

平成 30 年 10 月 16 日

報道機関 各位

東北大学学際科学フロンティア研究所  
東北大学多元物質科学研究所

## 異分野融合による新規触媒の発見 貴金属の代替と触媒機能のメカニズム解明に期待

- 「ホイスラー合金」という特殊な合金群において優れた触媒を発見。
- 貴金属代替触媒を開発できる可能性。
- 構成元素の調整により触媒機能をチューニング可能。
- 合金の触媒機能のメカニズム解明につながる可能性。

### 【概要】

近年、整数組成比で規則的な原子配列を有する「金属間化合物( $A_mB_n$ )」がユニークな触媒機能を示すことから新規触媒として注目を集めています。金属間化合物の一種である「ホイスラー合金( $X_2YZ$ )」は、磁性・スピントロニクス材料、熱電材料および形状記憶合金として有名ですが、触媒としては無名でした。

元々磁性材料を専門とする学際科学フロンティア研究所の小嶋隆幸助教は、本合金の触媒としての可能性に着目し、多元物質科学研究所の蔡安邦教授および亀岡聡准教授と共同で研究を進め、アルキンの選択水素化反応に対して優れた触媒になることを発見したとともに触媒機能の精密制御が可能であることを示しました。さらに、鹿児島大学の藤井伸平教授および物質・材料研究機構の上田茂典主任研究員と協力して機能性のメカニズムに迫りました。

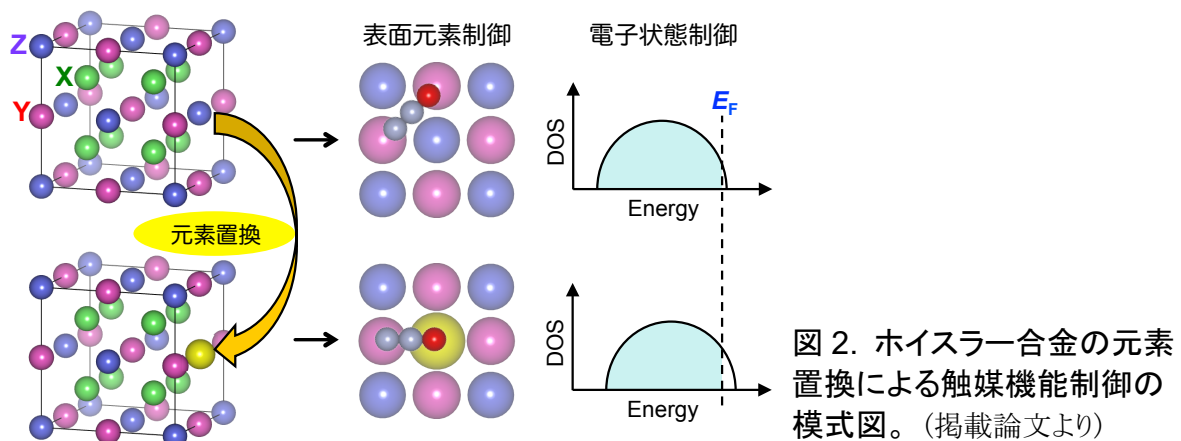
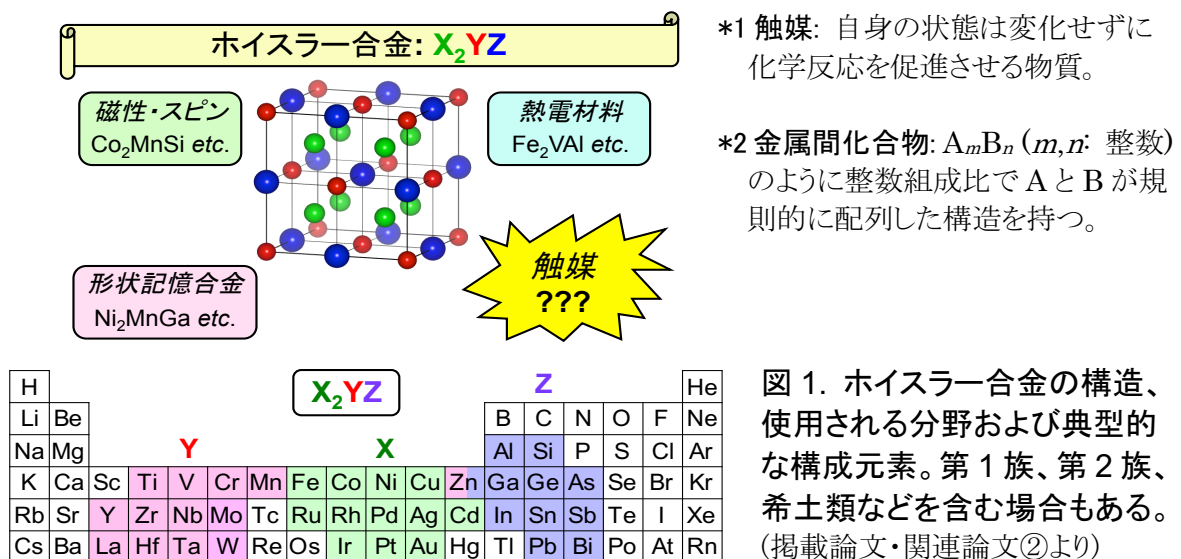
本成果は貴金属を用いない高機能触媒の開発につながるとともに、不明な点が多い金属間化合物の触媒機能のメカニズム解明にも貢献すると期待されます。なお、成果の詳細は米科学誌 *Science* の姉妹誌である「*Science Advances*」にオンライン公開されます(2018年10月20日、日本時間午前3時、オープンアクセス)。

## 【詳細な説明】

### ＜研究背景＞

触媒\*1 としては希少で高価な貴金属がよく用いられるため、貴金属を使わない高機能触媒の開発が望まれています。では、どうすればそのような触媒を作れるのでしょうか？触媒反応は、反応分子と触媒表面の電子のやり取りを介して進行するので、触媒表面の元素種やその配列および触媒の電子状態が重要な因子となります。「金属間化合物」\*2 はユニークな表面規則構造および電子状態を有するため、新規触媒として近年注目されるようになってきました。

そこで本研究では、金属間化合物の一種である「ホイスラー合金( $X_2YZ$ )」に着目しました。本合金は、磁性・スピントロニクス材料、熱電材料および形状記憶合金として有名ですが(図 1 上)、以下の特長は触媒としても有用と考えられます: (1)X、Y および Z の組み合わせが無数に存在(図 1 下)、(2)第四元素置換が可能(例:  $X_2YZ_{1-x}Z'_x$ )。特長(1)は新規高機能触媒の発見につながり、特長(2)を利用すれば表面元素や電子状態の制御により触媒機能をチューニングできると期待できます(図 2)。



注 1) 図 1 上は関連論文②(Kojima *et al.*, *ACS Omega* **2** (2017) 147)より抜粋したものであり、再配布には ACS Publications の許諾が必要。

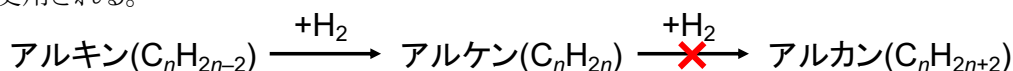
注 2) 図 1 下、図 2 は掲載論文(Kojima *et al.*, *Sci. Adv.* DOI: 10.1126/sciadv.aat6063)より抜粋したものであり、CC BY-NC(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)ライセンスです。

## <これまでの研究および今回の研究手法>

ホイスラー合金の触媒機能に関する報告は皆無であったため、研究グループは最初に、様々な元素から成る 12 種類のホイスラー合金の触媒特性を評価し、基本的な触媒機能について大まかに調べていました(関連成果②)。

今回、アルキンの選択水素化反応\*3 に対する触媒特性を調べたところ、 $\text{Co}_2\text{MnGe}$  および  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  が優れた触媒であることを発見したので、その特性について詳しく調べるとともに第四元素置換( $\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Ge}_{1-y}$ )による触媒機能制御を試みました。

**\*3 アルキンの選択水素化:** 下式のように、アルキンを  $\text{H}_2$  雰囲気中で反応させるとアルケンが生成し、さらに  $\text{H}_2$  が付加してアルカンが生成するが、これをアルケンで止めるのが選択水素化。アルケン原料中の微量アルキン不純物の除去(例: エチレン中のアセチレン)に用いられる工業的に非常に重要な反応。実用的には Pd 系合金触媒が使用される。



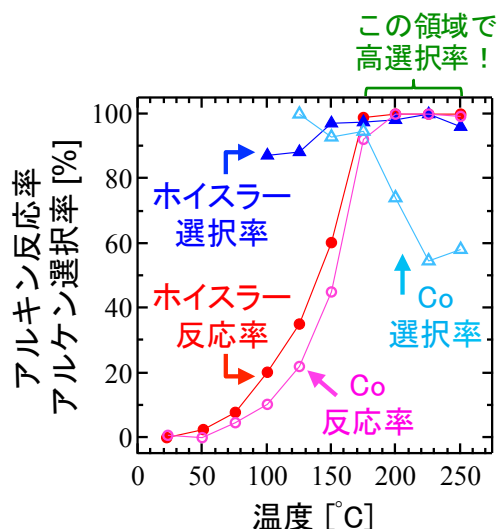
## <得られた成果>

### ① 高いアルケン選択率\*4

図 3 に、最も優れていた試料( $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}$ )の触媒反応特性を示します。比較試料の純 Co とは異なり、アルキンが 100%反応して完全に除去された温度領域においてもアルカンが生成せず、高いアルケン選択率を保持しています。この挙動は特異であり、アルケン +  $\text{H}_2 \rightarrow$  アルカンという反応を起こす能力を本質的に持たないことを示しています。

また、雰囲気中の  $\text{H}_2$  濃度が高いほど選択率が低下するため、通常はアルキン :  $\text{H}_2$  比 = 1 : 10~20 程度の条件で反応させますが、図 3 はアルキン :  $\text{H}_2 = 1 : 400$  という超水素過剰条件です。

実際のプロセスでは、高いアルケン選択率を確保するために、温度、圧力、 $\text{H}_2$  濃度などを精密に制御したり、反応阻害剤として一酸化炭素を導入したりしていますが、本合金ではいかなる条件下でも使用可能と期待されます。



**\*4 アルケン選択率:** 生成物中のアルケンの割合  
 $= 100 \times \text{アルケン} / (\text{アルケン} + \text{アルカン})$  [%]。  
 注) 図 3 では定義が若干違う(掲載論文参照)。

図 3. ホイスラー合金触媒( $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}$ )のアルキン選択水素化特性。原料ガスは  $[0.1\% \text{C}_3\text{H}_4 / 10\% \text{C}_3\text{H}_6 / 40\% \text{H}_2 / 49.9\% \text{He}]$ 。 $\text{C}_3\text{H}_4$  の反応率および  $\text{C}_3\text{H}_6$  選択率を表示。

## ② 元素置換による触媒機能制御

図 4 に示すように、元素置換によって触媒特性を系統的に制御できることを実証しました。Mn-Fe 置換と Ga-Ge 置換では効果が全く異なり、前者は全体の電子状態変化、後者は Ga と Ge の特性の違い、即ち表面構成元素の違いによることが、理論計算や放射光実験を含む詳細な解析により示唆されました。このことは、ターゲット反応に応じてそれぞれの効果を利用し、触媒機能をチューニングできることを示しています。

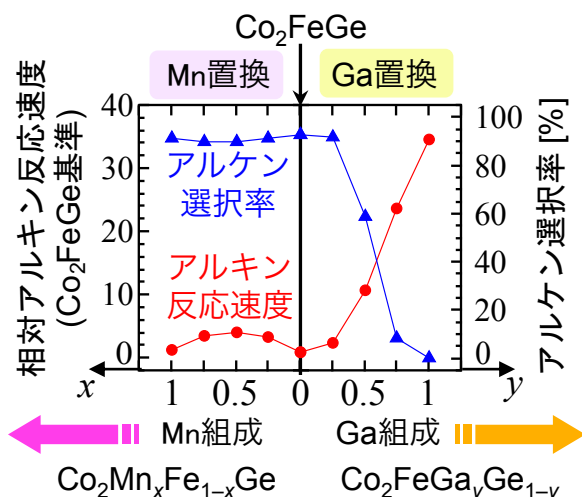


図 4. 元素置換によるアルキン選択水素化特性の変化。原料ガスは [0.1% C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> / 40% H<sub>2</sub> / 59.9% He]。C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> の反応速度 (@50°C) および C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 選択率 (@200°C) を表示。

### <今後の展望>

今回発見した優れた触媒は貴金属を含まないため、将来的に現行の Pd 系合金触媒を代替できる可能性があります。今回は基礎研究のために直径 20–63 μm の比較的大きな試料を使用しましたが、今後はナノ粒子化などにより表面積を大きくし、実用化につなげたいと考えています。

また、本合金は「同じ結晶構造を保ったまま」、元素置換による電子状態変化および表面元素変化の効果を「独立に」利用することができるため、金属間化合物触媒のメカニズム解明のためのプラットフォームとして利用できると考えています。

### <成果の掲載論文>

題名: Catalysis tunable Heusler alloys in selective hydrogenation of alkyne –A new potential for old materials–

著者: Takayuki Kojima, Satoshi Kameoka, Shinpei Fujii, Shigenori Ueda, and An-Pang Tsai

雑誌: Science Advances

DOI: 10.1126/sciadv.aat6063

### <関連成果>

- ① [特許] 小嶋隆幸, 亀岡聡, 蔡安邦, “選択的水素化触媒、選択的水素化触媒の製造方法および選択的水素化方法”, 特願 2017-220616, 2017 年 11 月出願.
- ② [論文] T. Kojima, S. Kameoka, A.-P. Tsai, “Heusler Alloys: A Group of Novel Catalysts”, *ACS Omega*, **2** (2017) pp. 147–153.  
DOI: 10.1021/acsomega.6b00299

### <謝辞>

本研究の一部は、「服部報公会 工学研究奨励援助金」、「岩谷直治記念財団 科学技術研究助成」、「野口遵研究助成金」、「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の NIMS 微細構造解析プラットフォーム(No. 12024046)」および「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」による支援を受けて行いました。

#### 【問い合わせ先】

<研究に関して>

東北大学学際科学フロンティア研究所

助教 小嶋隆幸 (こじま たかゆき)

電話 022-217-5723

E-mail takayuki.kojima.b4@tohoku.ac.jp

<報道に関して>

東北大学学際科学フロンティア研究所

特任准教授 URA 鈴木一行 (すずき かずゆき)

電話 022-795-4353

E-mail suzukik@fris.tohoku.ac.jp