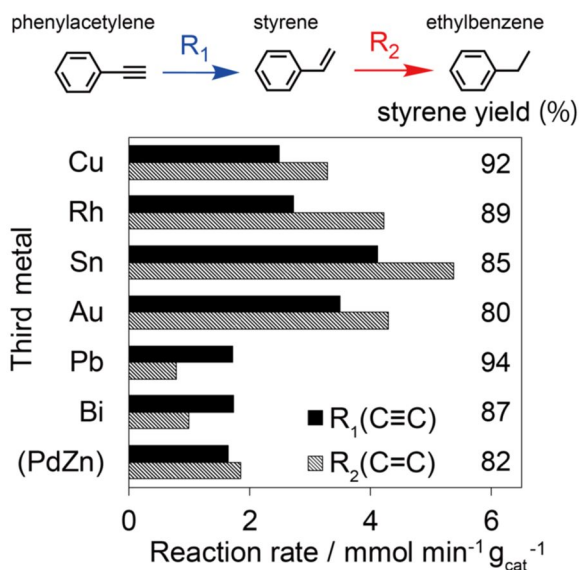


図 3. 第 3 金属で置換した PdZn 上でのフェニルアセチレン水素化速度 (R₁) およびスチレン水素化速度 (R₂)

Pb 置換前後の触媒について XRD および CO 吸着 FT-IR を測定した。XRD (Fig. 2a) よりいずれの触媒も PdZn 金属間化合物の回折ピークを示しており、バルクとして金属間化合物構造を有していた。また、CO 吸着 FT-IR (Fig. 2b) の結果から、どちらの触媒もブリッジ型吸着 CO に帰属される 2100 cm⁻¹ 付近のピークがほとんど見られず、リニア型吸着 CO に帰属されるピークのみが観察された。よって置換後の触媒表面にも Pd-Pd アンサンブルサイトがほとんど存在しないと推測される。

また、Pb 置換前後の PdZn/SiO₂ について ICP によりそれぞれの組成を求めた。置換時に溶出した Zn 量と析出した Pb 量がおおよそ一致した。よってガルバニック置換法によって Zn と Pb の化学量論的な酸化還元が起きていることが示された。次に、Pd 置換前後の PdZn 触媒を 10 K に冷却し、XAFS 測定を行った。その結果から、Pb はバルク内部ではなく表面上の Zn サイトを選択的に置換していると推測された。以上のキャラクタリゼーションの結果から、本研究で用いたガルバニック置換は金属間化合物ナノ粒子表面上のみで起こり、調製した触媒は金属間化合物の結晶構造をもつコアと第三金属で修飾されたシェルからなるコアシェル構造を持つことを明らかにした。

種々の第三金属を用いてガルバニック置換した PdZn を触媒に用いて、フェニルアセチレンの水素化を行った結果を Fig. 3 に示す。反応初期におけるフェニルアセチレン水素化速度 (R₁)、

転化率が 100%に達した直後のスチレン水素化速度(R_2)および転化率 99%以上でのスチレン収率を触媒特性の評価に用いる。置換前の PdZn と比較して、Bi および Pb で置換した触媒は PdZn と同等の活性(R_1)を示す一方、低いスチレン水素化速度(R_2)を示し、逐次水素化が抑制された。特に Pb 置換した触媒は、ガルバニック置換した触媒の中で最も高いスチレン収率を示した。

ガルバニック置換法を用いた触媒調製の優位性を明確にするため、共含浸法を用いて Pb 置換 PdZn と同等の組成を持つ Pd-Zn-Pb 合金触媒を調製し、触媒特性の比較を行った(図4)。合金触媒はガルバニック置換を行った触媒よりも著しく低い活性を示した。さらに、Pb 置換 PdZn を 400°C で熱処理したところ、触媒活性が大きく低下した。これらの結果から、ガルバニック置換を行った触媒は特異的な表面構造を有しており、フェニルアセチレン水素化に対して効果的であると考えられる。

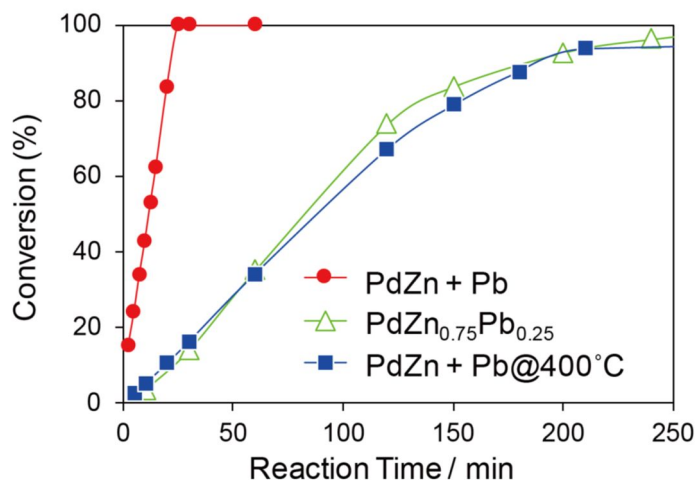


図4. Pb 置換 PdZn、同組成の固溶体合金および高温処理した Pb 置換 PdZn 上でのフェニルアセチレン水素化

以上の結果から、金属間化合物に対してガルバニック置換を行うことにより、基本となる原子配列を維持したまま表面の立体構造を変化させることができ、それを利用して特定の反応過程を加速または減速するという従来の触媒とは異なる触媒設計が可能となると結論した。

引用文献

- 1) Komatsu, T., Furukawa, S., *Mater. Trans.*, **56**, (4), 460 (2015).
- 2) Miyazaki, M., Furukawa, S., Komatsu, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, (50), 18231 (2017).
- 3) Miyazaki, M., Furukawa, S., Takayama, T., Yamazoe, S., Komatsu, T., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 3307 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyazaki Masayoshi、Furukawa Shinya、Takayama Tomoaki、Yamazoe Seiji、Komatsu Takayuki	4. 巻 2
2. 論文標題 Surface Modification of PdZn Nanoparticles via Galvanic Replacement for the Selective Hydrogenation of Terminal Alkynes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3307 ~ 3314
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.9b00761	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 -
1. 著者名 Furukawa Shinya、Komatsu Takayuki	4. 巻 6
2. 論文標題 Selective Hydrogenation of Functionalized Alkynes to (E)-Alkenes Using Ordered Alloys as Catalysts	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2121-2125
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.5b02953	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 Furukawa Shinya、Suzuki Ryohei、Komatsu Takayuki	4. 巻 6
2. 論文標題 Selective Activation of Alcohols in the Presence of Reactive Amines over Intermetallic PdZn: Efficient Catalysis for Alcohol-Based N-Alkylation of Various Amines	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5946-5953
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.6b01677	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19件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 有山悟史, 高山大鑑, 山田拓, 小松隆之
2. 発表標題 Pd系金属間化合物触媒を用いた水素によるクロロフルオロアルケンの脱塩素反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小松隆之
2. 発表標題 金属間化合物による特異な触媒作用の解明
3. 学会等名 石油学会第62回年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川本史仁, 宮崎雅義, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 第三金属で修飾したPd系金属間化合物触媒を用いたニトロステレンの水素化反応
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miyazaki Masayoshi, Furukawa Shinya, Takayama Tomoaki, Yamazoe Seiji, Komatsu Takayuki
2. 発表標題 Surface Modification of Pd-based Intermetallic Compounds via Galvanic Replacement and Their Catalysis
3. 学会等名 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎雅義, 古川森也, 高山大鑑, 山添誠司, 小松隆之
2. 発表標題 ガルバニック置換法を用いた金属間化合物の表面修飾とその触媒作用に及ぼす効果
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有山悟史, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 Pd系合金触媒を用いたクロロフルオロアルケンの水素化脱塩素反応
3. 学会等名 石油学会第61回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎雅義, 古川森也, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 ガルバニック置換法を用いたPdZn金属間化合物の表面修飾とその触媒作用
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有山慶, 古川森也, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 Ni-Fe合金触媒による芳香族ニトロ化合物のニトロ基選択的水素化
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯屋理生, 古川森也, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 Ni系合金触媒を用いたシクロヘキサノンのヒドロシリル化
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎雅義, 古川森也, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 カルバニック置換法を用いたPd系金属間化合物の表面修飾とその触媒特性
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎雅義, 古川森也, 高山大鑑, 小松隆之
2. 発表標題 ジエンの位置選択的水素化に対するRh系金属間化合物の触媒作用
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古川森也, 鈴木遼平, 小松隆之
2. 発表標題 PdZn触媒上でのアルコールによるアミンのN-アルキル化におけるZnの役割
3. 学会等名 第46回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 松波幸彦、古川森也、小松隆之
2. 発表標題 Ru系金属間化合物触媒を用いたトルエン水素化
3. 学会等名 第46回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 宮崎雅義、古川森也、小松隆之
2. 発表標題 Rh系金属間化合物触媒を用いたジエンの位置選択的水素化
3. 学会等名 第46回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学理学院化学系化学コース 小松研究室 -Research- 金属間化合物
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~komatsu/pages/intermetallic.html>

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
連携研究者	高山 大鑑 (Takayama Tomoaki) (40760369)	東京工業大学・理学院・助教 (12608)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	小澤 健一 (Ozawa Ken-ich) (00282822)	東京工業大学・理学院・助教 (12608)	