

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288030

研究課題名(和文) 構造制御による高活性鉄族ナノ合金触媒の創製

研究課題名(英文) Development of highly active Iron-group nanoalloy catalysts by the structural control

研究代表者

山内 美穂 (Yamauchi, Miho)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：10372749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい触媒特性を有する鉄族ナノ合金触媒の創製を行うことを目的とする。新しく開発した2ステップ法をもちいることでFe族金属が原子レベルで固溶されたナノ合金触媒の作製に成功した。さらに、Fe-Co/C触媒がフィッシャー・トロプシュ反応における高いプロピレン選択性の発現するのは、合金化による元素間の相乗効果により、金属状のFe-Co合金が存在するためであることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, iron-group nanoalloy catalysts exhibiting novel catalytic properties have been developed. Application of newly developed 2-step synthesis method enabled the preparation of atomically well mixed iron-group nanoalloy catalysts. Furthermore, Fe-Co/C catalysts exhibited high propylene selectivities in Fischer-Tropsch synthesis, which could be attributed to the existence of metallic Fe-Co alloys due to interactions between elements in the Fe-Co alloys.

研究分野：ナノ物性科学、触媒化学、材料化学

キーワード：ナノマテリアル

1. 研究開始当初の背景

資源の乏しい我が国においては、鉄などのユビキタス元素を有効に利用する必要がある。申請者は、ユビキタス元素を効果的に利用するには、貴金属などの元素代替とするのではなく、対象とする元素の特性を深く理解し、それを最大限に活かすことできる用途に適合させることがもっとも重要であると考ええる。

空の d 軌道を有する鉄族金属は、ローンペアを有する窒素などの分子から金属の d 軌道への電子供与、および、金属の d 軌道から π^* 軌道への逆供与により、窒素、酸素あるいは一酸化炭素などに高い親和性をしめす。例えば、一酸化炭素を活性化す Fe と Co は、一酸化炭素と水素の混合ガス(合成ガス)からガソリンなどを合成するフィッシャー・トロプシュ (FT) 反応の良触媒である。Co は活性が高く、長鎖の飽和炭化水素を選択的に生成させる。一方、Fe は、低活性であるが、比較的短鎖の炭化水素の合成に適しており、また、オレフィンへの高い選択性を示す触媒となる。

応用も含めて膨大な量のデータが蓄積されている貴金属と比較して、鉄族触媒に関する基礎研究は大きく遅れている。これは、サイズおよび構造が制御された鉄族触媒の作製が困難であり、かつ空気中で不安定であるため大気中など通常の雰囲気下での実験例が極めて少ないことに起因している。したがって、鉄族触媒の基礎研究を発展させるには、合理的な作製法の確立が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、鉄族金属を基盤とし、単一金属にはない新機能を有する鉄族ナノ合金シナジー触媒の創製を行う。鉄族金属の酸化還元電位は、標準水素電極基準で金属の Au/Au^{3+} : 1.498 V, Pt/Pt^{2+} : 1.18 V と比較して Fe/Fe^{3+} : -0.28V, Co/Co^{2+} : -0.28V, Ni/Co^{2+} : -0.257V と大きく卑であり、原子を均一に混合できる湿式法による合金作製が困難であるため、その材料開発および機能探索は貴金属触媒に比してほとんど進んでいない。そこで、本申請研究では、湿式法によるナノ酸化物合成と水素還元による還元を合わせた“2ステップ”合成法により(精密に構造制御された鉄族ナノ合金の作製手法の開発を行う。この方法では、水素濃度、還元温度・時間、冷却速度などにより、ナノ合金の構造を制御することが可能である。本手法は、構造制御された鉄族ナノ合金触媒を再現性良く簡便に作製するのに適している。

次にナノ合金触媒の構造および化学的特性の解明を行う。触媒の特性を制御するには、作製したナノ合金触媒の構造および表面状態を正確にする必要がある。放射光をもちいた回折測定によりナノ合金触媒のバルクおよび表面構造を解明する。単一金属についての知見は合金触媒設計するための基礎的

指針を得るだけでなく、鉄族元素の化学的特性を理解する上でも重要である。また、触媒特性は触媒の構造はもとよりその作製法、評価方法により大きく変化する。そこで、サイズ、形状、分散状態などの特性がそろった単一ナノ金属触媒およびナノ合金を用いて、本研究のターゲット反応である FT 合成における高活性 Fe 族ナノ合金シナジー効果の解明を行う。

3. 研究の方法

ナノ合金における原子間の電荷移動によって発現するシナジー効果を発現させるためには、異種元素と接触させることが必要である(固溶体型構造)。そのためには、原子レベルで元素を混合する必要がある。液相還元法は固溶体型ナノ合金を得るには優れた方法であるが、酸化還元電位がかなり卑である Fe 族ナノ合金を作製することは困難である。そこで、本研究では、申請者が新規に開発した液相還元法と水素焼成法を組み合わせた 2ステップ法によりナノ合金の作製を行う(図 1a)。本方法は、第 1 ステップで溶液中で金属塩を比較的強い還元剤を用いて還元することにより直径数ナノメートル程度のナノ金属を析出させる。その後の洗浄作業の際に試料は酸化するため、酸化物複合体が得られる(ナノ合金前駆体)。第 2 ステップでは、この前駆体を比較的高温で水素焼成する過程によりナノ合金触媒を作製する。また、ナノ合金のサイズを制御するために、保護ポリマーあるいは配位子などのスペーサーを混合する。通常触媒調製法である含浸法により高濃度の担持触媒を作製すると粒径の増大がみられるが、スペーサーの混合により担体上に粒径の均一なナノ合金を高密度に分散させた触媒の作製が可能である。また、これまでの準備実験から、混合するポリマーの種類によって、焼成後のナノ合金のサイズを制御することもわかっている。また、作製したナノ合金触媒を原料した多段階合成なども行い、固溶体型のみならず、コアシェル型、相分離型などの多様な鉄族ナノ合金触媒を作製する。

FT 合成においては、通常、炭素数および不飽和度が異なる多種類の炭化水素が生成される。本研究では、Fe 族ナノ合金の組成、サイズを変化させることで、不飽和オレフィンなどの特定の炭化水素の高選択的合成を可能とする触媒の開発を行う。

4. 研究成果

2ステップ法を用いて、二元、三元 Fe 族ナノ合金触媒を作製した。また、単純金属触媒を合成した。作製した試料の ICP-AES を使った元素分析結果から、作製した試料は、仕込み金属比と同等の金属組成をもち、30-40wt% の金属が担持されていることが明らかとなった。

新規の触媒開発およびその機能制御を行う上では、電子顕微鏡観察によりナノ合金の構造の局所構造を決定することが必要となる。我々は、工学部の松村教授らとの共同研究により、JEM-ARM200Fを使ったナノ合金の詳細な顕微鏡観察を行った。結果を図1b-gに示す。FeCoNi/CのBF-STEM像から、30-60 nmの粒子が生成していることがわかった。また、Fe, Co, NiのEDXマッピングおよび線分析により全ての構成元素は粒子上に均一に分布していることが明らかとなった。二元ナノ合金についても同様な結果が得られ、本研究で開発した手法により、任意の組成の固溶体Fe族ナノ合金が作製可能であることがわかった。

FeとCoは、一酸化炭素と水素の混合ガス(合成ガス)からガソリンなどを合成するフィッシャー・トロプシュ(FT)反応の良触媒となることが知られている。Coは高い触媒活性と長鎖の飽和炭化水素への高い選択性を示す。一方、Feは、低活性であるが、比較的短鎖の炭化水素の合成に適しており、また、オレフィンへの高い選択性を示す。本研究では、FeとCoを原子レベルで混合させたナノ合金触媒を作製し、FeとCoの協同効果により低級オレフィンであるプロピレンを高選択的に合成するための触媒の作製を目的とする。従来、プロピレンは天然ガスのクラッキング

により合成されてきたが、今後はその供給量の減少が懸念されている。他方、近年、メタンガスを大量に含むシェールガスの利用技術が大きく進歩している。メタンの改質によって製造される合成ガス(CO+H₂)からFT反応により高付加価値材料を製造することは、今後の資源問題を解決する上で重要な技術となる。FT反応では、-CH₂の結合によるアルキル鎖の連鎖成長確率の大小によって、様々な鎖長の炭化水素が生成すると考えられる。そこで、Fe-Co合金の組成制御および小粒子化により、触媒の高活性化と高プロピレン性の発現を目指した。

作製した触媒の粉末XRDパターンの測定から、Co/Cでは、Coのfcc構造二由来する回折が観測された。X=25を除くFe-Co/C触媒は単一のbcc構造からの回折が観測され、FeとCoが良く固溶された合金が形成されたことが明らかとなった。X=25では、fccとbcc構造の2相からの回折パターンが観測された。これは、合金内部でCo濃度に偏りが生じていることを示している。ICP-MASから求めたFeのCoに対する比率を仕込みの比率から、仕込み比と同じ組成のFe-Co触媒が作製されたことが確認された。Fe_xCo_{100-x}/C (x=0, 50, 100)のTEM像から計算された平均粒径は、全ての組成において、平均粒子径は20 nm程度であることが確認された。

次に、作製した触媒上でのFT反応を行った。その結果、Co/C上でCO転化率が最も低く(15.9%)、x=50以上で高い値(80%以上)を示すことがわかった。Fe/C上では再び減少した。このことから、合金化により反応が促進されることが明らかとなった。触媒上でランダムに連鎖反応が起こると仮定した場合のC3化合物の選択率は(飽和および不飽和炭素を含む)18%程度である。Fe₅₀Co₅₀/C上ではこの値を超えるプロピレン選択性が発現したことから、ナノ合金触媒上では、単純金属触媒上とは異なるメカニズムで反応が進行することが推測される。反応後の触媒の粉末XRDパターンを測定すると、Feを含む触媒では、FeC_xの生成によるものと考えられる回折ピークが観測された。このことから、Fe-Co/Cの触媒特性にはFeC_xの生成が深く関与していると考えられる。

CO転化率は50 ≤ x で急激に増大し、x=75で最大値に達することがわかった。一方、単純なFe触媒上では、CO転化率は50 ≤ x ≤ 75の触媒よりも小さいことから、ナノ合金上におけるCO転化率の増大は、構成金属の協同効果によるものであると考えられる。DFT計算からは、Fe上でのCOの吸着エネルギーはM上よりも強いことが予測されている。したがって、Fe_xM_(100-x)上においてCO転化率が高いのは、ナノ合金上での金属-CO結合状態がFT反応を進行させるのに適した状態であるためであると考えられる。

25 ≤ x の合金上では、オレフィンへの選択率が高い値をとることがわかった。XRDパタ

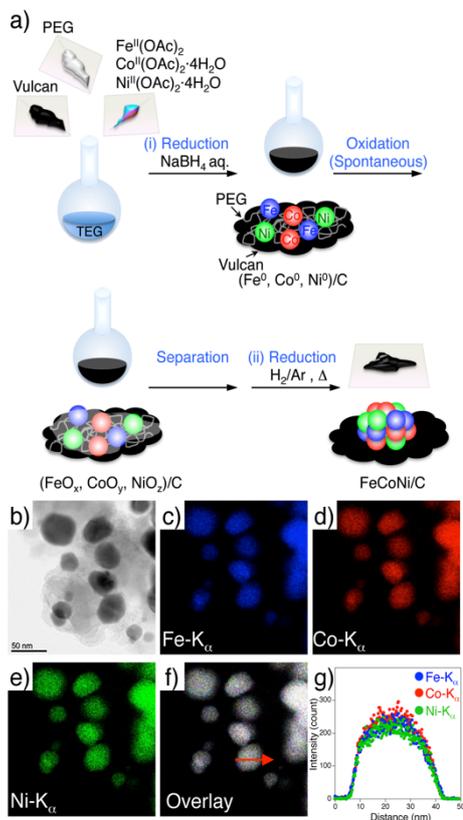


図 1(a) FeCoNi/C の合成スキーム. (b) FeCoNi/C の BF-STEM 像, (c) Fe-K α (青), (d) Co-K α (赤), (e) Ni-K α (緑) lines の EDX 組成マップ びよび (f)(c)-(e)の重ね合わせ. (g) (f)上に示す矢印上で EDX 線分析結果.

一の解析結果から $25 \leq x$ で bcc 相が出現することから、高い olefin 選択率は bcc 相の出現に関連していると推測される。また、本研究で作製した触媒上での CH_4 選択率は通常の触媒の場合 (20-40 %) に比べて低いことがわかった。FT 反応において、 CH_4 は H_2 が容易に活性化される触媒上のコーナーやエッジなどの配位数の低い触媒サイトから生成すると考えられる。コーナーやエッジなどは、通常、直径 10 nm 以下の小粒径には多量に存在する。したがって、本研究で作製した触媒のサイズが数十 nm であるために、 H_2 の活性サイトが減少し、 CH_4 への変換が抑制されたと考えられる。

C2-C4 オレフィンやプロピレンへの選択率は合金組成に対して火山型の依存性をし、 $x=50$ で最大の値を示した。したがって、高い C2-C4 オレフィンへの選択性は、高プロピレン選択性に由来するものと考えられる。FT 反応において炭素鎖の成長が統計的に起こると仮定する Anderson-Schulz-Flory (ASF) モデルでは、生成物分布は

$$\ln(W_n/n) = n \ln \alpha + \ln[(1-\alpha)^2/\alpha] \quad (1)$$

と表される。ここで、 n は炭素数、 α は連鎖成長確率、 W_n は AFS モデルから計算される生成物の重量分率である。AFS モデルにおける C3 化合物の選択性は $\alpha=0.5$ の場合、最大で 19% である。本研究で作製した $x=50$ の触媒は、AFS モデルで予測された値を上回った。これは、ナノ合金表面上では、プロピレンを選択的に生成する何らかの新しいメカニズムで反応が進行していることを意味している。 $\alpha=0.5$ の時の CH_4 選択率は 25% であるが、ナノ合金触媒上ではそれよりも大きく低下した。この低い CH_4 選択率が高いプロピレン選択率が達成されたことに深く関連していると推測される。また、 CH_4 への選択率は $x=0$ で最大、 $x=100$ で最小となった。ナノ合金触媒の場合、 $x=25$ と 40 では、 x の増加にしたがって、 CH_4 への選択率は低下した。また、この組成において、C2 生成物への選択率は $x=0$ と同様であった。この結果から、 $x \leq 40$ のナノ合金は M 金属の性質を反映する触媒であると考えられる。 $50 \leq x \leq 75$ では、 CH_4 選択率は $x \leq 40$ と $x=100$ の場合の中間の値となり、C2 と C3 化合物への選択率が他の触媒よりも高いことがわかった。このように、担持触媒上での CH_4 選択率と CO 転化率あるいはオレフィン選択率は密接に関連していると考えられる。先に述べたように、 CH_4 選択率は触媒上の H_2 活性化サイトの濃度に依存する。また、活性化された水素は炭化水素の不飽和部位に付加し、飽和水素の生成に寄与すると考えられる。一方、水素の活性化サイトの濃度が CO 転化率も変化させると推測される。高 CO 転化率と高オレフィン選択性を実現するには、触媒中の水素活性化サイトの濃度を最適化することが重要である。本研究で作製した触媒が高 CO 転化率と高プロピレン、および高パラフィン選択率を示したのは、効率的にプロピレン

生成するような水素活性化サイトの密度を提供するようなサイズのナノ合金が担持されているためであると考えられる。

担持ナノ合金触媒上での α の値を算出した。生成物うち 8 割が $n \leq 6$ の炭化水素であったことから、 $2 \leq n \leq 6$ の範囲での生成物分布を式 (1) を用いて解析を行った。 α には極値をもつ組成依存性があり、 $x=50$ で極小値となることがわかった。この結果から ナノ合金組成により α が変化し、 $x=50$ の触媒上で低級オレフィンが最も生成しやすい状態にあると考えられる。 $50 \leq x \leq 75$ の触媒の場合、C3 生成物は予想される生成量よりも大きな値となった。これは、ナノ合金上では、通常の連鎖反応とは異なるメカニズムで反応が起こり、C3 生成物が特異的に多く生成することを意味している。

さらに、京都大学原子炉の瀬戸教授らとの共同研究により Fe-Co/C のメスバウアースペクトル測定をおこなった。メスバウアースペクトルの解析から、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{C}$ では金属成分が最も多く含まれることが明らかになった (図 2)。これにより、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{C}$ では、金属状の Fe と Co の相関が最も強くなり、高い相乗効果が実現し、高い C3 オレフィン選択性が実現したものと考えられる。

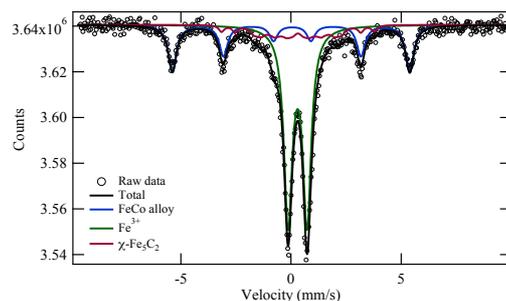


図 2 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}/\text{C}$ のメスバウアースペクトル。

以上のように、本研究では、Fe 族金属が原子レベルで固溶されたナノ合金触媒の作製に成功した。さらに、Fe-Co/C 触媒で発現したフィッシャー・トロプシュ反応における高いプロピレン選択性の発現には、合金化による元素間の相乗効果により、金属状の Fe-Co 合金が存在するためであることが明らかとなった。このように、Fe 族金属を原子レベルで合金にすることで、新規の触媒特性が発現することが明らかとなった。

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 5 件)

[1]Md. J. Sharif, M. Yamauchi, S. Toh, S. Matsumura, S. Noro, K. Kato, M. Takata, T. Tsukuda, "Enhanced Magnetization in Highly-Crystalline and Atomically-Mixed bcc Fe-Co Nanoalloys Prepared by Hydrogen Reduction of Oxide Composites", *Nanoscale*, 5,

1489-1493 (2013).

[2]M. Okada, J. Nakahigashi, A. Fujita, M. Yamauchi, A. Kamegawa,* "New useful function of hydrogen in materials", *J. Alloys. Compd.*, 580, s401-s405 (2013).

[3]T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. L. Ooi, S. Kitano, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, and M. Yamauchi, "CO₂-Free Power Generation on an Iron Group Nanoalloy Catalyst via Selective Oxidation of Ethylene Glycol to Oxalic Acid in Alkaline Media", *Sci. Rep.*, 4, 5620 (2014).

[4]M. Sadakiyo, M. Heima, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Matsuura, S. Sugimoto, K. Kato, M. Tanaka, M. Yamauchi, "Preparation of solid-solution type Fe-Co nanoalloys by synchronous deposition of Fe and Co using dual arc plasma guns", *Dalton. Trans.*, 44, 15764-15768 (2015).

[6]T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. L. Ooi, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, N. Ozawa, M. Kubo, M. Yamauchi, "Atomically Mixed Fe-Group Nanoalloys: Catalyst Design for the Selective Electrooxidation of Ethylene Glycol to Oxalic Acid", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 11359-11366 (2015).

[学会発表] (計 20 件)

[1] 山内美穂, "ナノ合金の構造制御と機能性創出", 新学術領域「配位プログラム」研究会, 東京大学本郷キャンパス, 2013/5/1, (招待)

[2] M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-neutral Energy Cycles", The 1st WPI Workshop on Materials Science, ICeMS, 2013/6/7 (invited).

[3] M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-neutral Energy Cycles", 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, I2CNER, 2013/6/12 (Invited).

[4] M. Yamauchi, "Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon (USM2013), Matsue, 2013/8/10 (Invited).

[5]T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M. Heima, M. Yamauchi, T. Yamamoto, S. Matsumura, "Development of Iron-group nanoalloy catalysts for realization of carbon neutral society, The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association, HKUST, Hong Kong, 2013/10/10 (Invited).

[6]山内美穂, "金属ナノ粒子の構造ダイナミクス", 実験化学との交流シンポジウム、スーパーコンピュータ「京」のための分子科学拠点 (分子科学研究所計算分子科学拠点; 拠点長高塚和夫), 福井謙一記念研究センター, 2013/11/8.

[7]M. Yamauchi, "Nano-scale Materials Development for Carbon Neutral Energy Cycles", the 8th THERMEC2013 International Conference, Las Vegas, USA, 2013/12/4 (Invited).

[8]M. Yamauchi, "Hydrogen-related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles", The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association, HKUST, Hong Kong, 2013/12/9.

[9]M. Yamauchi, "Fe-Group Nanoalloy Catalysts : Toward Realization of a Sustainable Society", Materials for Efficient Utilization of Elements, Ateneo Veneto, Venezia, Italy, 2014/5/18 (Invited).

[10]M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Vancouver, B.C, 2014/6/5 (Invited).

[11]M. Yamauchi, M. Heima, M. Sadakiyo, T. Matsumoto, "Materials Development toward Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), 2014/7/15.

[12]M. Yamauchi, "Materials Development for Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", The IUMRS International Conference in Acia, Crystallography in Materials Science & Engineering-Memorial for IYCr2014 (IUMRS-ICA), Fukuoka, 2014/8/29 (Invited).

[13]大久保和哉, 山内美穂, 磯谷桂太, 杉本諭, "Fe 基ナノ合金のアンモニア雰囲気下における In situ XRD 観察", 第 8 回分子科学討論会, 広島, 2014/9/24.

[14]山内美穂, 金野優, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 黒葛真之, 増田亮, 北尾真司, 瀬戸誠, 三井隆也, "高いフィッシャー・トロプシュ反応活性を示す FeCo ナノ合金触媒の作製と構造解明", 第 8 回分子科学討論会, 広島, 2014/9/24.

[15]山内美穂, "高効率物質・エネルギー変換のためのナノ材料創製", 高効率物質・エネルギー変換のためのナノ材料創製, PF 研究会「次世代放射光光源を用いた構造物性研究への期待」, つくば, 2015/7/28 (招待).

[16]M. Yamauchi, "Materials Development For The Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou, China, 2015/10/25 (Invited).

[17]M. Yamauchi, "MATERIALS DEVELOPMENT FOR THE REALIZATION OF CARBON-NEUTRAL ENERGY CYCLES", 5th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials, Busan, Korea, 2015/11/3

(Invited).

[18]M. Yamauchi, "Materials Development for the Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", Materials Development for the Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles, Kyoto, 2015/11/27 (Invited).

[19]M. Yamauchi, "Hydrogen-related properties of metal and alloy nanoparticles", The Interanational Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, 2015/12/15 (Invited).

[20]M. Yamauchi, "Catalyst Development For the Realization of Carbon-Neutral Energy Cycles", The Interanational Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, 2015/12/16 (Invited).

〔図書〕(計1件)

[1]山内美穂, "カーボンニュートラルエネルギーサイクルの実現に向けたナノ合金触媒の開発状況", 新材料・新素材シリーズ, 金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用, Modern Technology and Application of Metal Nano- and Microparticles, シーエムシー出版, 152-159 (2013).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 固体担体担持鉄族固溶体型合金複合体及びそれを用いた触媒

発明者: 山内美穂

権利者: 九州大学

種類: PCT

番号: 71735

出願年月日: 平成25年8月9日

国内外の別: 国外

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~yamauchi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 美穂 (YAMAUCHI, Miho)

九州大学・カーボンニュートラルエネルギー

国際研究所・准教授

研究者番号: 10372749

(2) 研究分担者

貞清 正彰 (SADAKIYO, Masaaki)

九州大学・カーボンニュートラルエネルギー

国際研究所・助教

研究者番号: 40635885