

直接過酸化水素合成の不思議 (その 2) - 二元系触媒

出口 隆

1. はじめに

合金触媒あるいは二元系触媒では、金属の組み合わせとその割合によって新しい機能の発現や触媒性能の改善などが期待される。直接 H_2O_2 合成触媒でも二元系触媒が広く研究され、いくつかの興味ある系が提案されている。最も研究されているのが Pd-

Au 系で、その他 Pd-Pt, Pd-Ru, Au-Ru などの系の報告がある。

2. 二元系触媒のはてな？

H_2O_2 合成で相乗効果を示す代表的な二元系触媒の実験データを文献から引用する。図 1 は、石原らの報告¹⁾で、触媒は平均粒

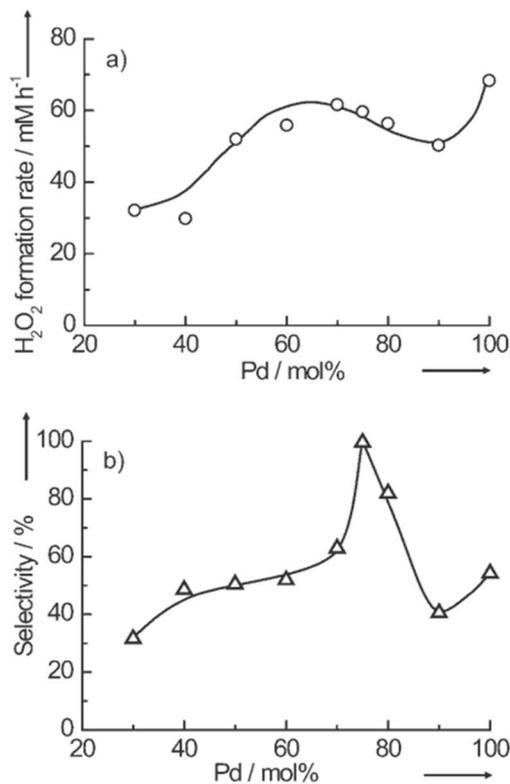


図 1. Pd-Au コロイド触媒における相乗効果
Pd-Au コロイド 1.85 mM, NaCl (84 mM), H_2SO_4 (0.365M), H_2 50 mL min^{-1} , O_2 50 mL min^{-1} , 10°C, 2 h.

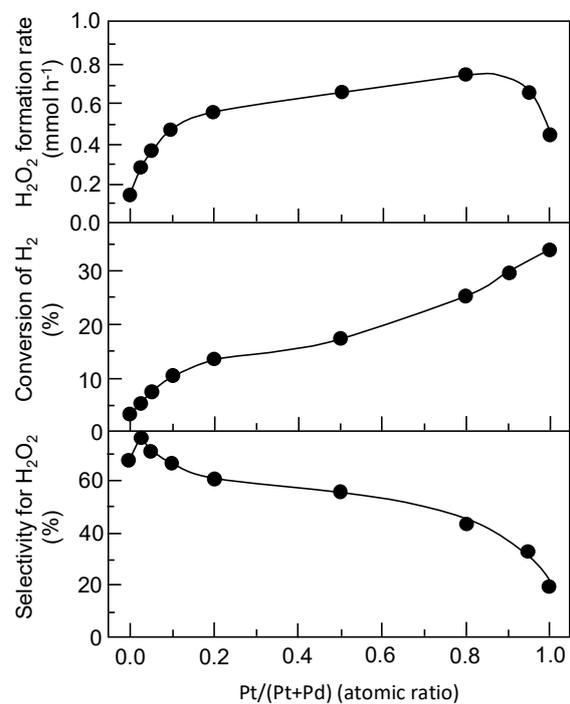


図 2. 5.1mg-atom g^{-1} -Pd-Pt/ SiO_2 触媒による H_2O_2 合成における Pt/(Pd+Pt)比率の影響
Cat. 50mg, EtOH 60mL, H_2SO_4 0.24N, HBr 0.2N, 常圧, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 5:75:20$, 10°C.

径 4.7nm の Pd-Au-PVP コロイドである。Pd 比率が高くなるにつれ概して H_2O_2 生成速度が大きくなるように見受けられるが、Pd が 75% のところで H_2O_2 の選択率はピークとなり 100% に達している。同グループでは、類似触媒を用いて 1MPa の高圧条件(筆者推計で H_2 12kPa, O_2 110kPa)で H_2O_2 濃度 5.6wt% を達成している²⁾。

図 2 は Lunsford のグループによる Pd-Pt 系の実験結果である³⁾。概していえば Pt の比率が高くなるとともに反応速度が上昇し、 H_2O_2 選択率が低下して H_2O_2 の生成速度に極大が見られる。Pt は反応速度、Pd は H_2O_2 選択率の向上に寄与しているように見える。

図 3 と図 4 は Hutchings のグループによる Au-Ru および Pd-Ru 系の結果である⁴⁾。いずれも著しい相乗効果が認められて興味深いが、選択率に関する情報がないのが残念である。

合金効果はアンサンブル効果とリガンド効果で説明されると考えられている⁵⁾が、これらの二元系触媒の活性変化はどう説明されるのか、他に有望な二元系触媒はないのか、さらにはこれらの組み合わせの中でどれがチャンピオンなのか、興味をそそられる。ここでは、私たちの得た知見からこれらの問題にアプローチしてみたい。

3. まずは単体貴金属の触媒性能比較

二元系触媒の性能を比較検討するには、まず単体金属の性能を知る必要があろう。その場合、担持触媒では担体効果や調整条件の影響が無視できないので単味の触媒で比較するのが適切であると考えられる。そこで私たちは各種貴金属の PVP コロイド

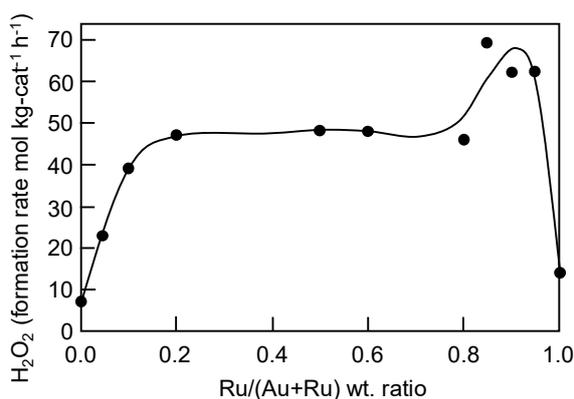


図 3. 5%-Au-Ru/TiO₂ 触媒による H_2O_2 合成における Ru/(Au+Ru)比率の影響

Cat. 10mg, Solvent: H_2O (34wt%)-MeOH(66wt%) 8.5g, 4MPa(H_2 3.6%, O_2 6.9%, CO_2 89.5%), 30min.

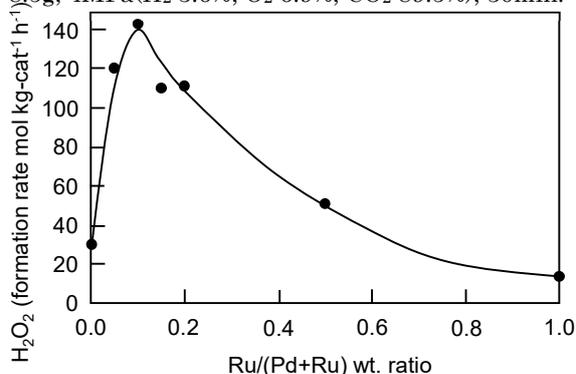


図 4. 5%-Pd-Ru/TiO₂ 触媒による H_2O_2 合成における Ru/(Pd+Ru)比率の影響

Cat. 10mg, Solvent: H_2O (34wt%)-MeOH(66wt%) 8.5g, 4MPa(H_2 3.6%, O_2 6.9%, CO_2 89.5%), 30min.

を用いて触媒としての性質を調べた⁶⁾。触媒液は反応前に 30°C で 40 分間 H_2 ガスを通して賦活処理を行った。表 1 に結果を示す。

表によると金属独自の触媒活性の序列(添加物なしの系)は Pt が圧倒的に高活性で、次いで Pd > Au > Ir > Ru ~ Rh の順となった。Au は中程度の初期活性を示すが急速に活性が低下した。これは表面構造の変化によるもので、配位不飽和度の高いサイトの減少に伴うものと考えられる。図 1 における Pd-Au 系の触媒活性は両者の加重平均的なもので、選択率は Pd-Au の配列構造に依存すると推測される。図 2 の Pd-Pt 系も両

表 1. 各種 PVP コロイド触媒の触媒性能

Catalyst 8.3mg-metal L⁻¹, p_{H2} 17-20kPa, p_{O2} 36-39kPa, 30°C, 1200rpm, 2h.

Additives	None		H ₂ SO ₄ 0.01N, NaBr 0.001N	
	r _{H2} _init (mmol L ⁻¹ h ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	r _{H2} _init. (mmol L ⁻¹ h ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)
Metal				
Ru	1.7	0.1	2.5	0.6
Rh	1.0	0.1	4.9	0.9
Pd* ¹	56.1	0.1	21.9* ⁴	27.7
Ir	6.0	0.1	19.3	0.5
Pt* ²	46.6	0.5	41.8	5.3
Au	20.8* ³	0.4	3.8	1.2

*¹ p_{H2} 9.2kPa, *² 1.0mg-metal L⁻¹, *³ Rapidly deactivated. *⁴ Gradually increased to 29.1 in 2h.

金属の平均的な性質が現れていると見ることが出来る。これらに対して図 3, 4 の Au-Ru および Pd-Ru 系では Ru の H₂O₂ 生成活性向上効果が顕著であり, 表 1 の Ru の低活性を考えると意外である。

4. Pd への微量添加で絶大効果の Pt と Ir

私たちは Pd/PVP コロイドに約 0.5 atom%の異種金属を添加してその影響を調べた⁶⁾。触媒液に相当量の異種金属塩を添加し, H₂による賦活処理によって異種金属が Pd 粒子表面に原子状で分散担持されると考えた。Pd の平均粒径は 3.6nm であるから, 1 粒子当たりの Pd 原子数は約 2000 であり, 異種金属原子の数は 10 個に相当する。反応成績を表 2 に示す。

表によると Pt と Ir はわずか 0.5%程度の添加でも反応速度が顕著に向上し, H₂O₂ 生成量も倍増した。他の 3 つの金属は効果を示さなかった。図 1 と図 4 で示されたような H₂O₂ 生成活性向上効果が Au と Ru で見られなかったのは金属の添加比率の違い

表 2. Pd/PVP 触媒への異種金属添加効果

Pd 8.3mg L⁻¹, p_{H2} 16-17kPa, p_{O2} 32-37kPa, 30°C, 1200rpm, 2h.

Added metal (atom %)		r _{H2} _init. (mmol L ⁻¹ h ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol/l)
None		21.9	27.7
Ru	1.12	20.4	24.8
Rh	0.50	25.1	27.8
Ir	0.58	70.4	54.7
Pt	0.55	52.1	54.6
Au	0.56	20.0	25.4

によるのだろう。

一方, 表 1 であまり大きな活性を示さなかった Ir が顕著な H₂O₂ 生成活性向上効果を示したのは意外であったが, その理由は次のように考えられる。表 1 をよく見ると, Ir の場合は H₂O₂ 生成量が相対的に少ないことが分かる。これは H₂O₂ の生成選択率が低く, ほとんど H₂O が生成するのだと考えられる。反応機構上, H₂O が生成するためにはそのサイトの金属原子が酸化される必要がある。つまり, この実験条件下で Ir の表面は酸化され, 還元表面は非常に少ないと考えられる。前報で述べた通り H₂の活性化は還元金属表面で起こるので, 表 1 の条件では Ir は本来の H₂O₂ 生成活性を示せなかったと考えている。

5. Pt, Ir 添加での特異な経時変化

Pt および Ir を添加した系での反応の経時変化を Pd/PVP 単味触媒のそれと合わせて図 5 に示す。まず反応速度の初期値を比べると Pd:Pt:Ir=1.0:2.4:3.2 であるが, 実は液中の H₂ 濃度がこの順に低くなるのでそれで補正すると 1.0:3.5:6.3 となり, Ir の場合, わずか 0.5atom%の添加で活性

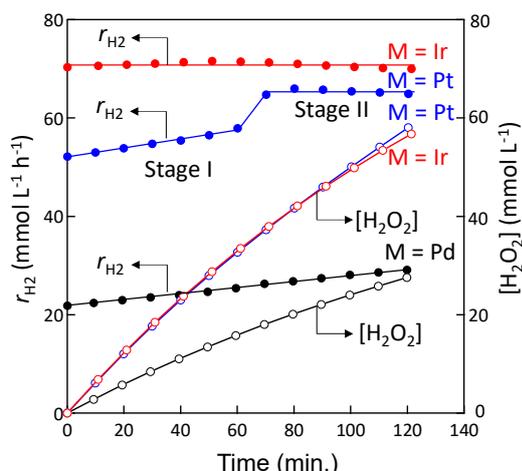


図5. M 添加 Pd/PVP 触媒による反応経時変化 (M = Pt または Ir) の添加量および反応条件は表 2 のとおり). M = Pd は無添加系を示す.

が 6 倍になったことになる.

次に反応速度の経時変化であるが、これには少し注釈がある. Pd/PVP 系では r_{H_2} が時間とともに上昇する傾向を示す. これは、反応が Langmuir-Hinshelwood (L-H) 型で進み吸着平衡にある H_2 が吸着 O_2 と反応するところが律速であるためである. H_2O_2 が蓄積するに従い、 H_2O_2 の水素化による H_2 の消費が増えて r_{H_2} が上昇する⁷⁾. Pt 添加系は、前半(Stage I)は r_{H_2} が時間とともに上昇するが、後半(Stage II)では不連続的な上昇の後、一定値を示す. Ir 添加系は最初から一定値を示した. Stage II では Pt と Ir の活性向上効果は似た程度になった. r_{H_2} が一定となるのは律速段階が H_2 の活性化に移ったためである. Stage I では元の Pd 単独系の反応と Pt 添加効果による反応が並行して起こると考えられる.

律速段階の変化は触媒表面構造の変化に由来するものに違いない. L-H 型反応機構を考慮すると Pd/PVP コロイド粒子の表面は配位不飽和度が比較的高い構造であると推定され、Stage II ではこれが飽和度の高

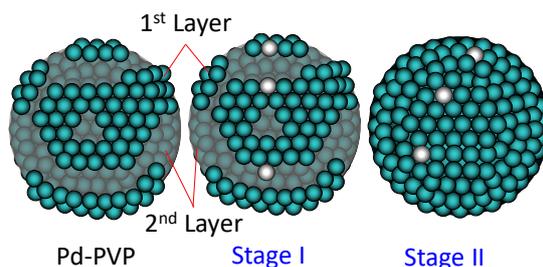


図6. コロイド粒子の表面構造イメージ

い構造に変化したものと考えられる. 図 6 にそのイメージを示す. 因みに Pd/C 触媒による H_2-O_2 反応では H_2 の活性化律速が確かめられている. 表面構造の変化は、Pt や Ir 原子表面での H の激しい反応による振動や発熱が引き金であったと推定される.

6. DFT 計算から分かったこと

Pd 金属表面に原子状で分散した異種金属の影響を調べるために、CASTEP による H の吸着エネルギー

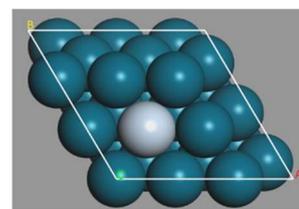


図7. M 置換 Pd(111) 表面モデル

の DFT 計算を行った⁶⁾. 図 7 に示すような Pd(111) $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルの表面 Pd 原子の 1 つを異種金属原子で置き換え、図 8 中に示したとおり異

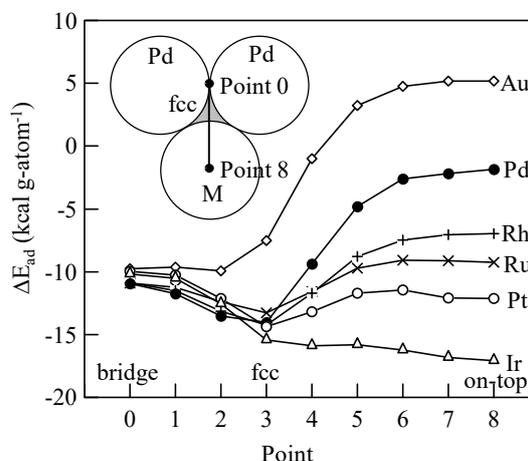


図8. MPd(111)上に吸着した H のエネルギープロフィール

種金属の Top 位置と隣接する 2 つの Pd 原子の Bridge 位置を結ぶ線上における H の吸着エネルギーを求めた。結果は図 8 に示すが、吸着エネルギーのプロフィールは金属の種類によって大きく異なった。Pd を基準として、Au は大幅にエネルギーレベルが高く H が吸着しにくいことが分かる。以下、Pd > Rh > Ru > Pt > Ir の順にエネルギーレベルが低くなり、Pt と Ir ではその原子上でエネルギーレベルが平坦に近いことが分かる。Pt と Ir は H を吸着しやすく、かつその H 原子が mobility に富むことが Pt と Ir の活性向上効果に結びついていると考えている。前報でも述べた通り、吸着 H 原子の吸着 O₂ への移動には H₂O の水素結合とプロトンが関与していると思われるが、mobility に富めば遷移状態に移りやすく、反応に有利である。さらに Pd の表面に吸着した H 原子は、図 9 の模式図に示すように Bridge サイトを経由して Pt や Ir 原子上へ容易に移動するものと思われ、このことによって反応性が高まる可能性もある。

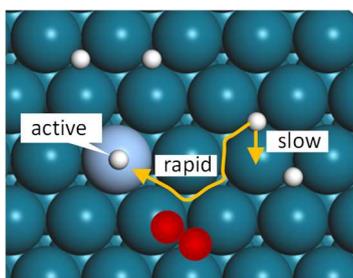


図 9. Pd 上の吸着 H の移動による活性化

図 8 において Rh と Ru 上に吸着した H は Pd 上よりもエネルギーレベルが低く、Pd よりも H₂ を活性化しやすい可能性がある。これが図 3、図 4 において Au および Pd と Ru との二元系が相乗効果を示した理由に関係しているかもしれない。

7. Pt と Ir 上で活性化された H の不思議

上述のとおり Pt と Ir は H₂-O₂ 反応を大幅に向上させたが、不思議なことに、実は H₂O₂ の水素化速度には影響しなかったのだ。すなわち Pt や Ir 上で活性化された H 原子は、O₂ とは反応するのに H₂O₂ とは反応しないということだ。私たちは H₂O₂ の蓄積速度が(1)式によって表されることを示したが、この式によって図 5 の経時変化を解析した。ここで S_f は H₂O₂ の生成選択率、k_d は H₂O₂ の消失速度定数である。Pd 単独系の場合、H₂O₂ の消失は実質的に水素化によるものである。結果を表 3 に示す。

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = r_{\text{H}_2}S_f - k_d[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cat}] \quad (1)$$

表 3. M 添加 Pd/PVP 触媒による反応の解析結果

Added metal	r _{H₂} (*)	S _f (-)	k _d [Cat] (h ⁻¹)	k _d [Cat]/r _{H₂} (**)
None	25.5	0.86	0.53	20.8
Pt_Stage I	54.8	0.73	0.43	7.9
Pt_Stage II	65.4	0.51	0.18	2.7
Ir	70.2	0.55	0.35	5.0

* mmol L⁻¹ h⁻¹, ** ×10⁻³ L mmol⁻¹.

表 3 によると、Pt や Ir の添加によって r_{H₂} は大幅に上昇しているが k_d[Cat] はむしろ低下傾向にある。H₂O₂ は非常に水素化されやすいが、吸着力が弱いため O₂ に比べて吸着密度が低いと考えられる。Pt や Ir で活性化された H は反応性が非常に高いため、もっぱら吸着密度の高い O₂ と反応すると推測され、これが k_d[Cat] が上昇しない理由であると考えられる。Pt 添加の Stage II で k_d[Cat] がさらに低下したのは、コロイド粒子の構造変化によって配位不飽和度の高いサイトが減少したためと考えられる。H₂O₂ 水素化の抑制は実用化のための重要課題だ

が、これは一つのヒントを提示したのかもしれない。図 10 に高活性吸着 H の挙動のイメージを示す。

表 3 でもう一つ特徴的なことは、Pt や Ir によって S_f が低下することである。Stage II では Stage I からさらに低下した。これは吸着 OOH 種に H が反応するに当たり、図 10 のイメージが示すとおり、高活性な H 種は O の種類を選ばなくなったためと推察される。Stage II では Pd 表面が平坦になるため吸着 H が Pt や Ir 原子上へより動きやすくなると考えられ、 r_{H_2} が上昇するとともに S_f が低下したものの理解できる。

9. おわりに

前報(その 1)では Pd 単独系、本報では二元系金属触媒による H_2O_2 合成反応の不思議について、謎解き風に解釈を加えてきた。直接 H_2O_2 合成は、貴金属表面で H_2 , O_2 という単純な分子がどう反応していくかが問題であり、単純さゆえに「触媒とは何か」を考えるのによい教材であったと思う。単純であるが奥が深いというのが実感である。

1) Y. Nomura, T. Ishihara, Y. Hata, K.

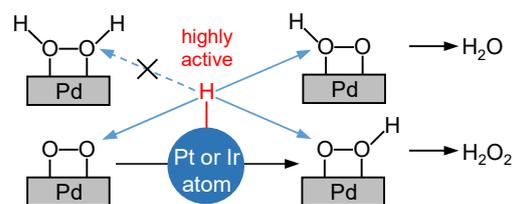


図 10. 高活性吸着 H の挙動イメージ

Kitawaki, K. Kaneko, H. Matsumoto, ChemSusChem 2008, 1, 619.

2) T. Ishihara, R. Nakashima, Y. Ooishi, H. Hagiwara, M. Matsuka, S. Ida, Catal. Today, 248 35 (2015).

3) Q. Liu, J. C. Bauer, R. E. Schaak, J. H. Lunsford, Appl. Catal. A: Gen. 339, 130 (2008).

4) E. N. Ntainjua, S. J. Freakley, G. J. Hutchings, Top. Catal. 55, 718 (2012).

5) 触媒学会編「触媒便覧」, p. 402 (講談社).

6) T. Deguchi, H. Yamano, S. Takenouchi, M. Iwamoto, Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 1002.

7) T. Deguchi, H. Yamano, M. Iwamoto, J. Catal, 287, 55 (2012).

(2019年10月30日)