

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15051

研究課題名(和文) 前駆体原子配列を利用した金属酸化物触媒担体のナノ構造操作と触媒特性の解明

研究課題名(英文) Nanostructure control of metal oxide catalyst supports using precursor atomic arrangement and their catalytic properties

研究代表者

野崎 安衣 (NOZAKI, Ai)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60795516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：前駆体合金の原子配列変化を利用することで前駆体合金が金属酸化物形状や触媒特性へ与える影響を検討した。Ce-Alアモルファス合金に様々な温度で熱処理をした後にAlを選択的に溶出し得られたCeO<sub>2</sub>、前駆体への熱処理条件や化学処理条件(温度、時間、濃度)を変化させることでその形状や表面積を制御可能であることを見出した。さらに水酸化セリウムや炭酸セリウムから調製したCeO<sub>2</sub>に比べ優れた触媒担体特性を示し、触媒反応の高効率化に成功した。また、Fe-Al結晶合金から調製した酸化鉄も市販の酸化鉄に比べ高い触媒活性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アモルファス合金は熱的に不安定であり、加熱により原子配列が変化しいずれ結晶化する。このような結晶化過程にある原子配列の異なる合金から1成分を溶出して得た多孔質金属酸化物について、前駆体原子配列と金属酸化物形状や触媒特性の関連性は未解明の課題である。本研究課題を通して、前駆体Ce-Al合金の構造と調製されるCeO<sub>2</sub>の形状との関係性を明らかにするとともに新規金属酸化物を担体とする触媒開発を行った。本研究で作製した金属酸化物を担体とすることで担持する金属のサイズ・構造を効果的に改善できた。

研究成果の概要(英文)：The effect of the atomic arrangement of the precursor alloys on the morphology and catalytic properties of the metal oxides was investigated by using the atomic arrangement of the precursor alloys. It was found that the morphology and surface area of CeO<sub>2</sub>, obtained by selectively leaching Al after heat treatment to Ce-Al amorphous alloys, could be controlled by changing the heat treatment conditions and chemical treatment conditions to the precursor. Furthermore, it showed superior catalyst support properties compared to CeO<sub>2</sub> prepared from cerium hydroxide and cerium carbonate. The use of prepared CeO<sub>2</sub> as a support successfully increased the efficiency of the catalytic reaction. Also, iron oxide prepared from Fe-Al crystal alloys also exhibited higher catalytic activity than commercially available iron oxides.

研究分野：触媒材料

キーワード：アモルファス合金 金属酸化物 触媒担体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属触媒は質量あたりの表面積が高いほど活性点が多く有利であるが、表面積が高いほど粒子サイズが小さく、凝集しやすいという難点がある。そこで、触媒を担体に固定(担持)することが必要になり、金属触媒の担体として多孔質構造を有し高表面積な無機・金属酸化物( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  等)が金属触媒の凝集抑制や助触媒的效果を期待して広く利用される。 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の触媒担体特性はその形状によって大きく変化する。酸化状態の変化( $\text{Ce}^{3+}$  -  $\text{Ce}^{4+}$ )が容易に起こる(110)面が露出したロッド状  $\text{CeO}_2$  が他の形状に比べ、有毒ガスの酸化分解等に非常に優れた触媒担体特性を示すことが報告されている。 $\text{CeO}_2$  形状を作り分ける方法として調製温度や原料濃度を変える水熱合成法が報告されているが、触媒性能の向上には形状の作り分けだけでなく  $\text{CeO}_2$  の高表面積化が課題である。申請者はこれまでに  $\text{NaOH}$  溶液を用い  $\text{Ce-Al}$  アモルファス合金から  $\text{Al}$  を溶出させることで調製した多孔質球状  $\text{CeO}_2$  ( $271\text{m}^2/\text{g}$ ) は参照  $\text{CeO}_2$  ( $50\text{-}150\text{ m}^2/\text{g}$ ) よりもはるかに高い表面積を示し、触媒担体として利用することで優れた触媒特性を示すことを見出している。

アモルファス合金と結晶合金の中間体を利用することは  $\text{CeO}_2$  の更なる高表面積化と形状制御を実現する可能性を秘めており、本研究では、アモルファス合金の結晶化過程における原子配列変化を利用し、新規金属酸化物を担体とする触媒開発を行う。本研究で作製した金属酸化物を担体とすることで担持する金属のサイズ・構造を効果的に改善できるだけでなく、反応活性を向上させる助触媒的效果(触媒金属との酸素授受)が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、前駆体合金の原子配列変化を利用することで前駆体合金が金属酸化物形状や触媒特性へ与える影響を明らかにするとともに金属酸化物の構造操作技術を確立し、触媒担体へ応用することで触媒性能を飛躍的に向上させることを目的とする。

具体的には、アモルファス合金と結晶合金の中間体(結晶前駆状態やアモルファス相と結晶相が混在した状態)から  $\text{CeO}_2$  を調製し、原子配列変化が  $\text{CeO}_2$  形状・露出結晶面・触媒特性に与える影響を解明する。調製した  $\text{CeO}_2$  は金属を担持して触媒反応に最適な前駆体構造を探索するとともに、前駆体原子配列が金属酸化物の構造や触媒特性に与える影響を詳細に追跡し明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### 前駆体原子配列と $\text{CeO}_2$ の形状に関する検討

本研究ではアモルファス合金の結晶化過程における複雑な原子配列変化に注目し、様々な温度や時間で熱処理を行うことで、様々な原子配列を有する合金(結晶前駆状態、アモルファス相と結晶相が混在した状態等)を調製し原子配列変化が  $\text{CeO}_2$  形状・露出結晶面・触媒特性に与える影響を解明するとともに、前駆体原子配列として最適な原子配列を明確にする。

#### 酸化反応への応用

本研究では調製した  $\text{CeO}_2$  を酸化反応へ応用する。 $\text{CeO}_2$  は有毒な一酸化炭素やシックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒド等の酸化分解反応において優れた触媒担体特性を示す。実際、アモルファス合金から調製した  $\text{CeO}_2$  は酸化反応において従来触媒よりも優れた触媒担体特性を示すことが分かっている。本研究で調製した  $\text{CeO}_2$  に  $\text{Au}$  や  $\text{Pd}$  等を担持させた触媒を調製し、前駆体原子配列が触媒活性に与える影響を明らかにする。最適な金属酸化物の構造を探索することで、触媒性能を飛躍的に向上させる調製条件設計を行う。

#### 構造解析

アモルファス合金の結晶化過程における構造解析や金属酸化物の電子・構造状態を詳細に追跡することにより、前駆体原子配列が触媒担体の形状・露出結晶面・触媒特性に与える効果を明確にする。また、XPS 測定や TEM・SEM 観察などの手法も組み合わせ、試料の表面電子状態、形状を解析することで、原子配列変化が金属酸化物の構造に与える影響について明確にする。

### 4. 研究成果

液体急冷法として単ロール法を用い  $\text{Ce-Al}$  リボン状アモルファス合金(a-CeAl)を作製した。このリボン状  $\text{Ce-Al}$  アモルファス合金を真空下、様々な温度( $T=423, 523, 573, 673, 773, 873\text{ K}$ )で 2 h 熱処理を行うことで結晶化させ、 $\text{Ce-Al}$  結晶合金リボン( $T\text{-CeAl}$ ,  $T=423, 523, 573, 673, 773, 873$ )を作製した。得られたアモルファス、結晶合金リボンをそれぞれ 1 mol/L の  $\text{NaOH}$  水溶液に 10 h 浸漬させることで  $\text{Al}$  のみを選択的に溶出し、前駆体原子配列の異なる多孔質  $\text{CeO}_2$ (a-CeO<sub>2</sub>, T-CeO<sub>2</sub>)を得た。

XRD 測定の結果より、液体急冷法で得られた  $\text{Ce-Al}$  合金(a-CeAl)は主にアモルファス合金であり、この試料に真空下、523 K 以上の熱処理を施すことで主に  $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  と  $\text{Al}$  から成る結晶合金が得られることを確認した。EDX 測定より、作製した  $\text{Ce-Al}$  合金は 9-10%Ce, 90-91%Al から成り、 $\text{NaOH}$  処理を施すことで  $\text{Al}$  の組成比が激減していることから選択的  $\text{Al}$  の溶出に成功したこ

とが分かった。また、 $T\text{-CeO}_2$  ( $T=523, 573, 673, 773$ )はわずかに Al が残存していたが、XPS 測定において Al 由来のピークは検出されず、表面には Al が残存していなかった。一方で  $873\text{-CeO}_2$  は多くの Al が残存し NaOH 処理条件を変えても十分に Al を溶出することはできなかった。窒素吸脱着測定を行い各試料の比表面積を BET 法により算出したところ、Ce-Al 合金は  $< 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  と非常に小さな比表面積であったが、NaOH 処理を施すことで増大し、アモルファス合金から調製した  $a\text{-CeO}_2$  は  $244 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、結晶合金から調製した  $T\text{-CeO}_2$  はおよそ  $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であり、前駆体をアモルファス合金とすることで高比表面積を有する  $\text{CeO}_2$  が得られることを見出した。

SEM 像より多孔質構造を構成するリガメントの形状は、 $a\text{-CeO}_2$  は歪な球状、 $573\text{-CeO}_2$  や  $673\text{-CeO}_2$  は主にロッド状、 $773\text{-CeO}_2$  は粗大な球状であり、Ce-Al 前駆体の原子配列を変えることで  $\text{CeO}_2$  の形状が変わるという興味深い性質を示した。また、 $873\text{-CeO}_2$  は球やロッド状リガメントは観察されなかった。 $873\text{-CeO}_2$  には Al が多く残存しており、XRD 測定から  $\text{CeAlO}_3$  の存在が示唆されたことから  $\text{CeO}_2$  に由来した形状を示さなかったものと考えられる。 $573\text{-CeO}_2$  のリガメントが最もロッド状の比率が高く、熱処理温度が  $573 \text{ K}$  から離れるにつれ球状リガメントの比率が増えた。一般的に、結晶合金には腐食の起点となる結晶粒界など連なった欠陥が存在するのに対し、アモルファス合金には原子レベルで不均一な欠陥が存在しないことから、アモルファス合金の方が高い耐食性を有している。そのため、アモルファス合金からの Al 成分の溶出速度は比較的 low、結晶合金からの Al 成分の溶出速度は比較的高いとされる。 $573\text{-CeO}_2$ 、 $673\text{-CeO}_2$  がロッド状を示した要因は、Al 成分の溶出速度が高く、局所的に水酸化 Ce の濃度や調製温度が高い状態ができたためではないかと考える。

TEM 観察(Fig.1)を行ったところ、 $a\text{-CeO}_2$  および  $773\text{-CeO}_2$  からは球状(多面体)リガメントが観察され、露出結晶面(Table 1)を検討したところ(111)および(100)面が表面に露出していることが分かった。一方、 $573\text{-CeO}_2$  はロッド状を有し(110)と(111)面が表面に露出しており、球状の試料とは異なる露出結晶面を有することがわかった。TEM 像から各試料の平均リガメントサイズを検討した(Table 1)ところ、 $a\text{-CeO}_2$  が他の試料に比べ小さな平均リガメント径を示し、同じ球状  $\text{CeO}_2$  でも結晶合金から得られる  $773\text{-CeO}_2$  よりもはるかに微細な構造を有していた。

液相還元法を用い Au 粒子を作製したのち、調製した多孔質  $\text{CeO}_2$  上に Au 粒子を担持させた。Au/ $\text{CeO}_2$  の触媒特性は、4-メチルベンジルアルコール酸化反応における触媒活性で評価した。Au/JRC- $\text{CeO}_2$ 、Au/ $a\text{-CeO}_2$ 、Au/ $573\text{-CeO}_2$  および Au/ $773\text{-CeO}_2$  の反応速度定数はそれぞれ、0.11、0.23、0.30、0.18  $\text{h}^{-1}$  であり、最も高い活性サイト量を示した Au/ $a\text{-CeO}_2$  よりも Au/ $573\text{-CeO}_2$  の方が高い触媒活性を示した。ロッド状リガメントを有する Au/ $573\text{-CeO}_2$  は他の球状のリガメントを有する試料よりも 4 倍程度の活性を示した。

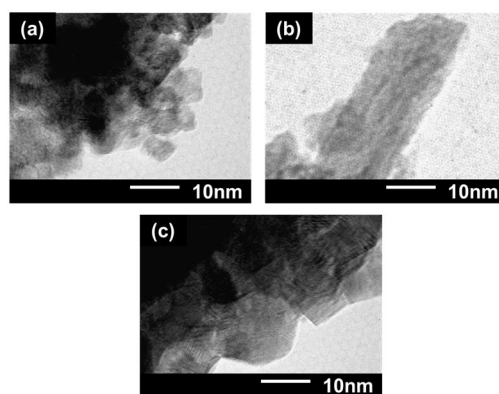


Fig. 1 TEM images of (a)  $a\text{-CeO}_2$ , (b)  $573\text{-CeO}_2$  and (c)  $773\text{-CeO}_2$ .

Table 1 Shape, terminated surface, average ligament diameter and length of  $\text{CeO}_2$  samples.

Sample	Shape	Terminated surface	Ligament diameter /nm	Ligament length / nm
$a\text{-CeO}_2$	polyhedra	(1 0 0), (1 1 1)	5	—
$573\text{-CeO}_2$	rod	(1 1 0), (1 1 1)	12	40
$773\text{-CeO}_2$	polyhedra	(1 0 0), (1 1 1)	16	—

#### <引用文献>

野崎安衣、前駆体原子配列を利用した金属酸化物触媒担体のリガメント構造制御、触媒誌、63 巻 4 号、2021、219 - 223

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nozaki Ai, Deguchi Ryo, Ichiwara Hiroshi, Kameo Ryota, Morishita Masao	4. 巻 61
2. 論文標題 Pd-Dispersed CeO <sub>2</sub> Catalyst Prepared from Dealloying the Pd-Ce-Al Ternary Amorphous Alloy Used for Oxidation Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1848 ~ 1852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nozaki Ai, Ueda Chiyako, Kameo Ryota, Morishita Masao	4. 巻 61
2. 論文標題 Efficient Hydrogen Generation from Ammonia Borane over Ru-Fe/porous CeO <sub>2</sub> Induced by Intrinsic Charge State and Self-organized Microstructure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1037 ~ 1042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-452	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nozaki Ai, Kuroda Masashi, Kameo Ryota, Ichiwara Hiroshi, Deguchi Ryo, Morishita Masao	4. 巻 62
2. 論文標題 Hydrogen Generation from Ammonia-Borane over Ni <sub>2</sub> B Amorphous Alloys Prepared from Aqueous Solution Based on Thermodynamic Prediction of Hidden Metastable of State	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1368 ~ 1375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020284	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 野崎安衣	4. 巻 63
2. 論文標題 前駆体原子配列を利用した金属酸化物触媒担体のリガメント構造制御	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 219 ~ 223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Ni-Au担持多孔質CeO <sub>2</sub> 触媒の調製と水素生成反応への応用
2. 発表標題 亀尾 亮太, 野崎 安衣, 森下 政夫, 山本 宏明
3. 学会等名 日本金属学会令和2年度秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下綾音, 上田知綾子, 亀尾亮太, 野崎安衣, 山本宏明, 森下政夫
2. 発表標題 Ce-Al 合金から調製した多孔質CeO <sub>2</sub> の構造とAu担持多孔質CeO <sub>2</sub> 触媒の酸化反応特性
3. 学会等名 鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会合同研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一藁 大志, 野崎 安衣, 森下 政夫, 山本 宏明
2. 発表標題 アモルファス合金への熱処理が多孔質CeO <sub>2</sub> の構造に与える影響と そのAu-Pd担持触媒のギ酸分解反応特性
3. 学会等名 日本金属学会第169回秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西 亜未, 野崎 安衣, 森下 政夫, 山本 宏明
2. 発表標題 Ce-Alアモルファス合金から調製した多孔質CeO <sub>2</sub> の煤燃焼反応特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会（第128回講演大会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 住田 幹弥、野崎 安衣、森下 政夫、山本 宏明
2. 発表標題 Fe-Al合金からの多孔質酸化鉄の調製とそのRu担持触媒の水素生成
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会（第128回講演大会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

公立大学法人 兵庫県立大学 大学院工学研究科 化学工学専攻 熱化学研究グループ  
<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関