

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21103

研究課題名(和文)破断直後の金属間化合物上に形成される新生表面の触媒特性

研究課題名(英文)Cleaved surface of intermetallic compounds as short-life catalysts.

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、金属間化合物を物理的に破断したときに現れる新生表面の触媒特性を明らかにすることである。新生表面はごく短寿命であるため、密閉容器中に金属間化合物と反応ガス(アセチレンと水素)を封じてボールミルを行い、反応ガス中での新生表面の形成を試みた。アセチレンの水素化を行った結果、Niを触媒にした場合に比べて、Ni-Fe固溶体合金およびNiGa金属間化合物を用いると、部分水素化によるエチレン生成の選択性が高くなることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属間化合物は通常の合金とは異なり機械的力が加わると割れやすい性質を持つ。割れた直後の断面(新生表面)はごく短寿命であり、その触媒作用を研究した例はない。本研究では反応ガス中で金属間化合物を粉砕することにより、新生表面の触媒作用を明らかにすることを目指した。アセチレンと水素の混合ガス中で金属間化合物を粉砕したところ、Niに比べて金属間化合物NiGaがエチレンを高選択的に与えることを明らかにした。本反応システムは、機械的エネルギーを触媒の形成および再生に利用するというユニークなシステムであり、他の反応にも広く適用可能と考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the catalytic properties of fresh surface of intermetallic compounds just after they are crashed. Because of very short life of the fresh surface, intermetallic compounds were milled under the reaction gas, acetylene and hydrogen, within a sealed container. On Ni mono-metal catalyst, the selectivity to ethylene decreased with reaction time through the successive hydrogenation of ethylene. When Ni formed intermetallic compounds with Ga or Zr, high selectivity to ethylene was kept in higher conversion of acetylene.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属間化合物 合金 破断面 触媒特性 ボールミル 水素化

## 1. 研究開始当初の背景

物質を物理的に破碎すると、その直後にはバルクと同じ原子配列をもつ不安定な破断面(新生表面)が露出する。しかし表面エネルギーが最低になるように原子の再配列が起こるため、破断直後の新生面がもつ原子配列の寿命は短いと考えられる。従来の固体触媒の研究は再配列後の安定化した表面に関するものであり、新生表面の触媒作用を検討した例は皆無に等しい。本研究では、破断直後の新生表面の触媒特性を明らかにすることを旨とする。

まず研究対象として、金属間化合物に着目した。金属間化合物は合金の一種であるが、通常の合金(固溶体)が母金属と同じ結晶構造をもつとは異なり、金属間化合物はそれぞれ固有の結晶構造をもち、特異な触媒作用を示すことが報告されている。これに加えて以下の2点も金属間化合物を用いる理由である。①金属結合のみでなくイオン結合性や共有結合性により構造的に脆いため、容易に粉碎できる。②2種の元素からなるため新生表面と安定化後の表面が大きく異なる可能性がある。

反応には、密閉容器を用いたボールミルを適用する。反応ガス雰囲気下で金属間化合物を連続的にボールミル粉碎することにより、反応や再配列により消失した新生表面をその場で再生し、連続的に触媒として機能させる。本研究の斬新性は、新生表面の触媒特性解明という目的のものに加えて、金属間化合物を触媒とし、ボールミルによる新生面の連続再生を行うという実験手法にある。

不安定な表面は短時間の間にその特異な触媒活性を失う可能性がある。本研究で提案するような機械的エネルギーの投入によりその不安定表面を連続的に再生しようとする試みは、今までにほとんど例の無いものである。金属間化合物をボールミルにより粉碎すると、粒子径は粉碎時間とともに小さくなっていくが、ある程度の粒子径より小さくなることはない。これは結晶の破断・崩壊と再結晶化が平衡に達するためである。破断直後に触媒作用を示した表面がすぐに再配置により安定化しても、このような崩壊と再結晶化が繰り返されるかぎり、新生表面が再生され続けるものと考えられる。このとき投入した機械的エネルギーは、化学反応を通して化学エネルギーへと変換されるだけでなく、活性点の再生による長時間にわたる触媒反応の持続にも寄与することになる。このように反応分子の活性化と触媒表面の活性化を機械的エネルギーで同時進行させることに成功すれば、ボールミルを用いた新しい化学反応プロセスの構築も期待される。

## 2. 研究の目的

金属間化合物を物理的に破碎すると、その直後にはバルクと同じ原子配列をもつ不安定な新生表面が露出すると考えられる。本研究では、反応ガス雰囲気下で金属間化合物を破碎することにより、このような不安定な新生表面が生起する特異な触媒作用を明らかにすることを目的とする。

年度毎には次のようになる。令和2年度の目的は、金属間化合物の粉碎条件を確立すること、および水素分子の活性化に及ぼす金属間化合物の粉碎の効果を明らかにすることである。令和3年度の目的は、アセチレンの水素化反応に対する金属間化合物新生表面の触媒作用を明らかにすることである。

## 3. 研究の方法

非担持 Ni 系合金触媒として、金属間化合物  $NiM$  ,  $Ni/M$  (原子比) = 1 ,  $M = Al, Ga, Zr, Hf, or Ta$  および、固溶体合金  $Ni_{0.5}M'_{0.5}$  ,  $M' = Co, Fe, or Cu$  を、次の手順で調製した。まず、ア

ーク熔解法によって合金のインゴットを得た。このインゴットをグラインダーまたは金属乳鉢で粉砕することで、触媒粉末を得た。粉末 X 線回折 (XRD) およびエネルギー分散型 X 線分光器付属走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いて、得られた粉末の結晶相、粒子形状および構成元素を調べた。

得られた合金の粉砕と同時にアセチレンの水素化反応を *in situ* で行うために、密閉容器中で遊星ボールミル粉砕を行った。そのため高圧ガスを充填できる専用の仕様に改良したタングステンカーバイド製ボールミル容器を購入し、本研究に用いた。合金触媒粉末 (1.0 g) を、タングステンカーバイド球 ( $\phi 10$  mm ; 20 個) と共にボールミル容器に入れ蓋をした。蓋に接続しているガスの導入口から、高純度水素ガス (99.99999%) を 2.5 bar (ゲージ圧) 導入した後、大気圧になるまで水素ガスを放出した。これを繰り返すことで、容器内に残存する空気を、高純度水素で十分に置換した。大気圧の高純度水素ガスで満たされた容器に、0.5 bar のアセチレンを導入し、さらに 2.5 bar の高純度水素を追加導入した。このようにしてアセチレンと水素の混合ガス中に粉砕前の触媒が共存する状態を作り、600 rpm で遊星ボールミルを行うことで、合金の破断によって新生した表面におけるアセチレンの水素化反応を実施した。なお、触媒を加えずにミリングを行った結果から、ミリングによる機械的エネルギーの導入により、ボールミル容器の外壁の温度は約 60°C まで上昇した。触媒共存下で所定の時間ミリングした後、得られたガス状の炭化水素を、水素炎イオン化検出器付属ガスクロマトグラフ (GC-FID) で分析した。以下の式を用いて、アセチレンの転化率、生成物の選択率を見積もった。なお、 $A$  は GC-FID で見積もったピーク面積を示し、 $i$  は検出された炭化水素の種類、 $j$  はそれらの炭化水素のいずれか一つを示す。

$$\text{転化率 (\%)} = \left( 1 - \frac{A_{\text{残存アセチレン}}}{\sum A_i} \right) \times 100$$

$$\text{選択率 (C-\%)} = \frac{A_j}{\sum A_i} \times 100$$

調製した Ni 系合金触媒の触媒特性とバルクの電子状態との関係を明らかにするために、密度汎関数理論に基づく第一原理計算 (DFT 計算) を実施した。計算パッケージには、CASTEP コードを用いた。計算実施条件として、平面波ウルトラソフト擬ポテンシャル法を用い、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。カットオフエネルギーは 400 eV とし、 $k$  点メッシュは  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  とした。全ての DFT 計算において、スピン分極を考慮した。構造最適化後のバルクモデルについての状態密度 ( $\rho_d(E)$ ) を計算し、以下の式で定義される  $d$  バンド中心 ( $\varepsilon_d$ ) を求めた。なお、占有軌道のエネルギーはフェルミ準位で規格化した。

$$\varepsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^0 E \rho_d(E) dE}{\int_{-\infty}^0 \rho_d(E) dE}$$

#### 4 . 研究成果

図 1 に、Ni および Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> 触媒を用いた遊星ボールミル中におけるアセチレンの水素化反応の結果を示す。Ni 粉末触媒を用いた場合、アセチレン転化率が 40% 以下では、エチレンの選択率が最も高く、およそ 50 C-% であった。アセチレンの転化率の上昇に伴って、エチレン選択率は減少し、エタン選択率は増加した。エチレンとエタンの選択率曲線が交差した時のアセチレ

ン転化率は、およそ 40%であった。一方、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  触媒を用いた場合、アセチレン転化率が 70%の時に、選択率曲線の交点を得られた。この結果を、スキーム 1 に示すアセチレンの水素化の反応経路をもとに考察する。逐次的経路の場合、初期生成物であるエチレンが速やかに脱離しないと、さらに水素化されてエタンとなる。選択率曲線の交点が高転化率で観察された  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  表面の方が、Ni 表面に比べてエチレン吸着力が弱いと考えられる。つまり、この選択率曲線の交点の転化率は、Ni 系合金の破断によって生じた表面について、エチレンの吸着のしやすさの指標となると考えられる。本研究では、Ni 系合金を触媒に用いた遊星ボールミル中のアセチレン水素化において、選択率曲線が交差する時のアセチレン転化率を Intersection Value と定義した。各触媒についてその値を求め、触媒特性を比較検討した。図 2 に触媒の組成と Intersection Value との関係を示す。図 1 から推測されるように、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$  の Intersection Value は Ni よりも大きい。Ni と Co の合金化によっても、Intersection Value は大きくなったが、Ni と Cu の合金では、Intersection Value は Ni と同程度であった。一方、金属間化合物を触媒に用いると、いずれの組成においても、Intersection Value は Ni の場合より大きくなった。ただし、ミリング前後の結晶構造について観察したところ、NiAl および NiGa には変化はなかったが、NiTa、NiHf および NiZr には変化があり、unknown 化合物が生じていた。以上のように、Intersection Value は Ni と第二金属 (M または M') との合金化に強く影響されることがわかった。遊星ボールミルによって Ni 系合金を物理的に破碎すること、その直後にはバルクと同じ原子配列をもつ新生表面が露出すると考えられる。図 2 の結果は、この新生表面がエチレンを吸着する

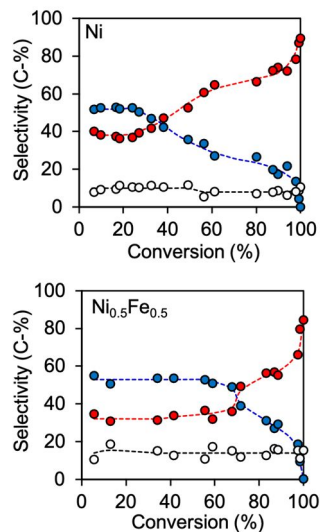
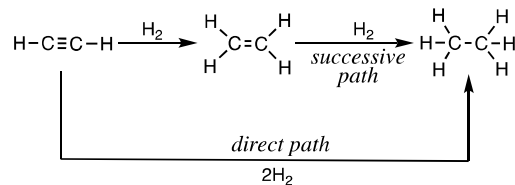


図 1 遊星ボールミルで粉碎しながら水素とアセチレンを反応させた時のアセチレン転化率と生成物選択率との関係。青，赤，および白はそれぞれエチレン，エタン，その他の炭化水素を示す。



スキーム 1 アセチレン水素化の反応経路。

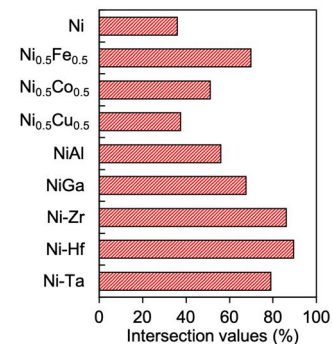


図 2 Intersection Value と合金組成との関係。

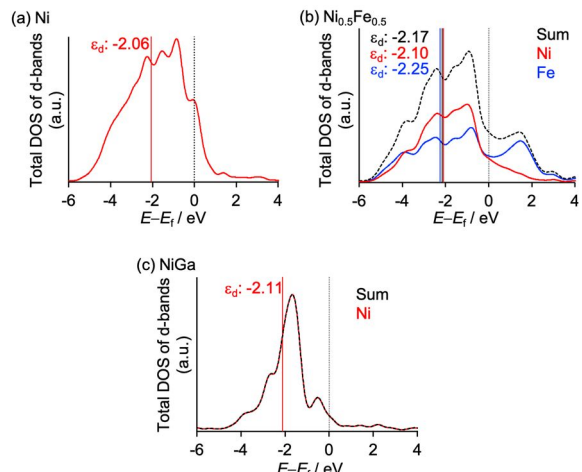


図 3 Ni,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ , および NiGa の DOS. フェルミ準位を破線で示し,  $\epsilon_d$  の位置を実線で示す。

強さは、合金組成に強く支配されていること示す。

遊星ボールミルによる粉砕によって生じた新生表面の触媒特性について、バルクの電子状態との関係を明らかにするために、DFT 計算を用いて Ni 系合金の状態密度 (DOS) および d バンド中心 ( $\epsilon_d$ ) を見積もった。図 3 に、Ni、Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> および NiGa の DOS と  $\epsilon_d$  を示す。Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>(b) および NiGa(c) の  $\epsilon_d$  は Ni(a) と比べてより負側の値を示した。先行研究において、 $\epsilon_d$  が負側にシフトすると、エチレンの吸着が弱くなることが報告されている。前節の議論と DFT 計算によって見積もった  $\epsilon_d$  の比較から、Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> および NiGa の新生表面がバルクの電子状態を反映しているため、エチレンの吸着が Ni よりも弱くなり、Intersection Value が大きく、すなわちエチレン選択性が高くなったと考えられる。

このように、遊星ボールミル中での合金の粉砕とアセチレンの水素化反応を同時に行うことにより、新生表面の触媒特性に関する情報を取得することに成功した。本反応システムでは、機械的エネルギーの化学的エネルギーへの変換だけでなく、機械的エネルギーによる連続的な触媒表面の形成および再生が可能となる。また、本研究で用いた実験手法は、気相反応に加え液相反応にも拡張できる可能性があり、ボールミルを用いた新しい化学反応プロセスの構築に寄与すると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tomoaki Takayama, Takayuki Komatsu	4. 巻 51
2. 論文標題 Mechanochemical Acetylene Hydrogenation on Fragments of Ni-Based Alloys Containing Oxophilic Metal Elements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 111-113
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210600	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0件

〔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 小松研究室 -Research- 金属間化合物 <a href="http://www.chemistry.titech.ac.jp/~komatsu/pages/intermetallic.html">http://www.chemistry.titech.ac.jp/~komatsu/pages/intermetallic.html</a>
---

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
研究協力者	高山 大鑑  (Takayama Tomoaki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------