

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889010

研究課題名(和文)磁性金属の価電子スピンと触媒機能の関係の解明

研究課題名(英文)Elucidation of relationship between valence electron spin and catalytic properties in magnetic metals

研究代表者

小嶋 隆幸(Kojima, Takayuki)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：10732183

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文): 価電子スピンと触媒機能との関係を明らかにするために、磁気相転移による触媒特性変化の観測を試みた。主にNi系合金リボンを用いて、COの酸化反応や炭化水素の水素化反応に対する触媒特性を評価した。しかしながら、磁気相転移による触媒特性変化は観測できなかった。原因は主に触媒の経時劣化であったため、高速・高精度の触媒反応評価システムを構築し、経時劣化しにくい貴金属を主成分とする磁性合金触媒を作製した。Pd85Co15粉末触媒を用いてCOの酸化反応試験を行ったところ、磁気相転移に起因すると思われる触媒特性変化の観測に成功した。期間終了後も研究を継続し、スピン偏極した価電子状態との関係を解明する。

研究成果の概要(英文): Observation of a change of catalytic properties by magnetic transition was tried in order to reveal a relationship between a valence electron spin and catalytic properties. Mainly, Ni based alloys were employed as catalysts in a ribbon form for oxidation of CO, hydrogenation of hydrocarbons and so on. However, the change of catalytic properties by magnetic transition was not observed. This was attributed to deterioration of catalysts with time. Hence, I built a catalytic measurement system which can analyze with high speed and high accuracy, and employed a noble metal based catalyst which is hard to be deteriorated with time. In CO oxidation with a Pd85Co15 powder catalyst, it showed a catalytic property change considered to be due to magnetic transition. I will reveal a relation to a spin polarized valence electronic structure in future.

研究分野: 磁性材料、触媒材料

キーワード: 触媒 電子スピン

1. 研究開始当初の背景

触媒における最大の問題は貴金属への依存である。特に白金族元素は、その消費量の半分を触媒用途が占めている。また、埋蔵量の90%以上が政情不安な南アフリカに偏在しているうえ、中国やインドなどの新興国での需要が今後ますます高まることが確実であり、価格変動・供給不足のリスクに常にさらされている。したがって、単なる使用量低減ではなく、貴金属を完全に代替する触媒材料の開発が不可欠である。ただし、代替材料の闊雲な探索は得策ではなく、触媒機能の起源を理解し、新材料の設計指針を得ることが貴金属代替への近道であると考えられる。

電子のやりとりである触媒反応には、触媒物質の電子状態が密接に関係している。近年、計算科学の飛躍的な発展により電子状態の精密な計算が可能になり、触媒機能との関係が理論・実験の両面から議論されるようになってきた[1]。そのような知見を活かした研究の一例として、Pdと似た価電子帯構造を有するCuNi合金が、メタノールの水蒸気改質反応に対してPdと似た触媒特性を示すことが報告されている[2]。

他方、電子が有するスピン角運動量も化学反応において重要であるが、触媒の価電子スピンと触媒機能の関係については殆ど研究されていない。磁性と触媒の関係についての研究は、磁気相転移により触媒特性が変化するmagneto-catalytic effectの報告(1934年)が最初であるが[3]、不純物の存在や計算科学の未発達もあり、電子論的な理解が不十分なまま忘れ去られたような状態となっている。一方、計算科学が発達した近年、理論計算による研究が僅かながら報告されており、価電子状態のスピン偏極が触媒機能を高める場合があることが予測されている[4,5]。

以上の背景を踏まえ、本研究では、触媒機能を支配し得る新たなファクターとして価電子スピンの着目し、触媒機能との関係を明らかにすることで、将来の貴金属代替につなげることを目的とした。

- [1] J. K. Nørskov *et al.*, *PNAS* **108** (2011) 937.
- [2] A.-P. Tsai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 144701.
- [3] J. A. Hedvall *et al.*, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **27** (1934) 196.
- [4] M. Tsuda *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **16** (2004) S5721.
- [5] M. C. S. Escaño *et al.*, *Surf. Int. Anal.* **40** (2008) 1085.

2. 研究の目的

Fe、CoおよびNiを主成分とする磁性合金の磁気相転移による触媒特性変化の観測を試みる。強磁性状態と常磁性状態の触媒特性を比較し、第一原理計算を用いて電子論的な観点から考察する。また、分光学的な手法を用いて反応機構を推測し、価電子スピンと触媒機能の関係を詳細に明らかにする。

3. 研究の方法

触媒試料としては、単ロール液体急冷法により作製したNi系合金リボンを主に用いた。液体急冷の原料には、アーク溶解法により作製した合金インゴットを用いた。その他の試料として、遊星ボールミルを用いた粉碎あるいはメカニカルアロイングにより合金粉末を作製した。

試料の結晶構造はX線回折(XRD)、合金組成はEDXもしくはICP発光分析により評価した。また、表面積をBETガス吸着法により見積もった。キュリー温度はDSC曲線から求めた。

触媒特性評価には、固定床流通式の連続フロー反応系(図1)を用いた。COの酸化、アセチレン(C₂H₂)、エチレン(C₂H₄)、プロピン(C₃H₄)およびプロピレン(C₃H₆)の水素化、N₂Oの分解およびCOとの反応などに対する触媒特性を評価した。触媒槽の温度を制御して、ガスクロマトグラフを用いてガス組成を分析することにより、原料の転化率および生成物の選択性の反応温度依存性を評価し、アレニウスプロットにより反応の活性化エネルギーを見積もった。

価電子スピンと触媒機能の関係を深く考察するため、第一原理計算および分光学的手法による実験を行う計画であったが、その前段階の実験が順調に進まなかったため、これらについては割愛する。

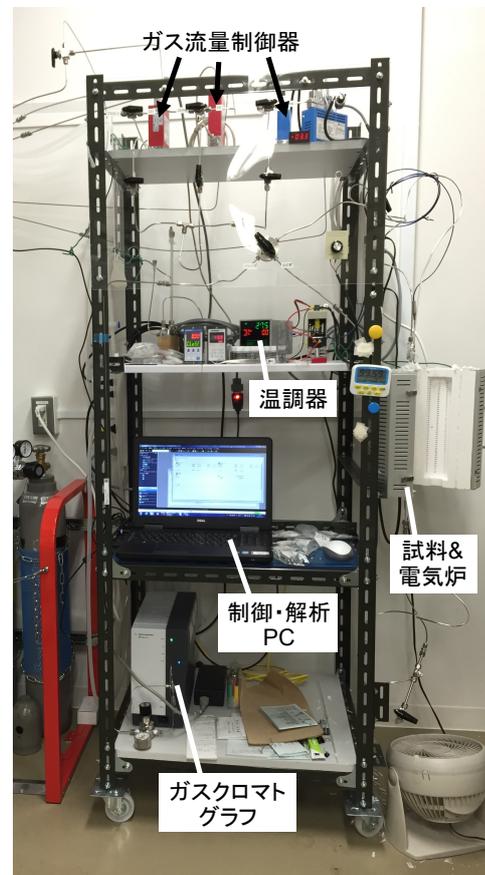


図1. 構築した自動触媒特性評価システム。固定床流通式の連続フロー反応系。

4. 研究成果

単ロール液体急冷法に作製し、均質化熱処理した後の Ni-Cu、Ni-Cr および Ni-Ge 合金リボン試料の XRD パターンおよび DSC 曲線を図 2 に示す。全ての試料において fcc 構造単相の XRD パターンが得られ、合金化によるピーク位置のシフトが確認された。DSC 曲線から、非磁性元素の添加によりキュリー温度を制御できたことを確認した。なお、求めたキュリー温度は文献値と多少異なった。これは、液体急冷プロセスにおいて、各元素の融点差や石英管との反応性の違いにより組成がずれたことが原因と考えられる。

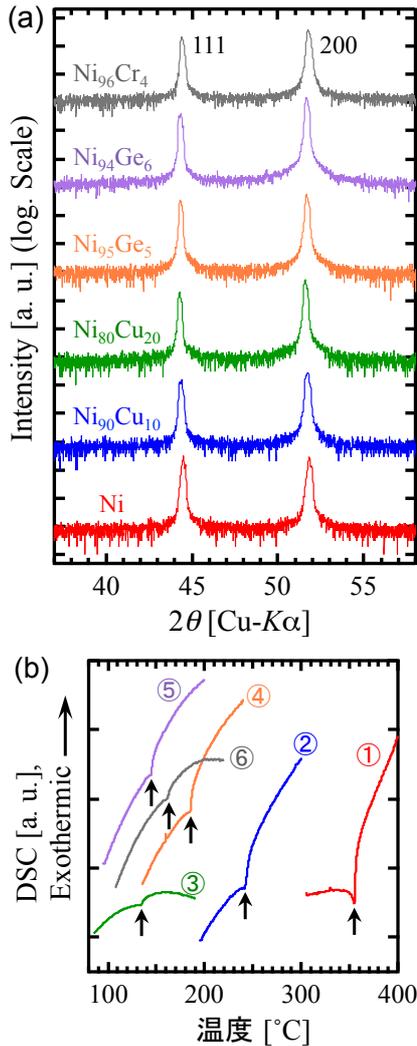


図 2. Ni 系リボン試料の(a) XRD パターンおよび(b) DSC 曲線。(b)において、①Ni、② $\text{Ni}_{90}\text{Cu}_{10}$ 、③ $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ 、④ $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 、⑤ $\text{Ni}_{94}\text{Ge}_6$ および⑥ $\text{Ni}_{96}\text{Cr}_4$ 、矢印が磁気相転移点。

これらの試料について、様々な反応に対する触媒特性を評価した。しかしながら、磁気相転移による触媒特性変化は認められなかった。リボン試料では表面積が小さすぎる ($0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満)うえ、ガスクロマトグラフによる分析に時間がかかるため、触媒の経時変化が大きすぎるのが主な原因であった(図 3)。そこで、遊星ボールミルを用いてリボン試料

を粉砕し、高表面積化を図った。条件の最適化により、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上という微粒子試料並の表面積を得ることに成功した。しかしながら、アセチレンの水素化反応試験では、反応性が高すぎて重合によりオイルが生成して触媒を劣化させ、CO の酸化反応では試料の不可逆酸化により触媒特性を正しく評価できなかった。

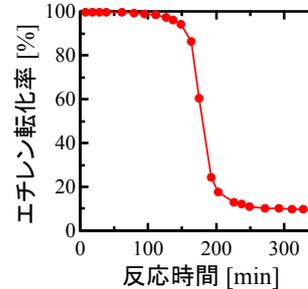


図 3. Ni リボン触媒を用いたエチレンの水素化反応におけるエチレン転化率の経時変化。

これらの問題を解決するため、低表面積試料でも経時変化が問題にならないように、図 1 に示した高速・高精度の触媒反応試験システムを構築した。従来の 1/10 の時間で分析が可能なガスクロマトグラフを導入し、自作プログラムにより温度制御とガス分析を自動で精度良く行えるようにした。また、C2 炭化水素よりも重合や炭素析出を起こし難く、C4 以上の炭化水素のように多くの異性体を持たない C3 のプロピンの水素化をターゲット反応に用いることにした。新システムにより測定した触媒特性を図 4 に示す。表面積の小さなリボン試料においても経時変化が小さく高精度な測定を行うことができた。しかしながら、磁気相転移による触媒特性変化は観測されなかった。Ni 系触媒を用いた炭化水素の水素化反応においては、磁気相転移による不純物炭素の析出が触媒特性変化の原因とする説も有り[6]、高純度金属原料を用いた本試料では不純物炭素が少ないために磁気相転移による変化が現れなかった可能性がある。

以上を踏まえて、最後に次の実験を行った。最近、 O_2 分子の吸着において電子スピンの影響が実験的に確認されたため[7]、 O_2 の吸着を伴う CO の酸化をターゲット反応に選択した。しかしながら、 O_2 が存在すると前述のように試料の不可逆酸化が問題となる。そこで酸化しにくい Pd を主成分とした Pd-Co 合金を作製した。リボン試料では試料作製条件のずれや触媒槽への充填の仕方の微妙な違いが触媒反応測定に影響し、再現性が悪くなるため、遊星ボールミルを用いたメカニカルアロイングにより粉末試料を作製した。キュリー温度を $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度にするため、Pd 粉末と Co 粉末を 85 : 15 の原子濃度比で混合し、メカニカルアロイングを行った。水素雰囲気中で、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 時間の還元熱処理を行った後の XRD パターンおよび DSC 曲線を図 5 に示す。

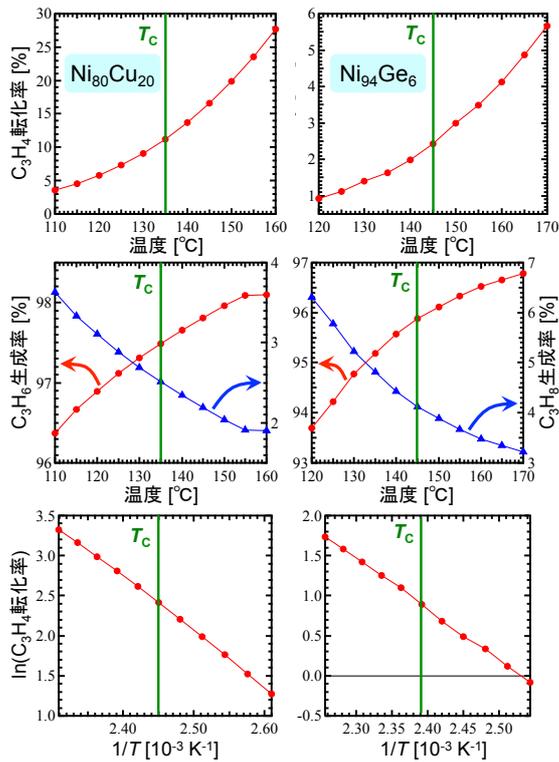


図 4. $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ および $\text{Ni}_{94}\text{Ge}_6$ リボン試料のプロピン(C_3H_4)の水素化反応に対する触媒特性。 T_c はキュリー温度。反応ガスは 1% C_3H_4 / 53% H_2 / 46% He 。

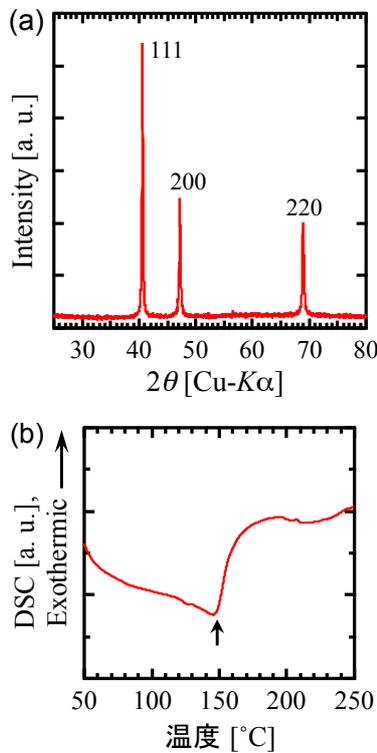


図 5. メカニカルアロイングによる合成後、熱処理した $\text{Pd}_{85}\text{Co}_{15}$ 粉末の(a) XRD パターンおよび(b) DSC 曲線。(b)の矢印が磁気相転移点。

fcc 構造の固溶体単相が得られ、キュリー温度を狙い通りに制御することができた。この試料について、CO の酸化反応に対する触媒特性を評価した。図 6 に CO の転化率およびそのアレニウスプロットを示す。図 6(b)において、キュリー温度を境に直線の傾き、即ち、活性化エネルギーが変化しており、磁気相転移による触媒特性変化と考えられる現象の観測に成功した。しかしながら、この結果は本報告書執筆直前に得られたばかりであり、磁気相転移の効果であることを裏付けるための実験および結果に対する考察が現在のところ不十分である。本課題の研究期間は終了したが、この貴金属-磁性元素合金粉末触媒を用いて、今後も研究を継続し、価電子スピンと触媒機能の関係の解明を目指す。

[6] D. J. Siegel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 086101.

[7] M. Kurahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 016101.

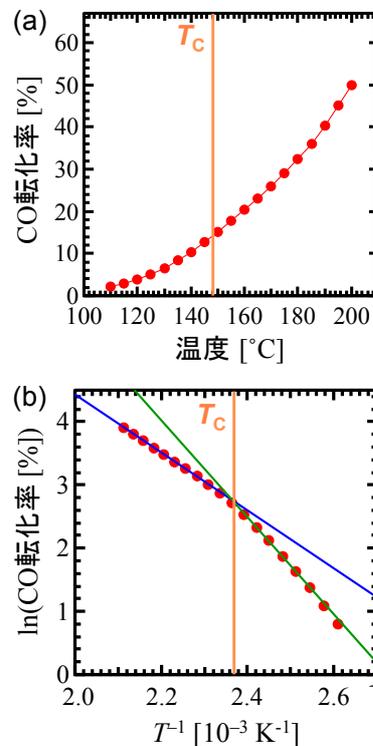


図 6. $\text{Pd}_{85}\text{Co}_{15}$ 粉末触媒を用いた CO の酸化反応における(a) CO の転化率および(b) そのアレニウスプロット。 T_c はキュリー温度。反応ガスは 1.2%CO / 0.4% O_2 / 98.4% He 。酸化抑制のため CO 過剰雰囲気としているため、CO 転化率の上限は 66.7%。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 2 件)

① 小嶋 隆幸、亀岡 聡、蔡安邦、磁性材料と触媒材料の融合研究、第 8 回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム、2015 年 12 月 11 日、東北大学多元物質科学研究所(宮城県・仙台市)

② 小嶋 隆幸、亀岡 聡、蔡安邦、電子状態
および磁性に着目した触媒研究、FRIS Annual
Meeting 2016 学際科学フロンティア研究所
平成 27 年度成果報告会、2016 年 3 月 9 日、
東北大学さくらホール（宮城県・仙台市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小嶋 隆幸 (KOJIMA, Takayuki)
東北大学・学際科学フロンティア研究所・
助教
研究者番号：10732183