

【ナノテクノロジー特集】**触媒**

ナノ触媒に関する研究開発動向

NEDO ナノテクノロジー・材料技術開発部
プログラムマネージャー 飯田康夫

1.はじめに

ナノ触媒が各種の化学工業にとって極めて重要であることは論を待たないであろう。触媒機能の改善は、大量生産における原材料やエネルギーの大幅な低減を実現することができる。触媒プロセスにより生産されている化学品・原材料は年間 100 万トンを超えるものと推定されている。Global Industry Analysis, Inc.は、世界のナノ触媒市場規模が、2015 年までに 60 億ドル規模になるとの調査結果を発表している^{注1}。（このようなナノ触媒によって生産される工業製品の市場規模は、触媒市場規模の 100 から 1000 倍相当と推定される）

さらに、ナノ触媒は、エネルギー生産にとっても重要な役割を担っている。エネルギー枯渇や大気汚染の克服のために、さらには低炭素社会実現のために、ナノ触媒の利用に注目が集まっている。燃料電池用触媒、NO_x 削減、光触媒による水素生産など、その活躍が期待される分野は多岐にわたる。また、触媒の高性能化は、触媒使用量の低減を意味しており、白金をはじめとする希少金属資源の安定供給確保にも資するものである。一例を挙げるならば、マツダは自動車の触媒に使用する貴金属を大幅に削減しながらも、排ガスの浄化性能と高い耐久性を同時に実現できるナノ触媒を実用化したことを発表した^{注2}。この新型ナノ触媒は、2009 年より世界市場で発売を開始する新型「マツダ・アクセラ」に採用され、触媒（床下触媒）の貴金属使用量を 0.55g/L から 0.15g/L と、従来に比べ約 70%削減しながらも、国内モデルでは「平成 17 年基準排出ガス 75%低減レベル（SU-LEV）」を達成可能にしているという。

以上のように、ナノ触媒はナノテクノロジーの大きな成果として産業応用が活発化してきている。このレポートでは、ナノ触媒のさらなる高機能化を予見させる学術的進歩について、米国などの海外において報告された最新の成果を中心に報告する。

2.ナノ構造制御による触媒能の高度化 - 100 倍の性能を有する白金ナノ触媒

ナノ触媒のイメージを得るために、いささか手前みそではあるが筆者が前職在籍中に行

注1 <http://www.mindbranch.com/listing/product/R263-4035.html>

注2 <http://www.mazda.co.jp/corporate/publicity/release/2009/200901/090108a.html>

った従来型のナノ触媒に関する研究をまずは紹介しよう。筆者の所属していた研究グループでは、超音波の化学応用 (Sonochemistry) を中心的な研究開発のテーマとしていた。その研究活動の一つとして、光触媒能を有する酸化チタン表面へのナノ白金微粒子担持を超音波利用により行った。超音波を液体に照射すると、キャビテーションという気泡の圧壊作用により、気泡内には数千度、数百気圧の極限場が生成し、各種のラジカルが生成し、たとえば白金イオンが気泡近傍に存在すれば、白金ナノ金属粒子を析出させることができる。貴金属イオン溶液に固体触媒を分散させ、10 - 30 分の超音波照射という、極めて簡便で短時間の処理によりナノ触媒を作製することができる点が特徴となる。図 1 は、本法により作製した、酸化チタン粒子表面に担持された白金ナノ粒子の TEM 写真である。このような簡便な手法で得られたものであっても、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するという反応において、数倍程度の触媒能の向上が確認されている^{注3}。

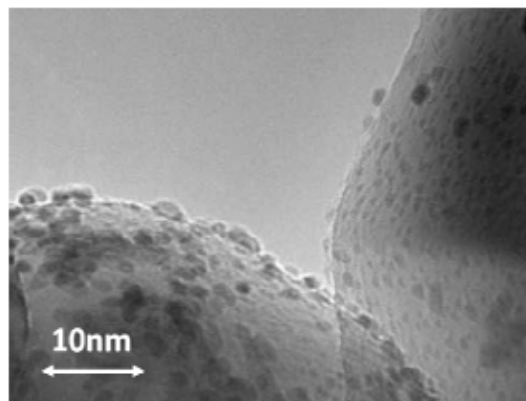


図 1. 超音波により調製された 2nm 白金ナノ粒子を担持した酸化チタン光触媒の TEM 写真

このような従来型のナノ触媒とは一線を画す、新世代とも言えるナノ触媒についての成果が、米国アルゴン国立研究所の Stefan Vajda らにより報告されている^{注4}。飽和炭化水素の酸化的脱水素反応 (ODH) はトータ

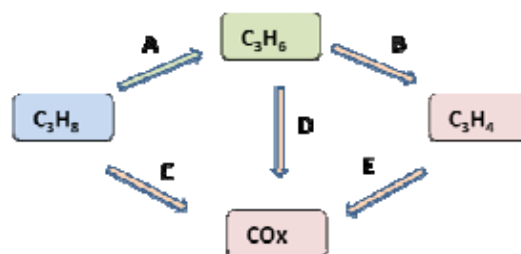


図 2. プロパンの酸化的脱水素反応

ルには発熱反応となり、通常の脱水素反応が吸熱反応であり、多大なエネルギー投入が必要であることと比較すると、大変魅力的なものであるといえる。図 2 はプロパンを例とした ODH 関連反応系を示したものであるが目的生成物であるプロペンを得るためには、A 反応のみを促進するとともに、B、C、D および E といった副反応を抑制することが必要となる。しかしながら、現在使用されている ODH 触媒は反応活性が限定的であるうえに、選択性も不十分であるために酸化反応を抑制することができない。Vajda らは、白金原子 8 - 10 個よりなるクラスターを四重極質量フィルターにより選択し、高機能触媒として用

^{注3} M. Sivakumar, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, M. Tsujimoto, Z.Zhong and Y. Iida, "Fabrication of nanosized Pt on rutile TiO₂ using a standing wave sonochemical reactor – observation of an enhanced catalytic oxidation of CO", Ultrasonic Sonochemistry, 17 (2010) 213-218.

^{注4} S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood and P. Zapol, "Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane", Nature Materials, 8 (2009) 213-216.

いた。現在の技術を用いれば大きさを選択した金属クラスターを作製し、担体表面に担持することは確立された技術であるといえる。しかしながら、このような白金クラスターよりなるナノ触媒の反応活性を、実際に使用されるような反応条件下で特性を評価するためには、担体上の触媒が合体して肥大化してしまうことを抑制する工夫が重要となる。Vajdaらは陽極酸化アルミニウム(AAO)の表面に、さらに原子層レベルで制御しながら酸化アルミニウムを堆積させた($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AAO}$)。このように周到に準備された担体上に Pt_{8-10} クラスターを担持することにより触媒を調製する。さらに、酸化スズによる修飾が、さらなる性能改善に有効であることを見出した。このようにして得られたナノ触媒は 400 度の高温においても安定であることがシンクロトロン小角散乱 X 線回折法により確認されている。400 から 550 度という温度範囲において、アルゴンガスをキャリアとして 2.6 モル%の酸素と 2.7%のプロパンを大気圧化で反応させたところ、これまでに ODH に用いられてきた通常の白金触媒や酸化バナジウム系の触媒に対して、40 - 100 倍の反応性があることが確認された。さらに、その選択性についても、目的反応物のプロピレンが 84%得られており、十分なものであることが分かった。Vajda らはこれらの結果を理解するために、密度汎関数法による理論計算を行い、白金(111)表面上での CH 結合を開裂するのに必要なエネルギー障壁が 1eV を超えているに対して、Pt クラスター表面では 0.2eV に減少することを見出している。このことが、C - C あるいは C = C 結合より選択的に C - H 結合の開裂が起きる主因であると推測されている。

一方、ドイツのフリッツ - ハーバー研究所(マックスプランク協会) の Dang Shen Su らのグループは、表面修飾したカーボンナノチューブが、同様な ODH 反応の触媒として機能することを見出している^{注5}。CNT の修飾法としては濃硝酸による酸化処理およびリンによるパッシベーションが有効であり、ブタンに 2 倍量の酸素共存条件において、ブテンやブタジエンなどの収率をおよそ 14%程度まで増加させることが可能であったと報告している。ナノ触媒関係の研究開発において共通する特徴的なことは、理論計算による実験結果の検討が行われ、機構理解の深化が進んでいることであろう。Su らによる密度汎関数計算によれば、ODH 反応に関与しているのは CNT 表面に導入された C=O ケトン基によるものであることが示唆されている。この結論は、O1s に関する XPS スペクトルの観察結果からも支持されている。

前述の白金クラスターを用いたナノ触媒が 80%越える目的物収率を達成しているのと比較すると、Su らの報告における結果はいささか見劣りがすると思われるが、金属元素を用いない炭素由来の触媒により、このような ODH 活性を明らかにしたことは特筆に値するものがある。活発な研究活動を展開している Su らのグループであり、このような反応収率は速やかに改善されることが期待できる。Su の論文一覧を掲載している WEB サイ

^{注5} J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl and D. S. Su, "Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane", Science 322 (2008) 73-77.

トによれば^{注6}、1999 - 2009 年の 10 年間における発表論文数は 509 であり、2009 年においてもナノ触媒、カーボンナノチューブに関する多くの論文が発表されている。例えば、プロパンのカーボンナノチューブ触媒による ODH 反応において、ホウ素の酸化物が反応選択性に有効であることが報告されている^{注7}。

3. ナノ空間で触媒ごとの特性を評価することの重要性 - 機能理解とデザインのために

ナノ触媒の研究開発において、理論計算とともに計測法の進歩による寄与にも大きなものがある。ここではナノ触媒関係の計測法に視点を移し、2 つのトピックスを紹介することにしたい。

一つ目は、オランダのユトレヒト大学、デルフト大学そして米国のローレンスリバームーア国立研究所のチームにより報告されたもので、化学反応中の触媒をナノスケールの分解能で観察したという報告である^{注8}。ナノ触媒などの作用機構を理解するためには、触媒や担体に関するナノメートルオーダーの空間分解能による、反応雰囲気下における詳細なキャラクタリゼーションが望まれる。サブナノメータオーダーの空間分解能は、従来、各種の走査型顕微鏡法により実現されてきたが、動作雰囲気下における物質の化学的な情報を得ることは困難であった。一方、in-situ で化学情報を得ることのできる分光学的な手法では、十分な空間分解能を得ることは難しかった。de Smit らは極めて集束した単色 X 線ビームを用いることにより、15nm の空間分解能で大気圧、350 度の加熱条件下で、作用中の触媒上で起きている化学反応を観察することに成功した。観測対象は Fisher-Tropsch 反応 (CO と水素から炭化水素を得る反応) であり、鉄を含む触媒自身の相変化と、生成物である炭素系化学種の状態や空間配置を観察している。de Smit らの方法は、低エネルギーの X 線を試料上で走査することにより、試料による特性 X 線の吸収を計測するものであり、走査型透過 X 線顕微鏡法と呼ばれる。軟 X 線は物質に吸収されやすく、X 線が透過できる試料厚さや雰囲気圧による制限等から、ナノメートルオーダーの空間分解能を得ることが困難であったが、新たに雰囲気と温度制御が可能なマイクロリアクターを開発することにより、測定を実現している。

もう一つのトピックスは、米国コーネル大学の W. Xu らによる個別金ナノ粒子触媒で起きている反応を分子ごとに識別可能とした特性評価に関するものである^{注9}。ナノ粒子触

^{注6} http://en.scientificcommons.org/dang_sheng_su

^{注7} B. Frank, J. Zhang, R. Schlögl and D. S. Su, "Heteroatoms Increase the Selectivity in Oxidative Dehydrogenation Reactions on Nanocarbons", *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) 6913-6917.

^{注8} E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tyliczszak, P. J. Kooyman, H. W. Zandbergen, C. Morin B. M. Weckhuysen and F. M. F. de Groot, "Nanoscale chemical imaging of a working catalyst by scanning transmission X-ray microscopy", *Nature* 456 (2008) 222-225.

^{注9} W. Xu, J. S. Kong and P. Chen, "Probing the catalytic activity and heterogeneity of Au-nanoparticles at the single-molecule level", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, (2009) 2767-2778.

媒の特性評価は集団としてのナノ粒子全体に対して行われることが一般的であるが、ナノ触媒粒子個々の特性は構造、大きさ、不均一な表面の存在、あるいは表面再構成機構の差などに依存するものであり、より精細な触媒機構の理解のためには、集団では平均化されてしまう特性を個々のナノ触媒粒子において理解することが重要となってくる。Xuらは個々の金ナノ粒子触媒上で生起する酸化還元反応の出発物質(resazurin)と生成物(resorufin)の蛍光特性が大きく変化することに着目した。石英基板上の流路に固定化した6nm程度の金ナノ粒子を対象として、全内部反射蛍光顕微鏡法を適用することによって個別ナノ触媒粒子の反応挙動観察を実現した。濃度を変化させた反応溶液を流すことによって、個々の金ナノ粒子における反応速度定数や吸脱着平衡定数を求めたところ、これらの反応速度定数に個々の金ナノ粒子の個性を見出すことができた。さらにデータを詳細に解析すると、金ナノ粒子触媒には2つのタイプの活性点があることが分かった。タイプaと呼ばれる活性点は活性としてはやや低いが高い基質の吸着能を有する。一方、タイプbと呼ばれる活性点は、高い反応活性を示すが吸着能は低い。そして、このような金ナノ粒子触媒は低基質濃度においてはタイプaとして振る舞い、基質濃度が高くなるとタイプbに変化し、その遷移濃度が金ナノ粒子の個性として大きくばらついていることが示されたという。このような金ナノ粒子触媒の動的特性は、個々の触媒特性を解析することによって初めて明らかになったものであり、ナノ触媒における表面再構成動態などの理解を進めるうえでの大きな手掛かりになると期待されている。

4.おわりに

ナノ触媒に関する話題ということで、飽和炭化水素の酸化的脱水素反応に関する研究例と、ナノ触媒のキャラクタリゼーションに関するものを取り上げて紹介させていただいた。ナノ触媒は、ナノテクノロジーと実社会の接点として大きな展開が期待されている。ナノテクノロジーの産業応用を「触媒」するものとして、各種の産業分野、あるいは環境・エネルギー分野で、期待以上の成果を達成する日が近付いているように思われる。