

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	八口ニトロベンゼン水素化における白金系金属間化合物の触媒作用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飯濱翔
Author(English)	Shou Iihama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10079号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小松 隆之,八島 正知,豊田 真司,山中 一郎,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10079号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ハロニトロベンゼン水素化における
白金系金属間化合物の
触媒作用に関する研究

飯濱 翔

東京工業大学大学院 理工学研究科
物質科学専攻
2016 年

目次

第 1 章 序論	1
1-1 ハロニトロベンゼンからハロアニリンへの選択的水素化	
1-1-1 ハロアニリンの有用性と製造における課題	
1-1-2 高いハロアニリン選択性を示す触媒に関する研究	
1-2 金属間化合物	
1-2-1 金属間化合物の定義	
1-2-2 金属間化合物の物性と応用	
1-2-3 金属間化合物の触媒作用	
1-2-4 金属間化合物の触媒作用に関する研究例	
1-2-5 二元系金属触媒を用いた選択的水素化の研究例	
1-3 本研究の目的	
第 2 章 Pt 系金属間化合物触媒の調製とキャラクタリゼーション	15
2-1 緒言	
2-2 実験	
2-2-1 試薬	
2-2-2 触媒調製	
2-2-2-1 含浸法による 3 wt% Pt/SiO ₂ の調製	
2-2-2-2 逐次含浸法および共含浸法による Pt-M/SiO ₂ の調製	
2-2-3 触媒のキャラクタリゼーション	
2-2-3-1 粉末 X 線回折測定	
2-2-3-2 CO 吸着量測定	
2-2-3-3 X 線光電子スペクトル測定	
2-2-3-4 吸着 CO 分子の赤外吸収スペクトル (CO-IR) 測定	
2-2-3-5 透過型電子顕微鏡および電子線回折	
2-3 結果と考察	
2-3-1 粉末 X 線回折測定	
2-3-2 CO 吸着量測定	
2-3-3 X 線光電子スペクトル測定	
2-3-4 吸着 CO 分子の赤外吸収スペクトル (CO-IR) 測定	
2-3-5 Pt 系触媒表面に存在する Pt の電子状態についての考察	
2-3-6 透過型電子顕微鏡および電子線回折	
2-4 結言	

第3章 Pt系金属間化合物触媒上での4-クロロニトロベンゼンの水素化

47

3-1 緒言

3-2 実験

3-2-1 試薬

3-2-2 4-クロロニトロベンゼン水素化反応

3-2-3 4-クロロニトロベンゼン水素化の速度論的解析

3-2-4 4-クロロニトロベンゼン水素化における速度論的同位体効果の検討

3-2-5 4-クロロアニリンの脱塩素反応

3-2-6 SiO_2 および Pt/SiO_2 に対する吸着アニリン分子の赤外吸収スペクトル測定

3-2-7 4-クロロアニリンと 3-ブロモアニリンのハロゲン交換反応

3-2-8 水および塩化水素が選択性に与える影響の検討

3-3 結果と考察

3-3-1 4-クロロニトロベンゼン水素化反応

3-3-2 4-クロロニトロベンゼン水素化の速度論的解析

3-3-3 4-クロロニトロベンゼン水素化における速度論的同位体効果の検討

3-3-4 4-クロロアニリンの脱塩素反応

3-3-5 SiO_2 および Pt/SiO_2 に対する吸着アニリン分子の赤外吸収スペクトル測定

3-3-6 4-クロロアニリンと 3-ブロモアニリンのハロゲン交換反応

3-3-7 表面 Pt 原子の電子状態と触媒特性との関係

3-3-8 水および塩化水素が選択性に与える影響の検討

3-4 結言

第4章 PtZn/SiO₂の基質適応性および再利用性の検討

75

4-1 緒言

4-2 実験

4-2-1 試薬

4-2-2 各種 HNB を反応物とする基質適応性の検討

4-2-3 4-クロロニトロベンゼンを反応物とする再利用性の検討

4-2-4 4-ブロモニトロベンゼンを反応物とするスケールアップの検討

4-3 結果と考察

4-3-1 各種 HNB を反応物とする基質適応性の検討

4-3-2 4-クロロニトロベンゼンを反応物とする再利用性の検討

4-3-3 4-ブロモニトロベンゼンを反応物とするスケールアップの検討

4-4 結言

第5章 結論	81
参考文献	83
報文目録および講演目録	84
謝辞	85

第1章

序論

1-1 ハロニトロベンゼンからハロアニリンへの選択的水素化

1-1-1 ハロアニリンの有用性と製造における課題

ハロアニリン (HAN) は、ハロゲンで置換されたアニリンの総称である。HAN は

- (1) アミノ基の強い電子供与性に起因する、反応性の高い芳香環
- (2) 炭素-ハロゲン結合

の両方を有する。このため、芳香族求電子置換反応や、各種カップリング反応によって容易に炭素骨格を伸長させることができ、合成化学におけるビルディングブロックとしての価値が高い。実際に、種々の医薬品、染料、顔料、殺虫剤などの合成において HAN が用いられている¹⁾。炭素-ハロゲン結合の反応性は $C-Cl < C-Br < C-I$ の順で高くなる。このため、クロロアニリン (CAN) よりもブromoアニリン (BAN)、さらにヨードアニリン (IAN) の方が、より温和な条件でカップリングを行うことができ、合成化学的な価値が高い。

HAN は、対応するハロニトロベンゼン (HNB) の水素化によって合成される。芳香族ニトロ化合物の水素化反応としては、鉄-塩酸 (Bechamp 還元)、スズ-塩酸、ヒドリド試薬などを化学量論的に用いる古典的手法が知られている。しかし、これらのプロセスは、酸性ないし塩基性の厳しい反応条件、大量の有害な生成物の副生といった問題をもつため、高い安全性と原子効率、低い環境負荷を要求される現代の化学合成には適さない。そこで現在の HAN 製造は、貴金属系固体触媒と分子状水素を用いる触媒的水素化により行われている。この反応においてニトロ基のみが選択的に水素化されれば、水のみが副生する。しかしながら実際には、通常の貴金属系固体触媒を用いた場合、HNB や HAN 中の炭素-ハロゲン結合の開裂も促進され、ニトロベンゼン (NB) やアニリン (AN) への脱ハロゲン化反応がニトロ基水素化と同時に進行する (図 1-1)。とりわけ、電子豊富な HAN から AN への逐次的な脱ハロゲン化が起こりやすいことが知られている。また、この脱ハロゲン化は目的化合物である HAN の収率を低下させるだけでなく、強酸性のハロゲン化水素を副生する。このため、温和な反応条件の破綻、金属製反応装置の腐食といった問題も引き起こす。したがって、高いニトロ基水素化活性を示しつつ、脱ハロゲン化を抑制するような固体触媒の開発が、強く要請される。

1-1-2 高いハロアニリン選択性を示す触媒に関する研究

HNB から HAN への選択的な水素化について、多くの研究が行われてきた。とりわけ、選択的水素化が比較的容易な、クロロニトロベンゼン (CNB) から CAN への系については、数多くの報告例が存在する。一般的に、Pt 族元素の中では Pt が Zheng ら²⁾は、チタニアに

担持した Pt 触媒が、4-および 3-CNB を対応する CAN へ高選択的に水素化することを見出した。また、第二周期遷移金属（クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケル）の添加による合金化 (Pt:第二金属 = 1: 0.4~0.5) の検討も行い、Pt-Fe/TiO₂ が Pt/TiO₂ 以上の CAN 選択性を示すことを明らかにしている。Dutta と Sarmah ら³⁾は、モンモリロナイトの層間に固定し安定化させたルテニウムナノ粒子触媒による、4-、3-、2-CNB および 4-ブロモニトロベンゼン (BNB) の移動水素化について研究した。その結果、溶媒兼水素源としてイソプロピルアルコール、塩基として NaOH を用いることで、85%以上の CAN および BAN 選択性を達成した。Zhao ら⁴⁾は 4 MPa の水素雰囲気下、Ir/TiO₂-FeO_x 上で、2-CNB が 2-CAN へ定量的に変換されることを見出している。これらの研究においては、HAN 選択性の向上には、触媒担体や第二金属との相互作用による、活性金属の電子状態の変化が寄与していることが示唆されている。しかし、担体を用いて金属粒子の電子状態をチューニングする場合、金属粒子のうち担体から離れた部分は電子的な相互作用が及ばず、非選択的なサイトとなりうる。温和な反応条件を指向する観点からは、塩基性促進剤や高圧の水素の利用は回避することが望ましい。

さらに、1-1-2 で述べた通り、合成中間体としての有用性の序列は CAN < BAN < IAN であるが、炭素-ハロゲン結合の反応性、すなわち、脱ハロゲン化の起こりやすさも同じ順で高くなる。そのため、ヨードニトロベンゼン (INB) から IAN への高選択的水素化は最も困難である。これを実現した報告例は極めて限られており、基質適応性に課題を残している。

したがって、HNB から HAN への選択的水素化において、

- (1) 室温・中性・常圧の H₂ 雰囲気下という温和な反応条件で有効
- (2) ブロモおよびヨード化合物の系においても高選択的
- (3) ハロゲンの置換位置を問わない高い基質適応性

の全てを満足するような触媒の開発は未だに困難であり、学問的興味と実的要請の両面から望まれる課題である。

1-2 金属間化合物

1-2-1 金属間化合物の定義

金属間化合物とは、2種類以上の金属元素からなる合金のうち、母金属とは規則性の異なる結晶構造を有するものを指す。

金属 A と金属 B が合金 AB を形成する場合、ギブズ自由エネルギー G の変化は、合金生成に伴うエンタルピー変化 ΔH 、エントロピー変化 ΔS を用いて、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

と表される。金属原子 A どうし、B どうし、および A と B の結合エネルギーをそれぞれ E_{AA} 、 E_{BB} および E_{AB} とおくと、エンタルピー変化は

$$\Delta H = (E_{AA} + E_{BB}) / 2 - E_{AB}$$

で与えられる。ここで、合金は次の3つに分類できる。

- (1) $\Delta H > 0$: エンタルピー的に不利な金属 A と金属 B の結合形成は起こらず、合金中には A と B の結晶が分離して存在する。これを「共晶」という。
- (2) $\Delta H \leq 0$: A と B は原子レベルで混じり合う。ただし、規則的な構造を取ることはエントロピー項 $-T\Delta S$ が正の値となって熱力学的に不利である。ゆえに、合金内で A と B の原子はランダムに配置される。これを「固溶体」と呼ぶ。固溶体はさらに、母金属の原子間隙に他方の成分原子が入り込んでいる「侵入型固溶体」と、母金属の原子を他方の原子が置換している「置換型固溶体」の二つに分類できる。
- (3) $\Delta H \ll 0$: 規則構造形成によるエントロピー項の不利 ($-T\Delta S > 0$) を、エンタルピー項の有利が上回る。ゆえに、A と B は原子レベルで混じり合い、かつ規則的な配列を有する。この結果、金属間化合物が形成される。

金属間化合物は、平衡状態図の観点から、図 1-2 に示されるように、3 種類に分類される⁵⁾。(a) の場合、高温では固溶体が形成されるが、冷却によって原子配列が規則化し金属間化合物へと変化する。これを Kurnakov 型という。Kurnakov 型化合物は、成分金属の性質が互いに似通っている場合によく見られる。(b) は、同一の結晶構造を保ちながらも組成幅をもつ金属間化合物で、Bertholide 型と呼ばれる。(c) は組成幅をもたない金属間化合物で、Daltonide 型と称される。これは Kurnakov 型とは対照的に、構成元素どうしが周期表中で離れた位置にある場合に生じやすい。実際の金属二元系状態図には、これら (a) ~ (c) のうち2つ以上を含むようなものも存在する。

例として、Kurnakov 型金属間化合物を形成する Pt-Cu 二元系の状態図と、状態図の各点における結晶構造の模式図⁶⁾を図 1-3 に示す。純粋な Pt (点 P) および Cu (点 Q) は、いずれも面心立方構造 (空間群 $Fm\bar{3}m$) をとる。また、点 R においても、成分金属である Pt (および Cu) の面心立方構造は保たれ、Pt 原子と Cu 原子は互いにランダムに分布している。これに対して点 S では、金属間化合物 PtCu (空間群 $R\bar{3}m$) が形成され、Pt 原子と Cu 原子が規則的に配列した、まったく異なる結晶構造となる。

2 章以降で詳述するが、本研究においては PtCu も含め、PtM の組成をもつ金属間化合物を取扱う。本研究にかかわる Pt-M 二元系状態図⁶⁾を 1-4~1-16 に示す。また、本研究にかかわる金属間化合物 PtM の結晶構造のうち代表的なものを図 1-17~1-19 に示す (これらの図中で灰色は Pt 原子、黒は M 原子を表す)。

1-2-2 金属間化合物の物性と応用

1-2-1 で述べた通り、金属間化合物においては、異種原子 A-B 間の結合エネルギー E_{AB} は、同種原子間のエネルギー E_{AA} 、 E_{BB} よりも大きい。このため、金属間化合物は母金属と比べて原子同士の結合が強い。しかし、外力によって原子配列にずれが生じた場合、純金属や固溶体合金ではある原子の配位環境に大きな変化は起こらず結合が保たれるが、規則的な原子配列をもつ金属間化合物では、ずれが起こった面内における配位環境が大きく変化し、

結合が破断する。すなわち、金属間化合物は純金属と比べて硬く脆い。

また、金属間化合物は組成により固有の結晶構造を有するため、固溶体合金と異なり、その物理的性質は組成に対して非連続的に変化する。そして、純金属や固溶体合金にはみられない、特異な物性を示すものが多い⁵⁾。

例えば Ni₃Al 相は、通常の金属とは異なり、温度が上昇するほど強くなる「機械的強度の逆温度依存性」を有し、微量のホウ素を添加することで、金属間化合物特有の脆さも大きく改善される⁷⁾。さらに鍛圧成型が可能で加工性に優れるため、航空機のタービン翼のように、精密な構造と高温域での強度の両方が求められる部品に用いられている。また、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの金属間化合物にみられる超伝導性、LaNi₅ や TiFe に代表される水素吸蔵能も知られている⁸⁾。TiNi 化合物（ニチノール）は、形状記憶合金として、衣類をはじめとする種々の用途に実用化されている⁵⁾。

1-2-3 金属間化合物の触媒作用

金属を合金化することで、純金属と異なる触媒特性を持たせる試みは、数多く行われてきた。特に研究例の多い二元金属系の場合、合金化による触媒特性の変化の要因として「幾何学的効果」および「電子的効果」が挙げられる⁹⁾。

幾何学的効果は、活性金属原子の原子間距離や配列が変化することで発現する。幾何学的効果の代表例に「アンサンブル効果」と呼ばれるものがある。この効果が現れる反応では、触媒表面の複数の活性金属原子からなる集団、すなわちアンサンブルが、反応物分子の吸着する活性サイトとして必要とされる。不活性金属との合金が形成されると、表面に占める活性金属の比率は減少するが、特にアンサンブルは僅かな不活性金属の添加によって急激に減少する。このため、合金化による活性低下は、アンサンブルを要しない反応と比較して、アンサンブルを要する反応において、より顕著に現れる。したがって、アンサンブルを要する反応によって副生成物が生じるような系では、合金触媒を利用することで副反応を抑制し、選択性を改善することができる。このような系の例として、Pt 触媒上での炭化水素の脱水素反応が挙げられる。この反応ではアンサンブルを要する水素化分解が競争するが、触媒を合金化することで水素化分解を抑制し、脱水素を選択的に行うことができる。

電子的効果は、異種原子の隣接によって、活性金属原子が純金属とは異なる電子状態をとる場合に現れる。異なる電気陰性度をもつ 2 種の金属が化学結合を作ると、一方から他方への電子移動が生じる。これにより活性金属原子の電子密度が変化し、反応物分子との吸着挙動が変化する。この効果を利用して、触媒の活性や選択性を向上させられる場合もある。

金属間化合物の場合は、異種金属原子が純金属とは異なる規則構造をとるため、表面の原子配列やバンド構造が劇的に変化する。さらに、固溶体合金とは異なり、原子配列にランダム性が存在しない。このため、固溶体合金と比較して、幾何学的効果および電子的効

果が強く、均一に発現することが期待できる。

金属間化合物を触媒として用いる場合、その形態から非担持触媒と担持触媒とに分類できる。非担持触媒は金属間化合物の粉末であり、2種の金属を熔解することにより得たインゴットを粉砕加工することで得られる。担持触媒は SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 などの担体上に、1～100 nm の金属間化合物微粒子を担持固定したものである。金属触媒における触媒反応は金属表面上で起こるため、金属粒子の大きさは触媒活性に大きく影響する。金属粉末である非担持触媒は加熱などにより凝集する傾向があるため、活性が低下する恐れがある。これに対して担持触媒は、高分散の金属微粒子が保持されるので、触媒活性の向上および維持に有効である。

1-2-4 金属間化合物の触媒作用に関する研究例

金属間化合物を触媒として用いた研究例として、Co 系金属間化合物 (CoGe 、 CoGe_2 、 CoSn) によるアセチレン水素化¹⁰⁾や Pt-Ge 系金属間化合物 (Pt_3Ge 、 Pt_2Ge 、 PtGe) による 1,3-ブタジエンの水素化¹¹⁾の報告などがある。これらの金属間化合物の活性は Co もしくは Pt の単体金属と比べると著しく低い。しかし部分水素化生成物であるエチレンやブテンに対する選択性が非常に高い。Pt-Ge 系金属間化合物についての報告例では、速度論的検討から、 Pt_3Ge 、 Pt_2Ge 上ではブタジエン、ブテンおよび水素の吸着力の序列が Pt 上と異なるため、ブテン生成に高い選択率を示すという説明がなされている。また Pt-Sn 系金属間化合物 (Pt_3Sn 、 PtSn 、 PtSn_2)¹²⁾については、表面においては全体の組成より Sn の割合が高くなること、Sn の割合が高い金属間化合物ほど、吸着した分子の脱離が容易になることが報告されている。一方、担持金属間化合物触媒に対する研究例としては PdZn の報告例がある^{13, 14)}。ZnO 担体に Pd 化合物を担持し高温で水素還元すると、ZnO が一部還元され、PdZn 粒子が ZnO 上に形成される。この触媒がメタノールの水蒸気改質反応に対し、優れた選択性を示すことが見出されている。またシリカを担体とした Pd_3Pb は、メタクロレインとメタノールからメタクリル酸メチルを合成する酸化エステル化反応において、優れた選択性を示すことが報告されている¹⁵⁾。このように担体上に形成された金属間化合物触媒の報告例はいくつかあるが、多くの場合担体上には単一相の金属間化合物のみではなく、組成および構造が異なる他の金属間化合物や単体金属、その酸化物、助触媒などが共存している。そのため実際にはどの相が活性点であるか不明な場合が多い。

単一相の金属間化合物に関する報告例は限られている。Pt および Sn を逐次含浸担持することで調製した PtSn/SiO_2 の例では^{16, 17)}、Pt/SiO₂ 上では進行しないエタンと水素および二酸化炭素による乳酸の生成が進行した。Pd および第二金属を逐次含浸担持することにより調製した PdCd 、 Pd_3Tl 、 Pd_3Pb 、 $\text{Pd}_3\text{Bi/SiO}_2$ の研究例では¹⁸⁾、トルエンの酸化的アセトキシ化反応に対して、これらの金属間化合物 Pd/SiO₂ と比べ高い酢酸ベンジル収率を示すことが報告されている。

1-2-5 二元系金属触媒を用いた選択的水素化の研究例

Pd-Sn/TiO₂ 合金触媒を用いた、 α , β -不飽和アルデヒドであるシトラールの水素ガスによる水素化反応の報告例¹⁹⁾がある。ビニル基とカルボニル基の両方が水素化されうる反応系において、Pd や Pt は専らビニル基を水素化することが知られている。しかし、Sn、Ge との合金化^{20,21)}や TiO₂ などの担体に担持する²²⁾ことで、カルボニル基水素化に対する選択性の改善が試みられている。この報告例では Sn の添加が Pd の分散度を増加させることと、Pd と Sn が電子的に相互作用することを報告している。Sn 添加量を変化させたところ Pd/Sn 比が 3 の時に 82 mol% と最も高い選択率が得られた。そのため著者は金属間化合物である Pd₃Sn が触媒活性種と考えた。

また、Komatsu らは、シリカゲルに担持した Pt 族元素 (Pd または Rh) の金属間化合物が、4-ニトロスチレンと 4-メチル-1-シクロヘキセンとの CTH 反応において、単体金属とは著しく異なる触媒活性・選択性を示すことを見出した²³⁾。Pd 系触媒の場合、Pd/SiO₂ 上ではビニル基が主に水素化され 4-エチルニトロベンゼンが生成したのに対し、Pd₁₃Pb₉/SiO₂ 上ではニトロ基が選択的に水素化され、4-アミノスチレンが得られた。また、Rh 系触媒では、Rh/SiO₂ はほとんど触媒活性を示さなかったが、RhPb₂/SiO₂ では大幅に活性が向上し、4-アミノスチレンが選択的に生成した。Pd 系・Rh 系いずれの場合においても、4-アミノスチレン選択性と、第二金属の電気陰性度との間に正の相関がみられた。

1-3 本研究の目的

1-2-3~1-2-5 において述べた通り、金属間化合物は触媒表面の金属原子を電子的にチューニングする強力な手段となりうる。したがって、1-1 で述べた HNB の選択的水素化に対しても有効であることが期待できる。そこで本研究においては、Pt 系金属間化合物の HNB 水素化反応に対する触媒作用を解明すること、および、温和な反応条件における高い HAN 選択性と幅広い基質適応性を示す触媒を得ることを目的とした。

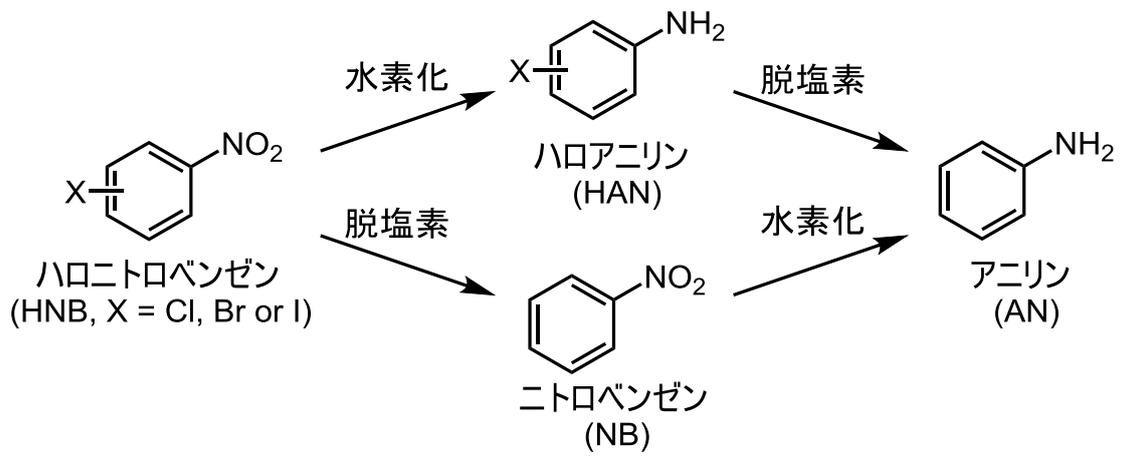


図 1-1. ハロニトロベンゼン水素化の反応スキーム

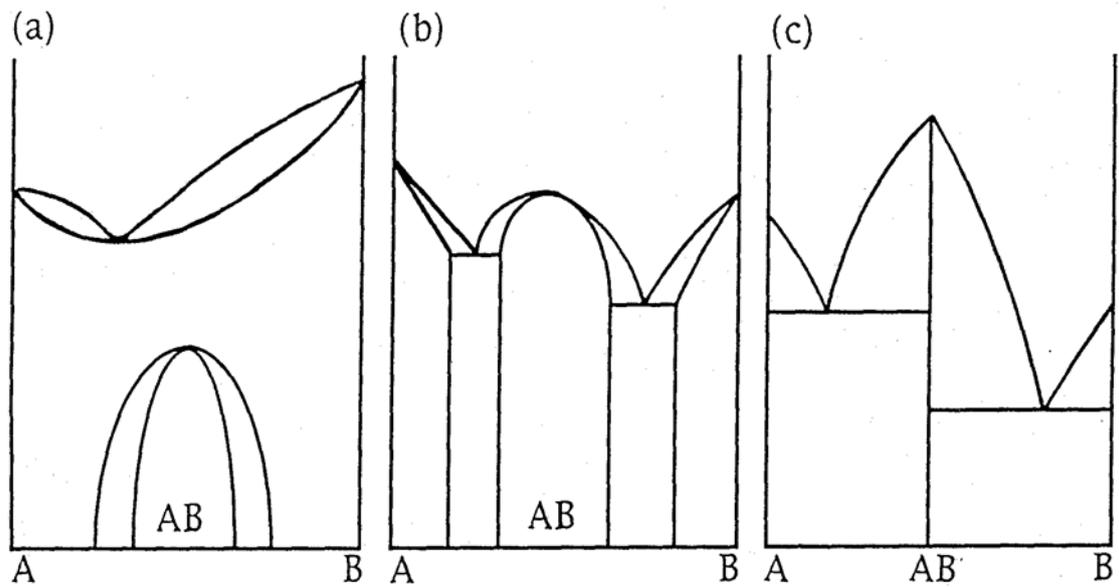
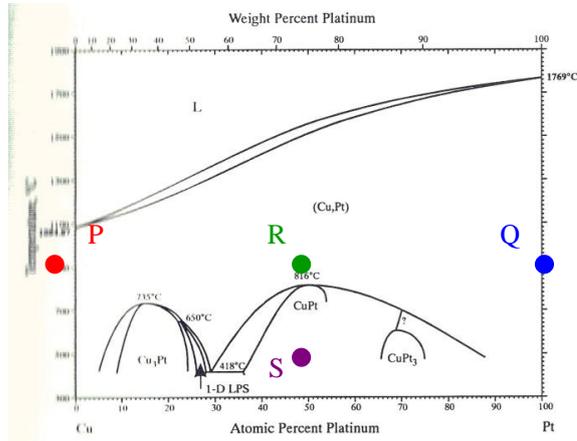


図 1-2. 平衡状態図による金属間化合物の分類
 (a) Kurnakov 型 (b) Bertholide 型 (c) Daltonide 型

Cu-Pt



Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Cu,Pt)	0 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
Cu ₃ Pt	9 to 24	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
1-D-LPS	23 to 28	<i>tP28</i>	<i>P4mm</i>	...	Cu ₃ Pd
CuPt	37 to 53	<i>hR32</i>	<i>R</i> $\bar{3}m$	L1 ₁	CuPt
CuPt ₃	68 to 75	<i>o**</i>

P.R. Subramanian and D.E. Laughlin, *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, P.R. Subramanian and D.E. Laughlin, ed., ASM International, Materials Park, OH, 326-337 (1994)

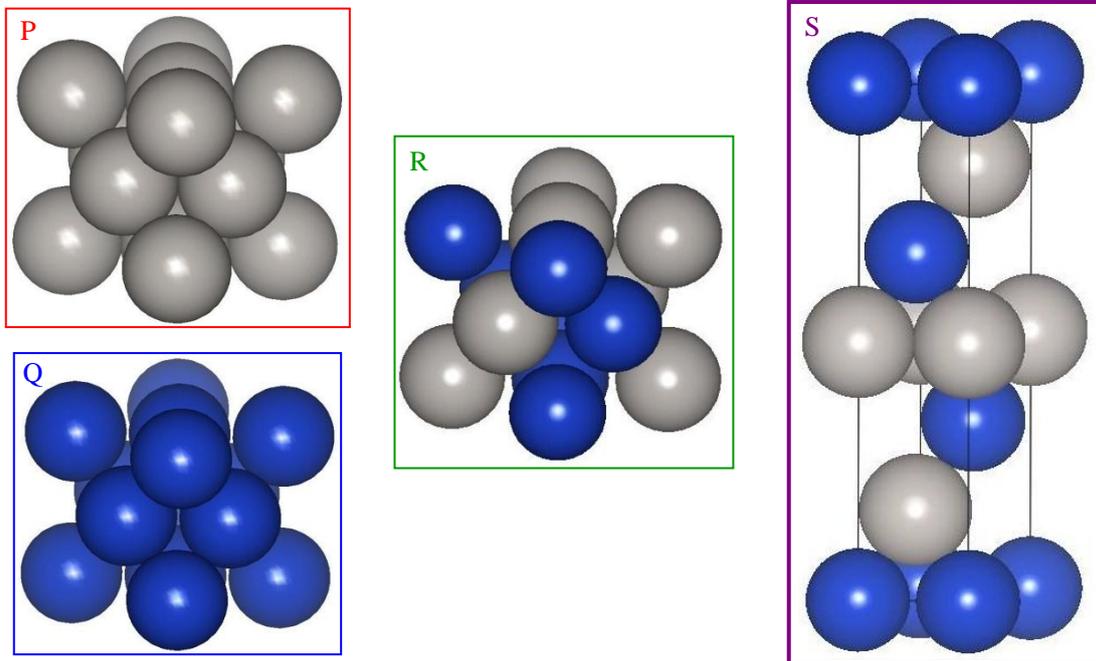
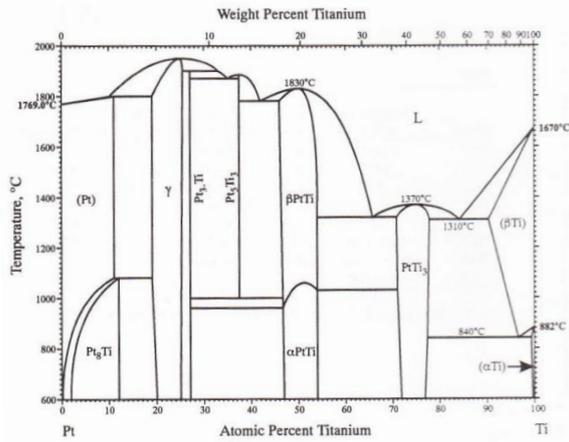


図 1-3. Pt-Cu 二元系状態図と、状態図中の各点における結晶構造（灰色は Pt 原子、青色は Cu 原子をそれぞれ示す）。

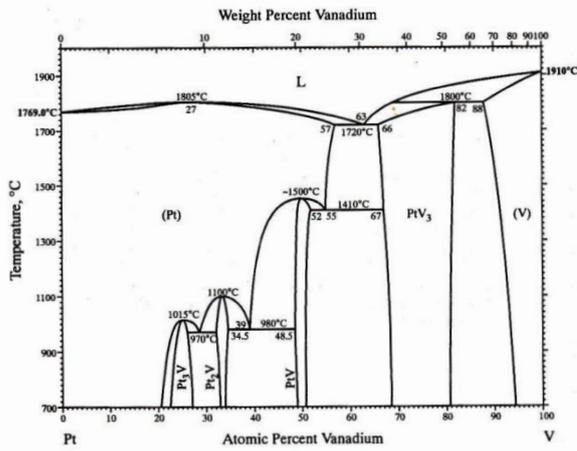


Pt-Ti

Phase	Composition, at.% Ti	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Pt)	0 to 11	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
Pt ₃ Ti	2 to 12	<i>tI10</i>	<i>I4/m</i>	D1 ₈	MoNi ₄
γ	19 to 25	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
Pt ₅ Ti ₃	27	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mmc</i>	D0 ₂₄	Ni ₃ Ti
Pt ₇ Ti ₃	37.5	<i>oI32</i>	<i>Ibam</i>
βPtTi	46 to 54	<i>cP2</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	B2	CsCl
αPtTi	46 to 54	<i>oP4</i>	<i>Pmma</i>	B19	AuCd
PtTi ₃	71 to 78	<i>cP8</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}n$	A15	Cr ₃ Si
(βTi)	90 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
(αTi)	99.5 to 100	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A3	Mg

J.L. Murray, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 3(3), 329-335 (1982)

图 1-4. Pt-Ti 二元系状态图

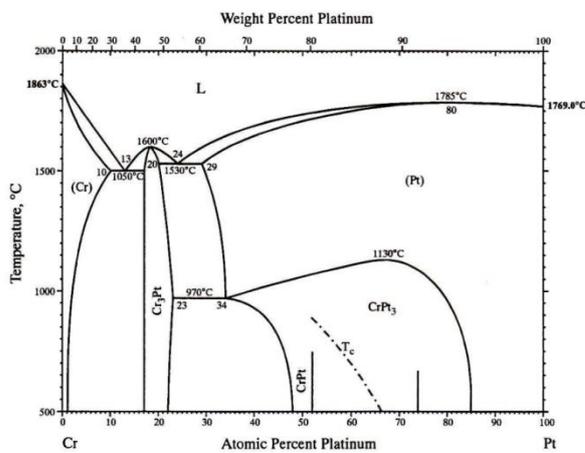


Pt-V

Phase	Composition, at.% V	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Pt)	0 to 57	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
Pt ₃ V	22.5 to 27	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	D0 ₂₂	Al ₃ Ti
Pt ₅ V	32 to 34.5	<i>oI6</i>	<i>Immm</i>	...	MoPt ₂
PtV	48.5 to 52	<i>oP4</i>	<i>Pmma</i>	B19	AuCd
PtV ₃	66 to 82	<i>cP8</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}n$	A15	Cr ₃ Si
(V)	88 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W

J.F. Smith, *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys*, J.F. Smith, ed., ASM International, Metals Park, OH, 223-228 (1989)

图 1-5. Pt-V 二元系状态图

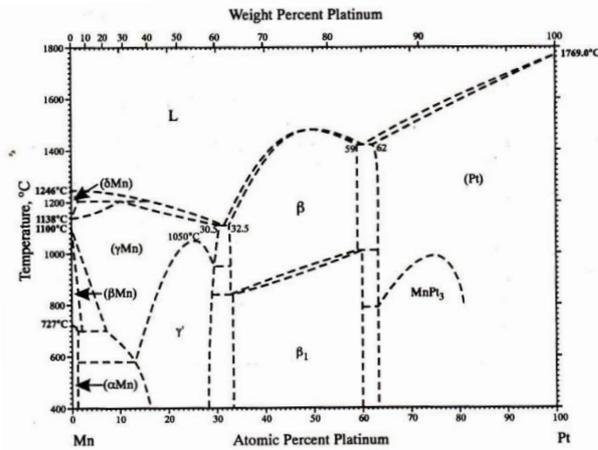


Cr-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Cr)	0 to 10	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
Cr ₃ Pt	17 to 23	<i>cP8</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}n$	A15	Cr ₃ Si
CrPt	48 to 52	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu
CrPt ₃	34 to 85	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
(Pt)	29 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu

M. Venkatraman and J.P. Neumann, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11(1), 16-21 (1990)

图 1-6. Pt-Cr 二元系状态图



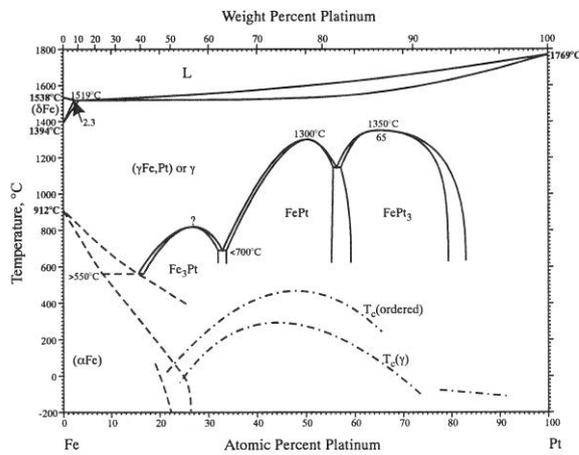
Mn-Pt

Mn-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(δMn)	0 to 2	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
(γMn)	0 to 30.5	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
(βMn)	0 to 2	<i>cP20</i>	<i>P4</i> ,32	A13	βMn
(αMn)	0 to 1	<i>cI58</i>	<i>I</i> $\bar{4}3m$	A12	αMn
γ'	13 to 30	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
β	32.5 to 59
β ₁	33 to 60	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu
MnPt ₃	63 to ?	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
(Pt)	62 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu

Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak, ed., ASM International, Materials Park, OH, 2589, 2591 (1990)

图 1-7. Pt-Mn 二元系状态图



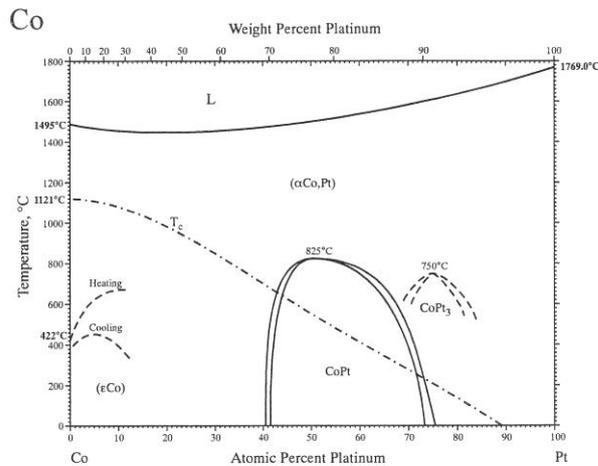
Fe-Pt

Fe-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(δFe)	0 to 2.3	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
(γFe,Pt) or γ	0 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
(αFe)	0 to ?	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
Fe ₃ Pt	16 to 33	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
FePt	35 to 55	<i>tP2</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu
FePt ₃	57 to 79	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃

H. Okamoto, Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, H. Okamoto, ed., ASM International, Materials Park, OH, 330-336 (1993)

图 1-8. Pt-Fe 二元系状态图



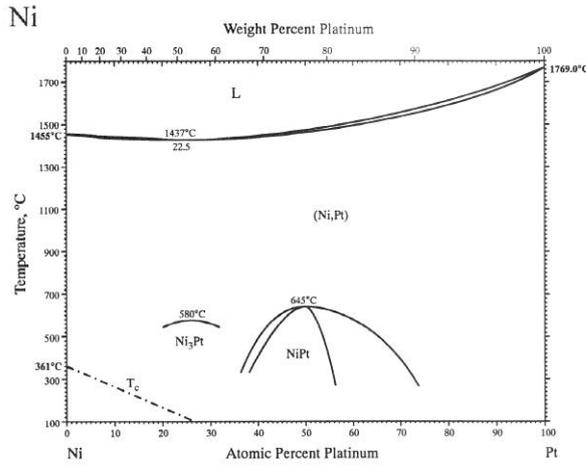
Co-Pt

Co-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(αCo,Pt)	0 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
(εCo)	0 to ?	<i>hP2</i>	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	A3	Mg
CoPt	41 to 74	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu
CoPt ₃	~75	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃

Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak, ed., ASM International, Materials Park, OH, 1225-1226 (1990)

图 1-9. Pt-Co 二元系状态图

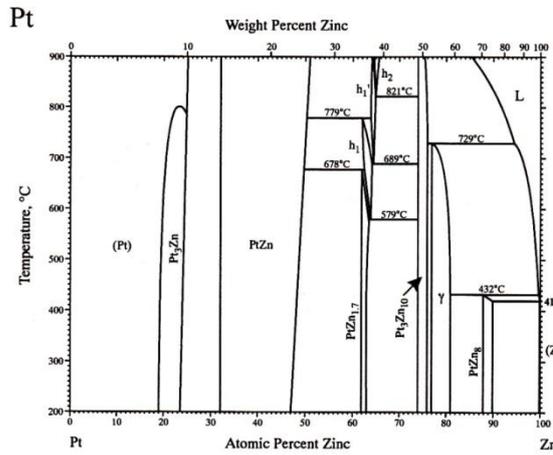


Ni-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Ni,Pt)	0 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
Ni ₃ Pt	~25	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
NiPt	~50	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu

P. Nash and M.F. Singleton, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, ed., ASM International, Materials Park, OH, 261-264 (1991)

图 1-10. Pt-Ni 二元系状态图

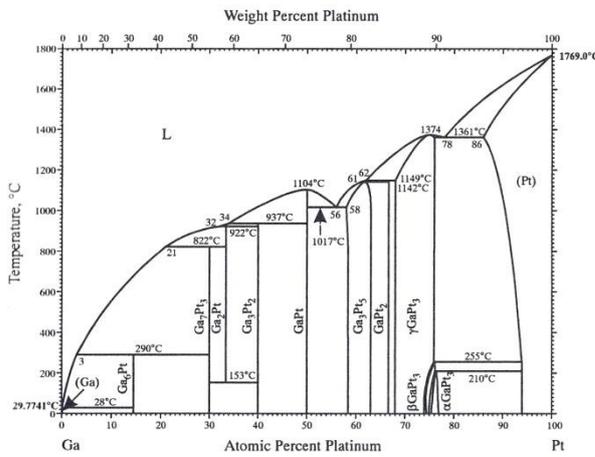


Pt-Zn

Phase	Composition, at.% Zn	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Pt)	0 to 25	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
Pt ₃ Zn	19 to 25	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
PtZn	32 to 51	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	L1 ₀	AuCu
PtZn _{1.7}	62 to 63	<i>o**</i>
h ₁	62 to 64	<i>oP38</i>	<i>Pham</i>
h ₁ '	64 to 64.5	<i>hP6</i>	<i>P321</i>
h ₂	64 to 66
Pt ₃ Zn ₁₀	74 to 76	<i>cF*</i>	<i>F</i> $\bar{4}3m$
γ	77 to 81
PtZn ₈	88 to 90
(Zn)	100	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A3	Mg

Z. Moser, *J. Phase Equilibria*, 12(4), 439-443 (1991)

图 1-11. Pt-Zn 二元系状态图

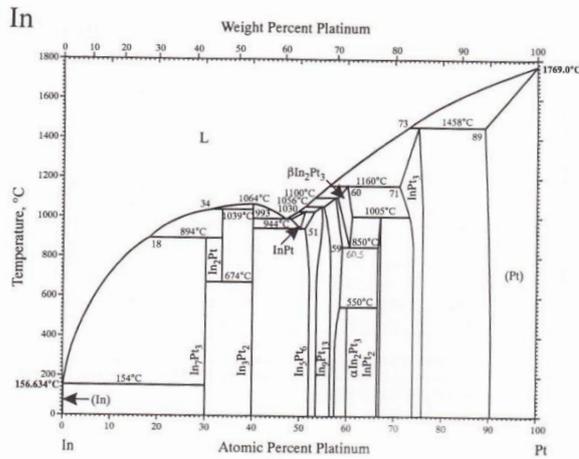


Ga-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Ga)	0	<i>oC8</i>	<i>Cmca</i>	A11	Ga
Ga ₆ Pt	14.3	<i>o**</i>
Ga ₆ Pt ₃	30	<i>cI40</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	D8 _f	Ge ₂ Ir ₃
Ga ₂ Pt	33.3	<i>cF12</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	C1	CaF ₂
Ga ₃ Pt ₂	40	<i>hP5</i>	<i>P</i> $\bar{3}m1$	D5 ₁₃	Al ₃ Ni ₂
GaPt	50	<i>cF8</i>	<i>P2₁3</i>	B20	FeSi
Ga ₃ Pt ₅	58 to 63	<i>oC16</i>	<i>Cmmm</i>
GaPt ₂	66.7	<i>oP16</i>	<i>Pbam</i>
γGaPt ₃	67 to 76	<i>cP4</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	L1 ₂	AuCu ₃
βGaPt ₃	~75	<i>tI16</i>	<i>I4/mcm</i>	D0 _c	SiU ₃
αGaPt ₃	~76	<i>tP16</i>	<i>P4/mbm</i>
(Pt)	86 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu

Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak, ed., ASM International, Materials Park, OH, 1840, 1842 (1990)

图 1-12. Pt-Ga 二元系状态图

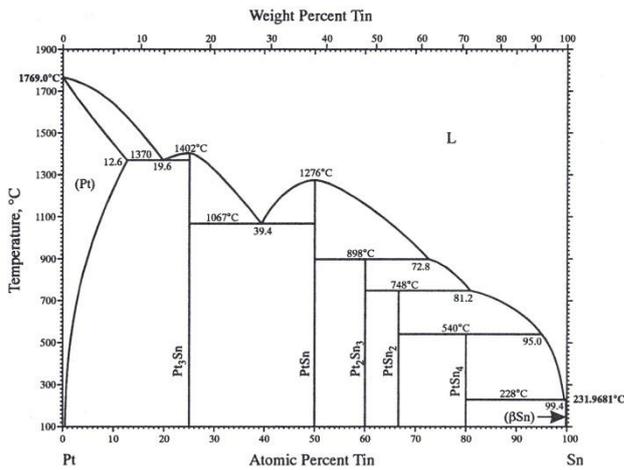


In-Pt

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(In)	0	<i>tI2</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>A6</i>	In
In ₇ Pt ₃	30	<i>cI40</i>	<i>Im-3m</i>	<i>D8_t</i>	Ge ₇ Ir ₃
In ₂ Pt	33.3	<i>cF12</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>C1</i>	CaF ₂
In ₂ Pt ₂	40	<i>hP5</i>	<i>P-3m1</i>	<i>D5₁₃</i>	Al ₂ Ni ₂
InPt	48 to 51
In ₂ Pt ₄	51 to 54.5	<i>mC20</i>	<i>C2/m</i>	...	AlCu
In ₂ Pt ₃	55 to 59	<i>mC44</i>	<i>C2/m</i>	...	Ni ₁₃ Ga ₉
βIn ₂ Pt ₃	58 to 61	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>B8₁</i>	NiAs
αIn ₂ Pt ₃	60	<i>hP20</i>	<i>P-31c</i>	...	Pt ₃ Tl ₂
InPt ₂	66.5 to 67	<i>oC16</i>	<i>Cmmm</i>	...	Ga ₃ Pt ₂
InPt ₃	71 to 76	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>L1₂</i>	AuCu ₃
(Pt)	89 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>A1</i>	Cu

H. Okamoto, *Phase Diagrams of Indium Alloys and Their Engineering Applications*, C.E.T. White and H. Okamoto, ed., ASM International, Materials Park, OH, 216-219 (1992)

图 1-13. Pt-In 二元系状态图

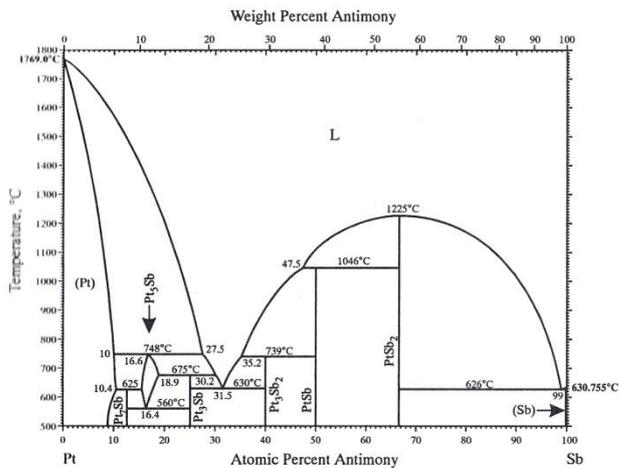


Pt-Sn

Phase	Composition, at.% Sn	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Pt)	0 to 12.6	<i>cF4</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>A1</i>	Cu
Pt ₃ Sn	25	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>L1₂</i>	AuCu ₃
PtSn	50	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>B8₁</i>	NiAs
Pt ₂ Sn ₃	60	<i>hP10</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>D5₆</i>	Pt ₂ Sn ₃
PtSn ₂	66.7	<i>cF12</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>C1</i>	CaF ₂
PtSn ₄	80	<i>oC20</i>	<i>Aba2</i>	<i>D1_c</i>	PdSn ₄
(βSn)	100	<i>tI4</i>	<i>I4₁/amd</i>	<i>A5</i>	βSn
(αSn)	100	<i>cF8</i>	<i>Fd-3m</i>	<i>A4</i>	C (diamond)

H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 17(5), 463 (1996)

图 1-14. Pt-Sn 二元系状态图



Pt-Sb

Phase	Composition, at.% Sb	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Pt)	0 to 10.4	<i>cF4</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>A1</i>	Cu
Pt ₃ Sb	12.5	<i>cF32</i>	<i>Fm-3m</i>	...	Ca ₂ Ge
Pt ₂ Sb	15.5 to 18.9	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>L1₂</i>	AuCu ₃
PtSb	25	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>D0₂₃</i>	Al ₂ Zr
Pt ₂ Sb ₂	40	<i>oI20</i>
PtSb	50	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>B8₁</i>	NiAs
PtSb ₂	66.7	<i>cP12</i>	<i>Pa-3</i>	<i>C2</i>	FeS ₂ (pyrite)
(Sb)	100	<i>hR2</i>	<i>R-3m</i>	<i>A7</i>	αAs

V.P. Itkin and C.B. Alcock, *J. Phase Equilibria*, 17(4), 356-361 (1996)

图 1-15. Pt-Sb 二元系状态图

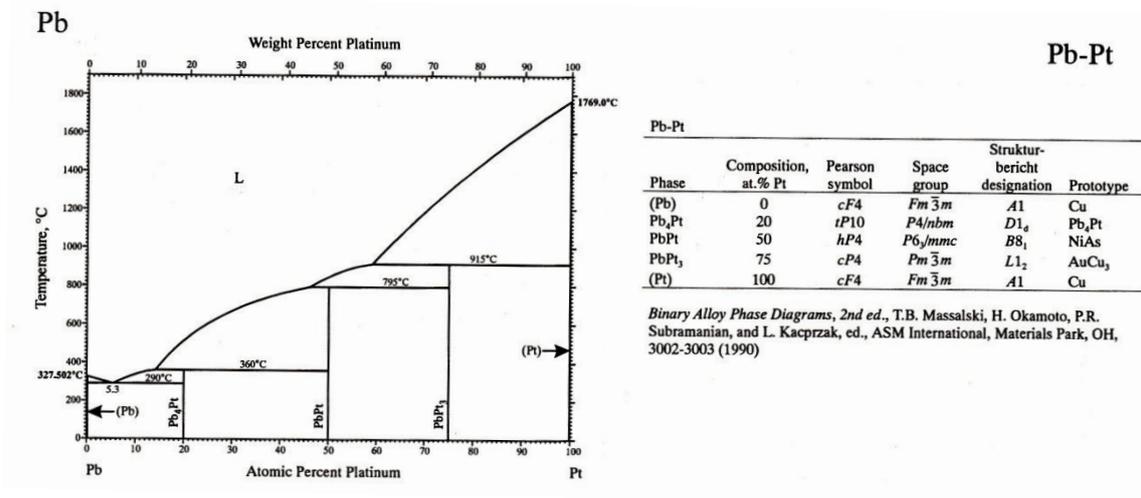


図 1-16. Pt-Pb 二元系状態図

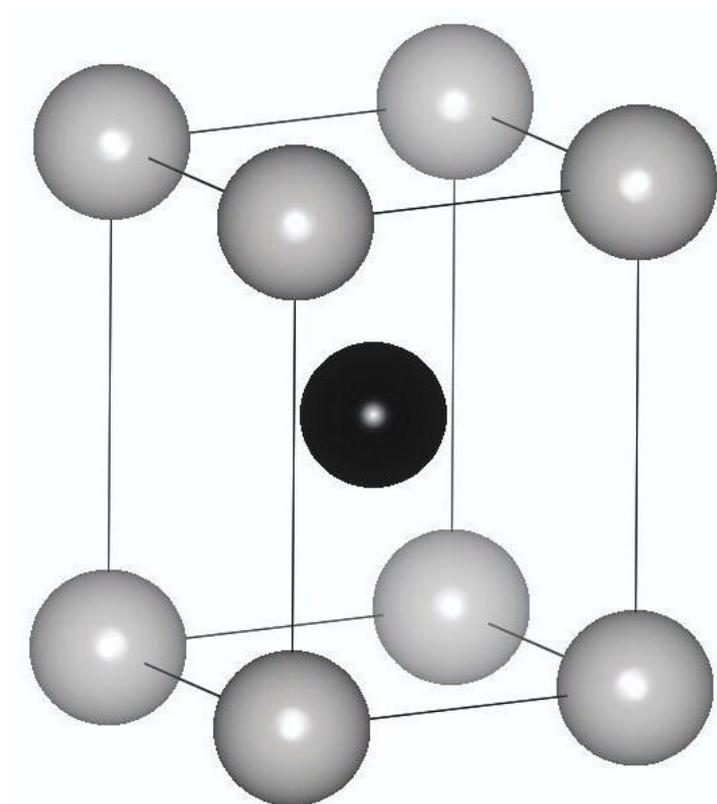


図 1-17. 空間群 $P4/mmm$ に属する金属間化合物 (PtCr、PtMn、PtFe、PtCo、PtNi および PtZn) の結晶構造

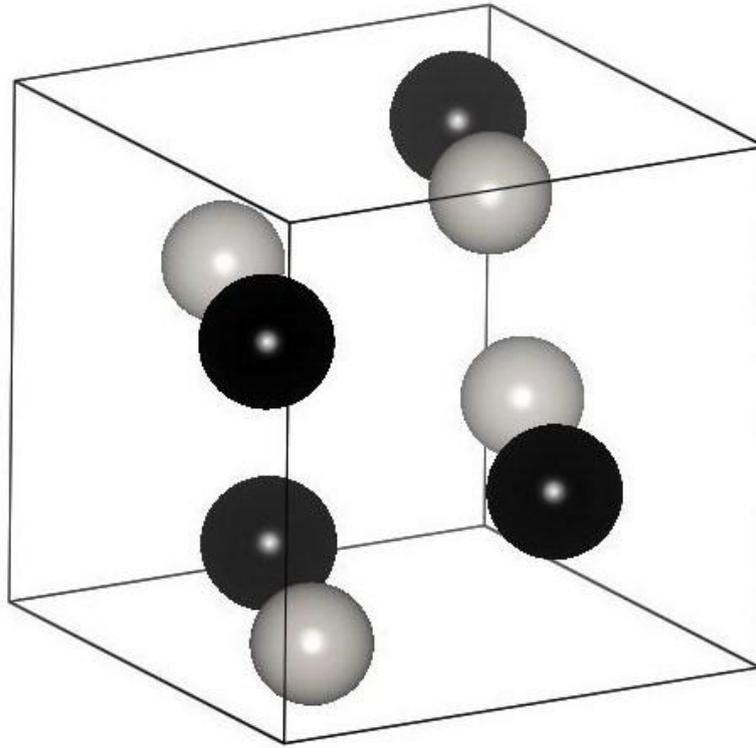


図 1-18. 金属間化合物 PtGa (空間群 $P2_13$) の結晶構造

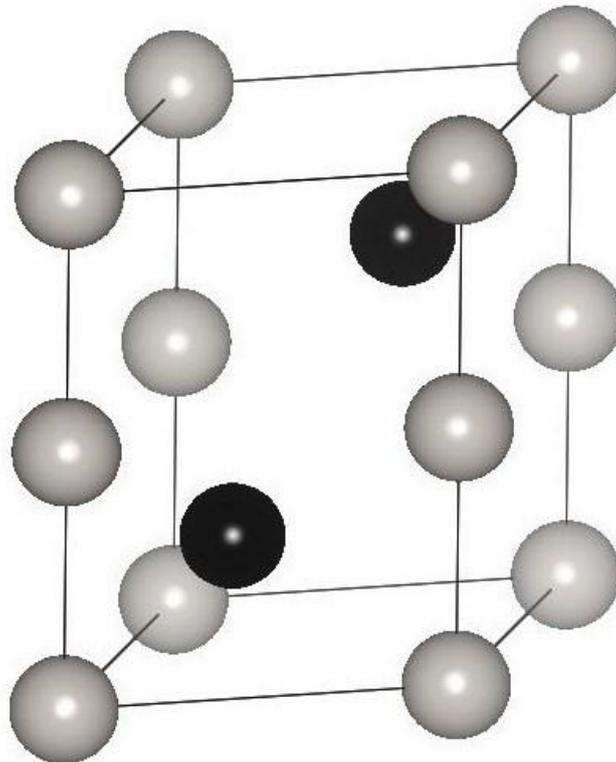


図 1-19. 空間群 $P6_3/mmc$ に属する金属間化合物 (PtSn、PtSb および PtPb) の結晶構造

第 2 章

Pt 系金属間化合物触媒の調製と キャラクタリゼーション

2-1 緒言

HNB 水素化反応について議論する前に、Pt 系金属間化合物触媒の調製とキャラクタリゼーションの結果について述べる。本章ではシリカゲルにナノメートルオーダーの金属間化合物微粒子を単一相で生成させることを目的とした。この目的が達成されたことを確認するために、種々のキャラクタリゼーションを行った。

含浸法を用いて、シリカゲル担体に Pt および金属間化合物の微粒子を担持した Pt/SiO₂ または Pt-M/SiO₂ 触媒 (M: 第二金属) を調製した。具体的には、担体の細孔容積と同体積の溶液を含浸させる「pore-filling 法」により、Pt および第二金属の塩を担持した後、水素気流中で還元処理することで触媒を得た。含浸法では全ての金属前駆体が担持されるので、金属担持量を正確にコントロールできる。また特に pore-filling 法の場合、担体表面へ均一に金属前駆体を分散させられるため、均質な金属粒子が得られるという利点がある。金属間化合物触媒の調製は、Pt/SiO₂ を第二金属の溶液中に含浸させる「逐次含浸法」または、シリカゲルを Pt および第二金属の混合溶液中に含浸させる「共含浸法」により行った。逐次含浸法の場合、Pt 微粒子の表面から内部へ第二金属の原子が拡散して金属間化合物が形成される。化合物粒子の大きさは Pt/SiO₂ 中の Pt の粒子径に依存するため、Pt の粒子径を小さくすることにより、分散度の高い (すなわち、粒子径の小さい) 化合物粒子を比較的容易に得ることができる。しかし、第二金属原子のバルク内拡散が円滑に起こらない場合には、単一相の金属間化合物を得ることが難しい。これに対し共含浸法では、Pt 結晶の核生成と第二金属の還元が並行して進む。このため、Pt の結晶成長より先に Pt 結晶核と第二金属の混合が起こることが期待でき、金属間化合物が単一相で得られやすい。その反面、結晶子径の制御が逐次含浸法に比べて難しい。また、二種類の金属前駆体の混合溶液を調製する必要があるため、両方の金属前駆体を十分に溶解できる溶媒を選択する必要があり、互いに反応して沈殿を生成するような前駆体の組み合わせは用いることができない。このため、前駆体や溶媒の選択が制限される。本章では基本的に、粒子径を制御しやすい逐次含浸法を用い、逐次含浸法で均一な金属間化合物が得られない系について共含浸法を用いることとした。

第二金属の選択にあたっては二元系金属状態図⁹⁾を参照し、Pt と 1:1 の組成比で金属間化合物を形成しうる金属元素を採用した。具体的には、第四周期の Ti~Ga の各元素と、In、Sn、Sb および Pb を用いた。

触媒のキャラクタリゼーションとしては、X線回折 (XRD) による結晶相の同定と、COパルス吸着量測定による Pt の分散度の推定を行った。また、触媒特性に影響を与えうる表面 Pt 原子の電子状態を議論するために、表面敏感な測定手法である X線光電子分光法 (XPS) および吸着 CO 赤外分光法 (CO-IR) を用いて、Pt の電子状態を評価した。さらに、PtZn/SiO₂ については、透過型電子顕微鏡 (TEM) 像および電子線回折像の撮影を行い、粒子径分布および結晶構造について考察した。

2-2 実験

2-2-1 試薬

触媒の調製には以下の試薬を用いた。

シリカゲル(SiO₂): 富士シリシア化学 CARiACT G-6、500 m²/g、75-250 μm、>99%

[Pt(NH₃)₄](CH₃COO)₂·nH₂O: N.E. ChemCat、Pt 含有量 48.88 wt%

Ti(acac)₂(ⁱPrO)₂: GELEST、75 wt% ⁱPrOH 溶液

V(acac)₃: Aldrich、97.0%

Cr(NO₃)₃·9H₂O: 関東化学、97.0%

Mn(NO₃)₂·6H₂O: 関東化学、98.0%

Fe(NO₃)₃·9H₂O: 和光純薬工業、99.9%

Co(NO₃)₂·6H₂O: 関東化学、98.0%

Ni(NO₃)₂·6H₂O: 添川理化学、99%

Cu(NO₃)₂·3H₂O: 関東化学、99.2%

Zn(NO₃)₂·6H₂O: 関東化学、99.0%

Ga(NO₃)₃·8H₂O: 和光純薬工業、99.9%

In(NO₃)₃·8.8H₂O: 関東化学、99.9%

SnCl₂·2H₂O: 関東化学、97.0%

SbCl₃: 関東化学、98.0%

Pb(NO₃)₂: 関東化学、99.5%

メタノール: 関東化学、99.5%

アセトン: 関東化学、99.0%

HNO₃: 関東化学、65~66 wt%

H₂: 太陽日酸、>99.99999%

He: ジャパンヘリウムセンター、>99.999%

CO/He: 高千穂化学工業、CO 濃度 5.2%

CO: 高千穂化学工業

2-2-2 触媒調製

2-2-2-1 含浸法による 3 wt% Pt/SiO₂ の調製

[Pt(NH₃)₄](CH₃COO)₂·nH₂O 921 mg (Pt 換算 450 mg) を秤量し 50 mL ビーカーに入れ、イオン交換水 12 mL を加え、よく攪拌して均一な溶液とした。130°C で乾燥しておいたシリカゲル 14.6 g を手早く秤量し蒸発皿に入れた。これに、先に調製した Pt 水溶液を攪拌しながら滴下して加えた。さらに、ビーカー内に残った溶液をイオン交換水 2.0 mL で 6 回洗い、シリカゲルに加えた。この時点で、溶液が全てシリカゲルに吸収され、全体が一様に濡れた状態となった。蒸発皿をプラスチックフィルムで密封して一晩放置した後、湯浴上で攪拌しながら乾燥させた。以上の操作により白色粉末を得た。

この粉末試料をマッフル炉に入れ、30 min かけ 130°C まで昇温し、130°C で 60 min 保持した。さらに、400°C まで 60 min かけて昇温した後、同温度で 60 min 空气中で試料を焼成した。以上の操作により黒色粉末状の PtO_x/SiO₂ 15.1 g を得た。

この粉末試料 3.10 g を石英反応管に充填し、常圧固定床流通系反応装置に取り付け、反応管内を He ガスで置換した。次に 60 mL/min の H₂ ガスを流通させ、300°C まで 10°C/min で昇温した後、同温度で 120 min 保持することで、試料を還元した。その後、He 気流下で室温まで放冷してから、石英反応管から取り出し、黒色粉末状の 3 wt% Pt/SiO₂ 触媒を得た。

2-2-2-2 逐次含浸法および共含浸法による Pt-M/SiO₂ の調製

逐次含浸法による金属の含浸担持は次の通りに行った。第二金属 M の前駆体 (154 μmol) を秤量し 50 ml ビーカーに入れ、溶媒 1.0 mL を加え、よく攪拌して均一な溶液とした。この溶液を、蒸発皿に量り取った 3 wt% Pt/SiO₂ 1.00 g (Pt 担持量 30.0 mg = 154 μmol) に滴下し攪拌した。さらに、ビーカー内に残った溶液を溶媒 0.5 mL で 2 回洗い込んだ。

共含浸法による金属の含浸担持は次の通りに行った。[Pt(NH₃)₄](CH₃COO)₂·nH₂O 61.4 mg (Pt 154 μmol 相当) および第二金属 M の前駆体 (154 μmol) を秤量し 50 ml ビーカーに入れ、溶媒 1.0 mL を加え、よく攪拌して均一な溶液とした。この溶液を、蒸発皿に量り取ったシリカゲル 970 mg に滴下し攪拌した。さらに、ビーカー内に残った溶液を溶媒 0.5 mL で 2 回洗い込んだ。

M が Sn および Sb の場合、逐次含浸法での均一な金属間化合物調製が難しく、さらに共含浸用の Pt 前駆体と M 前駆体の混合溶液を調製することも困難であるため、次のような含浸法を用いた。M の前駆体 (SnCl₂·2H₂O または SbCl₃, 154 μmol) を秤量し 50 ml ビーカーに入れ、溶媒 (MeOH またはアセトン) を加え、よく攪拌して均一な溶液とした。この溶液を、蒸発皿に量り取ったシリカゲル 970 mg に滴下し、室温でよく攪拌しながら乾燥させた。ここに、[Pt(NH₃)₄](CH₃COO)₂·nH₂O 61.4 mg (Pt 154 μmol 相当) を溶解させた水 1.0 mL を加え、よく攪拌した。

以上のように含浸を行った試料は、溶液が全てシリカゲルに吸収され、全体が一様に濡れた状態となった。蒸発皿をプラスチックフィルムで密封して一晩放置した後、室温 (溶

媒が有機溶媒の場合) または湯浴上 (溶媒がイオン交換水の場合) で攪拌しながら乾燥させた。以上の操作により得た粉末試料を石英反応管に充填し、2-2-2-1 と同様の方法で 120 min 水素還元処理することで、黒色粉末状の Pt-M/SiO₂ 触媒を得た。

表 2-1 に、各触媒の調製に用いた調製法、M 前駆体、溶媒、還元温度を示す。

2-2-3 触媒のキャラクタリゼーション

2-2-3-1 粉末 X 線回折測定

RIGAKU 社製 X 線回折装置 RINT 2400 型を用いて、調製した触媒の粉末 X 線回折パターンを測定した。X 線源には Cu K α 線 ($\lambda = 0.15418$ nm) を用い、出力は 45 kV、200 mA とした。こうして得た回折ピーク位置を、目的とする金属間化合物相の ICDD データベースにおける文献値と比較することで、触媒上に形成された結晶相を同定した。また、各触媒で最も強度の大きい回折ピークの位置 θ (rad) と半値幅 B (rad) を、Scherrer の式²⁴⁾

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

に代入することで、結晶子径 t (nm) を見積もった。なお、粉末 XRD パターンのピークの広がり、結晶子径が小さいことによる効果だけでなく、測定装置によっても生じうる。そこで、Scherrer の式に代入するピーク半値幅 B については、以下のように、装置による影響を補正した。まず粒子径 25 μm 以上の粒子からなる Pt 粉末の XRD パターンを測定した。111 回折および 200 回折のいずれについても、 $2\theta = 0.20$ deg ($= 3.5 \times 10^{-3}$ rad) というピーク半値幅を得た。Pt 粉末の粒子径は十分に大きいことから、ピーク半値幅の増大を起すことはないと考えられるので、この半値幅は、測定装置によるピーク幅の広がりのみを反映していると考えられる。このため、各 Pt 系触媒のピークについて、実験で得られた半値幅から 3.5×10^{-3} rad を引いた値を、半値幅 B として Scherrer の式に代入した。

2-2-3-2 CO 吸着量測定

触媒 200 mg を石英 U 字管に充填し、He ガスでパージした。次に 60 mL/min の H₂ ガスを流通させ、400°C (Pt/SiO₂ の場合) または 450°C (Pt-M/SiO₂ の場合) まで昇温した後、同温度で 30 min 保持することで還元前処理を行った。これを自然冷却した後、気流を He ガスに切り替え、H₂ をパージした。その後、室温で六方コックを利用して一定体積 (0.52 mL) の 5.2% CO/He パルスを、キャリアガスである He とともに触媒に導入し、CO を吸着させた。触媒層の下流に設置した熱伝導度型検出器 (TCD) により CO を定量し、検出される CO のピーク面積が一定になるまで、パルスの導入を繰り返した。CO パルスの導入量と検出量の差から、CO の総吸着量を求めた。表面 Pt 1 原子あたり 1 分子の CO が吸着すると仮定して、Pt の分散度を算出した。

2-2-3-3 X線光電子スペクトル測定

400 kg/cm²で直径約 20 mm のディスク状に加圧成型した触媒 100 mg を、H₂ 気流中 400 °C (Pt/SiO₂ の場合) または 450 °C (Pt-M/SiO₂ の場合) で 30 min 保持することで還元前処理を行った。このサンプルの Pt 4f 領域における X 線光電子スペクトルを、ULVAC PHI 5000 VersaProbe 分光測定器を用いて測定した。X 線源は Al K α 線 (1486.6 eV) を用いた。担体の SiO₂ に由来する O 1s ピークの結合エネルギーを 532.9 eV とすることで、スペクトルの結合エネルギー値を補正した。この条件で測定した Pt 4f 領域のスペクトルは、表面から 2~3 原子層の深さに存在する Pt 原子の情報を反映する。

2-2-3-4 吸着 CO 分子の赤外吸収スペクトル (CO-IR) 測定

加熱操作が可能な石英製 IR セルの内部に、400 kg/cm²で直径約 20 mm のディスク状に加圧成型した触媒 100 mg を設置した (図 2-1)。このセル内部を真空排気した後、60 mL/min の H₂ ガスを導入し、400 °C (Pt/SiO₂ の場合) または 450 °C (Pt-M/SiO₂ の場合) で 30 min 保持することで還元前処理を行った。同温度のまま真空排気を行い、H₂ および還元中に生成した水を除去した後、室温まで冷却した。その後、IR セルを透過型 IR スペクトル測定装置 (日本分光、FT/IR-4200) に設置し、触媒によるバックグラウンドスペクトルを測定した。室温で CO を導入して 30 min 保持し、IR スペクトルを測定した。その後室温で排気し、排気時間の経過に伴うスペクトルの変化を、吸着 CO による吸収ピークの位置が一定値となるまで観察した。IR スペクトルの測定条件は、測定範囲 4000~1000 cm⁻¹、分解能 1 cm⁻¹、積算回数 8 回とした。

2-2-3-5 透過型電子顕微鏡および電子線回折

Pt-Zn/SiO₂ の TEM 像および電子線回折像を透過型電子顕微鏡 (日本分光、JEM-1010BS、加速電圧 200 kV) により撮影した。

2-3 結果と考察

2-3-1 粉末 X 線回折測定

調製した Pt/SiO₂ および Pt-M/SiO₂ の XRD パターンを図 2-2 (M が遷移元素の場合) および図 2-3 (M が典型元素の場合) に示す。両図において、ICDD カードにおける金属間化合物 PtM および M 単体の回折ピークの位置を、それぞれ各色の●および▲で示した。また、各触媒名の横に、Scherrer の式により見積もった結晶子径を記入した (Pt-In/SiO₂ では観察されたピークが 39~41°の範囲で互いに重なっており、単一のピークの半値幅が得られないため、結晶子径を見積もることはできなかった)。

Pt/SiO₂ では、 $2\theta = 39.60^\circ$ および 46.13° の位置 (両図黒色破線) に回折ピークが観察された。これらはそれぞれ Pt (面心立方構造) の 111 および 200 回折に対応する。結晶子径は $t = 3$ nm と求められた。

次に、第二元素 M が遷移元素の場合 (図 2-2) について論じる。M = Ti、V、Cr、Mn の触媒は、いずれも Pt/SiO₂ とほぼ同一の位置のみに回折ピークを示し、金属間化合物 (各色 ●) および M 単体 (各色 ▲) のピークはいずれも観察されなかった。したがって、これらの触媒においては固溶体合金、金属間化合物、単体 M のいずれも形成されていないことが分かった。これは、M 前駆体から M への還元が進行しなかったためと考えられる。M = Co、Ni、Cu の場合、高角シフトした Pt/SiO₂ と類似のピークのみが観察され、金属間化合物に特有のピーク (たとえば PtCo および PtNi では 33° 付近、PtCu では 29° 付近) はみられなかった。ピークの高角シフトは回折面間隔 (すなわち結晶の格子定数) の減少を意味する。これは、Pt がより半径の小さい M 原子と固溶体合金を形成しているためと考えられる。Pt、M および Pt_χM_{1-χ} (0 < χ < 1) の組成を持つ固溶体合金について、ある回折のピーク位置をそれぞれ θ_{Pt}、θ_M および θ_{alloy}、面間隔をそれぞれ d_{Pt}、d_M および d_{alloy} とおくと、Bragg の条件より

$$\lambda = 2d_{\text{Pt}} \sin \theta_{\text{Pt}} = 2d_{\text{M}} \sin \theta_{\text{M}} = 2d_{\text{alloy}} \sin \theta_{\text{alloy}}$$

固溶体合金の面間隔 d_{alloy} が、組成で重み付けした Pt および M の面間隔の和として

$$d_{\text{alloy}} = \chi d_{\text{Pt}} + (1-\chi)d_{\text{M}}$$

と表せると仮定すると、

$$\chi = \frac{\sin \theta_{\text{Pt}} (\sin \theta_{\text{alloy}} - \sin \theta_{\text{M}})}{\sin \theta_{\text{alloy}} (\sin \theta_{\text{Pt}} - \sin \theta_{\text{M}})}$$

を得る。この式を用いて、M = Co、Ni、Cu それぞれの場合について χ を計算したところ、固溶体合金の組成は Pt_{0.73}Co_{0.27}、Pt_{0.64}Ni_{0.36} および Pt_{0.60}Cu_{0.40} と求められた。M が Fe の場合、金属間化合物 PtFe に対応するピーク (黄緑色 ●) が観察された。特に、M = Co、Ni、Cu の場合と異なり、金属間化合物でなければ観察されない 110 回折 (32.84°) や 201 回折 (53.55°) が観察された。ただし、111 回折ピークの頂点は、本来の 2θ = 41.05° の位置よりも低角側であった。これは、金属間化合物とともに固溶体合金も生成しており、その 111 回折ピーク (組成 Pt_{0.5}Fe_{0.5} の場合 2θ = 40.65°) が重なっているためと考えられる。以上の触媒中の結晶子径は 3~7 nm であった。

M が典型元素の触媒については、固溶体合金や M 単体 (各色 ▲) の回折パターンはみられず、M = Sb の場合を除き、金属間化合物相 PtM に対応する回折パターン (各色 ●) のみが観察された (図 2-3)。この結果から、これらの触媒では、目的とする金属間化合物がシリカゲル上に単一相で形成されていることが明らかとなった。また、Pt-Sb/SiO₂ 上では、目的とする金属間化合物相 PtSb のほか、PtSb₂ の回折ピーク (紫色 ×) も現れたことから、これら 2 種の金属間化合物が生成していることがわかった。以上の触媒中の結晶子径は 7~42 nm であった。

以上のように、第二金属 M によって、金属間化合物が形成される場合 (M = Fe、Zn、Ga、In、Sn、Sb および Pb)、固溶体のみが形成される場合 (M = Co、Ni および Cu)、合金形成が起こらない場合 (M = Ti~Mn) に分かれた。これ以降の実験には、金属間化合物または

固溶体合金が単一相で形成された触媒を用いた。本論文においてはこれ以降、金属間化合物が形成された触媒を PtM/SiO₂、固溶体合金が形成された触媒を Pt-M/SiO₂ と、それぞれ表記する。

2-3-2 CO 吸着量測定

表 2-2 に、CO パルス吸着量測定により求めた、各触媒における Pt の分散度を示す。また、XRD より求めた結晶子径と、その値から「面取り八面体モデル」を用いて計算した分散度も併せて示した。Pt/SiO₂ および Pt-Co/SiO₂ では実測値が結晶子径からの計算値とよく一致した。Pt-Ni/SiO₂ では実測値が計算値を上回った。これは、表面の Pt だけではなく Ni 原子にも CO 分子が吸着し、吸着量が増加したことによると考えられる。他の触媒では、実測値が計算値を大きく下回った。この理由として

- (1) 第二金属の比率が著しく大きい結晶面が露出している
- (2) 金属粒子が複数の結晶子から構成される多結晶で、粒子径が結晶子径より大きい
- (3) 粒子表面近傍で原子配置の再構成が起こり、Pt の比率がバルクより低くなっている
- (4) 金属間化合物の形成によって CO に対する吸着特性が変化し、表面 Pt 1 原子に吸着できる CO 分子数が 1 を下回っている

という、4つの可能性が考えられる。

ここで、各 Pt 系金属間化合物について、熱力学的に表面に露出しやすい結晶面を考察した。金属結晶内部の原子は、周囲に配位する原子の存在によって安定化されているが、表面に露出している原子は内部の原子よりも配位数が少なく、その分だけ熱力学的に不安定となる。結晶面の原子充填率が低いほど、表面に露出した場合には配位数の減少が大きく熱力学的に不利である。したがって、熱力学的には、原子充填率の高い結晶面が表面に露出しやすいと考えられる。そこで、各 Pt 系金属間化合物の結晶面の原子充填率を求めた。

金属間化合物 PtFe の(100)、(001)、(101)および(110)面を図 2-4~2-7 に示す。それぞれの結晶面の表面単位格子を考え、単位格子の面積に対する、金属原子が占有する面積の比率を、その面の原子充填率と定義した。各面の単位格子面積、原子占有面積および原子充填率を表 2-3 に示す。原子占有面積は、Pt および Fe の原子半径をそれぞれ 1.39、1.26 Å とし計算した。(100)面および(001)面については、Pt 原子のみが含まれる面と Fe 原子のみが含まれる面で原子占有面積が異なるので、両方の場合について計算した。これらの低ミラー指数面の中で、(101)面が 88.3%という、最も高い原子充填率を示した。ゆえに PtFe については、(101)面が熱力学的に最も表面に露出しやすいと考えられる。PtZn、PtSn、PtSb および PtPb についても同様の考察を行った。各金属間化合物の結晶面を図 2-8~2-23 に、原子充填率の計算結果を表 2-4~2-7 に示す。原子占有面積の計算に用いた Zn、Sn、Sb および Pb の原子半径はそれぞれ 1.34、1.40、1.40 および 1.80 Å である。計算結果から、原子充填率が最も高い(すなわち、表面に露出しやすいと考えられる)結晶面は、PtZn の場合は(101)面、他の3つの触媒では(110)面であった。図 2-6、2-10、2-15、2-19 および 2-23 より、これ

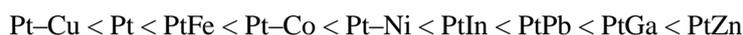
らの結晶面ではいずれも、Pt と第二金属の原子は 1:1 の比率で露出している。したがって、これらの結晶面がバルクと同じ形で露出するならば、Pt 系金属間化合物粒子の表面における組成比は、バルクと同じ 1:1 に近い値となると考えられる。ゆえに、金属間化合物触媒で粒子径から予想されるよりも CO 吸着量が少なかった理由が(1)である可能性は排除される。(2)～(4)については 2-3-6 で述べる。

2-3-3 X 線光電子スペクトル測定

触媒の Pt 4f 領域における XPS と、各触媒の Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーを図 2-24 に示す。Pt/SiO₂ における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーは 71.5 eV であった。これと比較して、Pt-Cu/SiO₂ は高エネルギー側、他の触媒では低エネルギー側へのシフトがみられ、結合エネルギーの序列は



であった。一般に、原子が電子豊富であるほど、遮蔽効果により有効核電荷が小さくなり、電子に対する原子核の束縛が弱まるため、XPS における結合エネルギーは減少する²⁵⁾。したがって、触媒表面近傍の Pt 原子の電子密度は、結合エネルギーの序列とは逆転し、



であると考えられる。

また、空气中で焼成処理を行い、その後の還元処理を行っていない PtO_x/SiO₂ (2-2-2-1 参照) についても、Pt 4f 領域の XPS を測定した (図 2-25)。この領域のピークを波形分離したところ、図中に示すように、Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーが 71.5、73.6 および 75.4 eV であるような 3 組のピークからなることが分かった。SiO₂ に担持された Pt および PtO_x の文献値²⁶⁾ から、これらのピークはそれぞれ 0 価の Pt、PtO および PtO₂ であると考えられる。

図 2-5 における 0 価の Pt と 2 価の Pt (PtO) の結合エネルギー差は 2.1 eV であるのに対し、図 2-24 における Pt/SiO₂ と他の Pt 系触媒のエネルギー差は 0.7 eV 未満とはるかに小さい。したがって、本研究で用いた金属間化合物および固溶体合金触媒の調製法により、ほぼ 0 価の状態を保ったまま Pt の電子密度を微調整できるということが明らかとなった。

2-3-4 吸着 CO 分子の赤外吸収スペクトル (CO-IR) 測定

一般的に、金属触媒に吸着させた CO 分子の C-O 伸縮振動の波数は、表面金属原子の電子密度に影響を受ける。金属の電子密度が高いほど、Pt から π*_{C-O} 反結合性軌道への逆供与が強まるため、振動波数は減少する。よって、金属触媒に CO を吸着させ、IR スペクトルから C-O 伸縮振動の波数を求めることにより、表面金属原子の電子状態に関する情報を得ることができる。ただし、CO 被覆率が高い場合には、CO 分子どうしに働く相互作用も、無視できない影響を波数に与える。ゆえに、金属の電子状態を評価する場合、低 CO 被覆率における波数を用いる必要がある。

Pt/SiO₂ に 31 Pa の CO を導入し吸着させた後、真空排気しながら、CO 分子の IR スペクトルを測定した。各排気時間におけるスペクトルを図 2-26 に示す。真空排気を行う前のスペ

クトルでは 2082 cm^{-1} および 1835 cm^{-1} の位置に C-O 伸縮振動のピークがみられた。前者は 1 つの Pt 原子に対しリニア型に吸着した CO、後者は 2 つの隣接 Pt 原子に対し架橋型に吸着した CO に、それぞれ帰属される。真空排気を行うと、リニア型および架橋型両方のピーク強度は減少した。これに伴い、リニア型 CO のピークは低波数側にシフトした (図 2-27)。これは、被覆率の低下に伴って表面 CO 分子間の相互作用が減少したためと考えられる。排気開始後 300 min でピーク波数は一定値 2065 cm^{-1} に収束した。この値は、CO 分子間の相互作用による影響が除かれ、Pt からの電子供与の強さ (すなわち Pt の電子密度) のみを反映した値と考えることができる。

他の触媒についても同様のスペクトル測定を行った。真空排気によるピークシフトが見られなくなった時のスペクトルとリニア型吸着 CO の伸縮振動波数を図 2-28 に示す。振動波数の序列は

$$\text{Pt-Cu} = \text{PtGa} > \text{Pt} > \text{PtIn} > \text{PtPb} > \text{PtZn}$$

であった。

2-3-5 Pt 系触媒の表面に存在する Pt の電子状態についての考察

XPS における Pt $4f_{7/2}$ 結合エネルギー (2-3-3) および吸着 CO の IR スペクトルにおけるリニア型吸着 CO の伸縮振動波数 (2-3-4) を用いて、触媒表面における Pt 原子の電子密度を評価した。XPS と CO-IR はいずれも、原子の電子状態に関する情報を与える表面敏感な測定手法であるが、

- (i) 原子中のどの電子の情報を反映するか
- (ii) 表面感性はどの程度であるか

の 2 点が異なっている。まず(i)については、XPS では光電子として放出される内殻電子の情報が得られるのに対し、CO-IR は CO の分子軌道と相互作用する価電子の情報を反映する。(ii)の表面感性については、XPS の Pt $4f$ スペクトルからは表面から 2~3 原子層 (2-2-3-3 参照) の情報、CO-IR では最外表面にある原子の情報が、それぞれ得られる。したがって、XPS および CO-IR から得られる電子状態の情報は、必ずしも一致しない。

そこで、2-3-3 および 2-3-4 の結果を用いて、両分析結果の比較検討を行った。図 2-29 は、Pt $4f_{7/2}$ 結合エネルギーを横軸に、リニア型吸着 CO の伸縮振動波数を縦軸に取り、各触媒の結果をプロットしたグラフである。図中の各点の横に、その点がどの触媒についてのデータであるかを示している。PtGa についての点を除いて考えると、2 つの電子状態の指標の間には正の相関がみられた (図中破線)。一方 PtGa は、この相関よりも高い CO 伸縮振動波数を示した。その理由について、ここで用いた Pt 系金属間化合物の結晶構造に基づき、以下のように考察した。2-3-2 で述べたように、Pt 系金属間化合物で熱力学的に最も露出しやすいと考えられる結晶面は図 2-6、2-10、2-15、2-19 および 2-23 であるが、これらの面においては Pt と第二金属の原子が同一平面上に存在している。ゆえに、CO 分子が表面 Pt 原子に吸着する場合、周囲の金属原子からの立体反発を受けることなく、粒子表面に垂直に吸

着することができる。これに対して、PtGa の場合、全ての金属原子が同一平面上にあるような結晶面が存在しない。例として、PtGa の結晶面のうち、最も高い X 線回折強度を示し（図 2-2）、原子密度が最大であると考えられる(012)面を図 2-30 に示す。この面において、灰色の Pt 原子のうち、赤矢印で示した原子は表面に露出しているが、その他の Pt 原子の周囲には緑色で示した Ga 原子が張り出している。後者の Pt に CO 分子が吸着する場合、Ga の立体障害によって、Pt-C 距離が長くなる、または表面に対して垂直な吸着が阻害される、などの影響が生じると予想される。そのような吸着形態をとる場合、Pt から CO 分子の π^*_{C-O} 反結合性軌道への逆供与が起こりにくくなり、そのためピーク波数が他の触媒の傾向（図 2-29）よりも大きくなると考えた。

触媒反応は表面第 1 層の金属原子上で起こる。したがって、触媒作用に寄与する Pt 原子の電子状態の指標としては、本来表面第 1 層原子の価電子の情報を与える CO-IR のピーク波数を用いるのが適切である。しかしながら、上述の PtGa の場合のように、ピーク波数は電子状態だけでなく幾何学的構造の影響も受けることがある。したがって本研究においては、Pt 原子の電子状態の指標として、幾何学的構造の影響を受けず、かつ、CO-IR ピーク波数と良好な相関性を示す XPS における結合エネルギーを用いることとする。

2-3-6 透過型電子顕微鏡および電子線回折

図 2-31 に PtZn/SiO₂ の TEM 像を示す。ここで PtZn/SiO₂ を取り上げたのは、後述（第 3 章）するように、最も高い触媒性能を示すためである。この像より粒子径分布は図 2-32 のように求められた。粒子径は 2~12 nm の範囲に分布しており、体積平均粒子径は 8.4 nm と算出された。この値は XRD より見積もられた結晶子径（7 nm）にほぼ一致した。よって、PtZn/SiO₂ において、CO 吸着量から求めた Pt の分散度が、XRD で見積もった結晶子径を用いた計算値よりかなり小さい値となった原因（2-3-2）として、(2)、すなわち PtZn 粒子が小さな結晶子からなる多結晶であるという可能性は否定される。したがって CO 吸着量が少ないのは、(3)の表面再構成か、もしくは(4)の吸着特性の変化によると考えられる。

PtZn/SiO₂ 上の金属粒子の高解像度 TEM 像を図 2-33 に示す。間隔 2.23Å の干渉縞が観察され、この間隔は金属間化合物 PtZn (111)面の面間隔 2.22Å と良く一致した。

PtZn/SiO₂ 上の粒子における電子線回折像を図 2-34 に示す。PtZn 単結晶に対応する回折ピークが得られ、それぞれの回折スポットを図中に示した通りに帰属できた。

以上の結果から、PtZn/SiO₂ 上には、PtZn の単結晶微粒子が形成されていることが明らかになった。他の Pt 系触媒についても金属間化合物の回折ピークを示したものは、同様に単結晶の金属間化合物微粒子が形成されていると考えられる。

2-4 結言

本実験における含浸担持法で調製した Pt-M/SiO₂ 中に存在する結晶相は、第二金属 M によって以下のように異なることが、XRD 測定により明らかとなった。M として前周期遷移

元素 (Ti~Mn) を用いた場合、金属間化合物および固溶体合金は生成しない。Co、Ni および Cu を用いた場合は、固溶体合金が形成され、Fe および典型元素の場合では、金属間化合物が主に単一相として形成される。これらの結晶相は 4~42 nm の結晶子径をもつ。CO 吸着量から求めた Pt の分散度は、XRD のピーク半値幅から求めた値と比べて、M が Fe、Zn および Pb の場合に小さな値となった。XPS および CO-IR により、調製した Pt 系触媒表面にある Pt 原子の電子状態を求めたところ、表面 Pt 原子は 0 価に近い形式電荷をもつが、第二金属 M の種類によって異なる電子密度を有することが明らかとなった。TEM および電子線回折測定により、PtZn/SiO₂ 上には平均粒子径 8.4 nm の金属間化合物 PtZn 単結晶微粒子が形成されていることがわかった。

表 2-1. 金属間化合物触媒 Pt-M/SiO₂ の調製法および調製諸条件

entry	M	調製法	M 前駆体	溶媒	還元温度 /°C	還元時間 /min
1	Ti	逐次含浸	Ti(acac) ₂ (ⁱ PrO) ₂	ⁱ PrOH	600	120
2	V	逐次含浸	V(acac) ₃	アセトン	600	120
3	Cr	逐次含浸	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	水	600	120
4	Mn	逐次含浸	Mn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	水	600	120
5	Fe	逐次含浸	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	水	900	120
6	Co	逐次含浸	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	水	900	120
7	Ni	逐次含浸	Ni(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	水	900	120
8	Cu	逐次含浸	Cu(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	水	600	60
9	Zn	逐次含浸	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	水	600	60
10	Ga	逐次含浸	Ga(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	水	600	60
11	In	逐次含浸	In(NO ₃) ₃ ·8.8H ₂ O	硝酸	600	120
12	Sn	共含浸*	SnCl ₂ ·2H ₂ O	MeOH	800	120
13	Sb	共含浸*	SbCl ₃	アセトン	800	120
14	Pb	共含浸	Pb(NO ₃) ₂	水	600	120
15	Bi	共含浸	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	硝酸	800	120

※本文中で詳述。

表 2-2. CO パルス吸着法により求めた Pt-M/SiO₂ における Pt の分散度

触媒	Pt 担持量 / μmol·g ⁻¹	CO 吸着量 / μmol·g ⁻¹	CO 吸着量から 求めた分散度 (%)	結晶子径から 求めた分散度(%)
Pt/SiO ₂	154	50	32	35
PtFe/SiO ₂	153	2.4	1.6	20
Pt-Co/SiO ₂	152	33	22	24
Pt-Ni/SiO ₂	154	53	34	24
Pt-Cu/SiO ₂	152	18	12	29
PtZn/SiO ₂	152	4.6	3.0	20
PtIn/SiO ₂	151	5.1	3.4	—
PtPb/SiO ₂	149	4.0	2.7	20

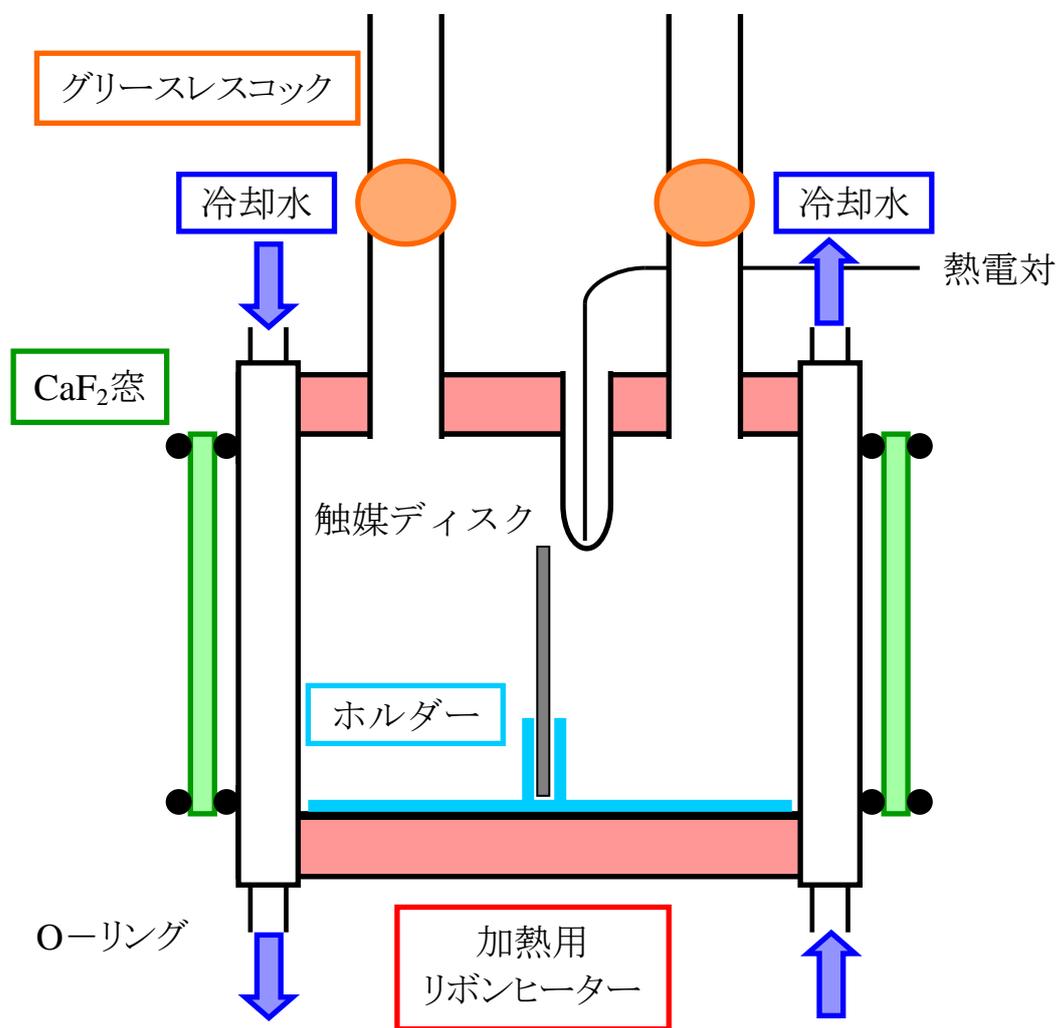


図 2-1. CO-IR 測定用セルの模式図

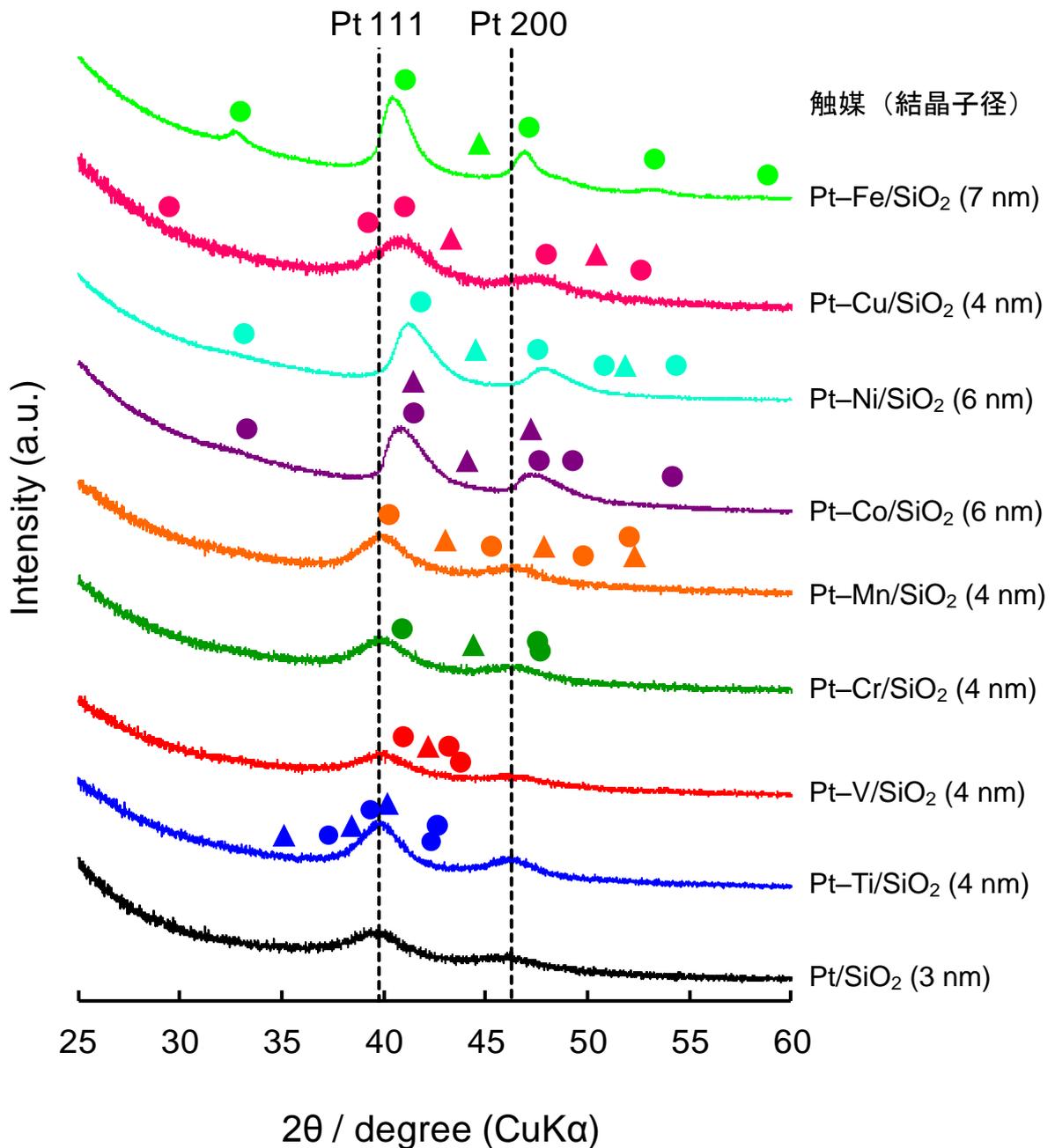


図 2-2. 調製した触媒の XRD パターン (Pt/SiO₂ および M が遷移元素の場合)。各色の●および▲は、それぞれ金属間化合物 PtM および M 単体の ICDD カードにおける回折ピーク位置を示す (ICDD カード番号 : Pt, 00-004-0802; PtTi, 00-019-0917; Ti, 00-044-1294; PtV, 00-019-0918; V, 00-022-1058; PtCr, 00-034-0707; Cr, 00-006-0694; PtMn, 01-071-9671; Mn, 00-032-0637; PtCo, 00-043-1358; Co, 01-071-4652; PtNi, 01-072-2524; Ni, 00-004-0850; PtCu, 00-042-1326; Cu, 00-004-0836; PtFe, 00-043-1359; Fe, 00-006-0696)。

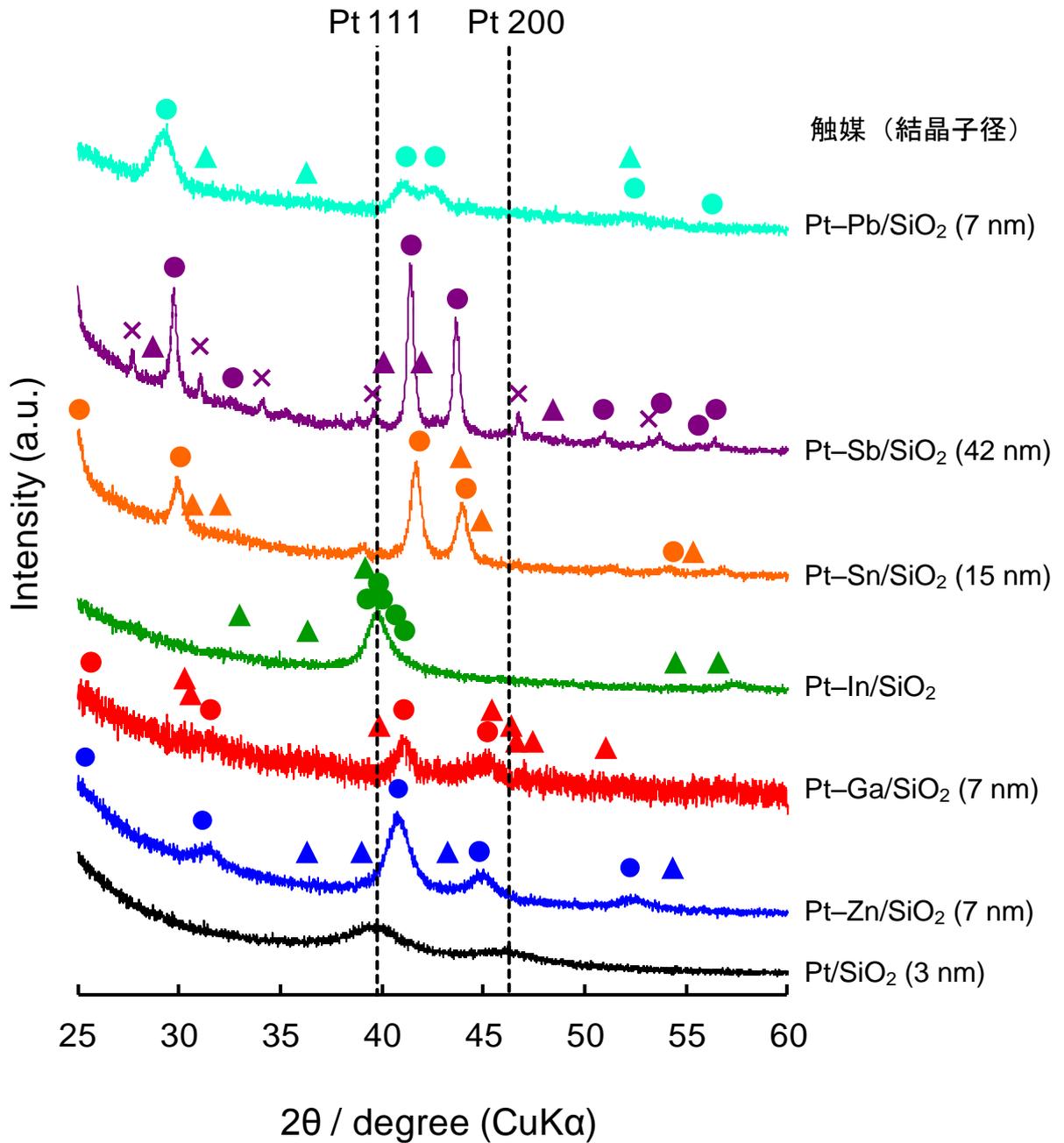


図 2-3. 調製した触媒の XRD パターン (Pt/SiO₂ および M が典型元素の場合)。各色の●および▲は、それぞれ金属間化合物 PtM および M 単体の ICDD カードにおける回折ピーク位置を示す。また Pt-Sb/SiO₂ については PtSb₂ の回折ピーク位置 (×) も示している (ICDD カード番号 : Pt, 00-004-0802; PtZn, 01-072-3027; Zn, 00-004-0831; PtGa, 04-004-4951; Ga, 01-073-6827; PtIn, 01-073-9004; In, 00-005-0642; PtSn, 00-025-0614; Sn, 04-004-7747; PtSb, 03-065-3432; PtSb₂, 01-075-6450; Sb, 00-005-0562; PtPb, 00-006-0374; Pb, 00-004-0686)。

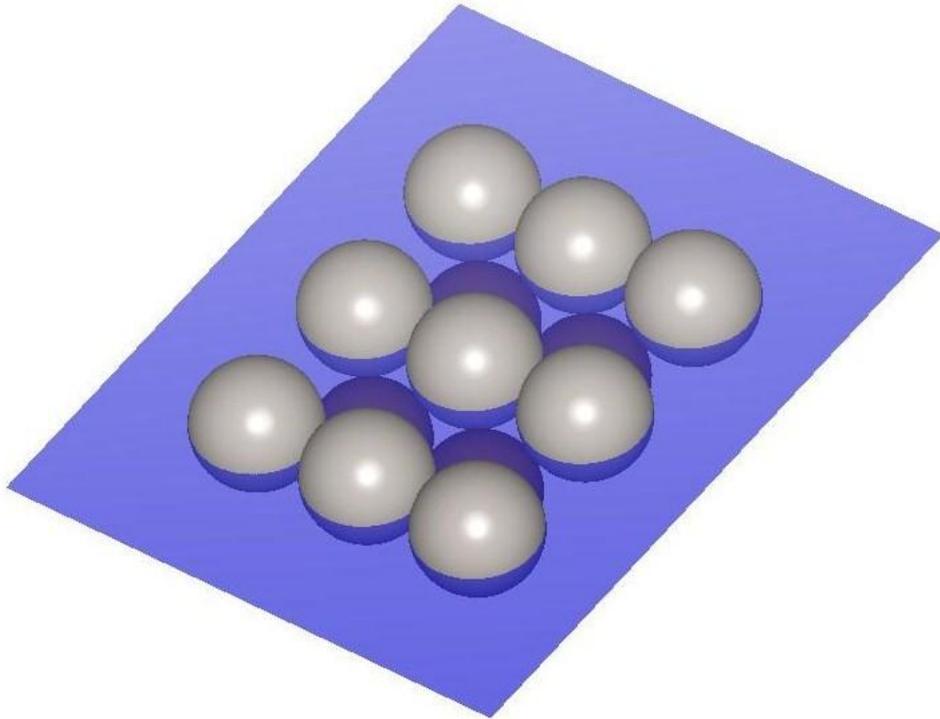


図 2-4. 金属間化合物 PtFe の(100)面 (灰色 : Pt、褐色 : Fe)

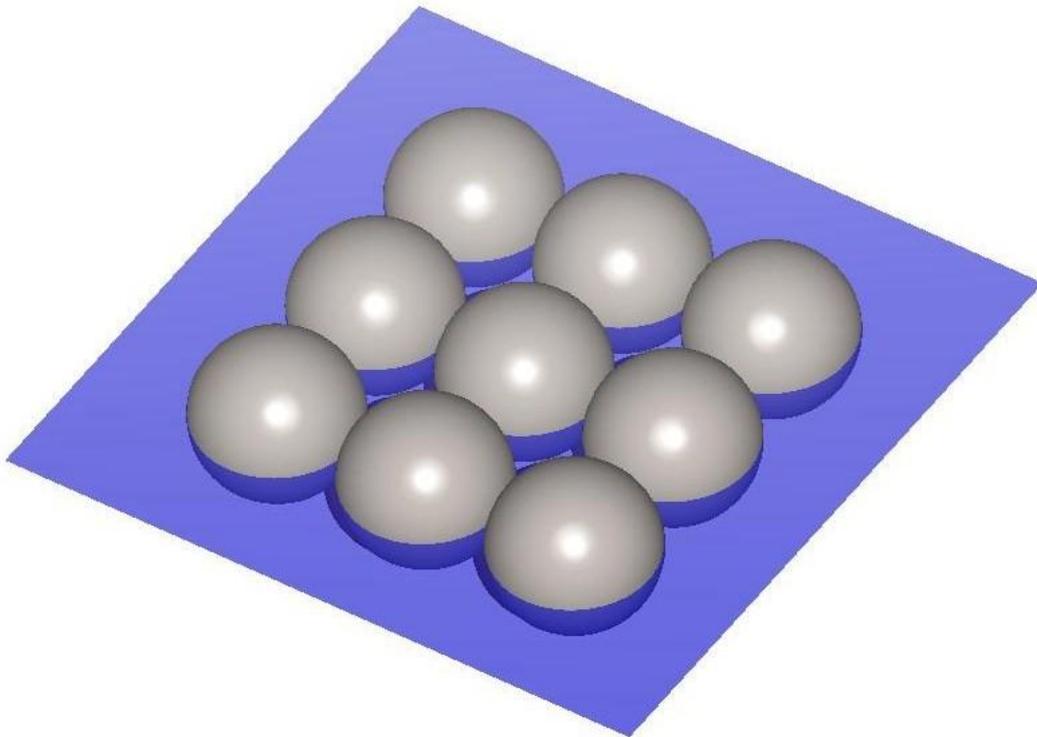


図 2-5. 金属間化合物 PtFe の(001)面 (灰色 : Pt、褐色 : Fe)

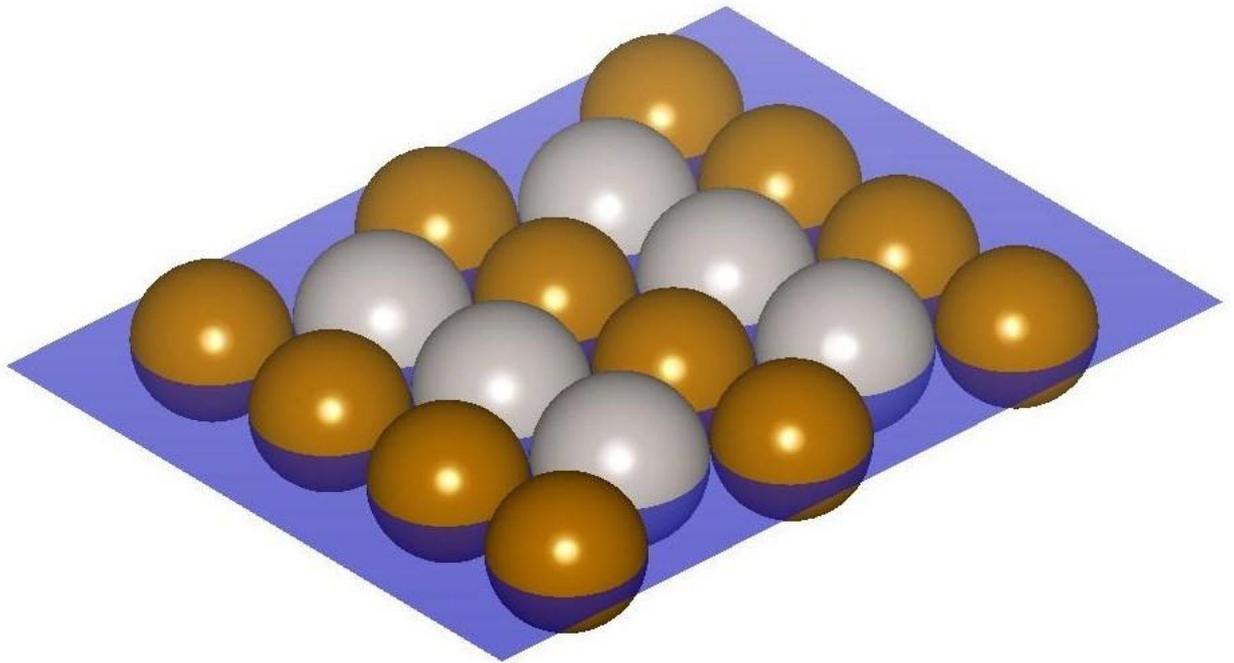


図 2-6. 金属間化合物 PtFe の(101)面 (灰色 : Pt、褐色 : Fe)

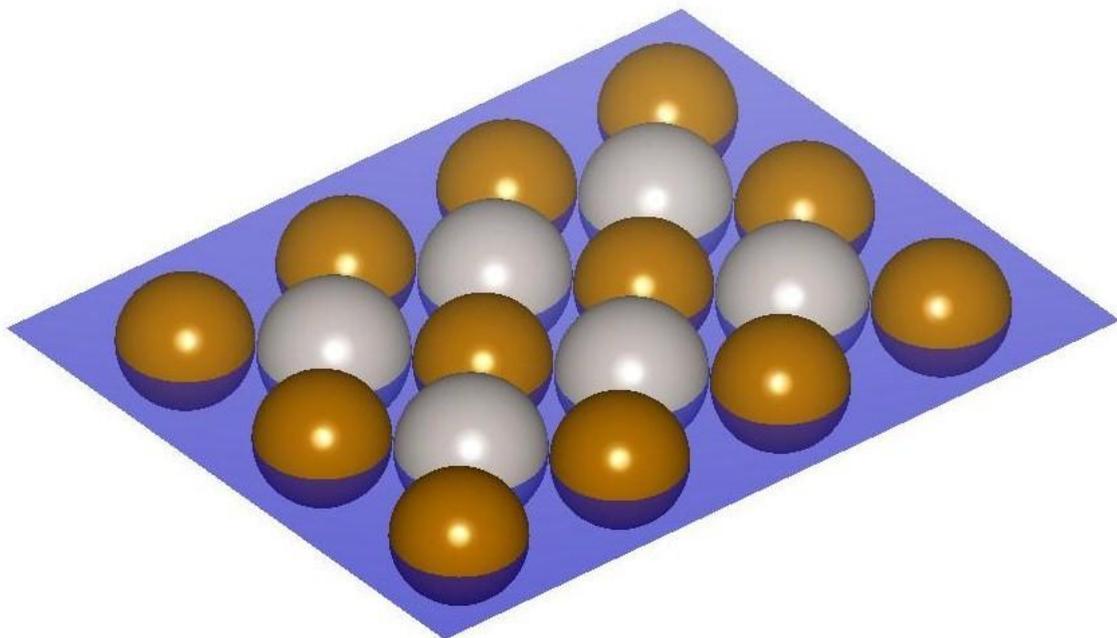


図 2-7. 金属間化合物 PtFe の(110)面 (灰色 : Pt、褐色 : Fe)

表 2-3. PtFe の各結晶面における原子充填率

結晶面	単位格子面積 / \AA^2	原子占有面積 / \AA^2	原子充填率 (%)	備考
(100)=(010)	10.09	6.07	60.2	Pt のみ
(100)=(010)	10.09	4.99	49.5	Fe のみ
(001)	7.40	6.07	82.0	Pt のみ
(001)	7.40	4.99	67.4	Fe のみ
(101)=(011)	12.51	11.05	88.4	
(110)	14.28	11.05	77.4	

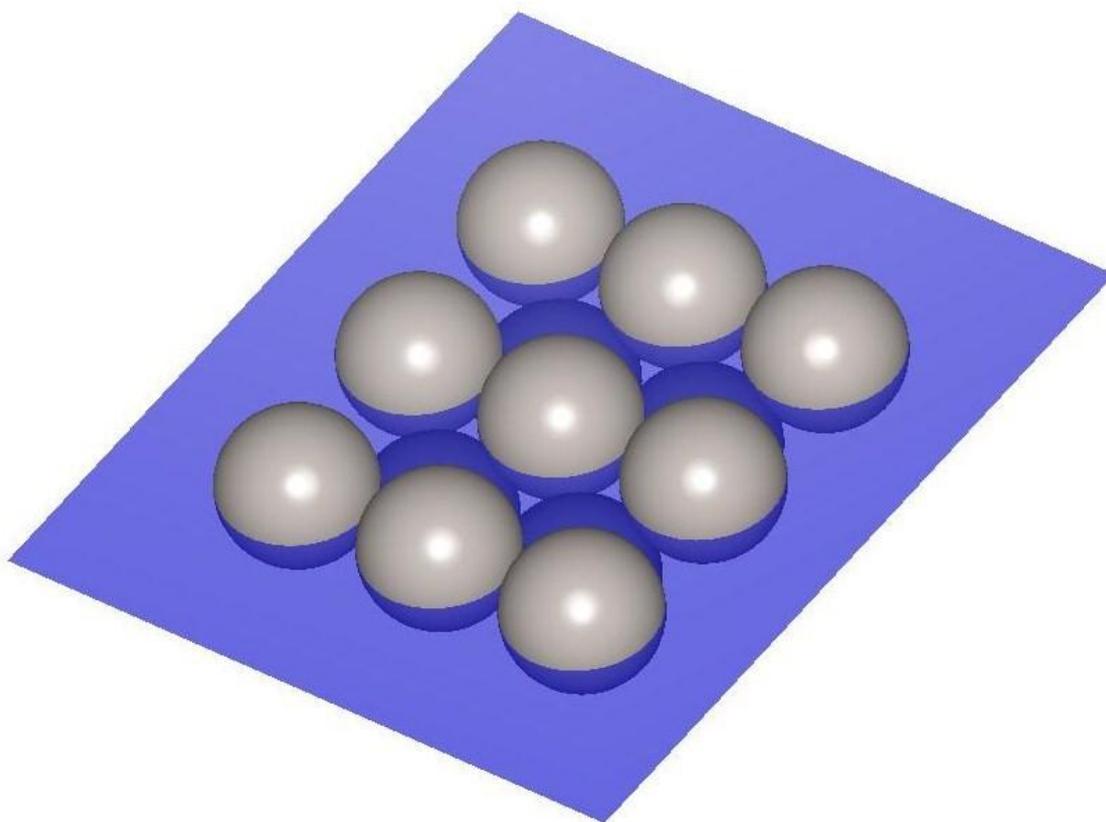


図 2-8. 金属間化合物 PtZn の(100)面 (灰色 : Pt、濃灰色 : Zn)

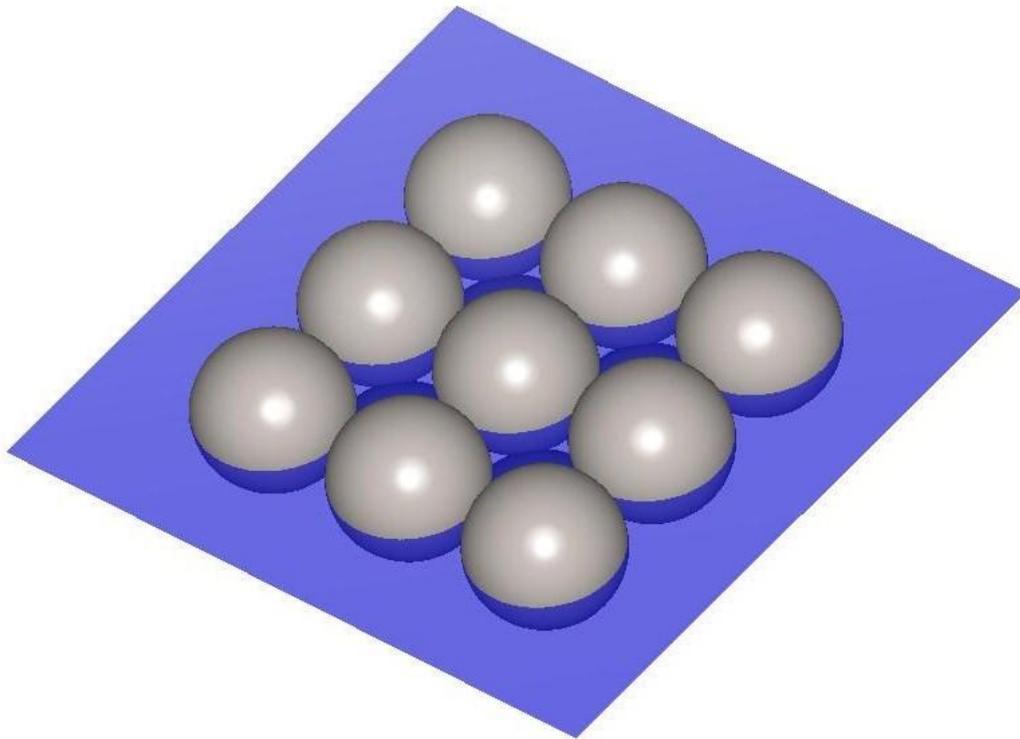


図 2-9. 金属間化合物 PtZn の(001)面 (灰色 : Pt、濃灰色 : Zn)

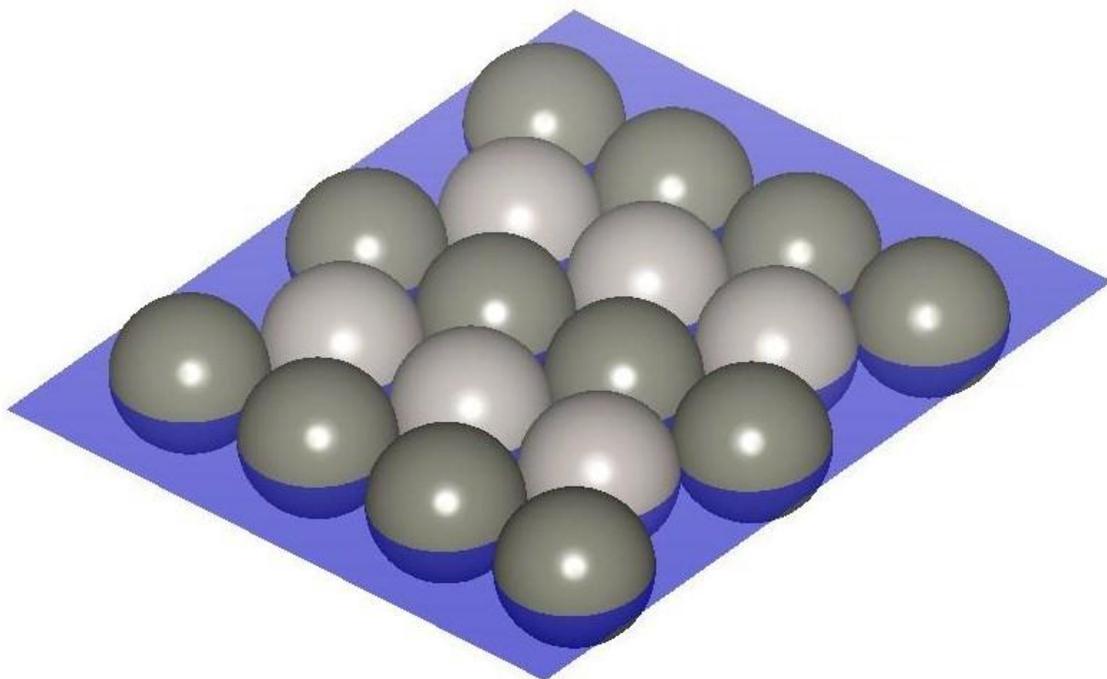


図 2-10. 金属間化合物 PtZn の(101)面 (灰色 : Pt、濃灰色 : Zn)

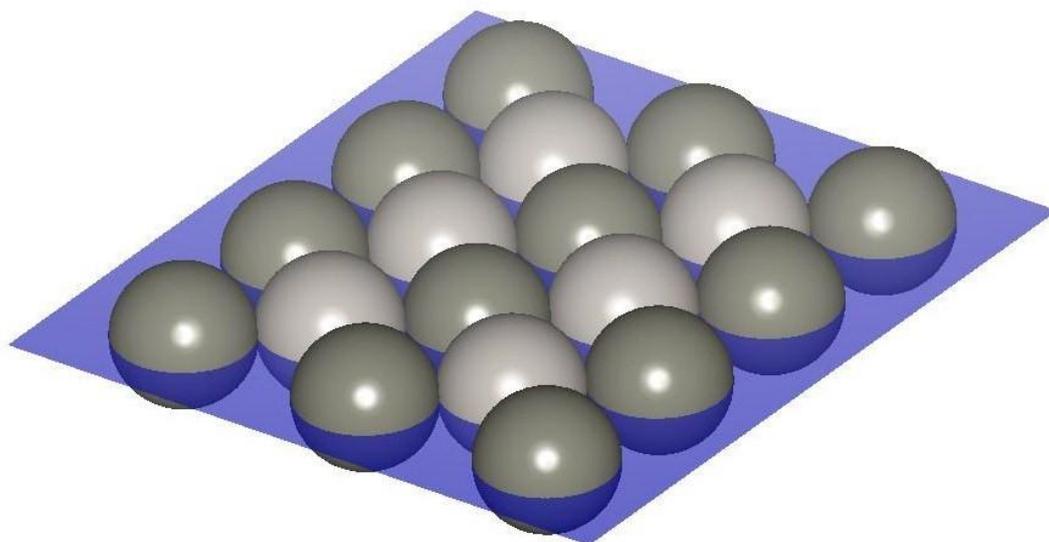


図 2-11. 金属間化合物 PtZn の(110)面 (灰色 : Pt、濃灰色 : Zn)

表 2-4. PtZn の各結晶面における原子充填率

結晶面	単位格子面積 / \AA^2	原子占有面積 / \AA^2	原子充填率 (%)	備考
(100)=(010)	9.95	6.07	61.0	Pt のみ
(100)=(010)	9.95	4.99	56.7	Zn のみ
(001)	8.18	6.07	74.2	Pt のみ
(001)	8.18	4.99	69.0	Zn のみ
(101)=(011)	12.90	11.05	90.8	
(110)	14.09	11.05	83.1	

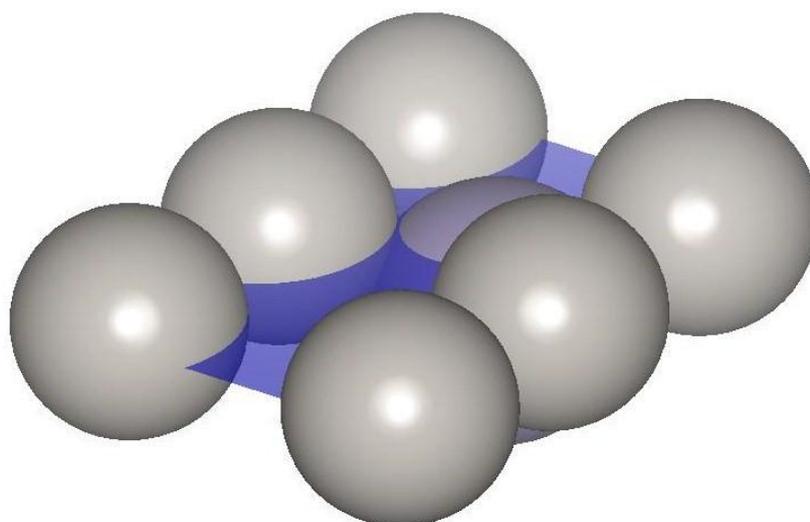


図 2-12. 金属間化合物 PtSn の(100)面 (灰色 : Pt、青灰色 : Sn)

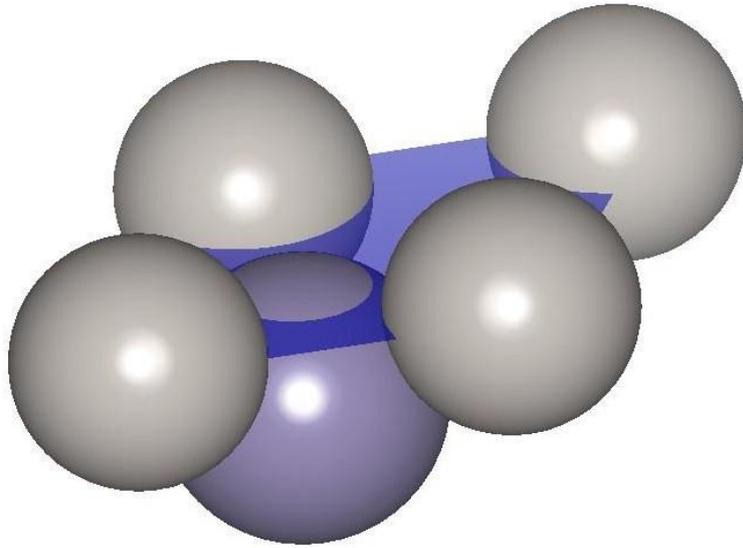


図 2-13. 金属間化合物 PtSn の(001)面 (灰色 : Pt、青灰色 : Sn)

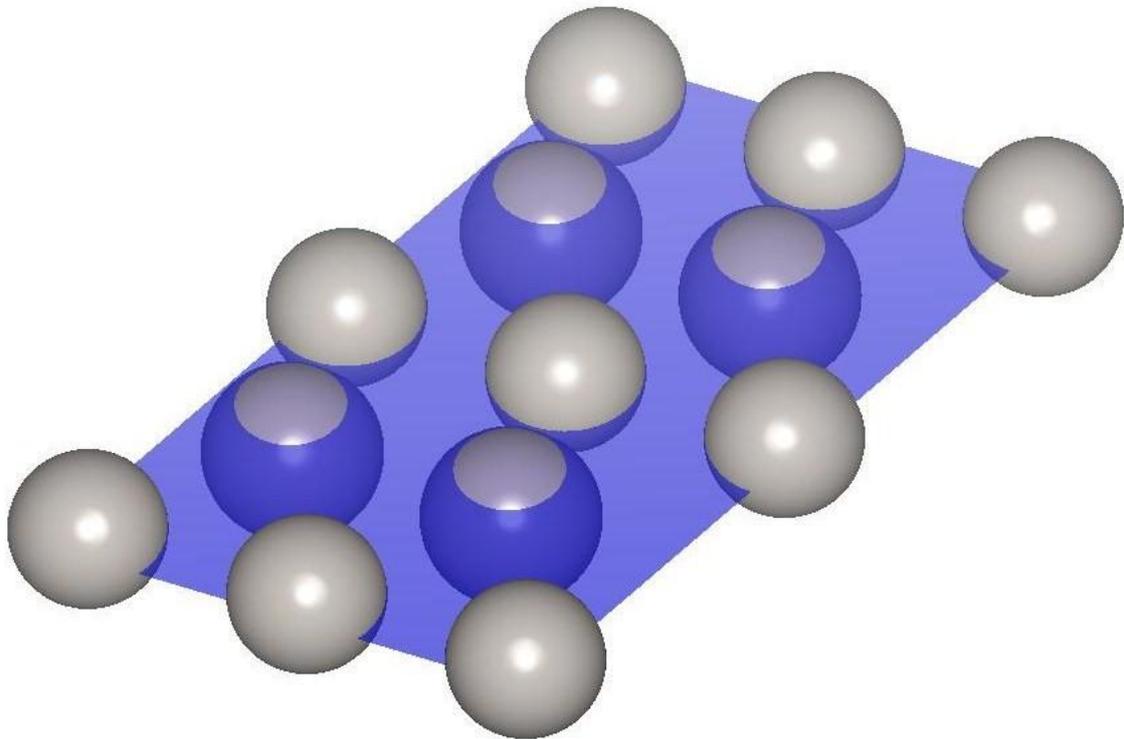


図 2-14. 金属間化合物 PtSn の(101)面 (灰色 : Pt、青灰色 : Sn)

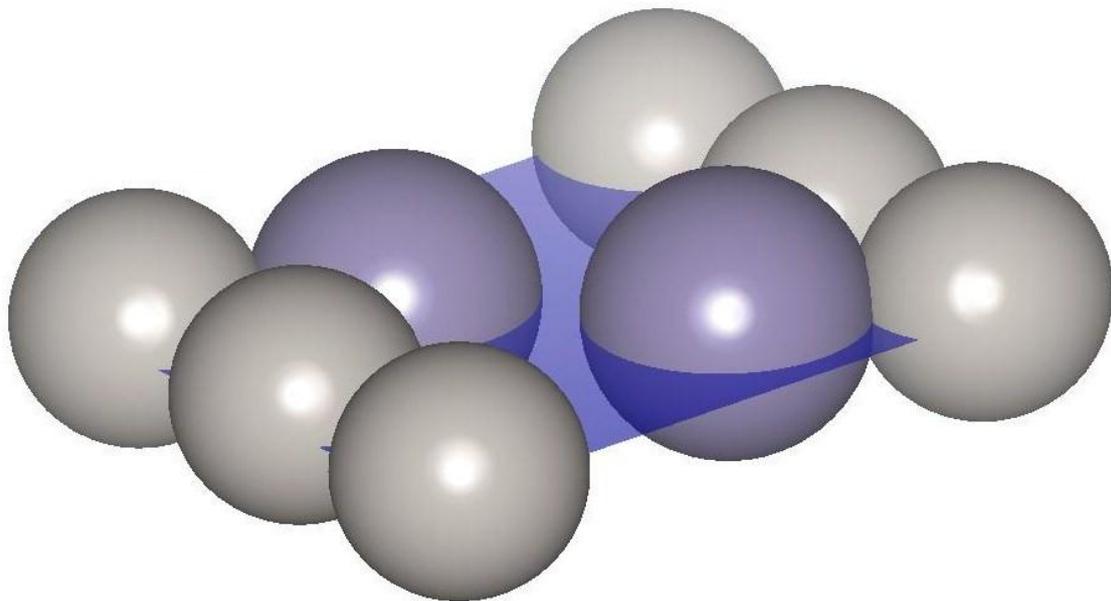


図 2-15. 金属間化合物 PtSn の(110)面 (灰色 : Pt、青灰色 : Sn)

表 2-5. PtSn の各結晶面における原子充填率

結晶面	単位格子面積 / \AA^2	原子占有面積 / \AA^2	原子充填率 (%)
(100)=(010)	22.3	13.90	62.3
(001)	14.6	6.62	74.2
(101)=(011)	53.3	15.63	29.3
(110)	38.7	24.45	83.1

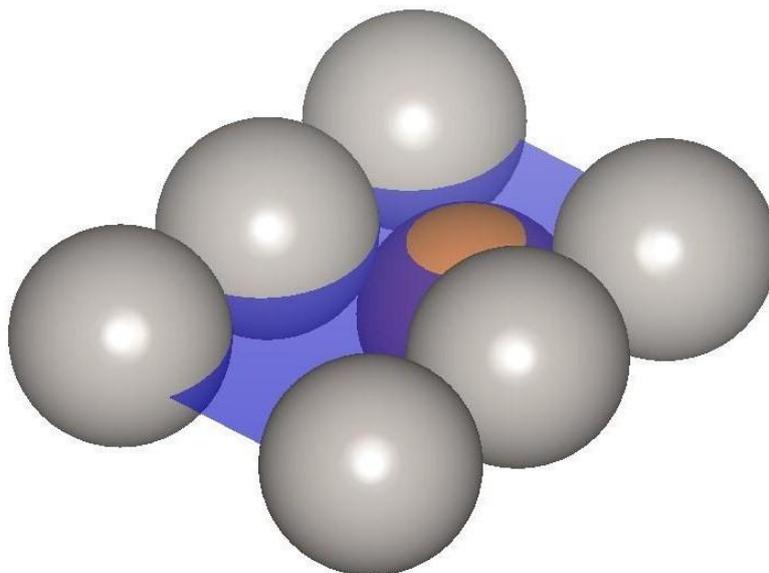


図 2-16. 金属間化合物 PtSb の(100)面 (灰色 : Pt、紅色 : Sb)

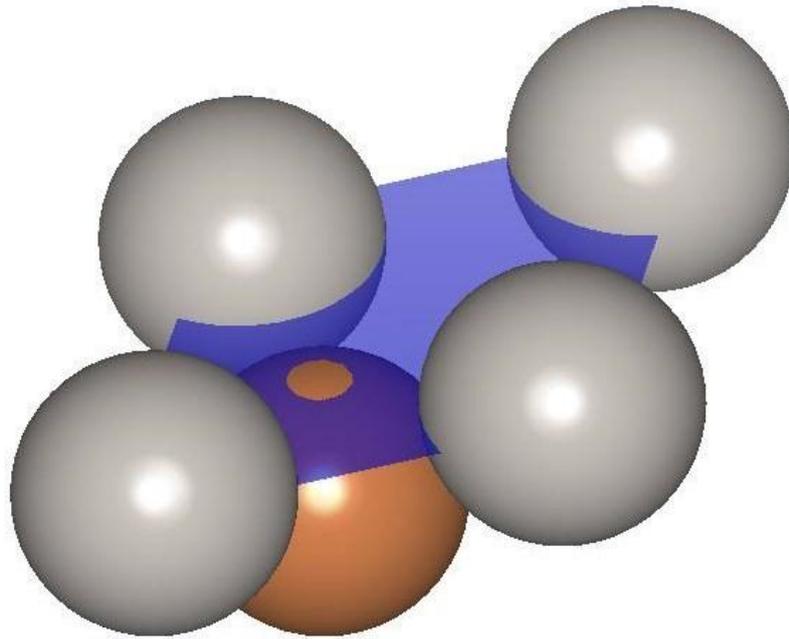


図 2-17. 金属間化合物 PtSb の(001)面 (灰色 : Pt、紅色 : Sb)

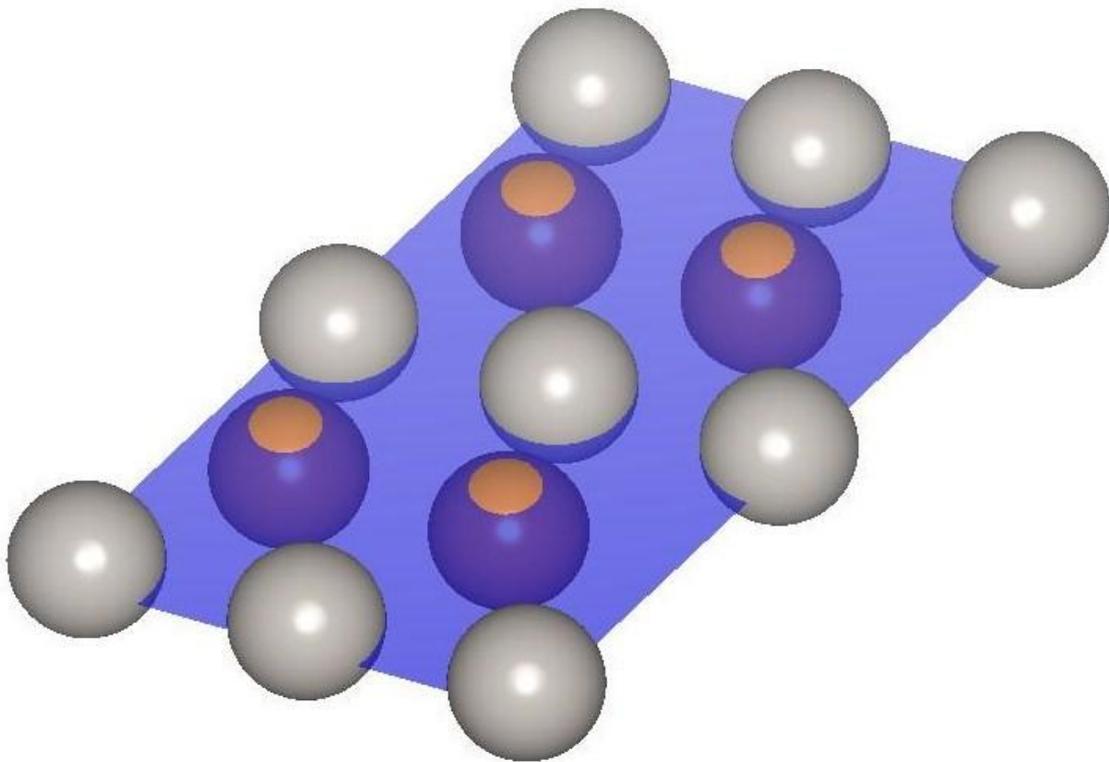


図 2-18. 金属間化合物 PtSb の(101)面 (灰色 : Pt、紅色 : Sb)

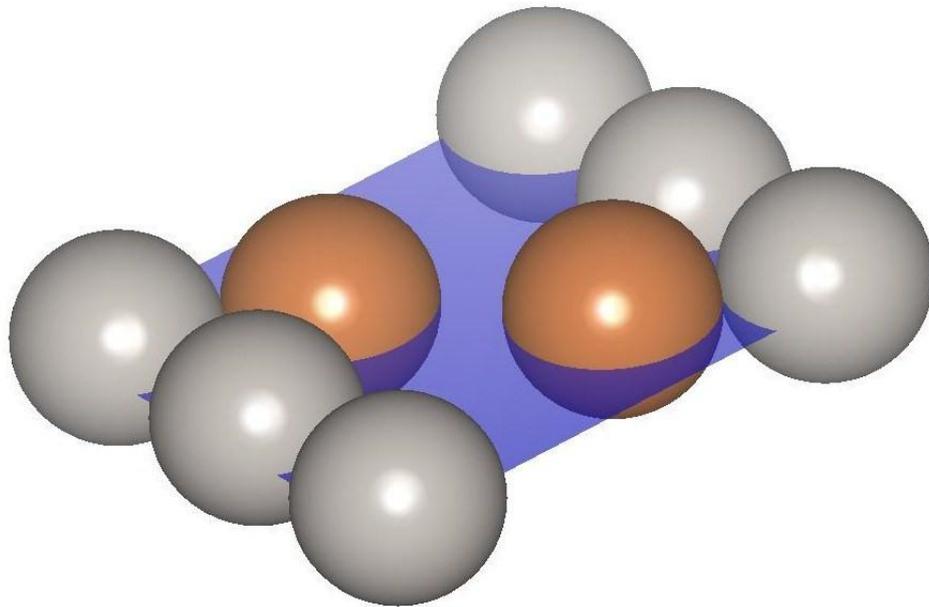


図 2-19. 金属間化合物 PtSb の(110)面 (灰色 : Pt、紅色 : Sb)

表 2-6. PtSb の各結晶面における原子充填率

結晶面	単位格子面積 / \AA^2	原子占有面積 / \AA^2	原子充填率 (%)
(100)=(010)	23.34	13.81	59.2
(001)	14.83	6.33	42.7
(101)=(011)	56.27	15.48	27.5
(110)	40.44	24.45	60.5

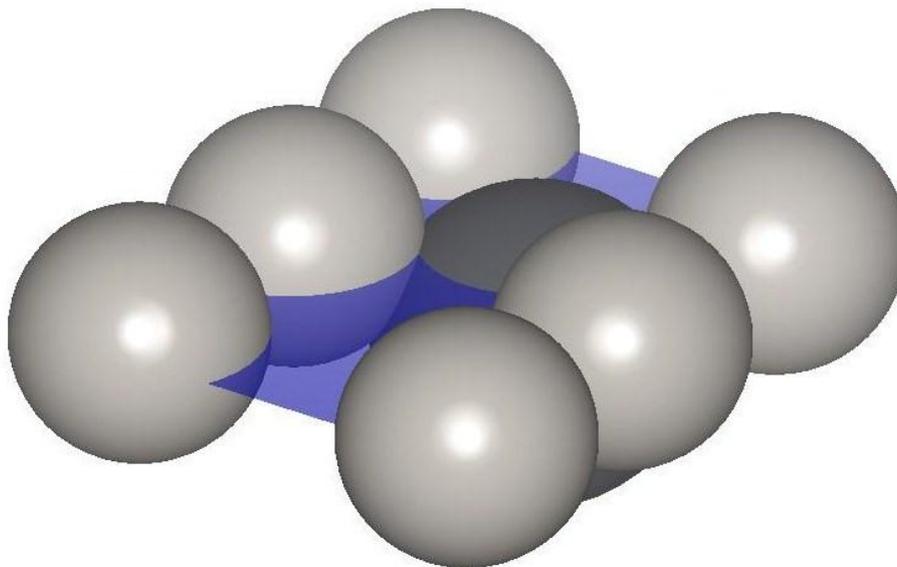


図 2-20. 金属間化合物 PtPb の(100)面 (灰色 : Pt、黒 : Pb)

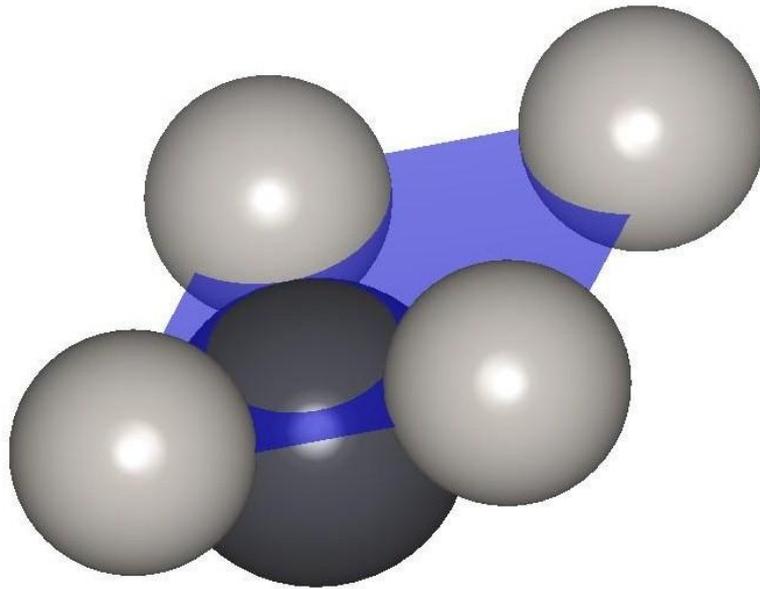


図 2-21. 金属間化合物 PtPb の(001)面 (灰色 : Pt、黒 : Pb)

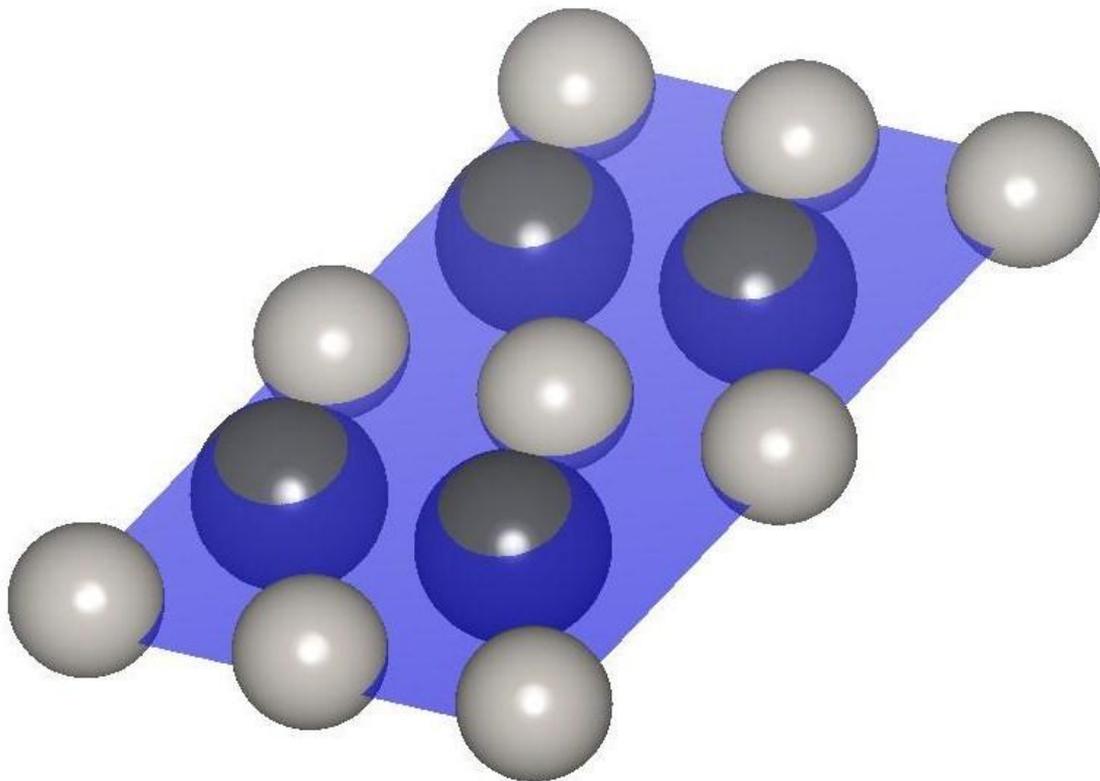


図 2-22. 金属間化合物 PtPb の(101)面 (灰色 : Pt、黒 : Pb)

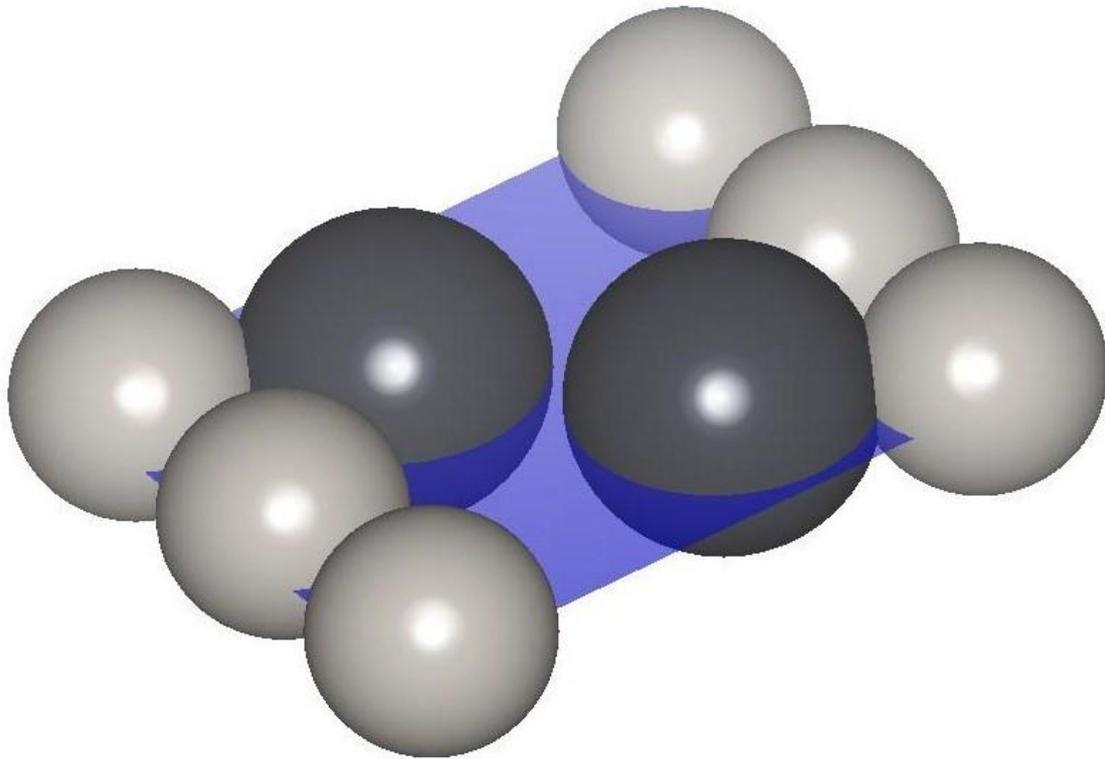


図 2-23. 金属間化合物 PtPb の(110)面 (灰色 : Pt、黒 : Pb)

表 2-7. PtPb の各結晶面における原子充填率

結晶面	単位格子面積 / \AA^2	原子占有面積 / \AA^2	原子充填率 (%)
(100)=(010)	23.34	17.57	75.3
(001)	15.72	10.35	65.8
(101)=(011)	56.27	20.70	36.8
(110)	40.44	32.50	80.4

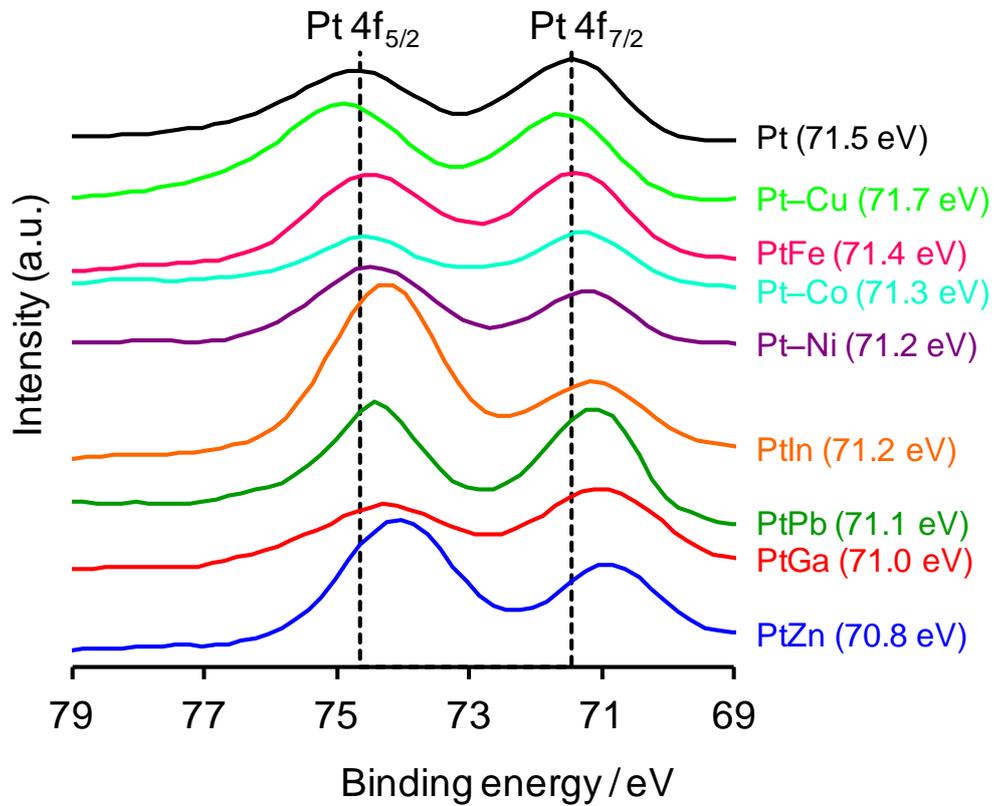


図 2-24. 調製した触媒の Pt 4f 領域における XPS と、Pt 4f_{7/2} 結合エネルギー

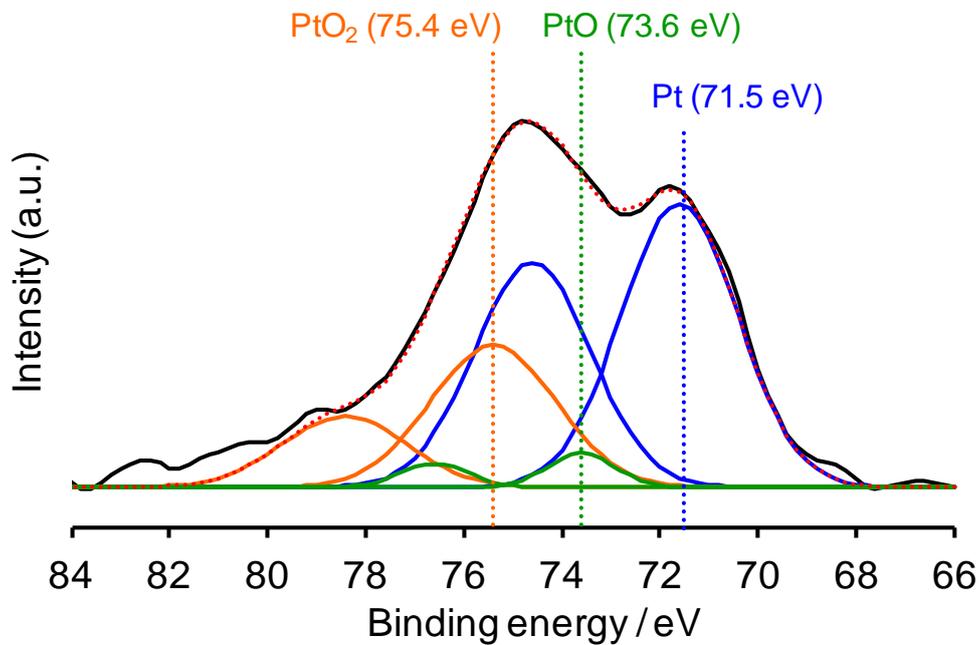


図 2-25. PtO_x/SiO₂ の Pt 4f 領域における XPS とそのピーク分離 (青色実線 : Pt、緑色実線 : PtO、橙色実線 : PtO₂)

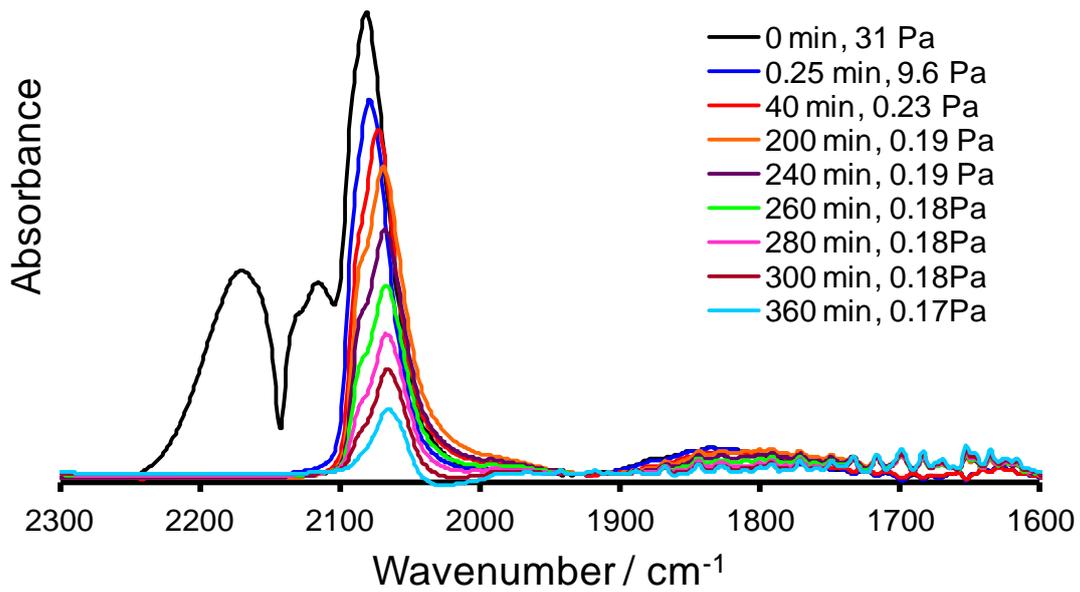


図 2-26. Pt/SiO₂ に吸着した CO 分子の IR スペクトルの真空排気下における時間変化

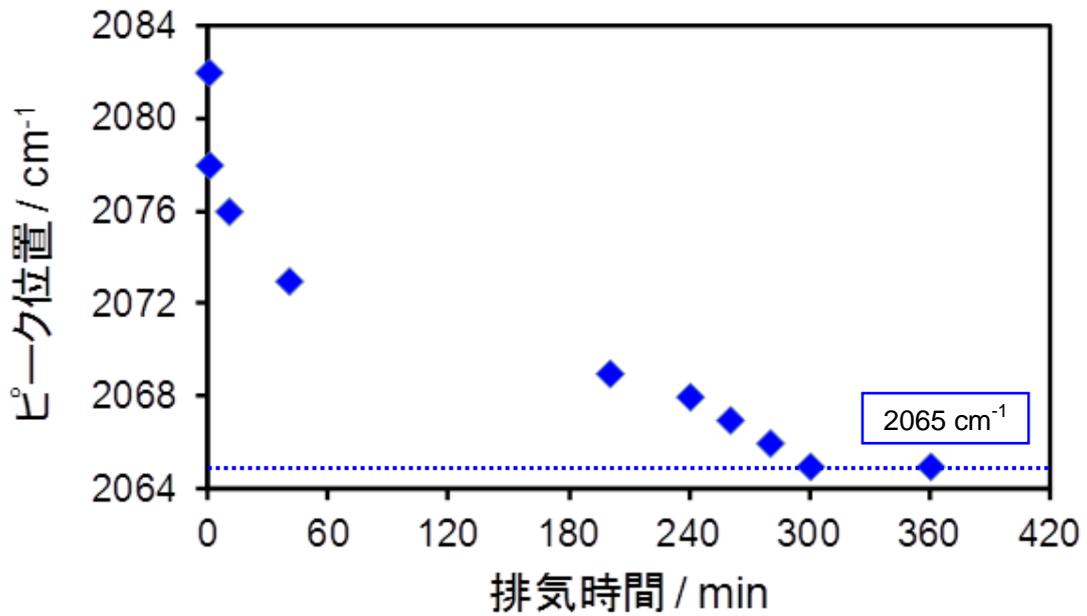


図 2-27. Pt/SiO₂ 上にリニア型吸着した CO 分子の C-O 伸縮振動のピーク波数 (真空排気下における時間変化)

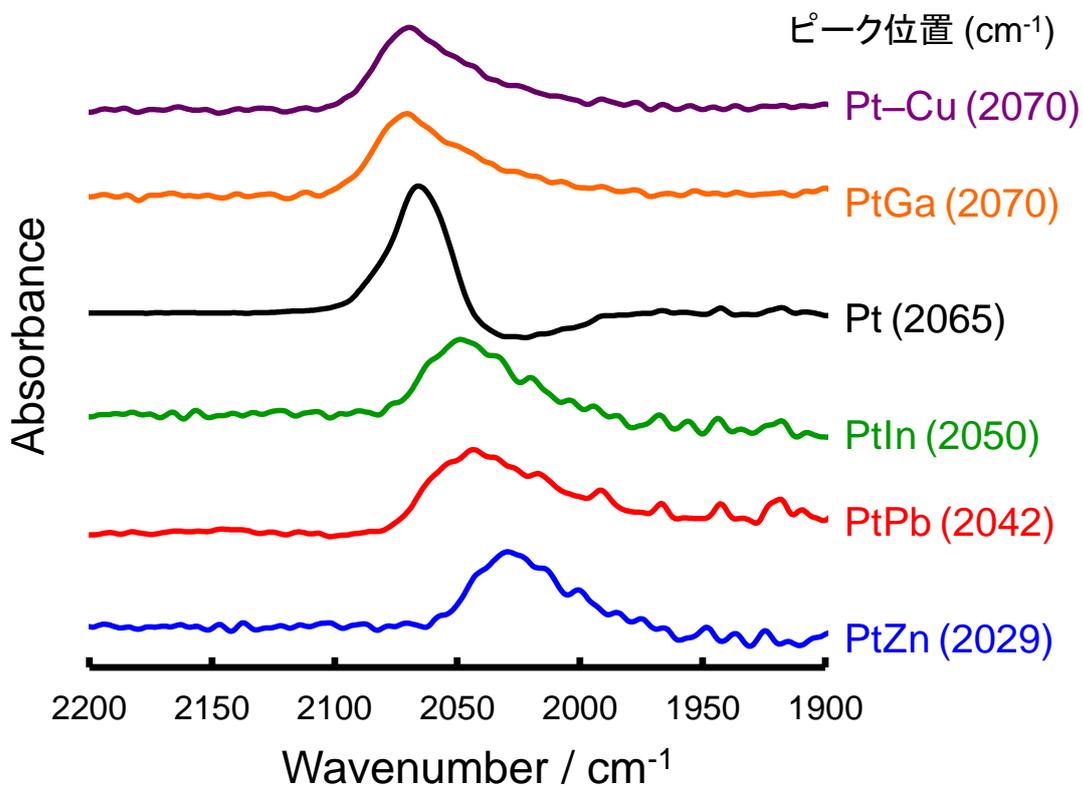


図 2-28. 触媒に吸着した CO 分子の真空排気後における IR スペクトルと
リニア型で吸着した CO 分子の C-O 伸縮振動波数

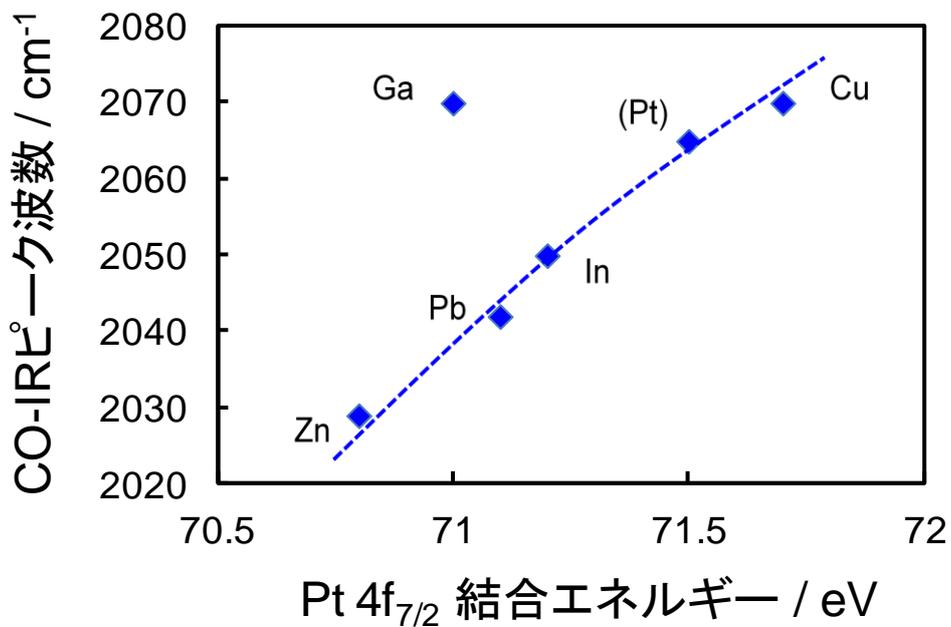


図 2-29. 各 Pt 系触媒の、XPS における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと、CO-IR におけるピーク波数との関係 (各点の横に第二金属を示す)

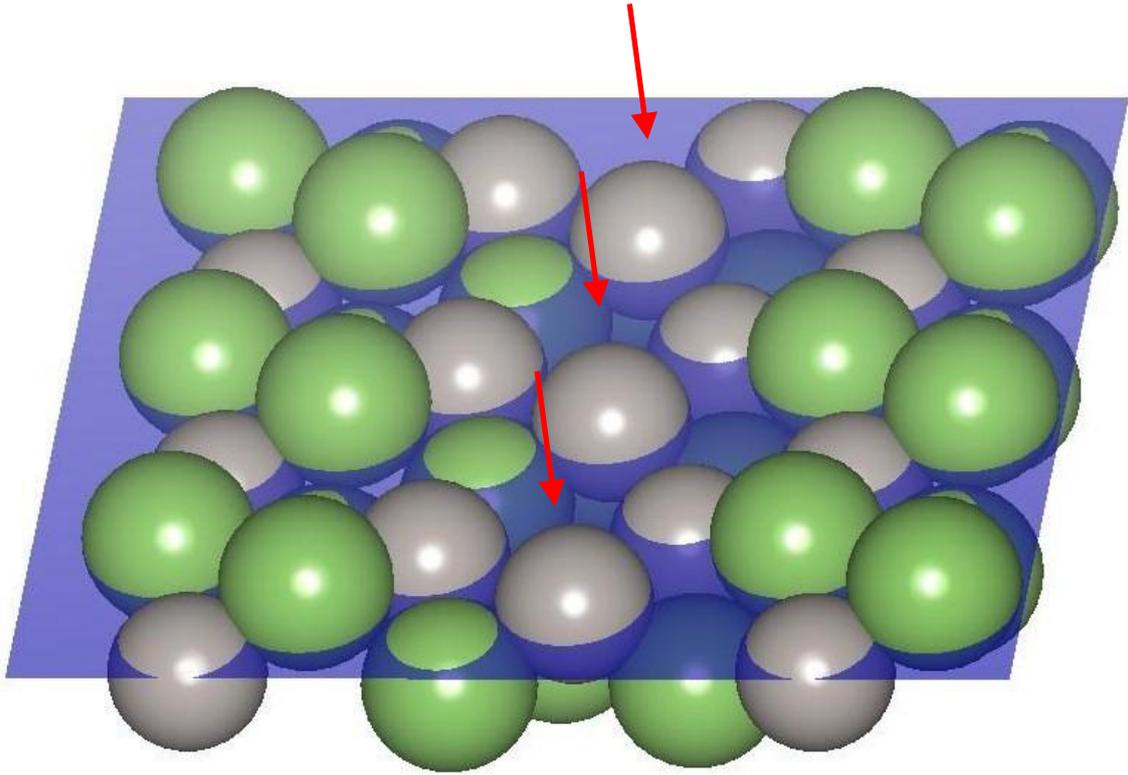


図 2-30. 金属間化合物 PtGa の(012)面 (灰色 : Pt、緑色 : Ga)

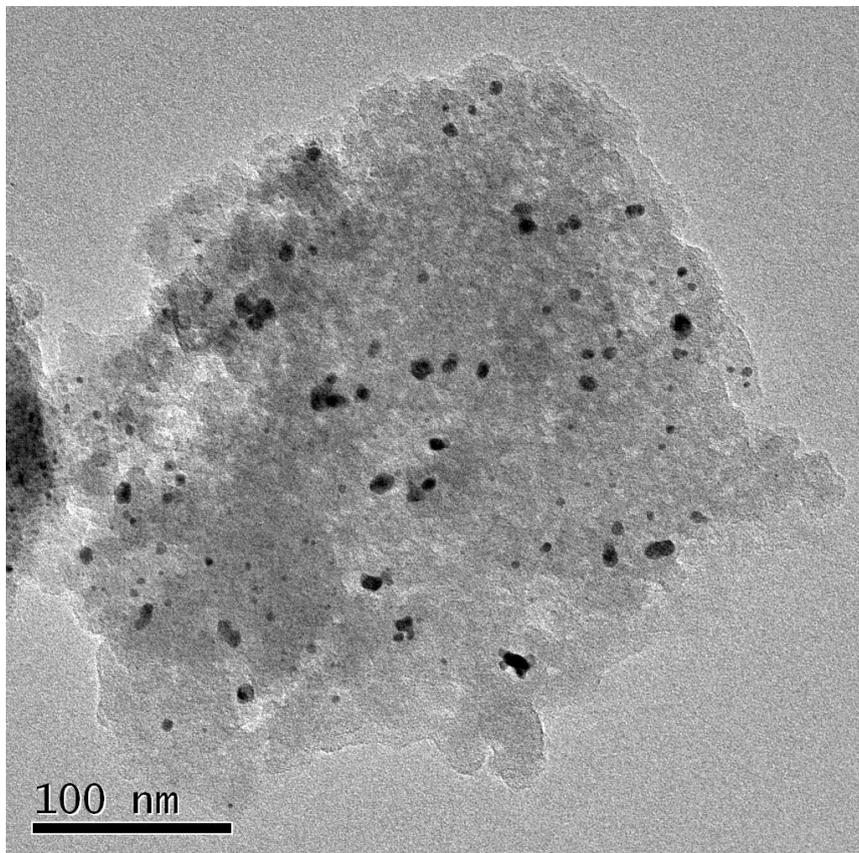


図 2-31. PtZn/SiO₂ の TEM 像

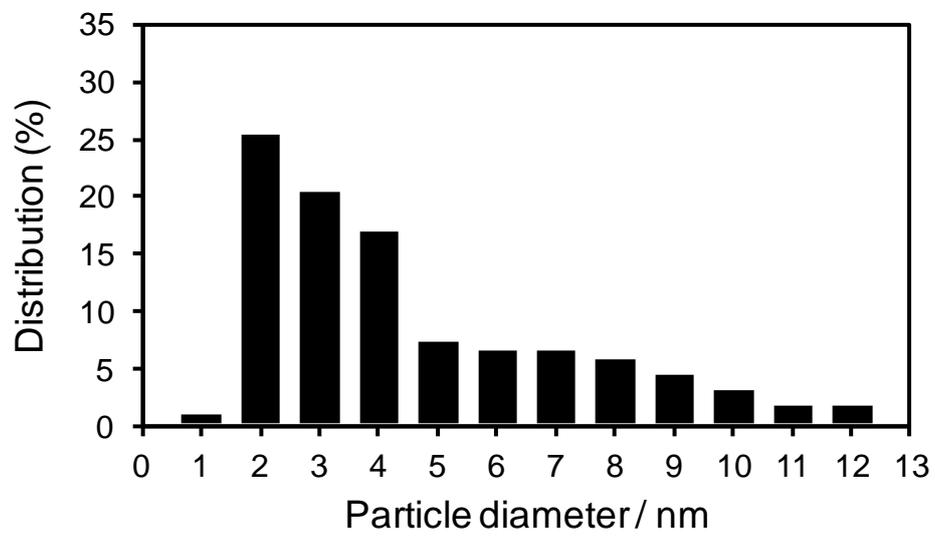


図 2-32. 図 2-10 の TEM 像より求めた粒子径分布

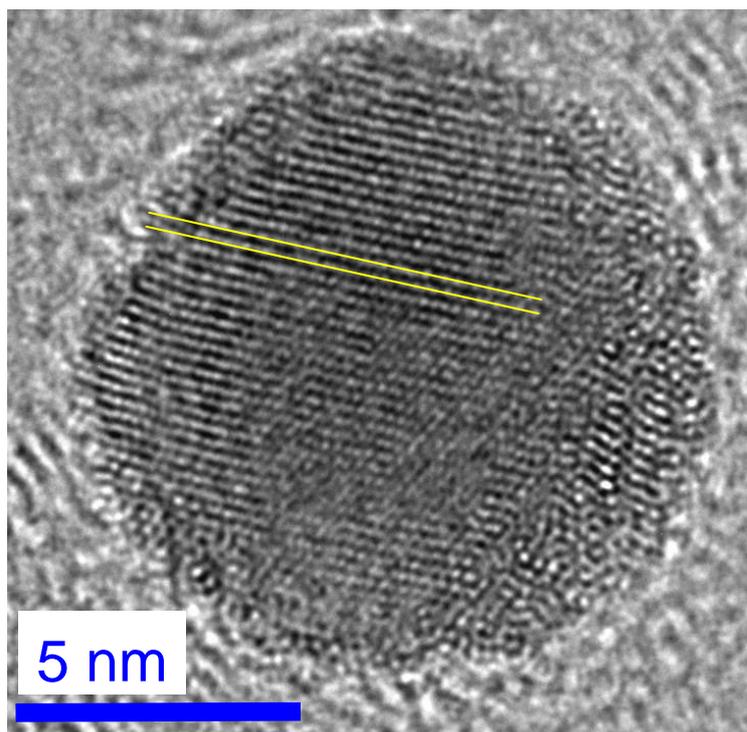


図 2-33 PtZn/SiO₂ 上の金属粒子の高解像度 TEM 像

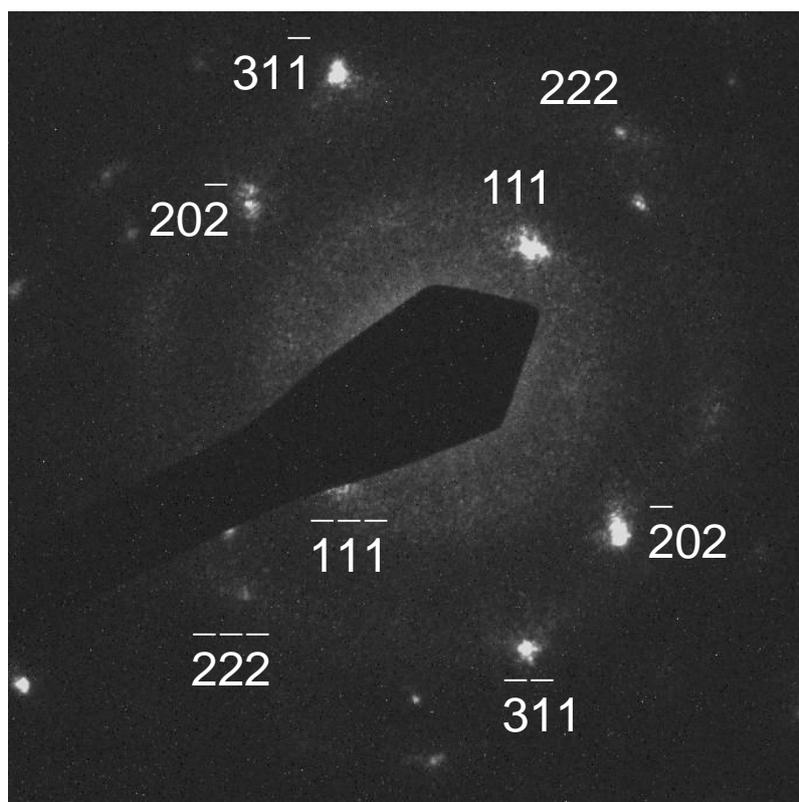


図 2-34 PtZn/SiO₂ の電子線回折像

第3章

Pt系金属間化合物触媒上での

4-クロロニトロベンゼンの水素化

3-1 緒言

本章では、2章で調製したPt系触媒を用いてハロニトロベンゼン(HNB)水素化を行い、活性およびハロアニリン(HAN)選択性の比較を行った結果を示す。HNB水素化のモデル反応物としては、

- (1) 選択的水素化について多くの研究例がある
- (2) 安価で取り扱いが容易である
- (3) 水素化生成物が有用である

という3点の理由から、4-クロロニトロベンゼン(4-CNB)を採用した。また、反応溶媒にはメタノールを用いた。一般的に貴金属系固体触媒上での水素化反応は極性溶媒中で速く進行することが知られており、極性の特に強いメタノール中では迅速に反応が進むと期待した。また、温和かつ安全な反応条件を指向し、反応は1気圧のH₂雰囲気下40°Cで行った。ここでは高い活性および4-クロロアニリン(4-CAN)選択性を示す触媒を見出すとともに、その活性・選択性が発現する要因を明らかにすることを目的とした。

また、4-CNB水素化と4-CAN脱塩素の速度論的解析を行い、それぞれにおける律速段階を推定した。さらに、触媒性能と2章のキャラクタリゼーション結果との比較から、触媒ごとに異なる活性および選択性が発現する理由を考察した。

3-2 実験

3-2-1 試薬

4-CNB水素化には以下の試薬を用いた。

4-クロロニトロベンゼン: 東京化成工業、98.0%

4-クロロアニリン: 東京化成工業、99.0%

3-ブロモアニリン: 和光純薬工業、98.0%

ニトロベンゼン: Aldrich、99.0%

アニリン: Aldrich、99.5%

ビフェニル: 東京化成工業、99.5%

メタノール: 関東化学、99.5%

アセトン: 関東化学、99.0%

HCl aq: 関東化学、37 wt%

H₂: 大陽日酸、>99.99999%

D₂: 高千穂化学工業、99.999%

3-2-2 4-クロロニトロベンゼン水素化反応

水素化反応は図 3-1 および 3-2 に示すバッチ式反応装置を用いて以下のように行った。攪拌子を 100 mL 三口フラスコに入れ、磁石で上部に固定した。触媒 200 mg (Pt 31 μmol) を秤量しフラスコに入れ、フラスコ内を Ar で置換した。60 mL/min の H₂ を流通させ、400°C (Pt/SiO₂ の場合) または 450°C (その他の触媒の場合) で 30 min 還元前処理を行った後、室温まで放冷した (図 3-1)。H₂ の流通を止めて反応容器を 1 気圧の H₂ で満たした後、メタノール 4.0 mL に溶解した反応物の 4-CNB 126 mg (800 μmol) および内部標準のビフェニル 123 mg (800 μmol) を、シリンジを用いてセプタムからフラスコ内に入れた。磁石を外して攪拌子を落とし、攪拌子を 130 rpm で回転させ、40°C のオイルバスにフラスコを浸けて反応を開始した (図 3-2)。下記図 3-3 に、本実験の反応式を示す。

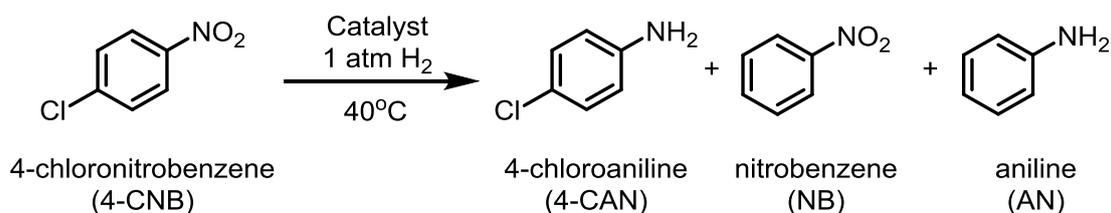


図 3-3. 4-クロロニトロベンゼン水素化

反応溶液の一部 (約 0.1 mL) をシリンジを用いてセプタムから取り出した。含まれる生成物を FID ガスクロマトグラフ (SHIMADZU 製 GC-14B) により、ビフェニルを内部標準として定量した。カラムは VARIAN 製 CP-Sil 5 CB (25 m×0.15 mm I.D df = 2 μm) を、キャリアガスは N₂ を用いた。カラム温度は初めに 150°C で 5 min 保持した後、10°C・min⁻¹ で 310°C まで昇温し、5 min 保持した。この条件における反応物、生成物および内部標準物質の保持時間を表 3-1 に示す。転化率、生成物 X の選択率および収率は以下のように求めた。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{0.8 - (4\text{-CNB の物質質量})/\text{mmol}}{0.8} \times 100$$

$$\text{生成物 X の選択率 (\%)} = \frac{(X \text{ の物質質量})/\text{mmol}}{0.8 - (4\text{-CNB の物質質量})/\text{mmol}} \times 100$$

$$\text{生成物 X の収率 (\%)} = \frac{(X \text{ の物質質量})/\text{mmol}}{0.8} \times 100$$

なお、対照実験として Ar 雰囲気下での反応と、3 倍の攪拌速度での反応を行った。Ar 雰囲気下では反応が進行しなかったことから、本反応条件下で溶媒のメタノールを水素源とする水素移動反応は進行していないことがわかった。また、攪拌速度を上げても反応速度は変化しなかったことから、本反応は H₂ の溶媒内拡散律速ではないことがわかった。

3-2-3 4-クロロニトロベンゼン水素化の速度論的解析

Pt/SiO₂、PtZn/SiO₂ および PtCu/SiO₂ を用いて速度論的解析を行った。具体的には、H₂ 分圧および 4-CNB 濃度を変えて水素化を行い、4-CNB の転化速度に与える影響を検討した。触媒の前処理、触媒反応、生成物の定量は 3-2-2 と同様に行った。H₂ 分圧は、Ar で希釈することにより調節した。

3-2-4 4-クロロニトロベンゼン水素化における速度論的同位体効果の検討

Pt/SiO₂ および PtZn/SiO₂ を用いて、4-CNB 水素化における速度論的同位体効果の検討を行った。3-2-2 と同様に、H₂ 流通下において触媒の還元前処理を行い放冷した後、D₂ で反応容器をパージした。そして、D₂ 雰囲気下で 4-CNB 水素化を行い、H₂ 雰囲気下の場合と 4-CNB 転化速度を比較した。

3-2-5 4-クロロアニリンの脱塩素反応

Pt/SiO₂、PtZn/SiO₂ および Pt-Cu/SiO₂ を用いて 4-CAN の脱塩素反応を行った。触媒の前処理、触媒反応、生成物の定量は 3-2-2 と同様に行い、反応物として 4-CNB の代わりに 4-CAN 102 mg (800 μmol) を用いた。下記図 3-4 に、本実験の反応式を示す。

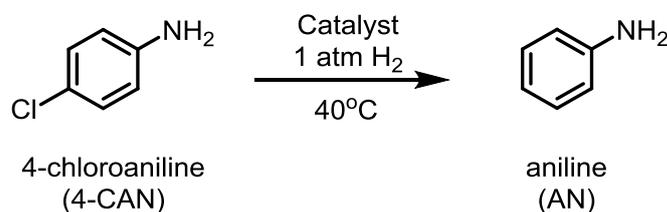


図 3-4. 4-クロロアニリンの脱塩素反応

3-2-6 SiO₂ および Pt/SiO₂ に対する吸着アニリン分子の赤外吸収スペクトル測定

Pt 系触媒上におけるアニリン類の吸着様式に関する情報を得るために、モデル化合物として AN を SiO₂ および Pt/SiO₂ に吸着させ、赤外吸収スペクトルを測定した。実験 2-2-3-4 にて用いたのと同じ、加熱操作が可能な石英製 IR セルの内部に、400 kg/cm² で直径約 20 mm のディスク状に加圧成型した SiO₂ または Pt/SiO₂ 100 mg を設置した (セルの模式図は図 2-1 を参照)。このセル内部を真空排気した後、60 mL/min の H₂ ガスを導入し、400°C (Pt/SiO₂ の場合) で 30 min 保持することで還元前処理を行った。同温度のまま真空排気を行い、H₂ および還元中に生成した水を除去した後、室温まで冷却した。その後、IR セルを透過型 IR スペクトル測定装置 (日本分光、FT/IR-4200) に設置し、触媒によるバックグラウンドスペクトルを測定した。室温で AN (150 Pa) を導入して 30 min 保持した後、室温で 180 min 排気し、IR スペクトルを測定した。IR スペクトルの測定条件は、測定範囲 4000~1000 cm⁻¹、分解能 1 cm⁻¹、積算回数 8 回とした。

3-2-7 4-クロロアニリンと 3-ブロモアニリンのハロゲン交換反応

4-CAN の脱塩素反応における C-Cl 結合の開裂に、触媒表面の水素種が関与しているかを検証するために、アルゴン雰囲気下において、4-CAN と 3-BAN を用いたハロゲン交換反応を行った。3-2-2 と同様に、 H_2 流通下において Pt/SiO₂ の還元前処理を行い放冷した後、Ar で反応容器をパージした。反応物として 4-CNB の代わりに 4-CAN 51 mg ($4.0 \times 10^2 \mu\text{mol}$) と 3-BAN 69 mg ($4.0 \times 10^2 \mu\text{mol}$) を用い、3-2-2 と同様に生成物を定量した。下記図 3-5 に、本実験の反応式を示す。

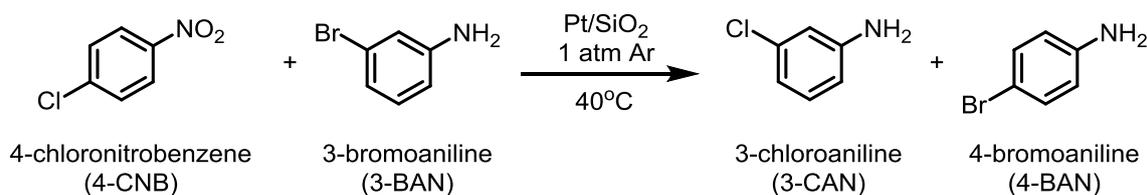


図 3-5. 4-クロロアニリンと 3-ブロモアニリンのハロゲン交換反応

3-2-8 水および塩化水素が選択性に与える影響の検討

4-CNB の水素化において、ニトロ基がアミノ基へ水素化されると 2 当量の水が生成する。また、脱塩素が起こると 1 当量の塩化水素が生成する。特に塩化水素は反応系を酸性にするため、生成物である 4-CAN の吸着に影響を与えたり、金属間化合物触媒における第二金属の溶出を引き起こしたりする可能性が考えられる。そこで、Pt/SiO₂ および PtZn/SiO₂ 触媒を用いて、水および塩化水素が触媒の活性および選択性に与える影響について評価した。触媒の前処理、反応条件は 3-2-2 と同様とし、反応溶液に 50 mg の水 (2.8 mmol) または 79 mg の塩酸 (37 wt%、水 2.8 mmol、塩化水素 0.8 mmol) を加えた。

3-3 結果と考察

3-3-1 4-クロロニトロベンゼン (4-CNB) 水素化反応

図 3-6 に、Pt/SiO₂ 上で 4-CNB 水素化を行った際の、生成物収率の経時変化を示す。Pt/SiO₂ の場合、反応初期においては 4-クロロアニリン (4-CAN) が主生成物であったが、反応時間 30 min 以降、4-CAN 収率が減少するとともに、アニリン (AN) 収率が急激に増加し、転化率が 100% に達した 60 min の時点での生成物は AN のみとなった。この結果から、Pt/SiO₂ 上では 4-CNB の水素化により生成した 4-CAN が AN へと逐次的に脱塩素されるため、4-CAN を選択的に得ることは難しいことが分かった。これとは対照的に、PtZn/SiO₂ を用いた場合は図 3-7 に示すような結果が得られた。反応を通じて NB および AN のいずれも検出されず、反応開始後 60 min で 4-CAN が定量的に得られた。この結果より、PtZn/SiO₂ 上においては脱塩素反応が完全に抑制され、ニトロ基の選択的な水素化が進行することが明らかになった。なお、Pt/SiO₂ および PtZn/SiO₂ を用いた反応のいずれにおいても、4-CNB、4-CAN、NB、

AN の濃度の合計は 4-CNB の初期濃度 (0.20 mol/L) とよく一致し、他の生成物は検出されなかった。

Pt 系触媒上で 4-CNB 水素化を行った結果の一覧を図 3-8 に示す (各触媒に含まれる金属結晶の空間群も併せて示している)。図中の黒い○印は反応時間 60 min における、赤・緑および青の棒グラフは転化率 50%前後における生成物分布を、それぞれ表す。Ni、Co、Fe を含む触媒は、Pt/SiO₂ と類似する結果を示した。すなわち、反応時間 60 min で 85%以上の高い転化率を示したが、転化率 50%前後において 60%程度の低い 4-CAN 選択率を示した。これらの触媒上では高転化率においてはさらに 4-CAN から AN への脱塩素が進行した。Pt-Cu/SiO₂ は転化率・4-CAN 選択率ともに著しく低い値を示した。これらの遷移元素を含む触媒と比較して、典型元素を第二金属とする触媒は PtSn/SiO₂を除いて、より高い 4-CAN 選択率を示した。PtGa/SiO₂ と PtZn/SiO₂ では、50%前後の転化率における 4-CAN 選択率は 100%に達した。さらに PtZn/SiO₂ は、Pt/SiO₂ に匹敵する高活性も示した。

以上の結果から、Pt 系触媒の中では PtZn/SiO₂ が高活性と高い 4-CAN 選択性を合わせ持つことが示された。反応結果を総合すると、

- (1) 遷移元素を第二元素とする触媒は金属種が固溶体合金 (空間群 $Fm\bar{3}m$) である場合が多く、4-CAN 選択率が低い
- (2) 典型元素を第二元素とする触媒は金属種が金属間化合物であり、4-CAN 選択率が高いという傾向がみられた。しかし、PtFe と PtZn は同じ結晶構造 (すなわち原子配列) をもつ金属間化合物であるが、大きく異なる活性および選択性を示した (PtSn と PtPb についても同様)。逆に、PtGa と PtZn は結晶構造が異なっているが触媒特性は類似していた。さらに、各結晶構造内における Pt-Pt 原子間距離と活性および選択性の間に、顕著な相関は見られなかった。したがって、Pt 原子の配列や原子間距離といった「幾何学的効果 (1 章参照)」は、4-CNB 水素化における触媒作用を支配する因子ではないと考えられる。この結果は、2 元金属触媒における第二金属添加によるもう一つの効果である「電子的効果」が、Pt 系触媒の 4-CNB 水素化に対する触媒作用を決定づけていることを示唆する。

3-3-2 4-クロロニトロベンゼン水素化の速度論的解析

3-3-1 での検討で最も高い 4-CAN 収率を与えた PtZn/SiO₂、逆に最も低活性・低 4-CAN 選択性であった Pt-Cu/SiO₂、および対照としての Pt/SiO₂ を用いて、速度論的解析を行った。固体触媒による 4-CNB 水素化は、触媒表面における H₂ の解離吸着によって生じた原子状水素と、同じく触媒に吸着した 4-CNB とが表面で反応する、いわゆる Langmuir-Hinshelwood 機構によって進む²⁶⁾。したがって、H₂ 分圧および 4-CNB 濃度が反応速度に与える影響を明らかにすることで、4-CNB 水素化の律速段階に関する知見が得られる。

図 3-9 に、Pt/SiO₂ 上で H₂ 分圧を変えて反応を行った時の転化率の経時変化を示す。H₂ 分圧が低くなるほど反応速度が低下した。これらの反応における、H₂ 分圧の対数値と、反応初期 (転化率 40%以下) における 4-CNB 転化速度 (図 3-9 中、各色破線の傾き) の対数値

との関係を図 3-10 に示す。傾き 1 の直線が得られたことから、4-CNB の消費速度は H_2 分圧に対して 1 次の依存性をもつことが明らかになった。また、Pt/SiO₂ 上で 4-CNB 濃度を変えて反応を行った時の、初期転化速度の 4-CNB 濃度依存性を図 3-11 に示す。この図から、4-CNB の消費速度の 4-CNB 濃度に対する依存性はほぼ 0 次であることがわかった。これは、触媒表面において 4-CNB が飽和吸着していることを示す。これらの結果から、4-CNB 水素化の律速段階は分子状の H_2 のみが関与する過程、たとえば H_2 の解離吸着であると考えられる。

Pt/SiO₂ の場合と同様に、PtZn/SiO₂ および Pt-Cu/SiO₂ を用いた場合でも、反応速度は H_2 分圧に対して 1 次、4-CNB 濃度に対して 0 次の依存性を示した (図 3-12~15)。ゆえに、PtZn/SiO₂ および Pt-Cu/SiO₂ 上での反応の律速段階も、 H_2 の関与する過程であることがわかった。

3-3-3 4-クロロニトロベンゼン水素化における速度論的同位体効果の検討

3-3-2 において、4-CNB 転化速度が H_2 分圧に対して 1 次の依存性を示したことから、4-CNB 水素化の律速段階は H_2 の解離吸着であることが示唆される。しかしながら、律速段階が H_2 の拡散過程である場合も、反応速度は H_2 分圧に対する 1 次の依存性を示しうる。律速段階がメタノール中における H_2 の拡散である場合について考えてみる。 H_2 の拡散が表面反応速度に比べて著しく遅いとき、4-CNB 水素化の速度は触媒の種類によらず同じ値をとるはずであるが、実際には図 3-8 に示した通り、反応速度は触媒によって著しく異なる。このことから拡散律速であることを否定できそうだが、拡散と表面反応が同程度の速さであるとすると、例えば活性が高い Pt/SiO₂ や PtZn/SiO₂ においては拡散律速となり、活性が低い Pt-Cu/SiO₂ などで反応律速となることもありうる。

そこで、 H_2 の拡散と解離のどちらが律速段階であるかを明らかにするため、反応雰囲気を H_2 から D_2 に変更し、速度論的同位体効果を検討した。 H_2 の拡散が律速段階であるならば、 H_2 雰囲気下と D_2 雰囲気下のそれぞれにおける反応速度の比は、メタノール溶媒中における H_2 と D_2 の拡散速度比に一致する。気体の場合は分子運動論より、同一温度における H_2 および D_2 分子の平均運動エネルギーは一致する。すなわち、 H_2 および D_2 分子の質量をそれぞれ m_H および m_D 、平均速度を v_H および v_D とおくと、

$$\frac{1}{2}m_H v_H^2 = \frac{1}{2}m_D v_D^2$$

が成立する。 $m_D = 2m_H$ であるから、 $v_H/v_D = \sqrt{2} \approx 1.4$ である。また、金属結晶中における水素原子の拡散速度についても同様に、H 原子と D 原子の拡散速度比は 1.4 程度になることが知られている²⁶⁾。したがって、メタノール溶媒中における H_2 および D_2 の拡散速度比もこれらと同じ値をとると仮定すると、4-CNB 水素化の律速段階が拡散である場合の H_2 および D_2 雰囲気下での反応速度の比は 1.4 となると予想される。

図 3-16 に、Pt/SiO₂ を触媒として用いた場合の、 H_2 および D_2 雰囲気下における 4-CNB 転

化率の経時変化を示す。これらのグラフの反応初期における傾き（図中破線）から 4-CNB の初期転化速度を求めたところ、 H_2 雰囲気下においては $20 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ であったのに対し、 D_2 雰囲気下においては $7.7 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ であり、その速度比は 2.6 であった。また、図 3-17 に、 PtZn/SiO_2 を触媒として用いた場合の、 H_2 および D_2 雰囲気下における 4-CNB 転化率の経時変化を示す。 Pt/SiO_2 の場合と同様に 4-CNB 転化速度を求めると、 H_2 雰囲気下においては $15 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 D_2 雰囲気下においては $3.1 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ であり、速度比は 4.8 と求められた。

これらの速度比の値は、律速段階が拡散であると仮定した場合に予測される 1.4 という値よりも有意に大きい。したがって、4-CNB 水素化反応の律速段階は H_2 の拡散ではなく、触媒表面における H_2 の解離吸着であると結論付けられる。

3-3-4 4-クロロアニリンの脱塩素反応

一般的に、ハロベンゼン誘導体における脱ハロゲンは、芳香環が電子豊富であるほど起こりやすいとされている²⁷⁾。ゆえに HNB 水素化における脱ハロゲンは、HNB から NB への競争的過程よりも、HAN から AN への逐次的過程が優勢となる。実際、本研究の 4-CNB 水素化においても、3-3-1 で指摘した（図 3-6）ように、AN は 4-CAN からの逐次的な脱塩素により生成したと考えられる。したがって、4-CAN 選択性は、4-CNB から 4-CAN への水素化速度と、4-CAN から AN への脱塩素速度の相対的な大きさによって決まる。そこで、脱塩素反応の律速段階に関する情報を得るために、 Pt/SiO_2 、 PtZn/SiO_2 および $\text{Pt-Cu}/\text{SiO}_2$ を用いて 4-CAN の脱塩素反応を行った。

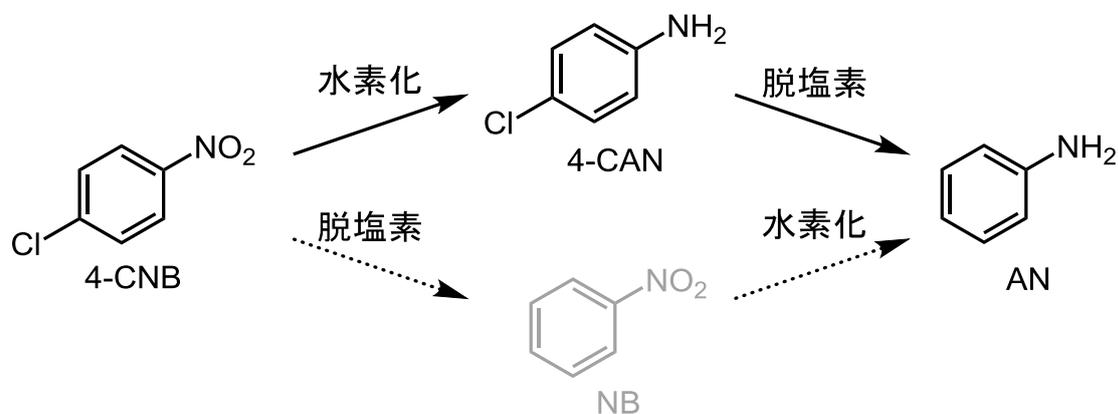


図 3-18 に、 Pt/SiO_2 上での反応における 4-CAN 濃度の経時変化を示す。この縦軸の濃度を対数値に変換すると図 3-19 となり、反応初期において直線性を示した。したがって、4-CAN の脱塩素反応は 4-CAN 濃度についての 1 次反応で、律速段階は 4-CAN の吸着過程であると考えた。より具体的には、 C-Cl 結合における解離吸着であると推測される。

$\text{Pt-Cu}/\text{SiO}_2$ 上での 4-CAN 脱塩素についても、 Pt/SiO_2 の場合と同様の結果が得られた（図 3-20）ため、同じく 4-CAN の C-Cl 結合における解離吸着が律速段階であると考えられる。なお、 PtZn/SiO_2 上では反応時間 60 min においても AN が検出されなかったことから、本反応条件下では 4-CAN の脱塩素は進行しないことが分かった。

3-3-5 SiO₂ および Pt/SiO₂ に対する吸着アニリン分子の赤外吸収スペクトル測定

3-3-4 において、4-CAN の脱塩素における律速段階は、4-CAN の C-Cl 結合における解離吸着であることが示唆された。4-CAN の C-Cl 結合が Pt 系触媒の金属粒子上において解離することを確認する手法として、触媒に吸着させた 4-CAN の IR スペクトル測定が考えられる。仮に解離吸着が起こるならば、金属粒子上に 4-アミノフェニル種が生成するため、ベンゼン環の伸縮振動領域 (1500~1800 cm⁻¹) におけるスペクトルの形状が、4-CAN 分子と著しく異なるものになると予測される。逆に解離吸着が起こらない場合には、吸着前後における 4-CAN のスペクトルの変化は比較的小さく、AN のスペクトルの変化と類似すると考えられる。そこでまず、AN を Pt/SiO₂ に吸着させ、IR スペクトルを観察した。

図 3-21 に、AN を吸着させた SiO₂ 担体および Pt/SiO₂ の IR スペクトルを示す。両者のスペクトルは同一のピーク形状を示し、Pt/SiO₂ において他のピークは観察できなかった。これは、Pt 粒子上に吸着した AN よりも、担体である SiO₂ 上に吸着した AN の物質量が著しく多いために、前者のスペクトルが後者のスペクトルに隠れたことによると考えられる。したがって、触媒中の金属粒子上に吸着した AN (および 4-CAN) の吸着様式を、IR スペクトルから推定するのは困難であることがわかった。

3-3-6 4-クロロアニリンと 3-ブロモアニリンのハロゲン交換反応

Pt/SiO₂ 上で 4-CAN の C-Cl 結合が開裂するために、触媒表面の水素吸着種が必要であるかを知るため、Ar 雰囲気下における Pt/SiO₂ 上での、4-CAN と 3-BAN のハロゲン交換反応を試みた。仮にこの条件でハロゲン交換反応が進行し 3-CAN および 4-BAN が生成すれば、表面水素種の関与なしに C-Cl 結合 (および C-Br 結合) の開裂が起こることが示される。

図 3-22 に、ハロゲン交換の生成物である 3-CAN および 4-BAN の収率の経時変化を示す。反応開始から 24 h 経過しても、3-CAN および 4-BAN のいずれも検出されなかった。したがって、Ar 雰囲気下においてハロゲン交換反応は進行しないことがわかった。その理由として、

- (1) 40°C、水素種非存在下という条件では C-Cl 結合の開裂は起こらない
- (2) 結合の開裂は起こるが、不可逆過程であるために、3-CAN が生成しない

という 2 つの可能性が考えられる。Pd ナノ粒子上における 4-CNB 水素化に関する研究²⁸⁾ では DFT 計算により、Pd (111)面上における 4-CAN の C-Cl 結合開裂における活性化エネルギーが 0.79 eV = 76 kJ/mol と見積もられている。配位不飽和度の高い Pd 原子が存在する場合、活性化エネルギーはさらに低下し、Pd (211)面上では 0.58 eV = 56 kJ/mol、Pd₁₃ クラスタ上では 0.42 eV = 41 kJ/mol となる。このため、本研究における Pt 系触媒上でも活性化エネルギーの値が同程度であれば、水素吸着種が関与せずに C-Cl 結合の開裂が起こる可能性は否定できない。

3-3-7 表面 Pt 原子の電子状態と触媒特性との関係

3-3-1 において述べた通り、Pt 系触媒の 4-CNB 水素化に対する触媒特性は「電子的効果」に起因すると推定される。そこで、2 章でのキャラクターゼーションで得られた触媒の表面 Pt 原子の電子状態と、触媒の活性および選択性との相関について検討した。

まず活性についての検討を行った。図 3-23 に、Pt 系触媒の XPS における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと、4-CNB 水素化における触媒活性との関係を示す。横軸の結合エネルギーは 2-3-3 で述べたように Pt の電子密度を反映しており、結合エネルギーの値が小さいほど Pt が電子豊富であることを示す。縦軸は反応時間 60 min における転化率である。結合エネルギーと転化率との間に顕著な相関はみられなかった。次に、Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと TOF との関係を図 3-24 に示す。TOF は

$$\text{TOF (min}^{-1}\text{)} = \frac{\text{(反応初期における 4-CAN と AN の生成量)/mol}}{\text{(表面 Pt 原子数)/mol} \times \text{(反応時間)/min}}$$

により与えられる値で、表面 Pt 1 原子あたりのニトロ基水素化活性を示す。分母の表面 Pt 原子数は、CO パルス吸着量測定 (2-3-2) で求めた値を用いた。Pt が電子豊富である触媒ほど、TOF が高いという相関が得られた。特に、最も電子密度の高い PtZn は、白金の 7 倍以上の TOF を示した。3-3-2 および 3-3-3 における結果より、ニトロ基水素化の律速段階は H₂ の解離吸着である。ゆえに、図 3-24 より得られた相関は「電子豊富な Pt 原子ほど H₂ の解離吸着を促進する」ことを意味する。この理由として以下の 2 通りの可能性が考えられる。第 1 の可能性は遷移状態の安定化効果である。H₂ が Pt 上に解離吸着する際には、その遷移状態においては Pt から H₂ の σ*_{H-H} 軌道への電子供与が起これ、H-H 結合が切断されつつ、Pt-H 結合が形成される。Pt が電子豊富であると、この電子供与が強まり、遷移状態が安定化されるために、H₂ の解離吸着が速度論的に有利になる。第 2 の可能性は始状態の不安定化効果である。3-3-2 で述べた通り、4-CNB 水素化の条件下において 4-CNB は飽和吸着している。すなわち、Pt 表面に H₂ よりも 4-CNB が吸着する方が熱力学的に著しく有利であり、触媒表面は 4-CNB 分子で覆われていると推測される。したがって、H₂ 分子の解離吸着は、4-CNB 分子の脱離を伴う吸熱的過程となる。Pt が電子豊富である場合、4-CNB の吸着点と考えられるニトロ基との静電的な反発が強くなるため、4-CNB の吸着エネルギーが低下する。よって、吸熱的な H₂ 分子の吸着過程の始状態が不安定化される。Hammond の仮説に従えば、吸熱過程における始状態が不安定化すると活性化エネルギーは低下する。ゆえに、H₂ 分子の解離吸着が速くなると考えられる。

次に選択性について検討した。Pt 系触媒の XPS における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと、4-CNB 水素化における生成物選択性 (転化率約 50%における値) との関係を図 3-25 に示す。触媒中の Pt 原子が電子豊富であるほど、4-CAN 選択率が高く、AN 選択率が低いという相関がみられた。3-3-3 で述べたように、AN は 4-CNB → 4-CAN → AN という逐次的な過程で生成し、後半の脱塩素反応の律速段階は 4-CAN の C-Cl 結合における解離吸着である。ゆえに、4-CAN が高いということは C-Cl 結合の解離が遅いことを意味する。よって、電子豊富な

Pt 原子をもつ触媒ではこの解離吸着が抑制されていると考えられる。これは、4-CAN の C-Cl 結合周辺が塩素の-I 効果（電子吸引力）とアミノ基の+M 効果（電子供与性）によって高い電子密度を有するために、電子豊富な Pt との間に静電的反発が生じるためと考えられる。

一方、表面 Pt 原子の電子密度の指標として、Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーの代わりに、2-3-4 で得たリニア型吸着 CO の伸縮振動波数を用いた場合、図 3-26 および 3-27 の関係が得られた。PtGa/SiO₂ についての結果（両図中白抜き印）のみ異なる傾向を示したが、他の触媒については図 3-24 および 3-25 と同様の相関が得られた。すなわち、Pt が電子豊富な触媒ほど TOF および 4-CAN 選択性が高く、AN 選択率が低かった。

以上の結果を要約すると、Pt 系触媒の 4-CNB 水素化における活性および選択性は、表面 Pt 原子の電子状態に強く依存する。触媒の表面 Pt が電子豊富である場合、4-CNB から 4-CAN への水素化が促進される一方、4-CAN から AN への脱塩素が抑制される。本研究で用いた触媒の中で、PtZn/SiO₂ が高い 4-CNB 転化活性と 4-CAN 選択性の両方を示したのは、Zn との金属間化合物形成による Pt の電子密度の上昇による、水素化促進効果と脱塩素抑制効果に起因する。4-CNB 転化活性の向上は水素化促進効果の作用によるもので、4-CAN 選択性の向上は、水素化促進効果と脱塩素抑制効果の両方が協奏的に作用した結果と考えられる。

3-3-8 水および塩化水素が選択性に与える影響の検討

Pt/SiO₂ 上において、水と塩酸のいずれも加えない場合の結果（図 3-6）と比較して、水のみを加えた場合（図 3-28）、収率の経時変化に顕著な相違はみられなかった。一方、塩酸を加えた場合（図 3-29）は、4-CAN 収率が高く、NB および AN 収率が低い傾向がみられた。図 3-6、図 3-28 および図 3-29 の結果から、Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における転化率と 4-CAN 選択率との相関を取ったグラフを図 3-30 に示す。水および塩酸のいずれも加えない場合（赤色）と、水を加えた場合（緑色）では、4-CAN 選択率の転化率依存性は一致した。これらに対して、塩酸を加えた場合（青色）では、高転化率における 4-CAN 選択率が高くなった。この理由は以下のように考えることができる。1-1-1 で述べた通り、ハロアニリン類の脱ハロゲン化は、芳香環が電子豊富であるほど起こりやすいことが知られている。4-CAN はアミノ基の+M 効果（電子供与性）のために芳香環の電子密度が高く、脱塩素を受けやすい。しかし系中に塩化水素が存在すると、4-CAN のアミノ基はプロトンと結合してカチオン性の置換基となり、芳香環に対して-I 効果（電子吸引力）を及ぼすようになる。このために、4-CAN の脱塩素が起こりにくくなると考えられる。

次に、PtZn/SiO₂ を用いて、水および塩酸を加えて 4-CNB 水素化を行った場合の、生成物収率の経時変化を図 3-31 および 3-32 に示す。また、図 3-7、図 3-31 および図 3-32 の結果から、PtZn/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における転化率と 4-CAN 選択率との相関を取ったグラフを図 3-33 に示す。Pt/SiO₂ の場合とは逆に、水と塩酸のいずれも加えない場合（赤色）および水を加えた場合（緑色）と比較して、塩酸を加えると（青色）4-CAN 選択率が低下するという結果が得られた。また、反応後の触媒および溶液に対して ICP-OES による元素分

析を行ったところ、Pt および Zn の溶出は見られなかった。この理由は以下のように説明できる。3-3-7 で述べた通り、触媒として PtZn/SiO₂ を用いた場合には、Pt 原子が電子豊富となっているために、Pt/SiO₂ の場合とは逆に、芳香環が電子豊富な 4-CAN の脱塩素は抑制される。しかし、塩化水素の存在によってアミノ基がプロトン化されると、アミノ基の+M 効果（電子供与性）が失われるために、C-Cl 結合における電子密度が相対的に低下する。このため、Pt との電子反発に起因する脱塩素の抑制効果が弱まると考えられる。

ただし、塩化水素が 4-CAN の脱塩素速度に影響を与えたのは、反応開始時点で系中に加えられていたためであると考えられる。通常の実験条件下では、4-CAN の脱塩素によって塩化水素が生成する場合は、同時に AN も生成する。アニリン類の窒素原子の非共有電子対は芳香環上に非局在化しているが、4-CAN は塩素の電子求引性によりこの非局在化の程度が強いため、AN より塩基性が低い（共役酸の pK_a²⁸ は AN : 4.65、4-CAN : 3.99）。したがって、脱塩素によって生じる塩化水素のほとんどは 4-CAN ではなく AN によって優先的に中和される。したがって、脱塩素で生じる塩化水素が 4-CAN 選択性に及ぼす影響は、本項で観察されたほど大きなものにはならないと予測される。

3-4 結言

Pt 系金属間化合物触媒を用いて 4-CNB の水素化を行い、以下のことを明らかにした。Pt/SiO₂ および第二金属 M が遷移元素の Pt-M/SiO₂ 触媒を用いた場合、4-CAN から AN への逐次的な脱塩素が進行し、4-CAN 選択性が低下する。M が典型元素の場合は、M の種類によって 4-CAN 選択性が異なり、M が Ga または Zn のとき、脱塩素が完全に抑制され、4-CAN 選択率は 100% となる。速度論的検討から、4-CNB から 4-CAN への水素化における律速段階は H₂ の解離吸着過程であり、4-CAN から AN への脱塩素の律速段階は 4-CAN の吸着過程であると考えられる。触媒のニトロ基水素化に対する活性および 4-CAN に対する選択性は、Pt 原子の電子密度に支配される。Pt 原子が電子豊富であるほど、H₂ 分子の解離吸着が促進され、4-CAN の C-Cl 結合の開裂が抑制される。これら 2 つの効果のうち、4-CNB 転化活性の向上には前者が寄与し、4-CAN 選択性の向上には両方が寄与する。

表 3-1. 反応物・生成物および内部標準物質（ビフェニル）の保持時間

物質	保持時間 / min
4-CNB	16.30
4-CAN	15.48
NB	13.36
AN	10.63
ビフェニル	19.33

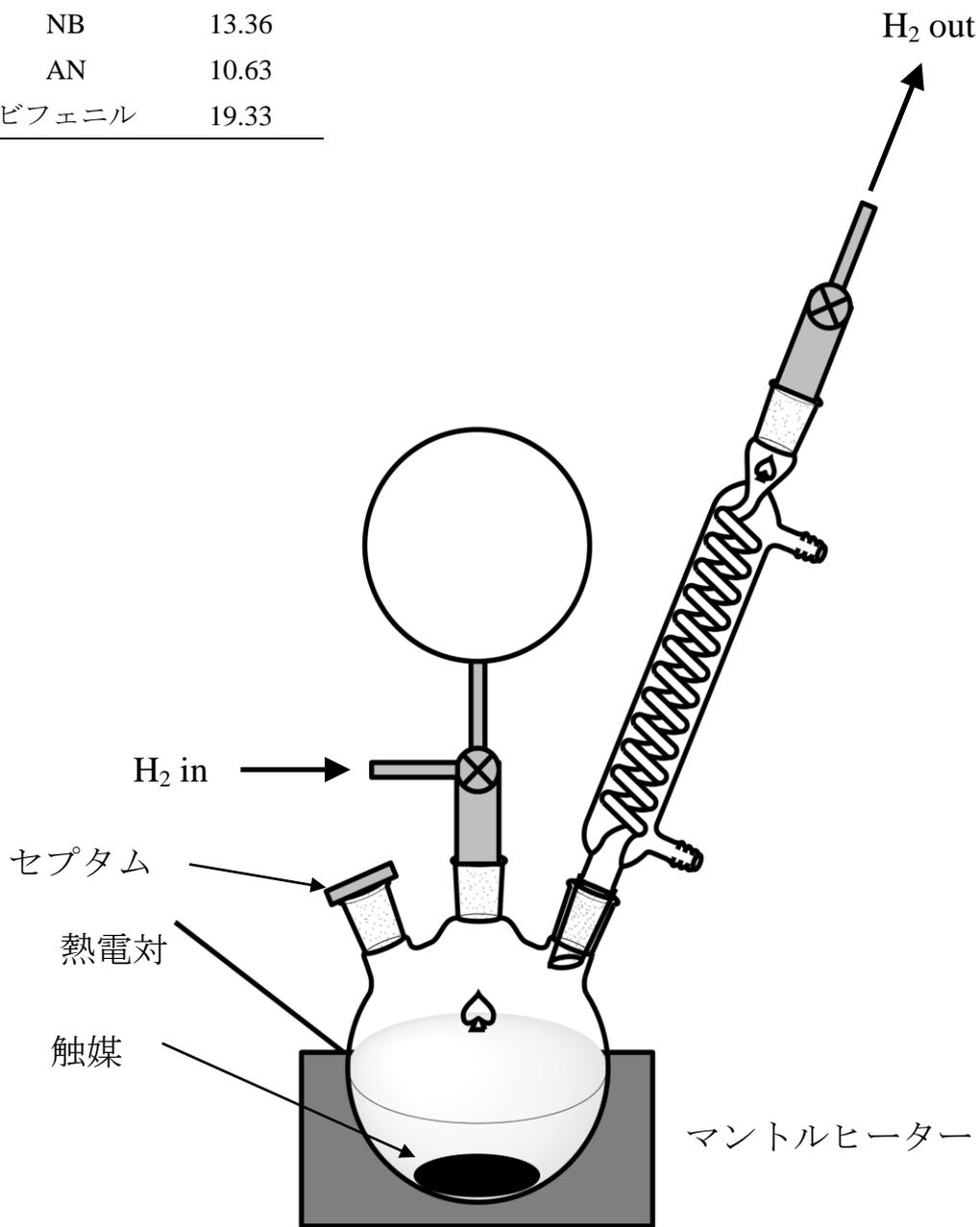


図 3-1. バッチ式反応装置(前処理時)

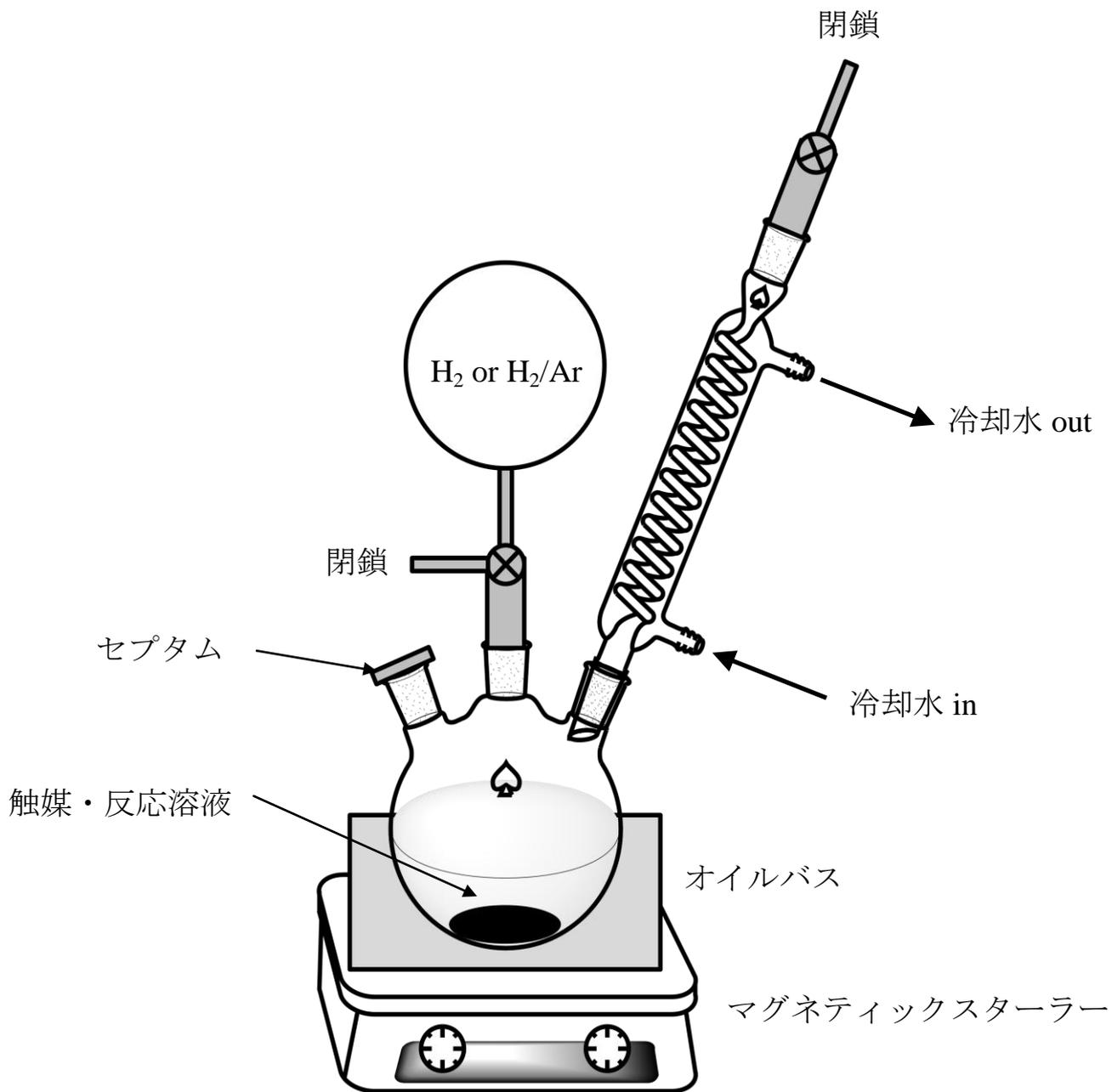


図 3-2. バッチ式反応装置(水素化反応時)

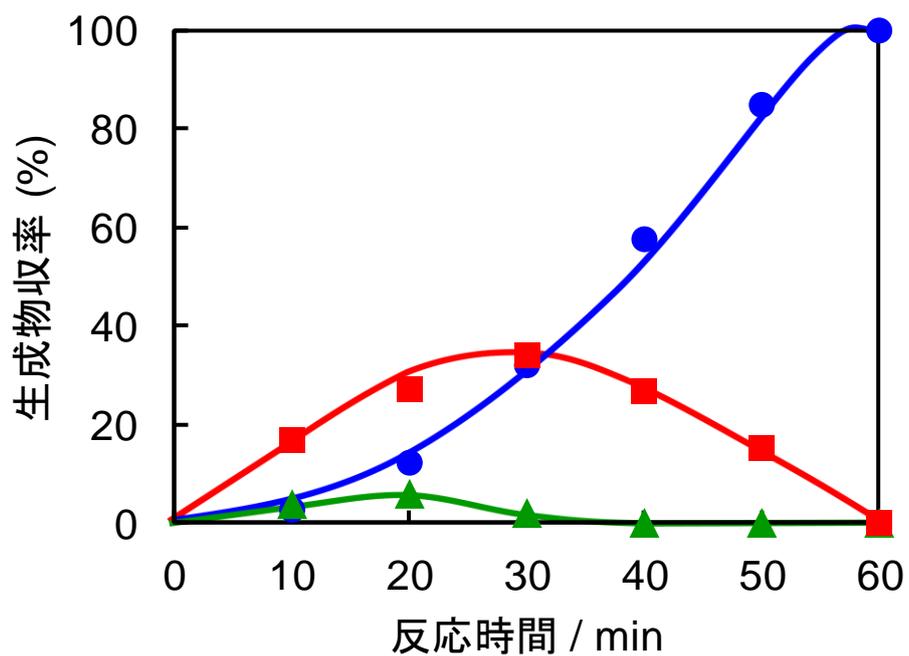


図 3-6. Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 4-CAN、▲: NB、●: AN)

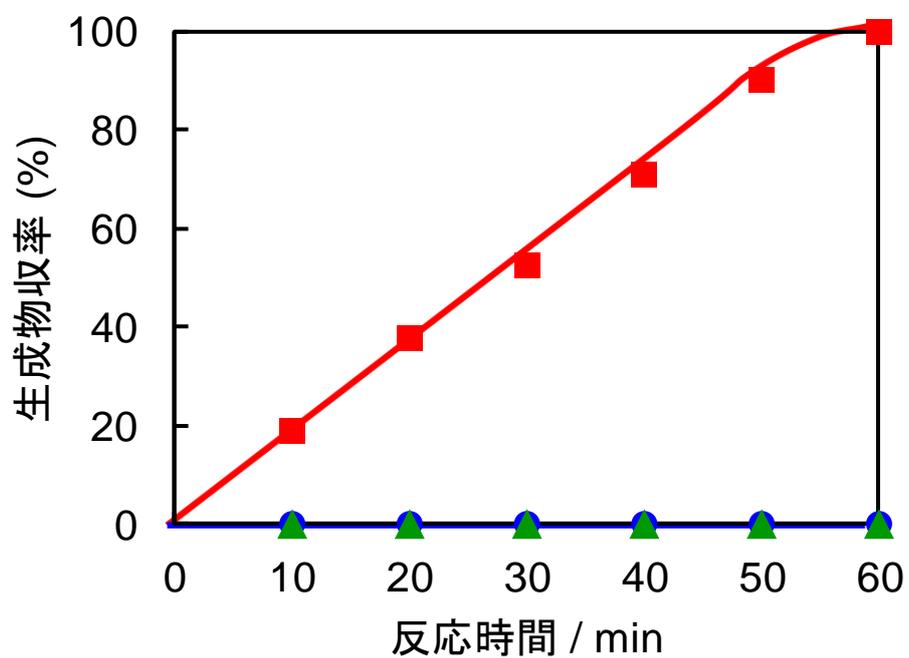


図 3-7. PtZn/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 4-CAN、▲: NB、●: AN)

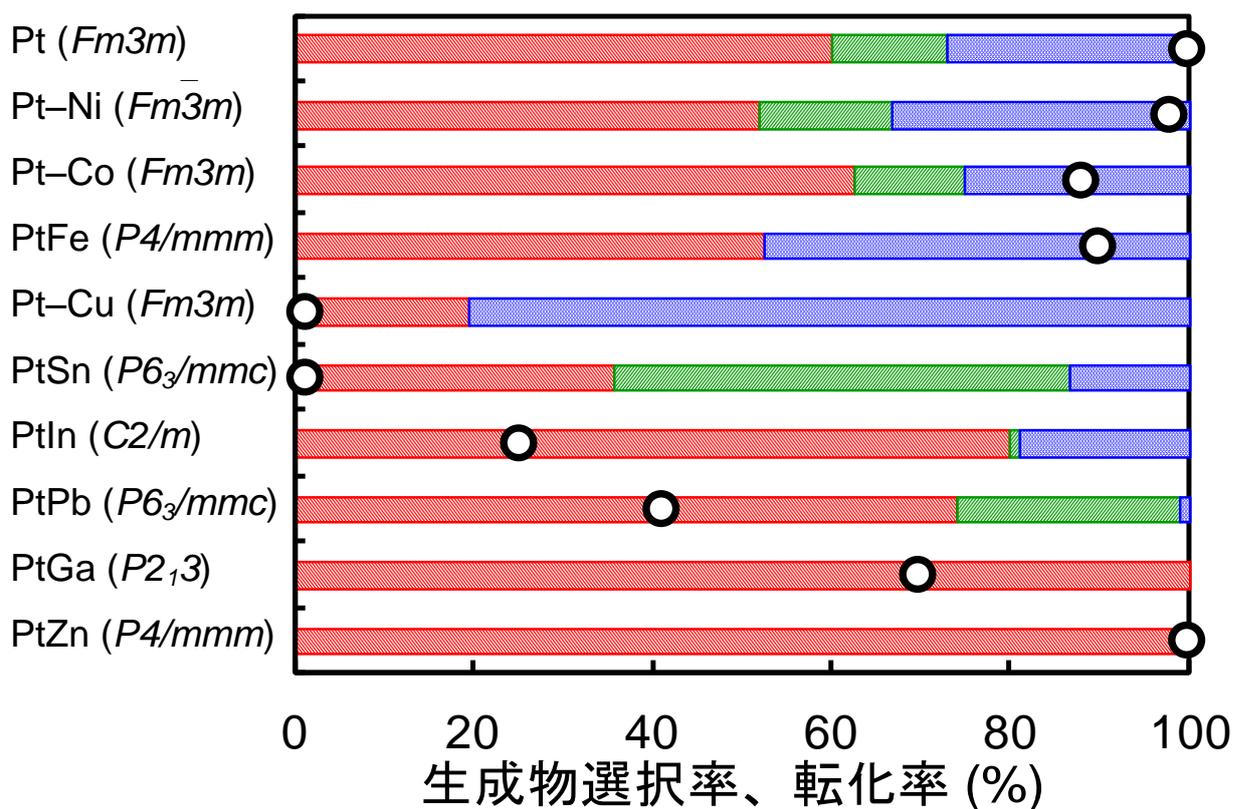


図 3-8. Pt 系触媒上での 4-CNB 水素化における、反応時間 60 min での転化率 (○)、および転化率約 50%における生成物分布 (■: 4-CAN、■: NB、■: AN)

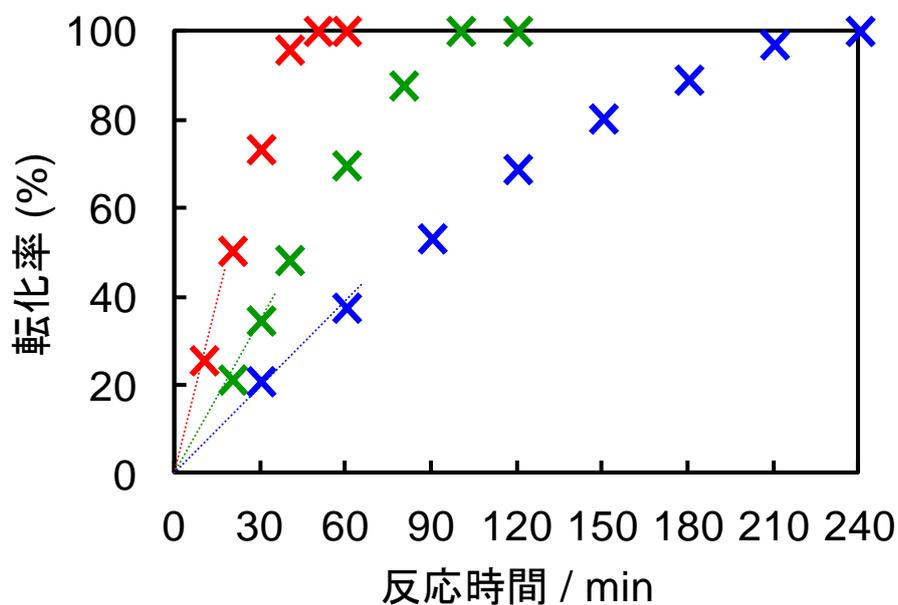


図 3-9. Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における転化率の経時変化 (×: H₂ 分圧 1.0 気圧、×: 0.50 気圧、×: 0.25 気圧)

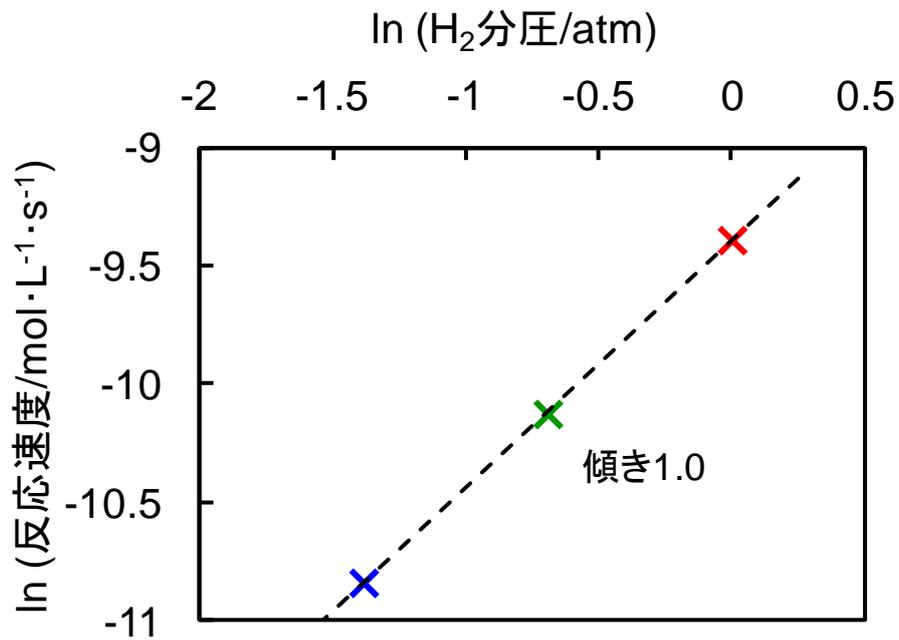


図 3-10. Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CNB 転化速度の H₂ 分圧依存性
(ただし、分圧・速度ともに対数值)

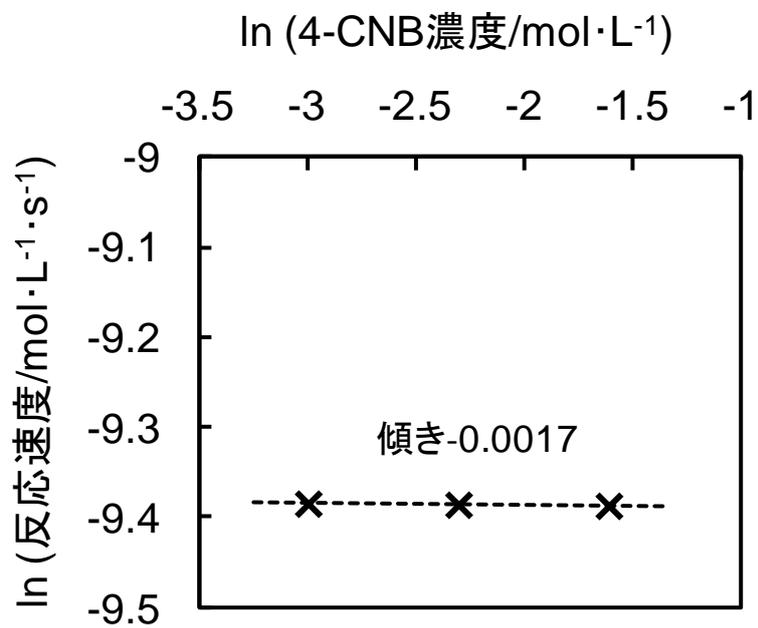


図 3-11. Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CNB 転化速度の 4-CNB 濃度依存性
(ただし、濃度・速度ともに対数值)

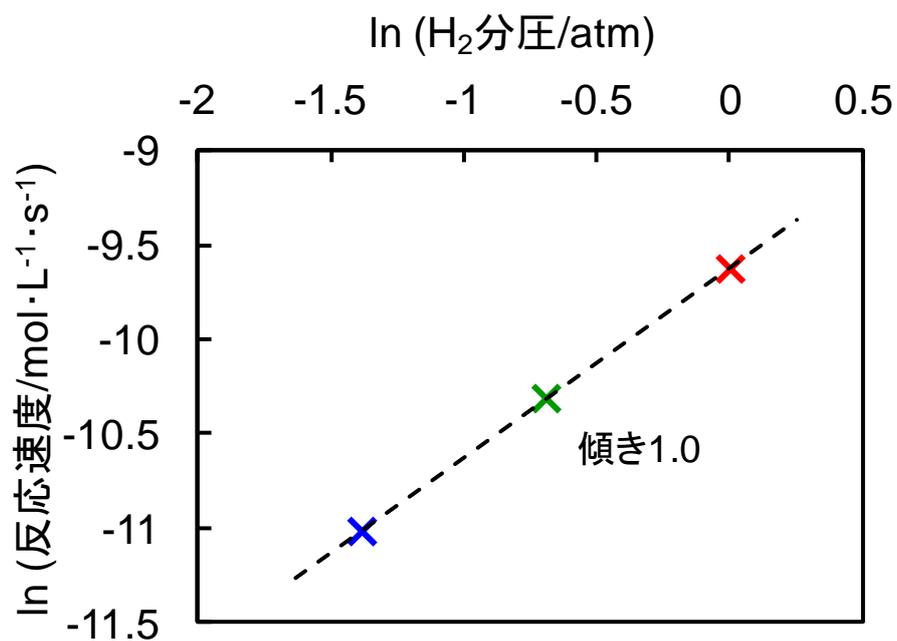


図 3-12. PtZn/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CNB 転化速度の H₂ 分圧依存性
(ただし、分圧・速度ともに対数值)

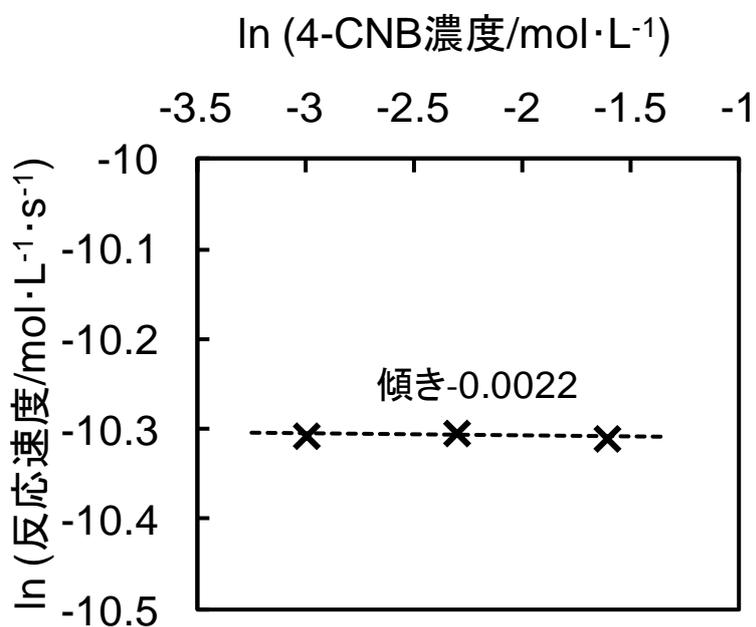


図 3-13. PtZn/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CNB 転化速度の 4-CNB 濃度依存性
(ただし、濃度・速度ともに対数值)

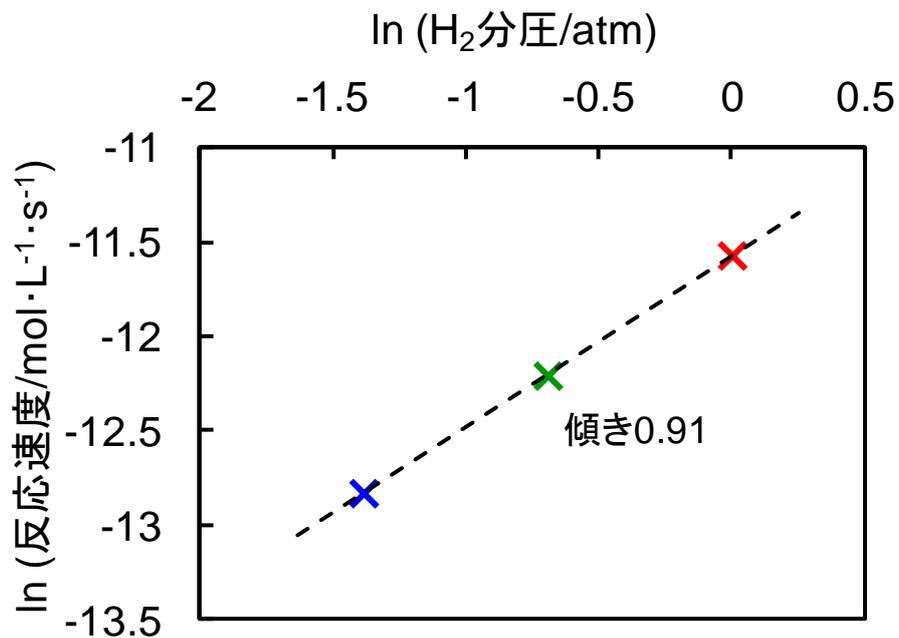


図 3-14. Pt-Cu/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CNB 転化速度の H₂ 分圧依存性
(ただし、分圧・速度ともに対数值)

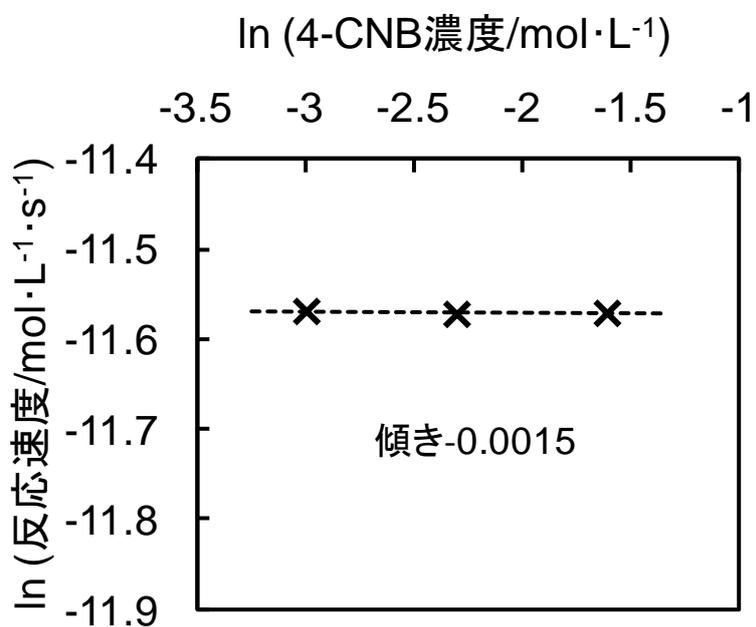


図 3-15. Pt-Cu/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CNB 転化速度の 4-CNB 濃度依存性
(ただし、濃度・速度ともに対数值)

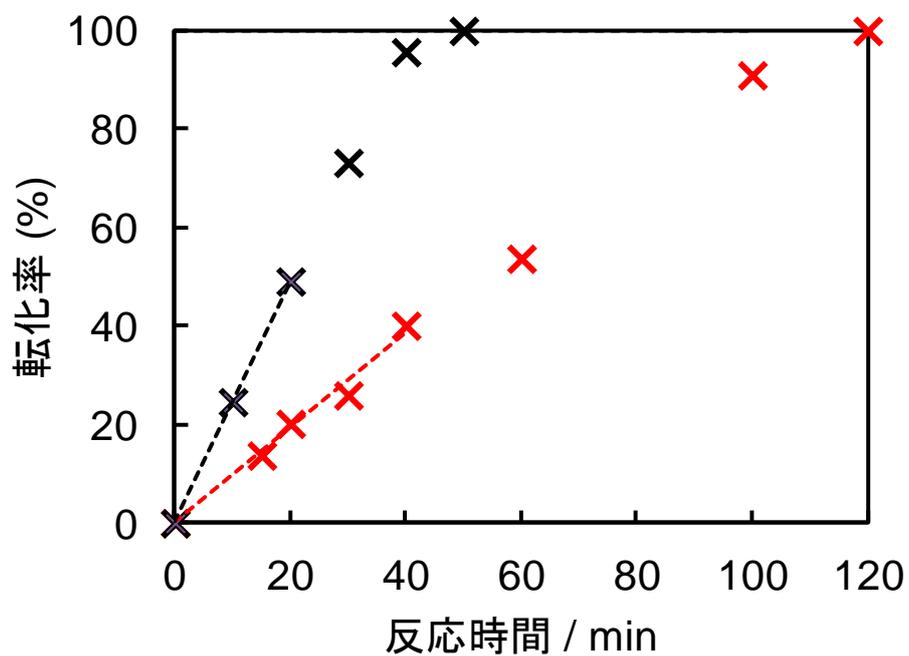


図 3-16. Pt/SiO₂ 上での 4-CNBr 水素化における速度論的同位体効果
(× : H₂ 雰囲気下、× : D₂ 雰囲気下)

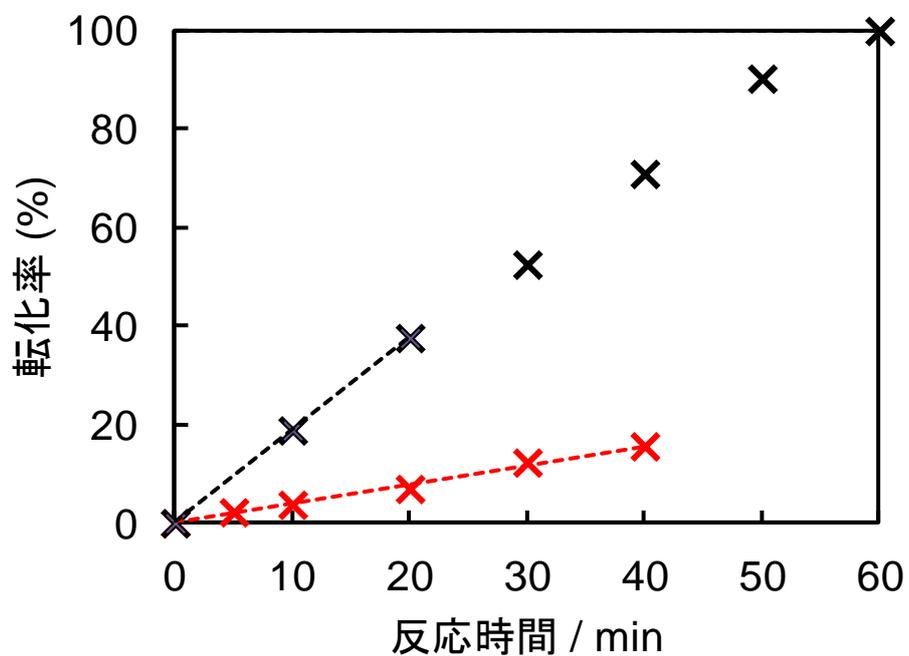


図 3-17. PtZn/SiO₂ 上での 4-CNBr 水素化における速度論的同位体効果
(× : H₂ 雰囲気下、× : D₂ 雰囲気下)

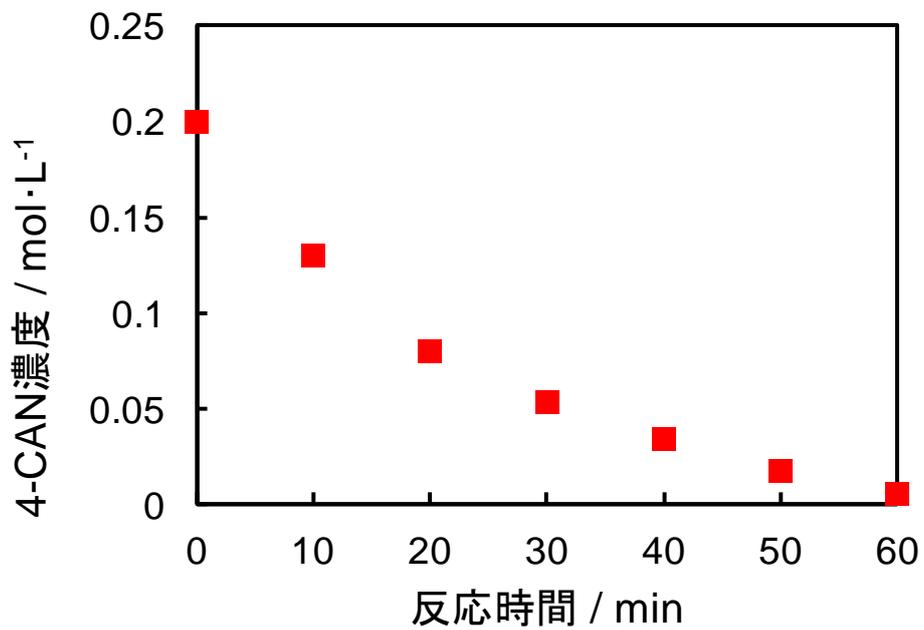


図 3-18. Pt/SiO₂ 上での 4-CAN 脱塩素における 4-CAN 濃度の経時変化

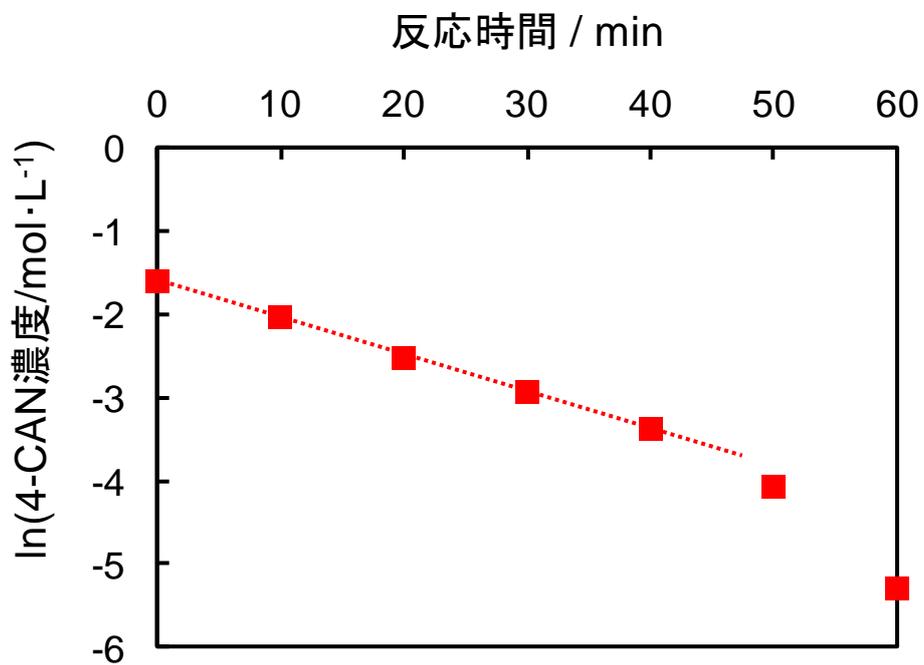


図 3-19. Pt/SiO₂ 上での 4-CAN 脱塩素における 4-CAN 濃度（自然対数値）と反応時間の関係

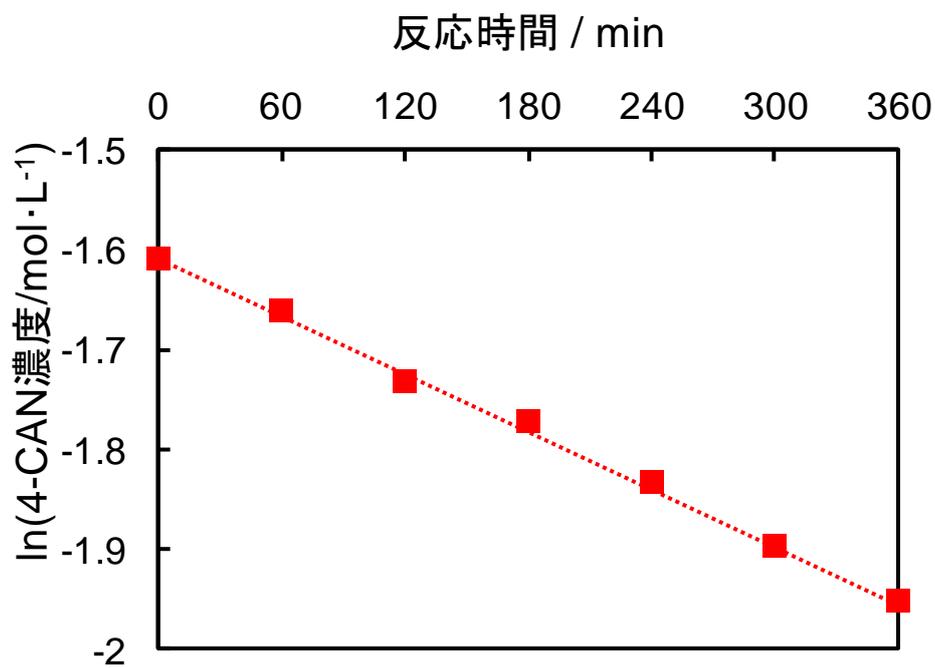


図 3-20. Pt-Cu/SiO₂ 上での 4-CAN 脱塩素における 4-CAN 濃度（自然対数値）と反応時間の関係

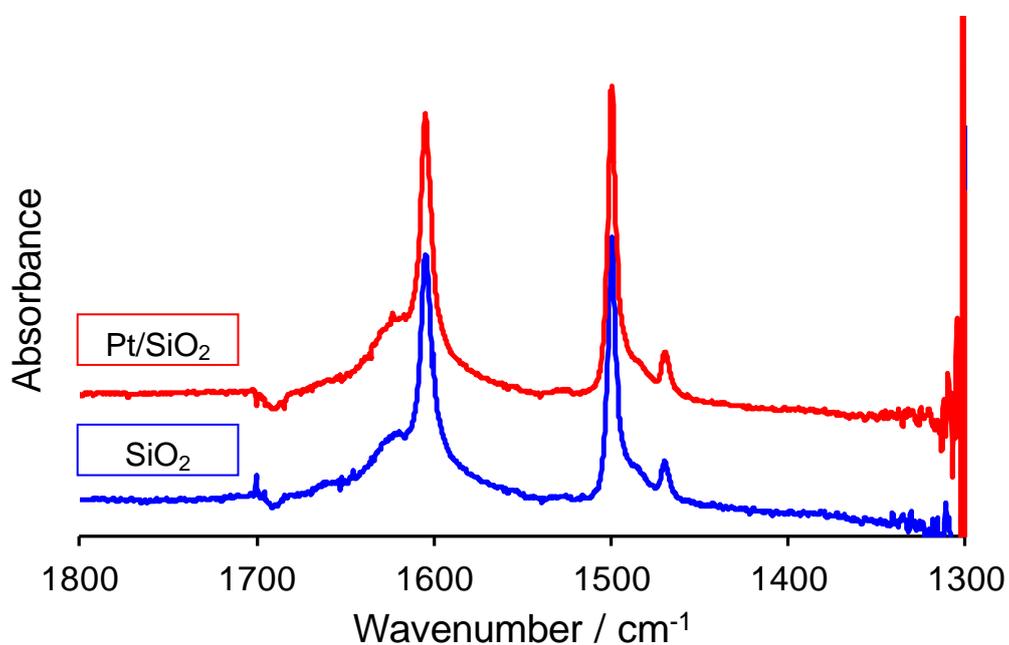


図 3-21. SiO₂ および Pt/SiO₂ に吸着したアニリン分子の IR スペクトル

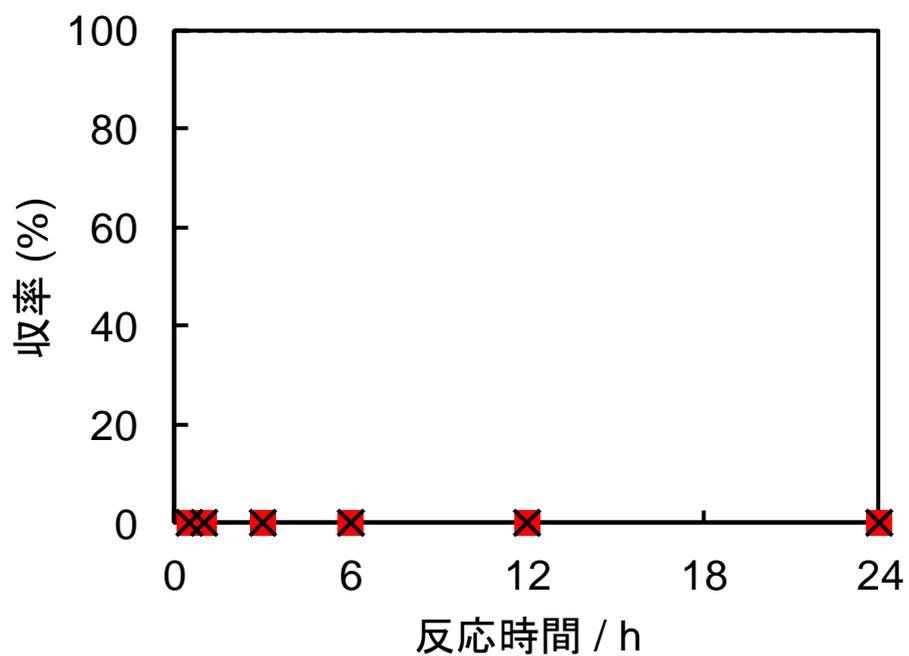


図 3-22. Pt/SiO₂ 上での 4-CAN と 3-BAN のハロゲン交換反応における生成物収率の経時変化 (■: 3-CAN、×: 4-BAN)

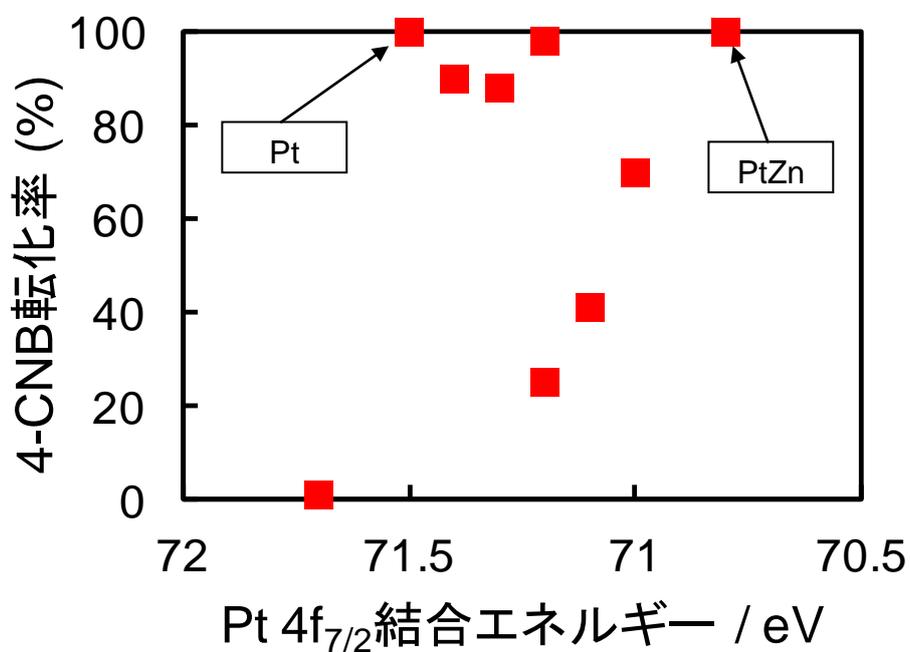


図 3-23. Pt 系触媒の XPS における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと、4-CNB 水素化における反応時間 60 min での転化率との関係

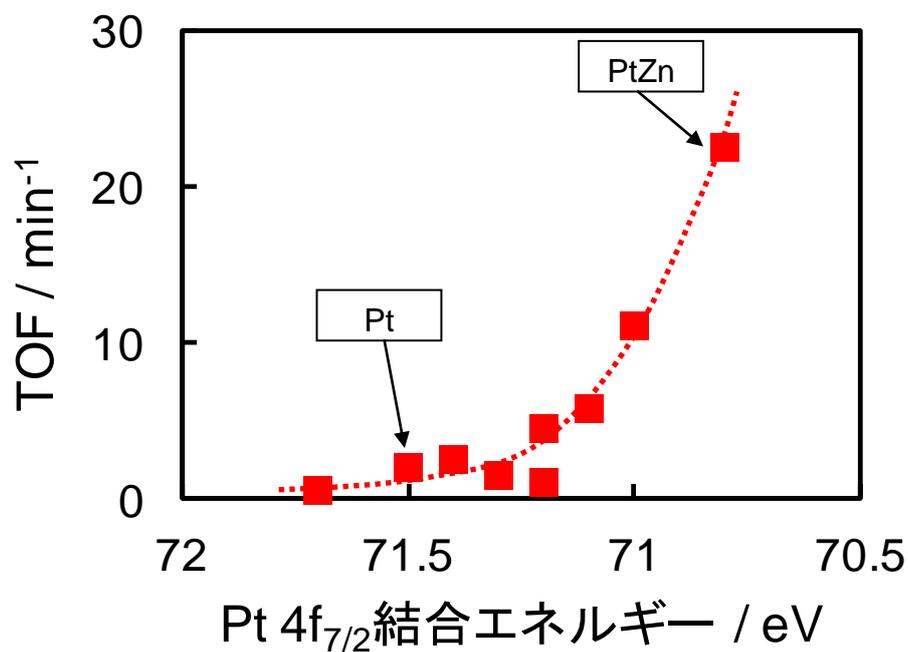


図 3-24. Pt 系触媒の XPS における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと、4-CNB 水素化におけるニトロ基水素化に対する TOF との関係

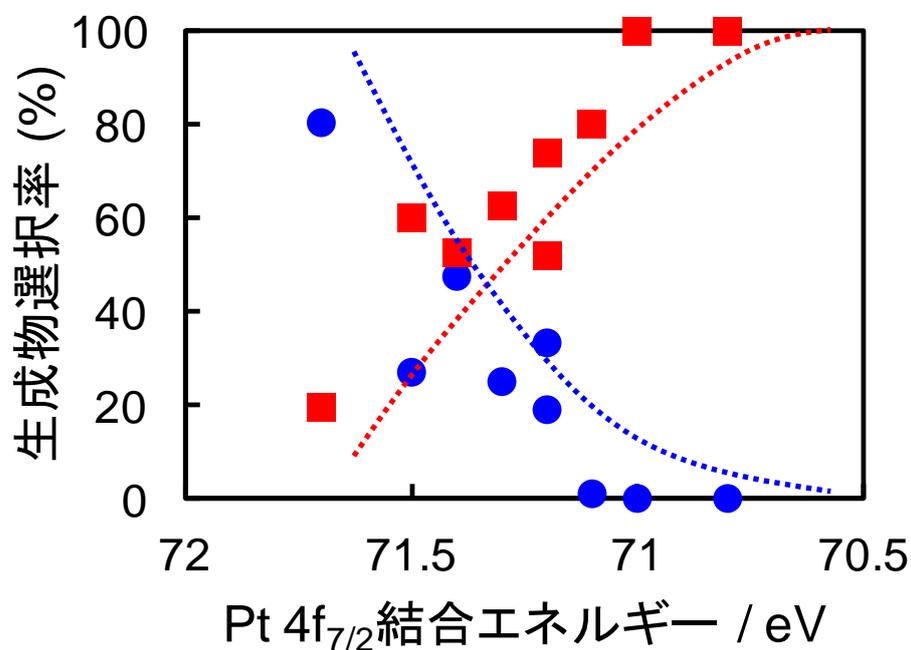


図 3-25. Pt 系触媒の XPS における Pt 4f_{7/2} 結合エネルギーと、4-CNB 水素化における生成物選択率（転化率約 50%）との関係（■: 4-CAN、●: AN）

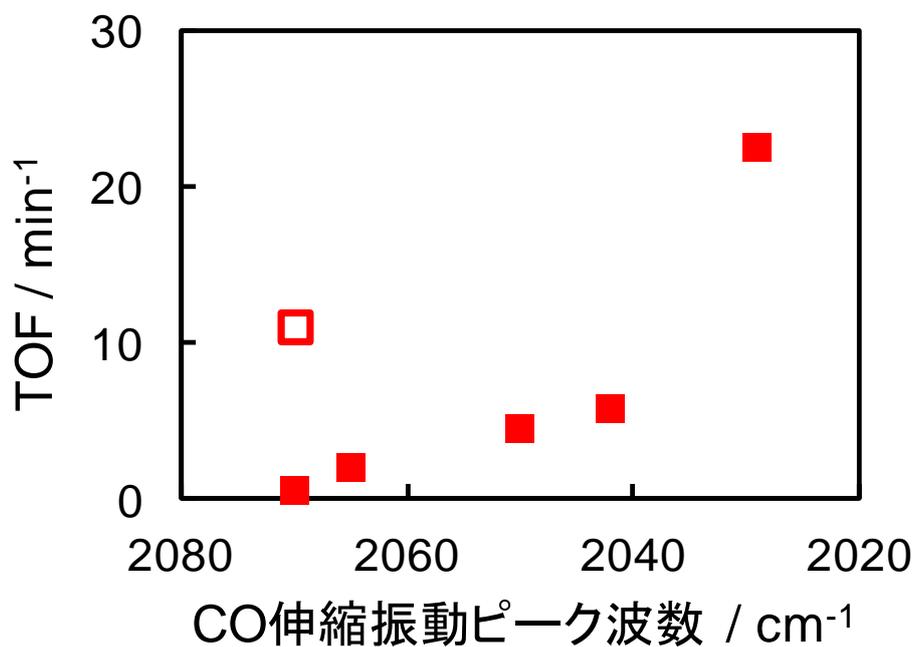


図 3-26. Pt 系触媒のリニア型吸着 CO 伸縮振動のピーク波数と、4-CNB 水素化におけるニトロ基水素化に対する TOF との関係（白抜きは PtGa/SiO₂ のデータ）

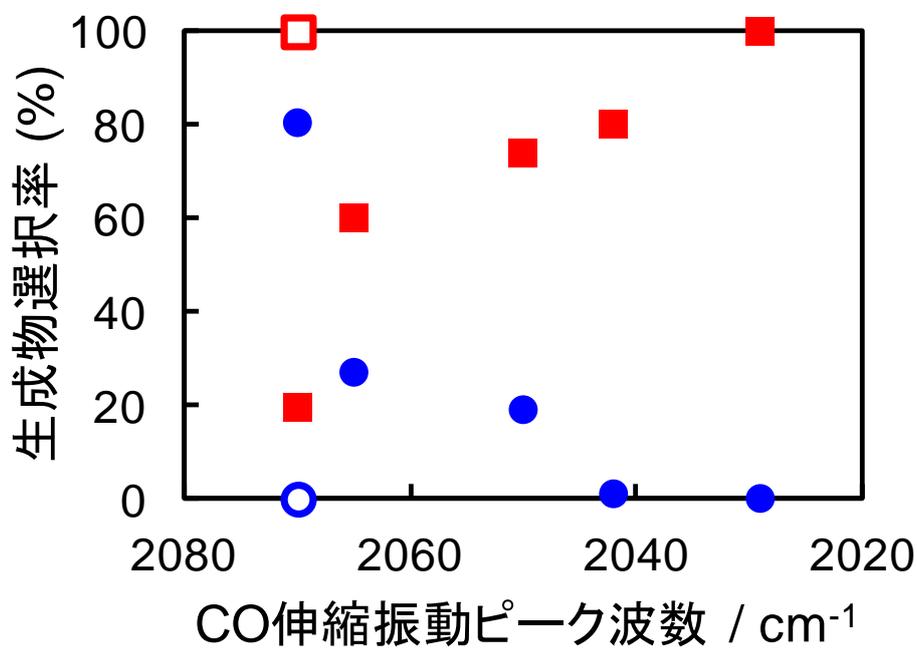


図 3-27. Pt 系触媒のリニア型吸着 CO 伸縮振動のピーク波数と、4-CNB 水素化における生成物選択率（転化率約 50%）との関係（■: 4-CAN、●: AN、白抜きは PtGa/SiO₂ のデータ）

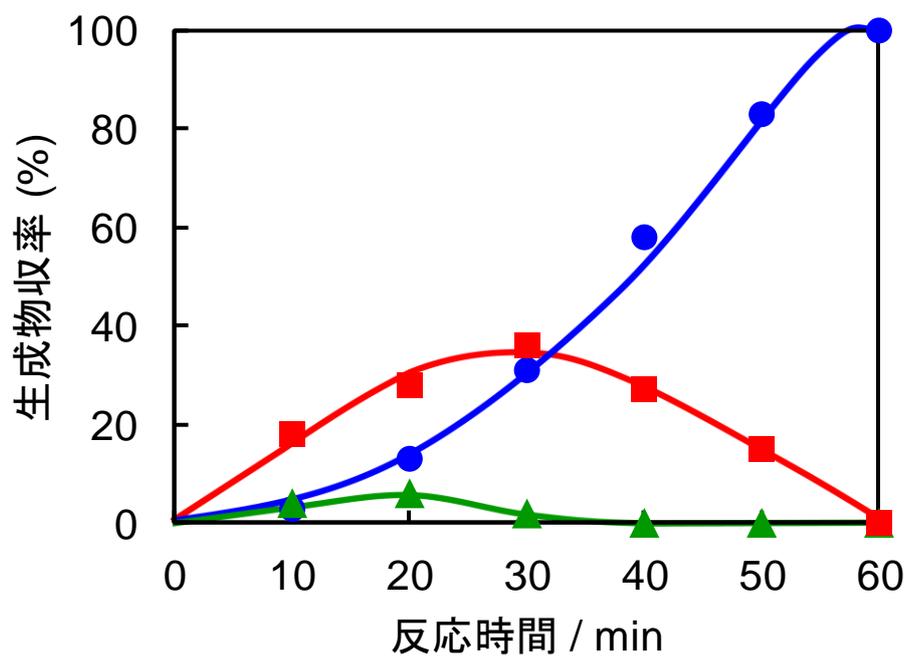


図 3-28. 反応系中に水を加えた場合の Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 4-CAN、▲: NB、●: AN)

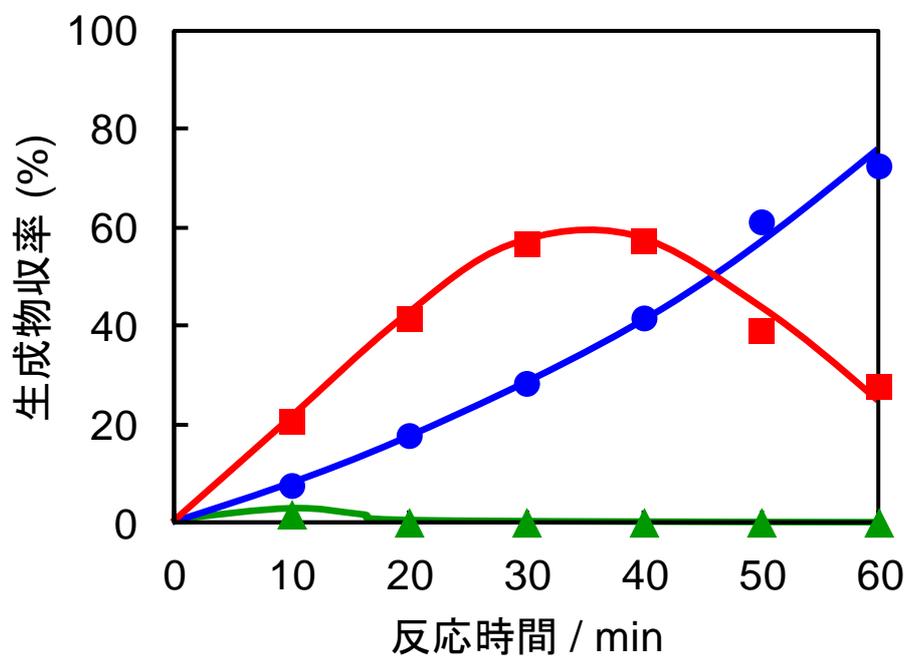


図 3-29. 反応系中に塩酸を加えた場合の Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 4-CAN、▲: NB、●: AN)

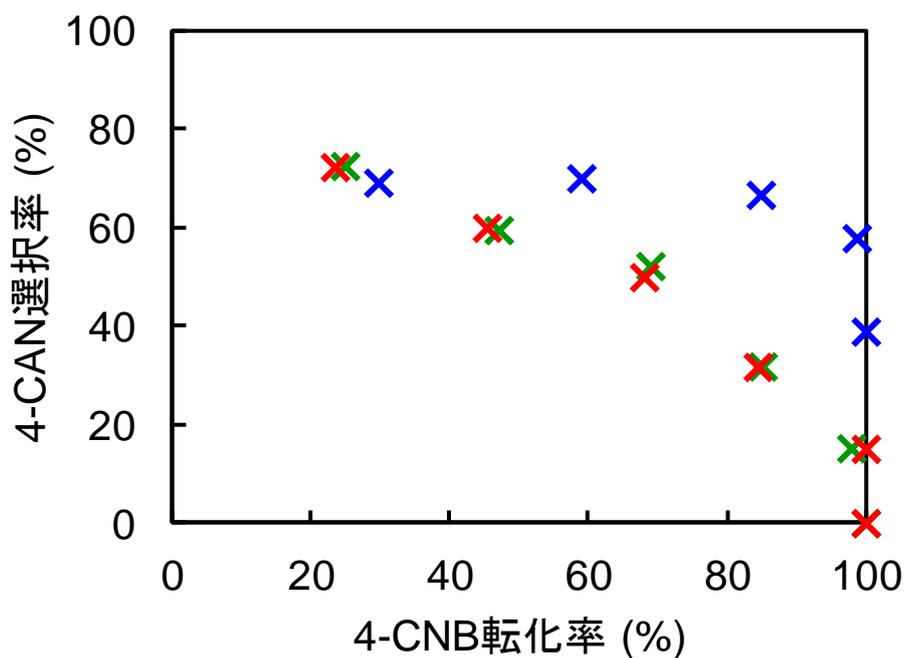


図 3-30. Pt/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における 4-CAN 選択率の転化率依存性 (×: 水および塩酸のいずれも加えない場合、×: 水を加えた場合、×: 塩酸を加えた場合)

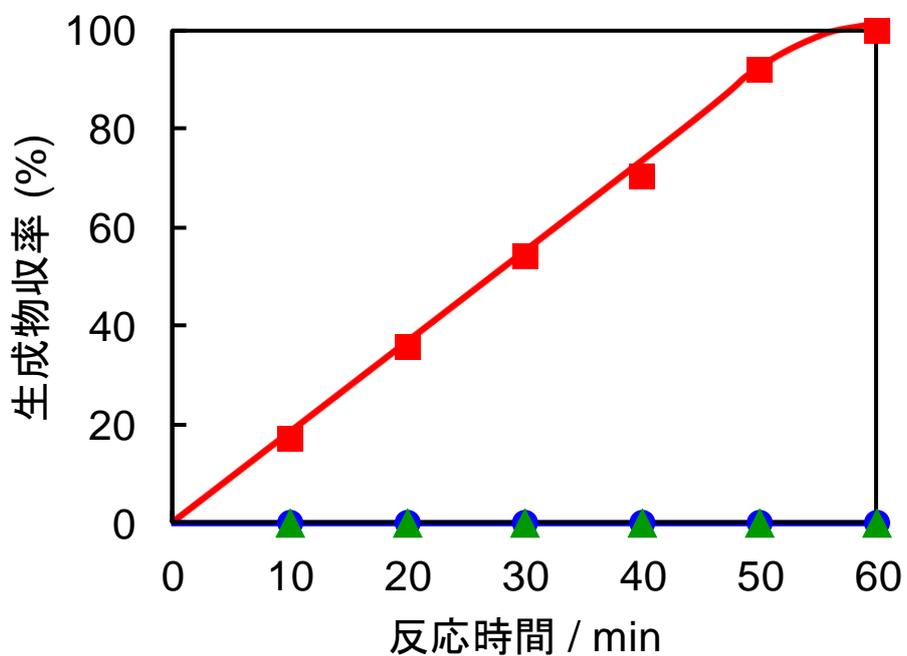


図 3-31. 反応系中に水を加えた場合の PtZn/SiO₂ 上での 4-CNB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 4-CAN、▲: NB、●: AN)

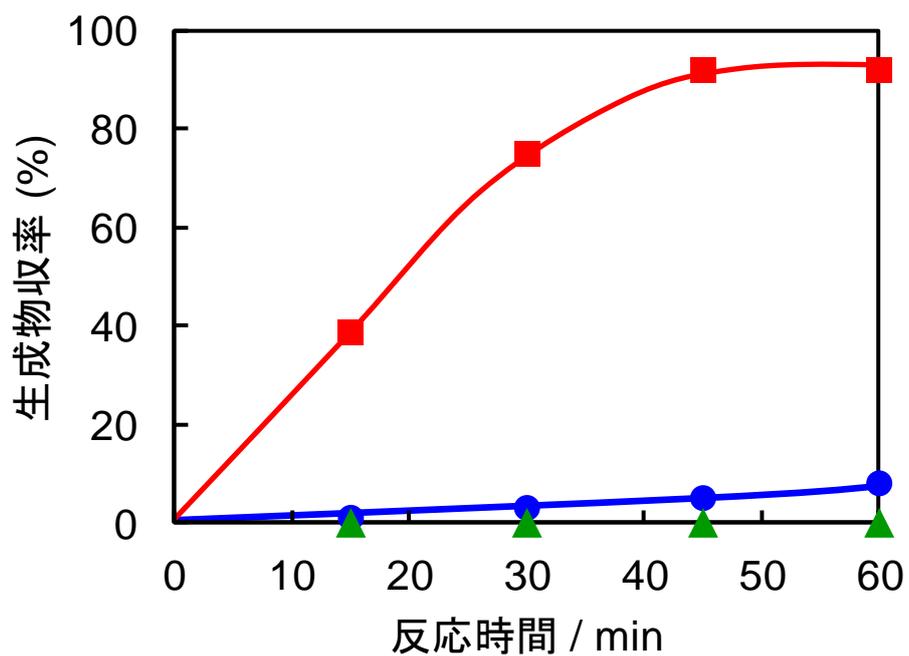


図 3-32. 応系中に塩酸を加えた場合の PtZn/SiO₂ 上での 4-CNBN 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 4-CAN、▲: NB、●: AN)

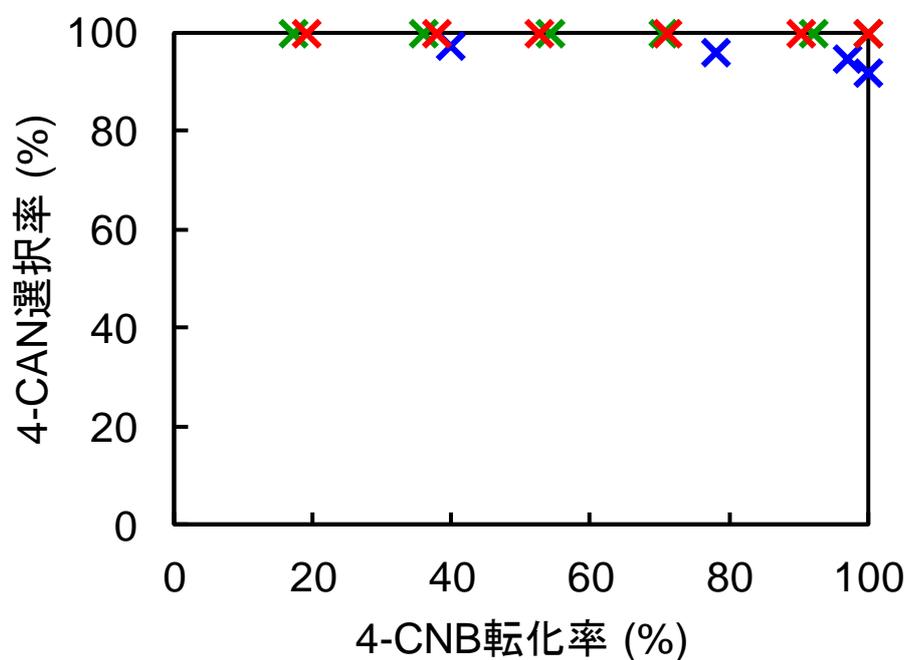


図 3-33. PtZn/SiO₂ 上での 4-CNBN 水素化における 4-CAN 選択率の転化率依存性 (x: 水および塩酸のいずれも加えない場合、x: 水を加えた場合、x: 塩酸を加えた場合)

第4章

PtZn/SiO₂の基質適応性および 再利用性の検討

4-1 緒言

1-1 で述べた通り、高い HAN 選択性と幅広い基質適応性を合わせもつ HNB 水素化触媒の開発は、強く望まれているにもかかわらず、未だに困難な課題である。3 章での検討により、PtZn/SiO₂ は 4-CNB 水素化において高い活性と 4-CAN 選択性を示すことが明らかとなった。このため、他の HNB の選択的水素化にも有効であることが期待できる。そこで本章では PtZn/SiO₂ の基質適応性を明らかにすることを目的として、4-CNB 以外の HNB を用いた水素化反応を行い、その活性および選択性を Pt/SiO₂ と比較し考察した。また、実用的に用いられる液相反応用の固体触媒については、以下の点も必要条件と考えられる。

- (1) 繰り返し反応に用いても活性と選択性を維持すること
 - (2) 大スケールでの反応においても使用できること
- そこで、再利用試験とスケールアップについても検討した。

4-2 実験

4-2-1 試薬

HNB 水素化には以下の試薬を用いた。

- 4-クロロニトロベンゼン: 東京化成工業、98.0%
- 4-クロロアニリン: 東京化成工業、99.0%
- 3-クロロニトロベンゼン: 東京化成工業、99.0%
- 3-クロロアニリン: 東京化成工業、99.0%
- 2-クロロニトロベンゼン: 東京化成工業、99.0%
- 2-クロロアニリン: 東京化成工業、98.0%
- 4-ブロモニトロベンゼン: 東京化成工業、99.0%
- 4-ブロモアニリン: 東京化成工業、99.0%
- 3-ブロモニトロベンゼン: 東京化成工業、98.0%
- 3-ブロモアニリン: 和光純薬工業、98.0%
- 2-ブロモニトロベンゼン: 東京化成工業、99.0%
- 2-ブロモアニリン: 東京化成工業、98.0%
- 4-ヨードニトロベンゼン: 東京化成工業、99.0%
- 4-ヨードアニリン: 東京化成工業、99.0%

3-ヨードニトロベンゼン: 東京化成工業、98.0%
3-ヨードアニリン: 東京化成工業、99.0%
2-ヨードニトロベンゼン: 東京化成工業、99.0%
2-ヨードアニリン: 東京化成工業、98.0%
ニトロベンゼン: Aldrich、99.0%
アニリン: Aldrich、99.5%
ビフェニル: 東京化成工業、99.5%
メタノール: 関東化学、99.5%
アセトン: 関東化学、99.0%
H₂: 太陽日酸、>99.99999%

4-2-2 各種 HNB を反応物とする基質適応性の検討

PtZn/SiO₂ の基質適応性の検討は基本的に、3-2-2 で述べた 4-CNB の水素化と同様の条件で行った。ただし、4-INB はメタノールに対する溶解性が低く、0.20 mol/L の溶液を調製できないため、溶媒として酢酸エチルを用いた。また、2-INB を反応に用いた場合は反応の進行が著しく遅かったことから、0.4 μmol の 2-INB、2.0 mL の溶媒および 400 mg の触媒を用いた。FID ガスクロマトグラフ（条件は 3-2-2 と同一）における反応物および生成物の保持時間を表 4-1 に示す。

4-2-3 4-クロロニトロベンゼンを反応物とする再利用性の検討

触媒の再利用性の検討は以下のように行った。PtZn/SiO₂ を用いて 3-2-2 と同様の条件で 4-CNB の水素化を 60 min 行った後、反応容器中の H₂ を Ar でパージし、フィルター付きのシリンジでフラスコの液相を除去した。シリンジでアセトンを加え、触媒を洗浄した後、フィルター付きのシリンジでアセトンを除いた。この洗浄操作を 5 回繰り返した後、Ar 気流中で触媒を乾燥させた。その後、3-2-2 で述べたものと同様の条件で触媒の前処理と 4-CNB の水素化を繰り返した。

4-2-4 4-ブロモニトロベンゼンを反応物とするスケールアップの検討

スケールアップの検討は以下のように行った。3-2-2 と同様の条件で PtZn/SiO₂ の前処理を行った。ここに、メタノール 40 mL に溶解した反応物の 4-BNB 1.62 g (8 mmol) を、シリンジを用いてセプタムからフラスコ内に入れた。磁石を外して攪拌子を落とし、攪拌子を 130 rpm で回転させ、40°C のオイルバスにフラスコを浸けて反応を開始した。10 時間後に反応溶液の一部を FID ガスクロマトグラフで分析し、4-BNB が全て 4-BAN に水素化されていることを確認した後、反応容器を Ar でパージし反応を停止した。反応溶液を濾別し、触媒をメタノールで洗浄した。回収した濾液中のメタノールを減圧下で留去して 4-BAN を単離し、秤量して単離収率を求めた。

4-3 結果と考察

4-3-1 各種 HNB を反応物とする基質適応性の検討

図 4-1 に、Pt/SiO₂ 上で 3-INB 水素化を行った際の、生成物収率の経時変化を示す。反応時間 180 min で転化率が 100%に達した。反応初期では 3-IAN が主生成物であったが、反応時間 120 min 以降急激に 3-IAN 収率は減少し、AN 収率が増加した。また、3-3-1 で示した 4-CNB 水素化の場合とは異なり、反応を通じて有意な量の NB が検出された。これは、3-IAN から AN への逐次的な脱塩素のみならず、反応物である 3-INB から NB への直接脱塩素も進行していることを示す。これは、C-I 結合が特に切断されやすいことを反映している。

これに対して、PtZn/SiO₂ 上での反応の結果は、図 4-2 に示す通りとなった。PtZn/SiO₂ は Pt/SiO₂ と比較しておよそ 2 倍の 3-INB 初期転化活性を示し、90 min で反応が完結した。NB および AN は検出されず、3-INB は 3-IAN へと定量的に変換された。以上の結果から、PtZn は困難とされる INB 水素化においても高い IAN 選択性を示すことが明らかとなった。

種々の HNB を反応物に用いて水素化の検討を行った結果を表 4-2 に示す。ハロゲンの種類および置換位置を問わず、全ての系について、PtZn は Pt を上回る HAN 収率を与えた。X が塩素の場合、反応時間 60 min で全ての CAN の位置異性体が定量的に得られた。X が臭素およびヨウ素の場合も、全ての位置異性体で 90%以上の HAN 収率が達成された。以上の結果から、PtZn は HNB から HAN への水素化において、1-1-2 において述べた

- (1) 室温・中性・常圧の H₂ 雰囲気下という温和な反応条件で有効
- (2) ブロモおよびヨード化合物の系においても高選択的
- (3) ハロゲンの置換位置を問わない高い基質適応性

という 3 条件を全て満たす触媒であると結論できる。このような例は、本研究以外報告されていない。

4-3-2 4-クロロニトロベンゼンを反応物とする再利用性の検討

図 4-3 に、PtZn/SiO₂ を用いた 4-CNB 水素化における再利用試験の結果を示す。棒グラフは各回の反応時間 60 min における転化率および 4-CAN 選択率の値を示す。4 回再利用を繰り返したところ、触媒の転化率は 100%から 91%へと僅かに減少した。しかし 4-CAN 選択率には顕著な低下が見られず、93~98%で推移した。したがって、PtZn/SiO₂ はアセトン洗浄による再利用においても高い選択性を維持することがわかった。反応後の溶液に対して ICP-OES による元素分析を行ったところ、白金および亜鉛の溶出は見られなかった。また、使用後の触媒の XRD を測定したところ、回折パターンにおける顕著な変化は起こっていなかった。したがって、活性の低下の原因は、金属の溶出や、金属粒子のシンタリングによる分散度の低下ではないと結論付けられる。活性低下の要因としては

- (1) PtZn 粒子の表面原子の酸化状態や原子配列の変化
- (2) 触媒の洗浄によって除去しきれなかった僅かな有機物成分による被毒などが考えられる。これらの可能性は、使用後の触媒を表面敏感な XPS などの手法でキャ

ラクトリゼーションすることにより、検証される必要がある。

4-3-3 4-ブロモニトロベンゼンを反応物とするスケールアップの検討

4-2-4 で示した条件で 4-BNB の水素化を行った結果、1.32 g (7.67 mmol、96%) の 4-BAN を単離した。表 4-2 に示した通り、小スケールにおいて 4-BNB から 4-BAN への変換は定量的に進行した (ただしガスクロマトグラフィーにより求めた収率)。本スケールアップ検討においてもガスクロマトグラフィー上では 4-BAN のみが生成しており、単離収率 96% という値は十分に高いと考えられる。以上の結果から、PtZn/SiO₂ はグラムスケールでの反応においても有効な触媒であることが示された。

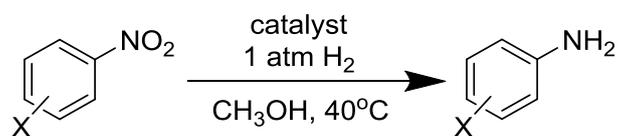
4-4 結言

PtZn/SiO₂ を触媒に用いて HNB (置換基として 1 つの Cl、Br または I 原子を有するものの全ての位置異性体) の水素化を行い、以下のことを明らかにした。PtZn/SiO₂ は 1 気圧の H₂ 雰囲気、40°C という温和な条件下において、全ての HNB を対応する HAN へと選択的に水素化する触媒である。CNB においては全ての位置異性体が定量的に CAN へと水素化される。反応性が脱ハロゲンを受けやすい BNB および INB が反応物である場合も、全ての位置異性体で 90% 以上の HAN 収率が得られ、特に 4-BNB、2-BNB および 3-INB は定量的に対応する HAN へと変換される。PtZn/SiO₂ は 4-CNB 水素化における再利用性と、グラムスケールの反応における有用性を示す。

表 4-1. 反応物および生成物の保持時間

物質	保持時間 / min
3-CNB	16.20
3-CAN	15.43
2-CNB	16.50
2-CAN	14.15
4-BNB	18.26
4-BAN	17.51
3-BNB	18.13
3-BAN	17.48
2-BNB	18.29
2-BAN	16.09
4-INB	20.67
4-IAN	19.75
3-INB	20.61
3-IAN	19.71
2-INB	20.60
3-IAN	18.33

表4-2. HNB水素化におけるPtZn/SiO₂ 触媒の基質適応性



entry	X	触媒	反応時間 / min	転化率 (%)	収率 (%)
1	4-Cl	PtZn	60	100	>99
2		Pt	50	100	35
3	3-Cl	PtZn	60	100	>99
4		Pt	60	100	20
5	2-Cl	PtZn	60	100	>99
6		Pt	50	100	27
7	4-Br	PtZn	70	100	>99
8		Pt	60	100	31
9	3-Br	PtZn	70	100	90
10		Pt	60	100	18
11	2-Br	PtZn	70	100	>99
12		Pt	50	100	29
13 ^a	4-I	PtZn	180	100	94
14 ^a		Pt	180	90	62
15	3-I	PtZn	90	100	>99
16		Pt	180	100	44
17 ^b	2-I	PtZn	120	95	91
18 ^b		Pt	300	94	80

^a溶媒として酢酸エチルを使用.

^b半量の反応物、2倍量の触媒、半量の溶媒を使用.

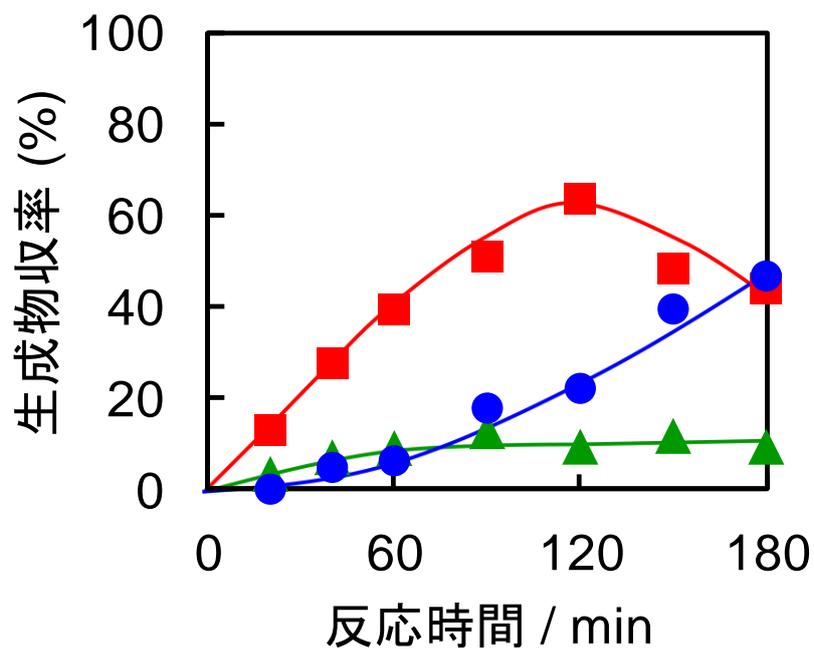


図 4-1. Pt/SiO₂ 上での 3-INB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 3-IAN、▲: NB、●: AN)

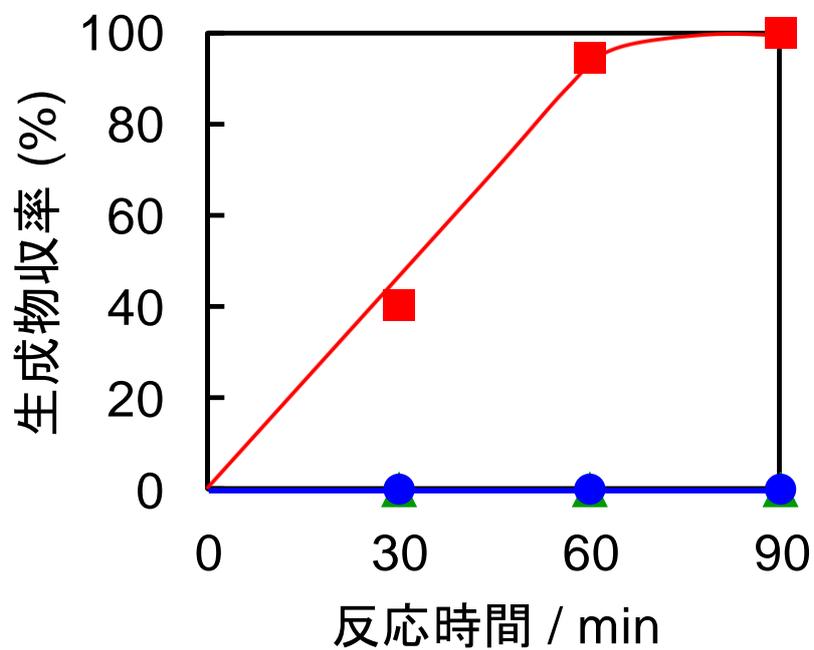


図 4-2. PtZn/SiO₂ 上での 3-INB 水素化における生成物収率の経時変化 (■: 3-IAN、▲: NB、●: AN)

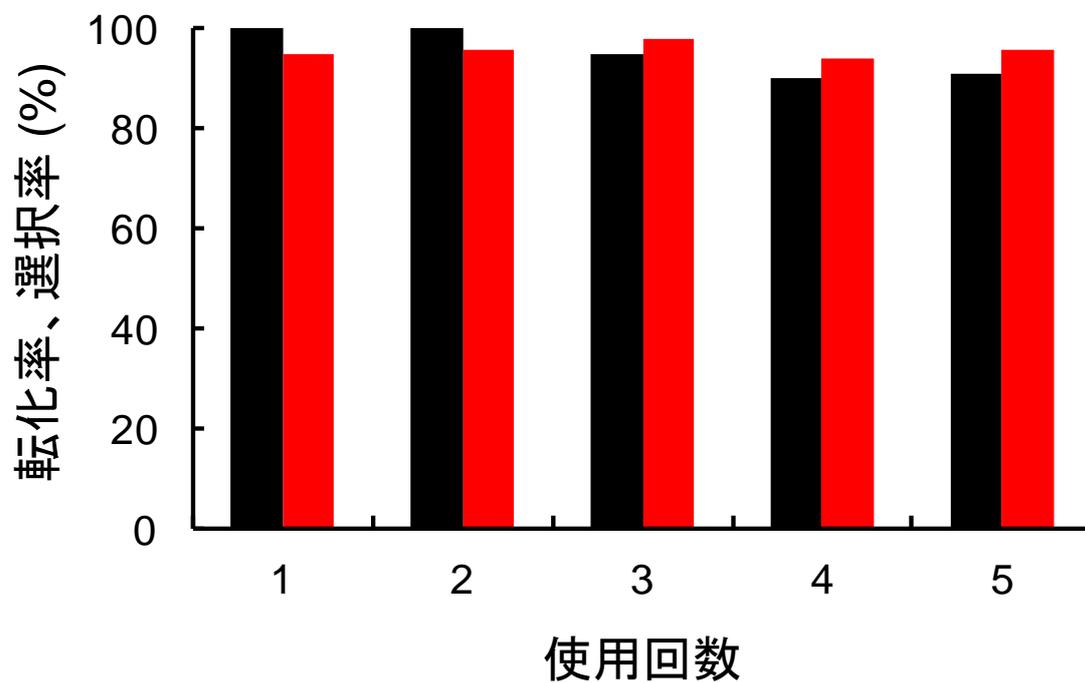


図 4-3. PtZn/SiO₂ を用いた再利用試験（反応時間 60 min）において、触媒の使用回数が転化率（■）および 4-CAN 選択率（■）に与える影響

第5章

結論

本学位論文研究においては、シリカゲルに担持した Pt 系金属間化合物触媒 (PtM/SiO₂) の、ハロニトロベンゼン水素化における触媒作用について検討し、以下の知見を得た。

触媒調製において、シリカゲル上に生成する金属相は、第二金属 (M) の種類に強く依存する。M として第四周期の前周期遷移元素 (Ti~Mn) を用いた場合、金属間化合物および固溶体合金のいずれも生成しない。Co、Ni および Cu を用いた場合は、固溶体合金のナノ粒子が生成する。Fe および典型元素を用いると、金属間化合物が単一相のナノ粒子として得られる。

4-クロロニトロベンゼンの水素化において、Pt/SiO₂ および M が遷移元素の触媒を用いると、目的生成物である 4-クロロアニリンからアニリンへの逐次的な脱塩素が進行し、4-クロロアニリンを選択的に得ることが難しい。M が典型元素の場合は、M によって 4-クロロアニリンに対する選択性が異なる。M が Ga または Zn のとき、脱塩素が完全に抑制され、100% の 4-クロロアニリン選択率が得られる。

4-クロロニトロベンゼンから 4-クロロアニリンへの水素化における律速段階は H₂ の吸着過程であり、4-クロロアニリンからアニリンへの脱塩素の律速段階は 4-クロロアニリンの吸着過程である。

触媒の活性および 4-クロロアニリン選択性は、触媒の「幾何学的性質」ではなく、「電子的性質」に大きく依存する。すなわち、触媒表面の Pt 原子の電子密度が高いほど、4-クロロニトロベンゼン水素化に対する活性および 4-クロロアニリンに対する選択性の両方が向上する。これは以下の 2 つの要因による。

- (1) H₂ 分子の解離吸着の促進効果による水素化速度の向上
 - (2) 4-クロロアニリンの C-Cl 結合における解離吸着の抑制効果による脱塩素速度の低下
- これらのうち(1)の効果により活性が向上し、(1)と(2)の協奏的な効果により 4-クロロアニリン選択性が向上する。

反応系中に過剰の酸が存在する場合、4-クロロアニリンの触媒に対する吸着に影響を及ぼし、脱塩素の速度を変化させる。ただし 4-クロロアニリンの脱塩素によって生じる塩化水素のプロトンは、同時に生成するアニリンによって優先的に中和されるため、4-クロロアニリン選択性に大きな影響は与えないと考えられる。

PtZn/SiO₂ は、ハロゲンの種類、置換様式を問わない高い基質適応性を有し、温和な条件でハロニトロベンゼンをハロアニリンへと変換する触媒である。特に、選択的に得ることが難しいとされるヨードアニリンに対しても高い選択率を与える。また、優れた再利用性と、大スケールの反応における有用性をも示す。

以上のように、ハロニトロベンゼンからハロアニリンへの選択的水素化に対する、Pt 系金属間化合物の触媒作用と、PtZn/SiO₂ の有効性を明らかとした。本研究において得られた知見は、他の官能基選択的な触媒反応への展開や、Pt 以外の元素を第一金属とする金属間化合物触媒の開発を行うにあたって有用であると考えられる。特に近年は、高価な希少金属成分を、他の安価な元素で代替する必要性が高まっている。本研究で得た知見に基づいて、ハロニトロベンゼン水素化に対する、卑金属の金属間化合物の触媒作用を解明することは、学術的および工業的観点から興味深い課題となるであろう。

参考文献

- 1) H.U. Blaser *et al.*, *ChemCatChem.*, **2009**, *1*, 210.
- 2) X. Zheng *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *209*, 83.
- 3) P. P. Sarmaha and D. K. Dutta, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 1086.
- 4) F. Zhao *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *432*, 200.
- 5) 和泉修, 渡辺勝也, 北田正宏. 「金属間化合物を知る事典」, アグネ承風社.
- 6) H. Okamoto, “Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys”, ASM International
- 7) 山口正治, 馬越佑吉. 「金属間化合物」, 日経工業新聞.
- 8) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 218.
- 9) 小野嘉夫, 御園生誠, 諸岡良彦. 「触媒の事典」, 朝倉書店.
- 10) T. Komatsu *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, *101*, 1095.
- 11) T. Komatsu *et al.*, *J. Phys. Chem B.*, **1997**, *101*, 5565.
- 12) H. Verbeek and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **1976**, *42*, 257.
- 13) N. Iwasa *et al.*, *Appl. Catal. A*, **1995**, *125*, 145.
- 14) 岩佐信弘, 竹澤恒. *触媒*, **1976**, *12*, 212.
- 15) 山松節男. *触媒*, **1999**, *41*, 71.
- 16) J. Llorca *et al.*, *J. Catal.*, **1995**, *156*, 139.
- 17) J. Llorca *et al.*, *J. Catal.*, **1997**, *166*, 44.
- 18) T. Komatsu *et al.*, *Appl. Catal. A*, **2003**, *251*, 315.
- 19) A. Vicente *et al.*, *J. Catal.*, **2011**, *283*, 133.
- 20) T. B. L. W. Marinelli *et al.*, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 431.
- 21) I. M. J. Vilella *et al.*, *J. Mol. Catal. A*, **2008**, *284*, 161.
- 22) R. Malathi and P. Viswanath, *Appl. Catal. A*, **2001**, *208*, 323.
- 23) T. Komatsu *et al.*, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 1441.
- 24) 早稲田嘉夫, 松原英一郎. 「X線構造解析 原子の配列を決める」, 内田老鶴圃.
- 25) 田中庸裕, 山下弘巳. 「固体表面キャラクタリゼーションの実際」, 講談社サイエンティフィック.
- 26) S. Naito *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 3407.
- 27) Y. Wang *et al.*, *Curr. Org. Chem.*, **2012**, *16*, 280.
- 28) J. Lyu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 2594.
- 29) 日本化学会編, 「改訂4版 化学便覧」, 丸善

報文目録および講演目録

【報文目録】

Sho Iihama, Shinya Furukawa and Takayuki Komatsu, “Efficient Catalytic System for Chemoselective Hydrogenation of Halonitrobenzene to Haloaniline Using PtZn Intermetallic Compound” *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 724.

【講演目録】

1. 飯濱 翔、古川 森也、小澤 健一、小松 隆之、「Pt 系金属間化合物触媒によるハロニトロベンゼン類の官能基選択的水素化」第 116 回触媒討論会、1C23 (津)、2015 年 9 月
2. 飯濱 翔、古川 森也、小澤 健一、小松 隆之、「Catalytic performance of Pt-based intermetallic compound catalysts in hydrogenation of chloronitrobenzene」第 44 回石油・石油化学討論会、1E02 (旭川)、2014 年 10 月
3. 飯濱 翔、古川 森也、小澤 健一、小松 隆之、「Pt 系金属間化合物触媒を用いた 4-クロロニトロベンゼンの官能基選択的水素化」第 114 回触媒討論会、2E03 (東広島)、2014 年 9 月

(他 6 件)

謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、終始親切に御指導くださった小松隆之教授に、心から感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、有益な御助言をくださった小澤健一助教に、心から感謝申し上げます。

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、親切に御指導くださった古川森也助教に、心から感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、博士研究員として有益な御助言をくださった伊村芳郎博士に、心から感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、博士研究員として英語に触れる貴重な機会をくださった曲振平博士、Rahat Javaid 博士ならびに宋婕博士に、心から感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、事務手続きその他でお世話になった藤澤久枝様に、心から感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、お世話になった小松研究室の皆さんに、心から感謝いたします。

最後に、本研究の遂行にあたり、精神的な支えとなってくれた両親と妹に、心から感謝します。