

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360353

研究課題名(和文) 金属間化合物の触媒作用の解明およびナノ粒子化による新規な高性能触媒の創成

研究課題名(英文) Preparation and characterization of intermetallic compound nanoparticles to create novel catalysts having high performance.

研究代表者

小松 隆之 (Komatsu, Takayuki)

東京工業大学・理工学研究科・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)：特殊な合金である金属間化合物の触媒としての可能性を明らかにすることを目的とした。金属間化合物微粒子の調製法を検討し、シリカ、アルミナなどの担体の表面に直径10 nm以下の単一相微粒子を形成することに成功した。Ptなどの貴金属とPbなどの典型元素との金属間化合物が、官能基選択的水素化や酸化脱水素などの反応に高い選択性を示すことを見出した。化合物表面における原子の幾何学的配列および電子状態を求め、それらが触媒性能と強く相関していることを明らかにした。金属間化合物は触媒として高いポテンシャルをもつと結論した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to reveal the ability of special alloy, intermetallic compound, to be an excellent catalyst. Impregnation procedure with appropriate metal precursors and reductants provided single-phase particles of intermetallic compounds with diameter smaller than 10 nm on various supports. Some compounds between noble metal and typical element showed higher selectivity than pure metal catalysts in selective hydrogenation, oxidative dehydrogenation, etc. The strong correlation was found between catalytic property and the nature of intermetallic compound, such as, surface atomic arrangement and electronic state of surface atoms. It is concluded that intermetallic compounds are promising materials to obtain high-performance catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属間化合物 触媒 合金 水素化 脱水素 白金 パラジウム ロジウム

1. 研究開始当初の背景

金属間化合物は、2種の異なる金属が簡単な整数比で結合した特有の結晶構造をもつ化合物であり、純金属とは異なる触媒作用を示すと予想されるが、金属間化合物の触媒作用を系統的に研究した例はほとんど無い。私はすでに、単一相の金属間化合物について検討し、金属単体より高い触媒活性および選択性をもつ化合物を多数見いだしている。ただし、表面組成、原子間距離、原子配列、電子状態などと触媒作用との因果関係は未だに不明である。

一方、担体表面にこれらの化合物を単一相微粒子として形成した例は非常に少ない。あらゆる担体上で任意の金属間化合物の単一相微粒子を形成する方法を確立することは、従来の金属触媒を超える高活性・高選択性金属間化合物触媒を得るために必要不可欠な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、種々の金属間化合物について、表面原子の組成、幾何学的配置、原子間距離、電子状態などの物理的因子と触媒特性の関係を明らかにすること、およびそれを生かして高機能をもつ触媒を開発することを目的とする。これらの目的達成のため、様々な組み合わせの金属間化合物の単一相微粒子を、シリカ、アルミナなどの担体表面上に形成することをめざす。

3. 研究の方法

非担持金属間化合物触媒は、溶融法により得たインゴットを粉砕して調製した。担持金属間化合物微粒子触媒は、シリカゲル、アルミナ、チタニアなどを担体として、含浸法、CVD法および液相還元法などを用いて調製した。得られた金属間化合物に対して、XRD、XPS、昇温還元、TEM、吸着COのIRスペクトル、XAFSなどを測定し、結晶相の同定、粒子径の決定、表面の幾何学的構造および電子状態の解明などを行った。触媒反応には、閉鎖循環系反応装置および常圧流通系反応装置を用いた。H₂-D₂交換反応、ジフェニルアセチレンの水素化、ニトロスチレンの官能基選択的水素化、ブタンの酸化脱水素、ジベンジルアミンの酸化脱水素、水素中微量COの選択酸化などの反応を行った。

4. 研究成果

まず、Ni系金属間化合物表面にあるNi原子の電子状態と触媒活性との関係について検討した。ここでは種々の第2元素との組み合わせで単一相の化合物を得るため、非担持の金属間化合物を触媒として用いた。価電子帯のXPSからdバンド中心を求め、その値をNiの電子状態の指標とした。一方、反応温度353~527KにおけるH₂-D₂交換反応の初期速度から活性化エネルギーを求め、その値を触媒活性の指標とした。図1に示すよう

に、Ni単体および5種の金属間化合物について、dバンド中心と活性化エネルギーとの間に明らかな相関が見出された。これは金属間化合物形成によりdバンド中心が低エネルギー側にシフトすることで、水素分子の脱離が容易になったためと推測した。同様の相関がPd系金属間化合物においても観察されたことから、金属間化合物の触媒作用を支配する因子として表面原子の電子状態が大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

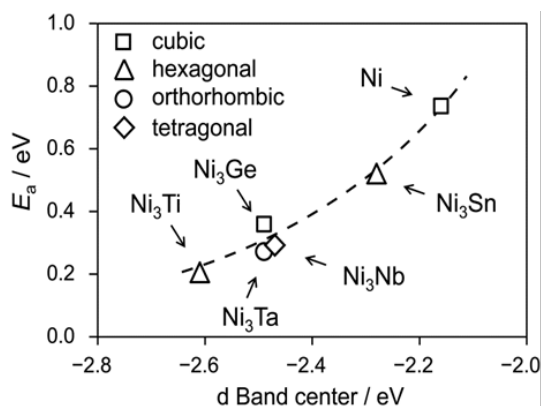


図1. Ni系金属間化合物における見かけの活性化エネルギーとdバンド中心との関係。

E_a: H₂-D₂交換反応に対する見かけの活性化エネルギー

次に、シリカ以外の担体上で単一相の金属間化合物粒子を調製する方法について、検討した。担体としては実用触媒に多用されているγ-アルミナを用いた。シリカゲルに比べて金属との相互作用が強いため、単一金属を高分散に担持するには有利であるが、2種の金属粒子が移動して接触・反応するには不利な担体である。調製を目指した金属間化合物は、シリカゲル担持触媒として過去に特異な触媒特性を示したもの(Pt₃Co, PtCu, Pt₃Sn, Pd₃Pbなど)を選び、調製条件の検討を行った。2種の金属の還元電位の差が大きい場合、貴金属側の還元と凝集が先行し、化合物形成に対し不利に働くと考えられる。そこで調製条件として金属前駆体の還元電位および還元剤の還元力に着目し、化合物形成に対するこれらの影響を検討した。金属前駆体の種類を変えて2元系金属触媒を調製し、粉末X線回折(XRD)のピーク解析(単体金属に対する金属間化合物の111回折線の相対強度)から金属微粒子中の化合物相の割合を求めた。図2に、2種の金属前駆体の還元電位の差と化合物相の形成割合との関係を示す。両者に明確な負の相関が見られたことから、還元電位の差が小さい程化合物形成が促進されることが示された。また、還元剤として気相水素およびLiBH₄を用いて調製した触媒を比較すると、LiBH₄を用いた場合に化合物形成がより促進されることが分かった。以上のことから、貴金属側の還元電位を低下させること、および強力な還元剤を用いることにより

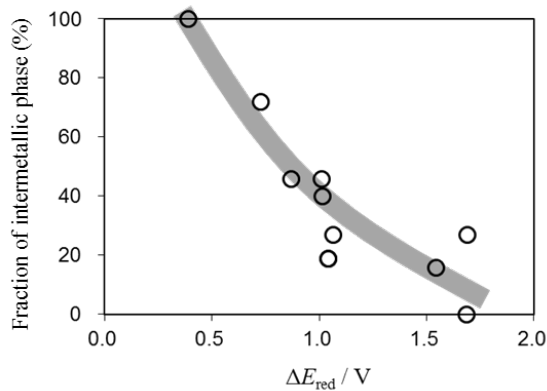


図2. 金属前駆体の還元電位の差と水素還元により調製した触媒中での金属間化合物形成割合との関係

金属間化合物形成を促進できることが明らかになった。

私はすでに、水素中微量 CO の選択酸化 (PROX) に対し、100 付近の低温域で PtCu/SiO₂ が Pt/SiO₂ よりはるかに高い触媒活性をもつことを見出している。前述したように、本研究においてアルミナ上での単一相金属間化合物粒子の調製にすでに成功しているため、PtCu/Al₂O₃ の PROX に対する活性を検討した。Pt/Al₂O₃ が活性を示さない反応温度 100 付近で、NaBH₄ 還元により調製した PtCu/Al₂O₃ は、同様に調製した PtCu/SiO₂ よりはるかに高い活性を示した。また、含浸法で調製した Pt-Cu/Al₂O₃ 中では金属間化合物相の形成が不十分であり、活性も低くなった。以上のことから、アルミナと相互作用した金属間化合物 PtCu が PROX に最も有効な触媒であることが明らかとなった。

金属触媒と固体酸触媒の組み合わせにより、ジフェニルアセチレン (DPA) から *trans*-スチルベン (t-ST) を得るための触媒について検討した。その結果、DPA の水素化の初期生成物は *cis*-スチルベン (c-ST) であり、純金属触媒上ではジフェニルエタン (DPE) へのさらなる水素化が容易に進むことが示された。一方、Pd₃Bi/SiO₂ を用いると c-ST への部分水素化は進行するが、DPE への水素化が大幅に抑制された。c-ST の異性化による t-ST の生成に対しては、酸性ゼオライトを用いると細孔内の分子の拡散が遅いため、高い異性化速度が得られないことが分かった。これに対し、RhSb/SiO₂ はミクロ孔をもたず、t-ST への異性化に高い活性を示した。図3に、それぞれの反応に有効だった Pd₃Bi/SiO₂ と RhSb/SiO₂ によるハイブリッド触媒を用いたときの、DPA と水素との反応結果を示す。反応時間 120 min まではほとんど c-ST のみが生成したが、150 min 付近で c-ST の異性化が素早く進行し、165 min で t-ST 収率は 88 mol-% に達した。

上記の研究で明らかになった RhSb/SiO₂ の異性化に対する高い選択性の原因を明らかにするため、吸着 CO の IR スペクトルを

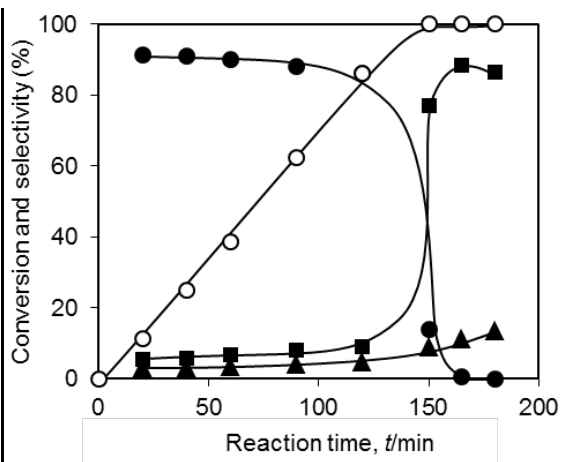


図3. Pd₃Bi/SiO₂とRhSb/SiO₂との混合触媒を用いたジフェニルアセチレンの水素化異性化。

反応温度: 60°C, (O)ジフェニルアセチレン転化率、(●) *cis*-スチルベン選択率、(■) *trans*-スチルベン選択率、(▲)ジフェニルエタン選択率

詳しく解析した。室温で CO を吸着させスペクトルを測定した後、段階的に排気して CO 吸着量を減少させ、その都度スペクトルを測定した。リニア型で吸着した CO による吸収ピークは 1950 ~ 2050 cm⁻¹ 付近に現れた。このうち、吸着量の減少とともに明らかに低波数側にシフトするピークと、ほとんど変化しないピークがあることが判明した。RhSb の低指数面における原子配列とこれらのピークシフトを総合して考察した結果、RhSb が異性化に高い選択性を持ち、水素化にはほとんど活性を示さないのは、1 次元的に Rh 原子が配列した (111) 面上での水素化に対する立体障害によるものと結論した。

このように種々の反応に対し特異な選択性を示す金属間化合物が、官能基選択的水素化に対してどのような触媒特性を示すかを次に検討した。反応は、パラニトロスチレン (NS) と 4-メチル-1-シクロヘキセン (MC) との間の CTH (触媒的水素移動) 反応である。NS 分子には水素化される部位として、ニトロ基とビニル基があり、前者のみを水素化して工業的に有用なパラアミノスチレン (AS) を得ることを目指した。シリカゲルに担持した Pd 系および Rh 系金属間化合物触媒を用いたときの反応結果を、表 1 に示す。Pd は高い活性を示したが、主生成物はパラエチルニトロベンゼン (EN) であり、目的とした AS は全く生成しなかった。金属間化合物触媒においては、化合物により選択性が大きく異なり、Pd₁₃Pb₉ が高い AS 選択率を示した。一方、Rh は活性をほとんど示さなかったが、金属間化合物にすると活性が発現し、いずれの場合も AS が 90 mol-% 以上の高い選択率で生成した。特に Rh₃Pb₂ および RhBi 上では、AS 選択率はほぼ 100 mol-% となった。2-プロパノールの反応による触媒の塩基性の検討、D 化したメタノールを用いた速度論的解析などから、選択性発現の原因を

次のように結論した。Pd 系では、第2金属の電気陰性度が低いと MC が、高いと溶媒であるメタノールが水素源になる。Rh 系では常にメタノールが水素源である。メタノールが水素源の場合にはニトロ基が優先的に水素化され AS が高選択的に生成する。

表1. Pd 系および Rh 系金属間化合物触媒上でのパラニトロスチレンの官能基選択的水素化^a

Catalyst	NS conv. (%)	Selectivity (mol-%) ^b		
		AS	EN	EA
Pd-M/SiO ₂				
Pd	100	0	63	26
Pd ₅ Ga ₃	14	0	82	18
Pd ₁₃ Pb ₉	10	93	5	2
Pd ₃ Bi	10	43	27	25
PdZn	7	0	>99	0
PdGa	5	0	>99	0
PdFe	2	55	45	0
Rh-M'/SiO ₂				
Rh	<1	0	>99	0
RhPb ₂	94	93	6	1
RhPb	38	94	0	0
Rh ₃ Pb ₂	15	>99	0	0
RhBi	14	>99	0	0
Rh ₂ Sn	6	>99	0	0

^a 反応温度：70、反応時間：1 h

^b AS:*p*-aminostyrene, EN:*p*-ethylnitrobenzene, EA:*p*-ethylaniline

次に、酸化脱水素反応に対する触媒特性について検討した。図4に、シリカ担持Pd系金属間化合物触媒上で、ジベンジルアミンの酸化脱水素によるイミン生成を行ったときの生成物収率を示す。Pd 上での収率は10 C-%以下と低かったが、Pd₃Bi、Pd₃Pb および Pd₁₃Pb₉ は50 C-%以上の高い収率を与えた。特にPd₃Pb 上では選択率99 C-%以上で目的とするイミンが得られた。Pd₃Pb は1級アミンなどの酸化脱水素においても、高収率で対応するイミンを生成した。速度論的検討、吸着イミンのIR スペクトル観察などの結果を総合して、Pd₃Pb が高い活性を発現した原因を考察した。すなわち、ジベンジルアミンの酸化脱水素反応の律速段階は、Pd 触媒上では生成物であるN-ベンジリデンベンジルアミンの脱離過程、Pd₃Pb 触媒上ではジベンジルアミンの解離吸着過程である。金属間化合物 Pd₃Pb を形成することにより生成物の脱離が促進されるため、Pd より高い活性が発現する。

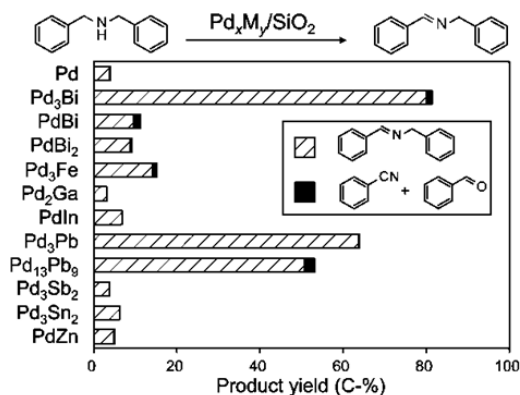


図4. シリカ担持Pd系金属間化合物触媒を用いたジベンジルアミンの酸化脱水素
反応温度: 110°C

ブタンの酸化脱水素に関しては、Pt 系とPd 系で異なる触媒特性が観察された。シリカ担持Pt系金属間化合物においては、Pt とSn との組み合わせが高いブテン選択率を示した。少量のSn 添加でブテン選択率は向上したが、Sn/(Pt+Sn)比0.3において顕著に高いブテン選択率が得られた。この触媒のXRDにはPt₃Sn相のみが観察されたことから、最も有効な活性種はPt₃Snであると結論した。一方、Pd系金属間化合物においては、PdInがブテン選択率だけでなく、1,3-ブタジエンの選択率も高い値を示した。反応前後のXRDパターンから、反応がInの酸化還元を伴うレドックス機構で進行していることが推定されたが、In₂O₃にPdを担持した触媒と比較すると、PdIn触媒の方が高い選択性を示した。¹⁸Oを用いた反応の結果などから、反応条件下でのPdIn触媒の状態と活性点について、以下のような結論を得た。シリカゲル上に形成したPdIn微粒子は60 nm程度の粒子径をもち、PdIn単一相から成る。ブタン酸化脱水素の反応条件下では、気相酸素によりPdIn粒子表面のInが酸化され、PdIn表面が相分離することにより、PdとIn₂O₃が原子レベルで隣り合った界面サイトが形成される。このサイトがブタンおよび1-ブテンの酸化脱水素における活性点として作用する。酸化脱水素はInの酸化還元サイクルにより進行する。このサイクルではPdがC-H結合を活性化する吸着サイトとして機能し、In₂O₃の格子酸素が水素アクセプターとして機能する。一方、界面以外のPd上では気相酸素を酸化剤とする燃焼反応が主に進行する。

以上に示したように、本研究において種々の金属間化合物に関して、次のことが明らかとなった。純金属とは異なる優れた触媒特性を有する金属間化合物が多数存在する。触媒特性が金属間化合物表面の幾何学構造および電子状態によって支配される。最適な金属前駆体および還元剤の組み合わせにより種々の担体上で金属間化合物粒子を単一相で得られる。この結果は、金属間化合物が新規な触媒として大きな可能性をもつこ

とを示しており、今後の金属触媒研究の飛躍につながるものと確信する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

Intermetallic Compound Nanoparticles Dispersed on the Surface of Oxide Support as Active and Selective Catalysts、査読有、T. Komatsu and S. Furukawa, *Mater. Trans.*, **56**(4), 460 – 467 (2015).

DOI: [10.2320/matertrans.MF201408](https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201408)

Efficient Catalytic System for Synthesis of Trans-Stilbene from Diphenylacetylene Using Rh-Based Intermetallic Compounds、査読有、S. Furukawa, A. Yokoyama and T. Komatsu, *ACS Catal.*, **4**, 3581 – 3585 (2014).

DOI: [10.1021/cs500947d](https://doi.org/10.1021/cs500947d)

Bifunctional Catalytic System Effective for Oxidative Dehydrogenation of 1-Butene and n-Butane Using Pd-Based Intermetallic Compounds、査読有、S. Furukawa, M. Endo and T. Komatsu, *ACS Catal.*, **4**, 3533 – 3542 (2014).

DOI: [10.1021/cs500920p](https://doi.org/10.1021/cs500920p)

Chemoselective Hydrogenation of Nitrostyrene to Aminostyrene over Pd- and Rh-based Intermetallic Compounds、査読有、S. Furukawa, Y. Yoshida and T. Komatsu, *ACS Catal.*, **4**, 1441 – 1450 (2014).

DOI: [10.1021/cs500082g](https://doi.org/10.1021/cs500082g)

Preparation of Alumina-Supported Intermetallic Compounds、査読有、S. Furukawa, K. Ozawa and T. Komatsu, *RSC Adv.*, **3**, 23269 – 23277 (2013).

DOI: [10.1039/C3RA43163K](https://doi.org/10.1039/C3RA43163K)

PtCu Intermetallic Compound Supported on Alumina Active for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen、査読有、T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa and A. Muramatsu, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10483 – 10491 (2013).

DOI: [10.1021/jp4007729](https://doi.org/10.1021/jp4007729)

[学会発表](計 20 件)

古川 森也、羅 輝、小松 隆之、CO 吸着 IR による Rh 系金属間化合物の表面原子配列に関するキャラクタリゼーション、第 115 回触媒討論会、2015 年 3 月 23 日、成蹊大学(東京都武蔵野市)

S. Furukawa, A. Suga, T. Komatsu,

highly efficient aerobic oxidation of amines to imines over a palladium-lead intermetallic catalyst、TOCAT7、2014 年 6 月 5 日、京都テルサ(京都府京都市)

遠藤 雅大、古川 森也、小澤 健一、小松 隆之、金属間化合物触媒を用いた n-ブタンの酸化脱水素による 1,3-ブタジエンの生成、第 43 回石油・石油化学討論会、2013 年 11 月 15 日、北九州国際会議場(福岡県北九州市)

古川 森也、小澤 健一、小松 隆之、アルミナ担持金属間化合物の調製 化合物形成に対する金属前駆体および還元剤の影響、第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 20 日、秋田大学(秋田県秋田市)

越智 一喜、古川 森也、小澤 健一、小松 隆之、アルケン異性化に対する Rh 系金属間化合物の触媒作用の解明、第 42 回石油・石油化学討論会、2012 年 10 月 12 日、秋田キャッスルホテル(秋田県秋田市)

T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, A. Muramatsu、PROX reaction on PtCu intermetallic compound catalysts supported on alumina、15th International Congress on Catalysis、2012 年 7 月 4 日、Munich (Germany)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 隆之(KOMATSU, Takayuki)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 40186797

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

古川 森也(FURUKAWA, Shinya)
東京工業大学・理工学研究科・助教
研究者番号: 10634983

小澤 健一(OZAWA, Ken-ichi)
東京工業大学・理工学研究科・助教
研究者番号: 00282822

村松 淳司(MURAMATSU, Atsushi)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 40210059

(4) 研究協力者

なし