

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

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) Development of alloys replacing 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

研究成果の概要 (和文)：本研究では価電子帯構造制御という概念で金属間化合物を新たな触媒材料とし、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。以下に成果の概要をまとめる。PdZn において表面エネルギーの計算で表面に現れやすい面は(100)と(111)面であり、これらの表面組成はバルク組成と同じある故にバルクと同様な表面価電子帯構造を示すことを明らかにした。CO 吸着特性と水素吸着特性の結果からも、PdZn は Cu と類似した表面性質を有することが分かった。「浸漬合金法」を開発し、通常の合金溶解・粉砕法では $1\text{m}^2/\text{g}$ にも満たさない PdZn の表面積を $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上に向上させた。NiCu と Pd との間に似通った価電子帯構造と類似した触媒特性を示すことが確認された。

研究成果の概要 (英文)：PdZn shows comparable catalytic selectivity to Cu in steam-reforming of methanol (SRM) reaction reflecting their similar electronic structures near the Fermi level (E_F). First-principles slab calculations for $M\text{-Zn}$ ($M=\text{Pd, Ni, Pt}$) reveal that alloying with Zn leads to drastic change in the d -band width of M elements and it is essential for a similar electronic structure to Cu. The reduction of the d -band width is a consequence of the missing $M\text{-M}$ pair and the lattice distortion. Measurements for SRM, CO and H_2 adsorptions have been performed for alloy powders of $M_{50}\text{Zn}_{50}$ intermetallic compounds and M/ZnO samples and has been verified that chemical properties are expected from calculated electronic density of states (DOS). Unsupported mesoporous intermetallic NiZn and PdZn catalysts are successfully prepared by means of immersion alloying process. The surface areas of resultant alloy catalysts reached over $\sim 20\text{m}^2/\text{g}$. The catalytic properties for steam reforming of methanol (SRM) were completely different from the original unsupported porous Ni and Pd, where the decomposition of methanol and the SRM occurred preferentially on NiCu and PdZn. In terms of selectivity of the reaction, NiCu is very similar to Pd and their similarity in valence DOSs was verified, indicating availability of the idea developed in the present research.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,100,000	4,230,000	18,330,000
2008年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
総計	30,700,000	9,210,000	39,910,000

研究分野：工学

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. 研究開始当初の背景

21世紀の最重要課題は「環境・エネルギー」である。「触媒材料」は、排ガス浄化あるいはエネルギーの創出において、極めて大きな役割を果たすので、物質科学・材料分野において「触媒研究」が占める役割の重要性は言うまでもない。しかし、触媒材料は酸化物を担体とする不均一系担持型触媒が主流で、活性サイトである金属ナノ粒子の解析が困難だったことを反映し、主触媒金属の設計・開発は「経験に強く依存」してきたが、経験に基づく触媒の設計・開発は限界にきている。さらに、触媒と金属分野が共通に直面している深刻な問題は希少金属元素の枯渇である。例えば、自動車排ガス浄化触媒用のPt、PdやRh等の貴金属の需要が急激に増えているが、地球上の埋蔵量は極めて少ない。また、これから成長分野である「環境・エネルギー」の関連産業の拡大とともに、上記の希少金属元素の需要が逼迫することも予想される。その上、多くの希少金属元素は特定産出国への依存度が極めて高いことから、供給リスクは産業発展の制約要因になりかねない。このような現状を踏まえ、国内外では希少金属元素による制約を打開する機運が高まっている。本研究は金属学と触媒化学の2つの伝統的な領域の学術的蓄積を活用しつつ、上記のような戦略元素の代替物質を創出するとともに、「金属学と触媒化学の学術融合による新たなパラダイムシフト」もたらしすことを目指している。

2. 研究の目的

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。申請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。Pd(パラジウム)自身がメタノール水蒸気改質反応に対して全く活性がなく、CO₂の選択率がほぼゼロになっている。しかし、Pdに亜鉛と合金化させることによって、PdZn(Pdと亜鉛の組成比1:1)(Zn:亜鉛)という化合物が形成され、銅と類似の価電子帯構造を示すようになる。そのためにPdZnはメタノール水蒸気改質反応に対して、極めて高い選択率を発現した。さらに同様な構造を有するPdCd(Cd:カドミウム)でも同じ価電子帯構造と

高いCO₂選択率を示すことを見出し、この概念の有効性を確認した。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大いに期待される。このことは、合金化により単に元の金属元素の触媒機能を改良するのではなく、全く新しい触媒を作り出すことに相当する。言い換えると、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が可能である。さらに重要なのは、本研究の遂行により触媒機能、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ことである。触媒活性や触媒機能にもたらす効果を、「合金設計」の学問を基盤に「金属学と触媒化学の融合」という新たな学術領域の開拓は本研究のもう一つの目的である。

3. 研究の方法

金属、触媒および物理手法を持ち寄ることは本研究の一つの特徴である。以下に主たる研究手法をPdZnおよびCu(銅)等を例として順次に述べる。

(1) 試料の調製と評価

本研究におけるバルク試料は基本的にアーク溶解や固相反応による合金化等の金属的な手法を用いる。バルク試料は高い表面積を得ることが難しいので、高表面積の担持型触媒試料を調製して比較する。担持型触媒試料は含浸法等を用いて調製する。試料の評価は粉末X線と電子顕微鏡を用いる。

(2) 反応系における触媒特性評価

より多角的に金属元素と金属間化合物の触媒特性の類似性を議論するためには、メタノールの水蒸気改質以外の様々な反応における反応特性を調べる必要がある。例えば、Cuと一連のZn合金(PdZn、PtZnおよびNiZn)(Pt:プラチナ、Ni:ニッケル)のバルク試料と担持触媒を用意して、メタノール分解反応($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$)およびCO+NO反応($\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$)などの触媒特性を評価する。

(3) 吸着特性の評価

反応分子は触媒の固体表面上で反応する。特に反応分子は表面に吸着することで反応が促進するため、適切な吸着ガス

(CO, H₂ etc) について *in-situ* FT-IR により吸着特性を調べる事は極めて重要である。Pd と PdZn の DOS から Pd は Zn と合金化することでドラスティックにフェルミ準位における電子状態が変わる (Cu の DOS に近づいている) ことがわかる。例えば、CO と金属との結合は 金属のフェルミ準位 (E_F) における d 電子が CO へ逆供与することで説明される。PdZn の CO 吸着特性は、合金化により E_F 上の d 電子が劇的に減少するために金属から CO へ逆供与する電子数が減少し、その結果 CO と PdZn との結合力が弱まると推察される。このように 金属電子論の視点から DOS と関連付けて CO 吸着などのメカニズムを説明することが出来ると考えている。

(4) 三次元電子密度分布の決定

バンド計算および XPS から Cu と PdZn の DOS における価電子帯構造類似性が明らかになった。しかし、Cu と PdZn において、表面原子上の電子は三次元的にどの様に分布しているのか調べられていない。我々は、Cu と PdZn は同一の価電子帯構造と触媒特性を有しているため、原子上の三次元的な電子構造においても酷似する位置があると推察している。Cu と一連の Zn 合金の三次元電子構造はバンド計算と Spring-8 の粉末結晶線回折実験によって理論と実験から定量・定性評価し、その類似点を明らかにする。

(5) 表面状態の解析

バルク試料の表面酸化状態を XPS、AES、ならびに SEM・TEM などを用いてキャラクタリゼーションを行い、最安定面や表面の構造および分子の吸着サイトについて STM で *in-situ* 観察を行う。さらに触媒反応後の試料についても観察し反応分子の表面構造に与える影響についても明らかにする。また、担持型触媒試料における金属種の分散状態についても観察し、反応活性との関連を議論する。

(6) 価電子帯構造の計算

価電子帯における状態密度の計算は TB-LMTO 法の原子球近似という方法を用いる。また、金属間化合物の表面電子構造の計算は第一原理計算を用いる。

4. 研究成果

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た。それぞれの課題の成果を以下に記述する。

(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は銅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。(001)面が表面に現れる時、最表面にTM (TM: Pd, Ni, Pt) 原子だけとZn原子だけが現れるケースがある。バルクの価電子帯構造に比べてdバンドは前者では低エネルギー側へ、後者では高エネルギー側へ偏っている。一方、(111)面が表面に現れる場合、いずれの合金においてもTMと亜鉛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帯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。さらにSpring-8の放射光施設にて光電子分光の測定は計算の結果を支持している。

(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しみ込ませた後、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 $\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ にも及ぶ。水蒸気改質反応を行った結果、ほぼ100%の 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。この方法で作製した高表面積の NiCu 合金触媒の触媒反応において、Pd と同じ高い CO 選択性を示すことから、NiCu による Pd 代替は極めて有望であることは分かった。

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 35 件)

① K. Nozawa, N. Endo, S. Kameoka, A.P. Tsai, Y. Ishii, Catalytic properties dominated by electronic structures in PdZn, NiZn and PtZn intermetallic compounds, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**(2011)064801. (査読あり)

② S. Kameoka, A.P. Tsai, Alternatively layered Au/ Fe_3O_4 /Au with porous structure-a self-assembled nanoarchitecture for catalysis materials, *J. Mater. Chem.*, **20**(2010)7348-7351. (査読あり)

③ S. Kameoka, T. Tanabe, A.P. Tsai, Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel CuFe_2O_4 , *Appl. Catal. A* **375**(2010)163-171. (査読あり)

④ 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. (査読あり)

⑤ S. Kameoka, M. Okada, 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. (査読あり)

⑥ S. Kameoka, A.P. Tsai, CO oxidation over a fine porous gold catalyst fabricated by selective

leaching from an ordered AuCu_3 intermetallic compound, *Catalysis Letters*, **121** (2008) 337-341. (査読あり)

⑦ T. Tanabe, S. Kameoka, F. Sato, M. Terauchi, A.P. Tsai, Cross-section TEM investigation of quasicrystalline catalysts prepared by NaOH aq. leaching, *Philosophical Magazine*, **87**(2007) 3103-3108. (査読あり)

[学会発表] (計 40 件)

① A.P. Tsai, N. Endo, S. Kameoka, Y. Ishii, Desinging catalysts by controlling valence band structure of alloys, 6th International Conference on Solid Compounds and Transition Elements, 2008, 7,26~30 Dresden, Germany..

② A.P. Tsai, S. Kameoka, Quasicrystals: as precursors for catalyats, in European School in Materials Science, Ljubljana, Slovenia, 2008, 5,25~29.

[図書] (計 1 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.[査読あり]

[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：株式会社トヨタ中央研究所、
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

③名称：コア／シェル磁性粒子およびその製造方法

発明者：蔡 安邦、亀岡 聡、服部康志

権利者：富士フイルム株式会社、東北大学

種類：特許権

番号：特願 2009-178054

出願年月日：2009 年 7 月 30 日

国内外の別：国内

〔その他〕

受賞

① 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/200803/200307.htm>

② 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>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

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

石井 靖 (Ishii Yasushi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：3264140320

藤田 伸尚 (Fujita Nobuhisa)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70431468

(3) 連携研究者

()

研究者番号：