

令和元年6月12日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14835

研究課題名(和文)アモルファス合金を前駆体とする新規金属酸化物の乱雑な構造と触媒活性の解明

研究課題名(英文)Structure of the nanoporous metal oxides prepared from amorphous alloy and the catalytic properties

研究代表者

野崎 安衣 (Ai, NOZAKI)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：60795516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：当該研究ではアモルファス合金を出発原料として新規金属酸化物を調製し、触媒担体として利用することで触媒の性能を飛躍的に向上させることを目的とし、Ce-Alアモルファス合金を作製し、NaOH水溶液に浸漬させることで選択的にAlを溶出し、得られた多孔質CeO₂の触媒担体としての構造や特性について検討したところ、前駆体のCe-Al合金の原子配列が多孔質CeO₂の構造に強く影響することを見出し、Ce-Alアモルファス合金を前駆体とすると非常に微細かつ高表面積な球状多孔質CeO₂を得られ、Ce-Al結晶合金を前駆体とするとロッド状多孔質CeO₂を得た。さらに水素生成反応に応用することで高い触媒活性を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では金属酸化物の1つとしてCeO₂を調製した。本研究で調製するCeO₂他のCeO₂に比べ非常に高い表面積を示すことが分かり、さらに前駆体の原子配列を変えることでCeO₂の形状制御が可能であることを明らかにした。CeO₂の形態は触媒特性に強く影響することから今後更なる触媒活性の向上が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to prepare a new metal oxide from an amorphous alloy as a starting material and use it as a catalyst support to improve the performance of the catalyst. Al was selectively extracted by immersion in an aqueous solution, and the structure and characteristics of the obtained porous CeO₂ as a catalyst support were examined. The atomic arrangement of the precursor Ce-Al alloy affected the structure of porous CeO₂. We found when using a Ce-Al amorphous alloy as a precursor, spherical porous CeO₂ with high surface area was obtained, and when using a Ce-Al crystalline alloy as a precursor, rod-like porous CeO₂ was obtained. Furthermore, high catalytic activity was obtained by using the catalyst support for hydrogen generation reaction.

研究分野：金属触媒

キーワード：アモルファス合金 多孔質金属酸化物 水素生成反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アモルファス合金に様々な温度で熱処理を施すことで異なる構造状態にある合金を調製し、それらに化学処理を行い選択的に1成分のみを溶出することで得た多孔質金属の触媒活性は前駆体の構造に強く依存し、アモルファス合金に結晶化温度よりもわずかに低温で熱処理を施すことでアモルファス合金や結晶合金を前駆体とするよりも非常に優れた触媒特性を示すことを見出した。

2. 研究の目的

アモルファス合金を出発原料として新規金属酸化物を調製し、触媒担体として利用することで触媒の性能を飛躍的に向上させることを目的とする。アモルファス合金の結晶化過程における複雑な構造変化を利用し、触媒担体として最適な構造を解明するとともに、放射光利用施設等での *in situ* XAFS 測定を駆使することで前駆体構造が触媒特性に与える影響を明らかにする。また、作製した触媒をアンモニアボランやギ酸など高水素含有化合物からの水素生成反応に応用し、従来触媒を凌駕する高活性化を目指す。

3. 研究の方法

アモルファス合金の結晶化過程における構造変化を駆使して、構造を制御した金属酸化物を調製し金属を担持することで触媒特性の向上を目指す。前駆体最適な構成元素・構造・化学処理条件・担持金属等の検討によって、水素キャリアからの水素生成反応において従来触媒の性能を凌駕する触媒創製を試みる。具体的な研究方法として以下の項目を段階的に挙げる。

- 1) 高活性化に向けて最適な構成元素・構造・化学処理条件・担持金属の探索
- 2) エネルギーキャリアからの水素生成反応への応用
- 3) アモルファス合金や金属酸化物の構造状態解析

4. 研究成果

当該研究ではアモルファス合金を出発原料として新規金属酸化物を調製し、触媒担体として利用することで触媒の性能を飛躍的に向上させることを目的とし、本年度は Ce-Al アモルファス合金を作製し、NaOH 水溶液に浸漬させることで選択的に Al を溶出し、得られた多孔質 CeO₂ の触媒担体としての構造や特性について検討した。前駆体の原子配列が多孔質 CeO₂ の構造と担体特性に及ぼす影響を明らかにするため、Ce-Al 結晶合金から調製した多孔質 CeO₂ についても同様の検討を行った。なお、触媒担体特性は、次に挙げる2通りの触媒反応で評価した。Ru 担持, Ni-Au 担持アンモニアボランからの水素生成反応, Au-Pd 担持, ギ酸からの水素生成反応。

前駆体の Ce-Al 合金の原子配列が多孔質 CeO₂ の構造に強く影響することを見出し、Ce-Al アモルファス合金を前駆体とすると非常に微細かつ高表面積な球状多孔質 CeO₂ (271 m²・g⁻¹) (図1左)を得られ、Ce-Al 結晶合金を前駆体とするとロッド状多孔質 CeO₂ (147 m²・g⁻¹) (図1右)を得ることができた。これらは、水熱合成法を用い調製した CeO₂ (ロッド状: ~80 m²・g⁻¹, 球状: ~130 m²・g⁻¹) に比べ、はるかに高い表面積を有している。さらに EXAFS スペクトルより、アモルファス合金から調製した多孔質 CeO₂ にはより多くの配位不飽和なサイトが存在することが示唆された。

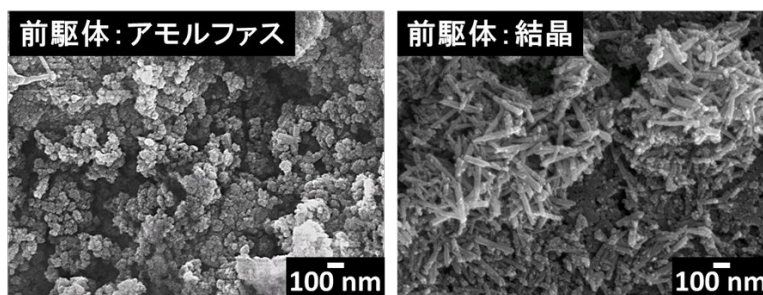


図1. 前駆体原子配列が CeO₂ 構造に与える影響

上述した2通りの触媒反応を用い触媒担体特性を評価したところ、どちらにおいてもアモルファス合金から調製した多孔質 CeO₂ を担体として用いた方が優れた触媒特性を示すことが分かった。においてはアモルファス合金から調製した多孔質 CeO₂ の微細な細孔径、においては、図2に、Pd/CeO₂ 及び Au-Pd/CeO₂ 触媒上でのギ酸分解反応(60°C)におけるガス生成量を、図3には再利用試験結果を示した。Pd/JRC-CEO2(触媒学会参照試料)の場合、1回目の反応では優れた触媒特性を示したが、再利用時には、ほぼ活

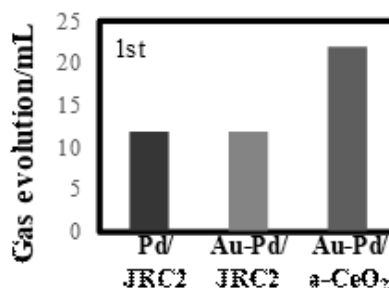


図2 Gas evolution from formic acid over prepared catalysts.

性を示さなかった。しかし, Au-Pd/JRC-CeO₂ を用いると再利用試験においても活性を示すことが分かった。Au との合金化により Pd の CO 被毒が抑制されているのではないかと考えられる。また, 担体を多孔質 CeO₂(a-CeO₂) することで触媒活性, 再利用性が更に向上することを見出した。配位不飽和なサイトや高表面積が活性向上の一因であることが示唆された。アモルファス合金から調製した CeO₂ が結晶合金から調製した CeO₂ よりもわずかに高い触媒活性を示した。一方で, 表面積あたりの触媒活性は結晶合金から調製したロッド状多孔質 CeO₂ の方が極めて高い触媒活性を示したことから, CeO₂ の更なる高活性化にはロッド状多孔質 CeO₂ の高表面積化が必要であると考えられる。

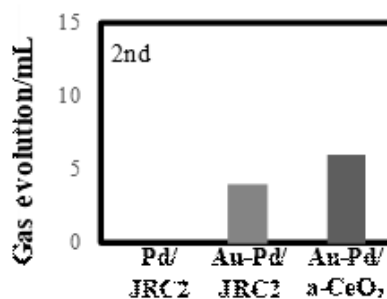


図3 Reusability test of prepared catalysts for gas evolution.

5. 主な発表論文等

A. Nozaki, T. Yasuoka, Y. Kuwahara, T. Ohmichi, K. Mori, T. Nagase, H. Y. Yasuda, H. Yamashita, Oxidation of Benzyl alcohol over nanoporous Au–CeO₂ catalysts prepared from amorphous alloys and effect of alloying Au with amorphous alloys, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (16), 2018, pp. 5599-5605.

DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00927

A. Nozaki, A. Yamashita, R. Fujiwara, C. Ueda, H. Yamamoto, M. Morishita, Nanoporous CeO₂ supports prepared from amorphous alloys: enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91, 2018, pp. 1710-1714.

DOI: 10.1246/bcsj.20180214

A. Nozaki, C. Ueda, R. Fujiwara, A. Yamashita, H. Yamamoto, M. Morishita, Hydrogen generation from ammonia borane over Ru/nanoporous CeO₂ catalysts prepared from amorphous alloys, *Mater. Trans.*, 60, 2019, pp. 845-848.

DOI: 10.2320/matertrans.M2019017

A. Nozaki, R. Fujiwara, C. Ueda, A. Yamashita, H. Yamamoto, M. Morishita, Preparation of nanoporous CeO₂ catalyst supports by thermal and chemical treatment of amorphous alloys and investigation of Ni/CeO₂ catalytic activity, *Mater. Trans.*, in press.

[雑誌論文](計 4件)

野崎安衣, 桑原泰隆, 森浩亮, 山下弘巳, Au-Zr アモルファス合金を前駆体とする多孔質 Au 触媒の調製とベンジルアルコールの酸素酸化反応への応用, 粉体粉末冶金協会 平成 29 年度春季大会, 2-30A (2017)

野崎安衣, アモルファス合金からの多孔質触媒の調製とその触媒作用, 金属ガラス部門研究会 (2017) (招待講演)

A. Nozaki, Oxidation of benzyl alcohol over skeletal Au catalysts prepared from Au-Zr amorphous alloys, *JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (JSPMIC2017)*, 8CE205 (2017)

安岡 佑, 野崎 安衣, 大道 徹太郎, 桑原 泰隆, 森 浩亮, 山下 弘巳, アモルファス合金を前駆体とした Au-CeO₂ 触媒の構造解析と触媒作用, 関西分析研究会平成 29 年度第 2 回例会 (2018)

T. Yasuoka, A. Nozaki, T. Ohmichi, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, Oxidation of benzyl alcohol over nanoporous Au-CeO₂ catalysts prepared from Au-Ce-Al amorphous alloys, 2018 International Symposium on Catalysis for Sustainable Chemistry & Engineering (2018)

安岡 佑, 野崎 安衣, 大道 徹太郎, 桑原 泰隆, 森 浩亮, 山下 弘巳, Au-Ce-Al アモルファス合金を前駆体とする Au 担持多孔質 CeO₂ 触媒の調製, 日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会 (2018)

A. Nozaki, Investigation on the catalytic performances of Ru/nanoporous CeO₂ prepared from amorphous alloy, *International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018 (ICPAC Langkawi 2018)*, PCC 23 (2018) (Invited lecture)

[学会発表](計 7件)

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。