第25回青葉工学研究奨励賞

ホイスラー合金の応用による貴金属フリー触媒の発見および触媒機能チューニング

東北大学
学際科学フロンティア研究所
助教　小　嶋　隆　幸

全ての化学反応は電子のやり取りであり、触媒反応は表面で起こるため、触媒機能は電子状態と表面状態に支配される。金属間化合物（整数組成比の規則合金：A_mB_n）では、電子状態が純金属AとBの単純混合でなく全く新しいものとなり［1］、異種原子が規則的に配列した特有の構造が表面にも現れているため、ユニークな触媒機能を示し、近年、注目度が高まってきている。

三元金属間化合物であるホイスラー合金（X_2YZ; 図1）は、磁性・スピントロニクス材料、熱電材料、形状記憶合金などとして有名だが、触媒としての研究は皆無だった。触媒研究の殆どは化学者が行い、通常は液相プロセスにより合成した微粒子触媒を用いる。三元金属間化合物微粒子を液相プロセスにより合成するには条件の最適化に時間と労力を要するため、構成元素を様々に変えて探索するのは非現実的であり、誰も研究しなかったと思われる。

一方、ホイスラー合金は元素の組み合わせが豊富なため新規触媒が眠っている可能性が高い（図1下）。また、構成元素の豊富さは、第四元素置換の自由度（元素種・組成域）を高くする。他分野では、第四元素置換による電子状態の精密制御が常套手段であり、触媒機能も精密に制御されると考えられる（図1上右）。さらに、表面元素種の変化を通じた触媒機能制御も可能なはずである（図1上中）。

そこで、高専時代から一貫して材料を専攻し、大学院では磁性・スピントロニクス材料の研究に従事した筆者は、ホイスラー合金の触媒応用を着想し、冶金学的手法により試料を作製してスクリーニングする「昔ながらの材料研究のアプローチ」により未知の系を開拓していくことにした。

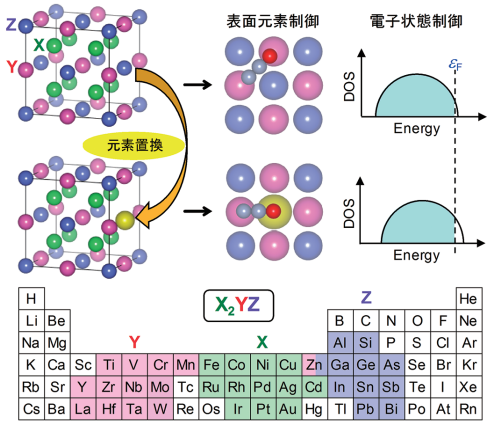

図1　Ref. 3より抜粋。CC BY-NC (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) ライセンス。

アーク溶解法などの冶金学的手法では、安定相ならば三元以上の多元系でも大抵は容易に作製できる。また、液相合成と異なり、構成元素を変えても同じような品質の試料を揃えることができるため、試料間の詳細な比較を通した基礎研究に適している。したがって、未知の多元金属間化合物触媒の開拓は材料科学者にのみ遂行可能といえる。

成果の詳細については原著論文［2, 3］、解説論文［4］、プレスリリース［5］など（全てwebで無料閲覧可能）を参照していただきたいが、要約すると以下の通りである。

① ホイスラー合金の触媒特性について初めて報告した。
② 貴金属を使用しない優れた触媒を発見した。
③ 第四元素置換による触媒機能チューニングを実践した。

①は、12種類のホイスラー合金を単純な酸化反応と還元反応に適用した結果、おおよその特性を掴んだというものである。主活性元素はXで、YおよびZにより活性だけでなく耐久性も制御可能なことが示唆された［2］。

②は、エチレン原料中の微量アセチレン不純物の除去などに用いられるアルキンの選択水素化反応に対し、実用Pd系触媒のような貴金属を含まないCo_2(Mn or Fe)Geが優れていることを見出したものである［3］。また、③では第四元素置換($Co_2Mn_xFe_{1-x}Ga_yGe_{1-y}$)により反応特性が系統的に変化し、Y置換（Mn-Fe置換）では電子状態効果（図1上右）、Z置換(Ga-Ge置換)では表面元素効果（図1上中）が現れていることが示唆され、ターゲット反応に応じた触媒機能チューニングが可能なことが示された［3］。

発見した触媒は、実用Pd系触媒と比べて「反応選択性」は優れていたが「反応速度」は小さかった。実用触媒はナノ粒子だが本研究の触媒の粒径は数十μmであり、ナノ粒子化の研究にも着手している。また、優れた触媒機能のメカニズムを解明するために単結晶薄膜を用いた基礎研究も進めている。金属間化合物触媒は「最近流行り始めた」段階であるため未解明な点が多いが、ホイスラー合金の精密制御性を利用し、電子状態や表面元素種の寄与についての一般則を見出したいと考えている。

［1］Tsai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 3270.
［2］Kojima *et al.*, *ACS Omega* **2** (2017) 147.
［3］Kojima *et al.*, *Sci. Adv.* **4** (2018) eaat6063.
［4］Kojima *et al.*, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **20** (2019) 445.
［5］https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuu niv-press20181016_01web_ibunya.pdf