

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：26402

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18929

研究課題名（和文）3次元ナノポーラス触媒の外場制御による革新的反応場の創出

研究課題名（英文）Innovative reaction system with external fields for three-dimensional nanoporous catalysts

研究代表者

藤田 武志（Fujita, Takeshi）

高知工科大学・理工学群・教授

研究者番号：90363382

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、3次元ナノポーラス金属を基に新しい触媒材料を開発し、電場や光などの外場と結合させることで、外場誘起触媒を創製することを目指す。具体的には、コロナ放電を用いたナノポーラス触媒の創製とガス触媒評価を行い、CO酸化反応において、高いCO転換率を示す触媒を開発した。また、金で表面修飾したナノポーラス銅触媒が高効率なCO酸化反応を実現し、構造体の形状と接触面積が反応効率に影響を与えることが示された。アンモニア分解反応にも適用したが、さらなる改善が必要である。今後、前駆体や貴金属修飾の最適化を進め、高効率な触媒反応の実現を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、3次元ナノポーラス金属を触媒として用いることで、光や電場などの外場と高効率に結合させ、化学反応プロセスを制御・最適化することを目指しています。従来の触媒材料に比べ、ナノポーラス金属は高い電気伝導性と多様な構造を持ち、外場と強く結合することが可能です。これにより、CO酸化やアンモニア分解などの化学反応の効率化を実現し、環境エネルギー分野への応用が期待されます。この技術は、化学産業の省エネルギー化と環境負荷の低減に寄与し、持続可能な社会の実現に貢献する可能性があります。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aim to develop new catalytic materials based on three-dimensional nanoporous metals and create field-induced catalysts by coupling them with external fields such as electric fields and light. Specifically, we fabricated nanoporous catalysts using corona discharge and evaluated their gas catalytic performance, developing a catalyst that exhibits a high CO conversion rate in CO oxidation reactions. Furthermore, it was demonstrated that gold-surface-modified nanoporous copper catalysts achieve highly efficient CO oxidation reactions, with the shape and contact area of the structures influencing the reaction efficiency. Although these catalysts were also applied to ammonia decomposition reactions, further improvements are necessary. Moving forward, we will focus on optimizing the precursor materials and noble metal modifications to achieve highly efficient catalytic reactions.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒 多孔質金属 コロナ放電 アンモニア分解

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光・表面プラズモン共鳴・電磁場などの外場を触媒へ印加することで、化学反応プロセスや電気化学反応プロセスを制御・最適化できることはよく知られている。しかし、通常、触媒反応(特に、不均一触媒反応)における外場の変調効率は極めて低い。これは、印加される外場が遠隔場であるのに対し、触媒近傍で誘起される反応場は局在しているためである。触媒と外場との結合効率の低さを解決する新規材料として、電気伝導性が良い3次元ナノポーラス金属が挙げられる。3次元ナノポーラス金属は脱合金法によって作製され、合金の構成元素のうち1種類以上の元素が選択的に雰囲気中へ脱離または溶媒中に溶解し、ナノスケールの界面反応・拡散により残りの構成元素が再組織化してナノサイズのリガメントの3次元的連結構造を形成する。これまで外場(電場、磁場、光)を利用した多くの研究がなされてきたが、基礎研究と応用のはざまが大きく、未だに科学技術のイノベーションにつながっていない。本研究では、「ナノポーラス金属」という多機能な分野横断的材料を主軸として展開し、従来触媒(金属担持酸化物)とは異なる、外場と結合効率の高い革新的反応場を目指す。

2. 研究の目的

脱合金法(脱成分腐食)とは、電解液中で固溶合金中の特定の元素のみを溶出し、その際の自己組織化現象を利用してナノポーラス金属を作製する方法である(図1)。ナノポーラス金属は一繋がり、柔軟なネットワーク構造を持っており、これまでの代表的な多孔体であるゼオライトやMOF/PCP、または、第一世代無機多孔体のメソポーラスシリカと比較して、高い電気伝導性、骨格の結晶性や組成・細孔構造の多様性などの観点で、圧倒的な優位性がある。

本研究の目的は、エネルギー応用、環境応用を見据えて、脱合金法による3次元ナノポーラス材料及びそれらの複合材料からなる新しい触媒材料を探索し、電場、光などの外場と結合させることで、「外場生成・伝達・変調材料」機能を持たせた「外場誘起触媒」を創製し、化学反応の高効率化および新奇反応制御を実現することである。そして、環境エネルギー応用に向けて高効率の革新的外場誘起化学反応プロセスへと発展させる。

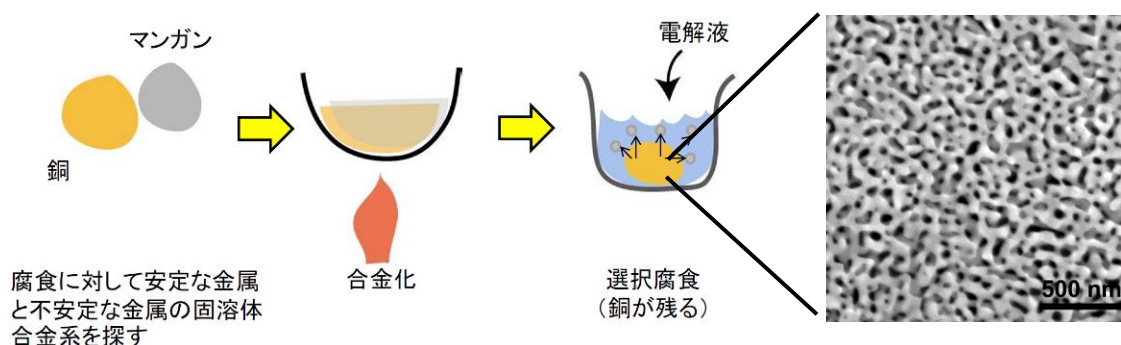


図1 脱成分腐食によるナノポーラス金属の作製手順とそのナノポーラス構造

コロナ放電とは、ニードル先端のような曲率が大きい電極の近くに不平等電界が形成され、その電界が局部的に絶縁破壊電界強度を超えることによって起こる放電で、気体放電の一種である。コロナ放電は一般的に曲率半径が5 mm以下で起こるとされており、電極の極性や印加電圧に依存してその形態が変化する。

コロナ放電は、非常に低い電力で放電が発生する。また、帯電した物体に曲率が大きな金属物体や人の指先が近づく場合や、金属容器のエッジ部分などに帯電物体が近づく場合に、コロナ放電が発生する。そこで我々は、コロナ放電と曲率が大きい部位を複数持つと考えられるナノポーラス金属を組み合わせることで、高効率な反応を起こすことができるのではないかと着想した。

3. 研究の方法

・電場(コロナ放電)により誘起するナノポーラス触媒の創製とガス触媒評価

実験装置の概略図を図2に示す。外観を図3に示す。実験装置は主に反応管、ガス分析装置(MicrotracBEL, BELmass SPF、以後BELmass)、ガスクロマトグラフィー(GC)、コロナ帯電銃(静電気発生装置:グリーンテクノ、GC90)で構成されている。ガラス管上部の接続部位には電極が通っており、電極を通じて管内部に電圧を印加できる仕組みである。印加した電圧が反応ガスと触れることで放電、またはエネルギー供与をもたらす反応が進行することを期待した発生装置である。触媒反応装置のガラス管内部に構造体を入れ、まずは管内部の空気を排出するためにHeガスを50 sccm流した。BELmassで管内部の空気が排出されたことを確認後、Heガスの流入を停止して、反応ガスを流した。反応ガスはCO/O₂およびNH₄ガスの2種類を用いた。CO/O₂ガスの組成は、

He: ベース, CO: 1.00%, O₂: 10.0%

NH₃ ガスの組成は、

He : ベース, NH₃ : 0.996%

である。流量(sccm)はガス全体で表記しており、本実験では反応ガスの流量を 10 sccm で統一した。BELmass で反応ガスの濃度が安定したことを確認後、ガスクロマトグラフィー(GC)で反応ガスの濃度を測定した。その後、静電気発生装置を用いて静電圧(Max:22kV)を構造体に印加し、BELmass で生成ガスの濃度が安定したことを確認した後、GC で反応ガスの濃度を測定して転換率を計測した。

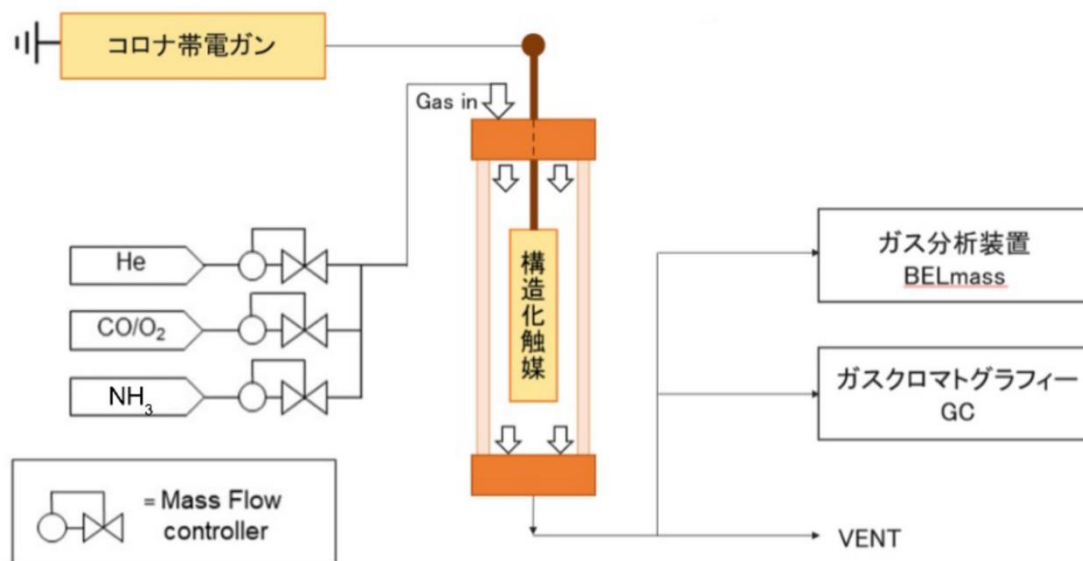


図 2 実験装置の概略

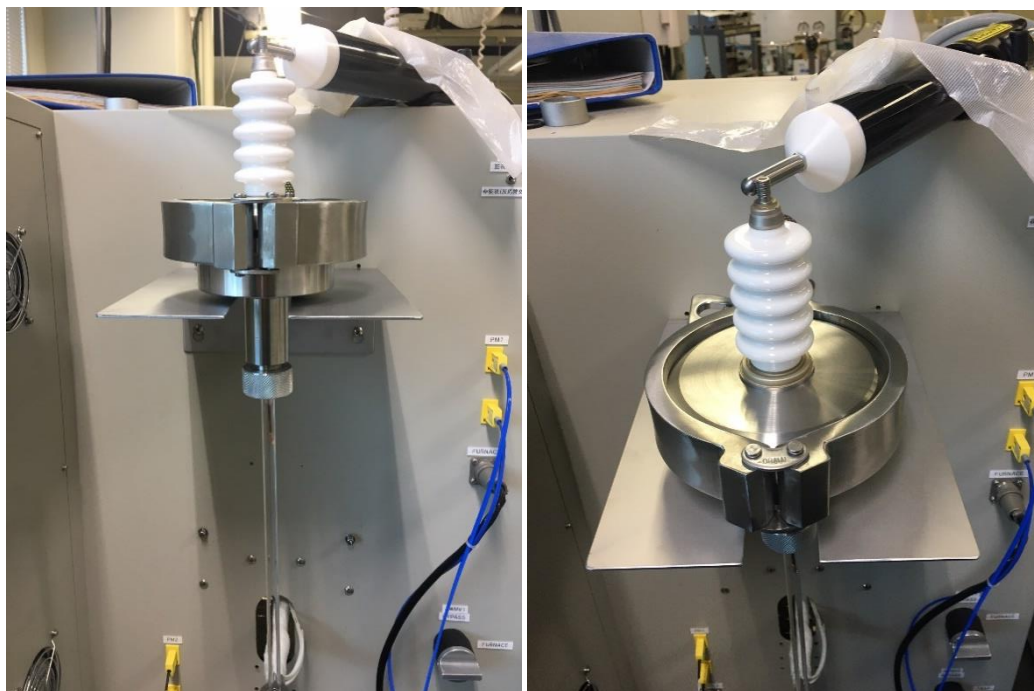


図 3 反応管外観

4. 研究結果

ナノポーラス銅(以後 NPCu)の前駆体合金として、厚さ 0.2mm の $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ (at. %) 合金板を使用して、長方形に切る、穴あけパンチで薄く丸い形にくり抜く、らせん状に形づけるなどして構造体を作った。次に、作った構造体を 50°C の 1.0M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液で約 15 時間脱合金化した。脱合金化後、精製水で洗浄し十分に乾燥させた。

構造体の形状を図 3 に示す。構造体は 3 種類作製し、(a)板状(片面が NPCu、両面が NPCu)、(b)らせん状(片面が NPCu)、(c)チップ状(両面が NPCu)と表すことにする。③のチップ状とは、 $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ 板を穴あけパンチでくり抜いた、薄くて丸い形状の構造体である。3 種類の構造体を作製するために用いた前駆体 $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ 板の質量はそれぞれ(a)0.36 g、(b)0.68 g、(c)0.04 g である。(a)・(b)は 4 つ繋げて 1 セット、(c)は 15 個重ねて 1 セットとした。また、ナノポーラス化した構造体を走査電子顕微鏡(SEM)と透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、それぞれで構造体のナノポーラス化の確認した。

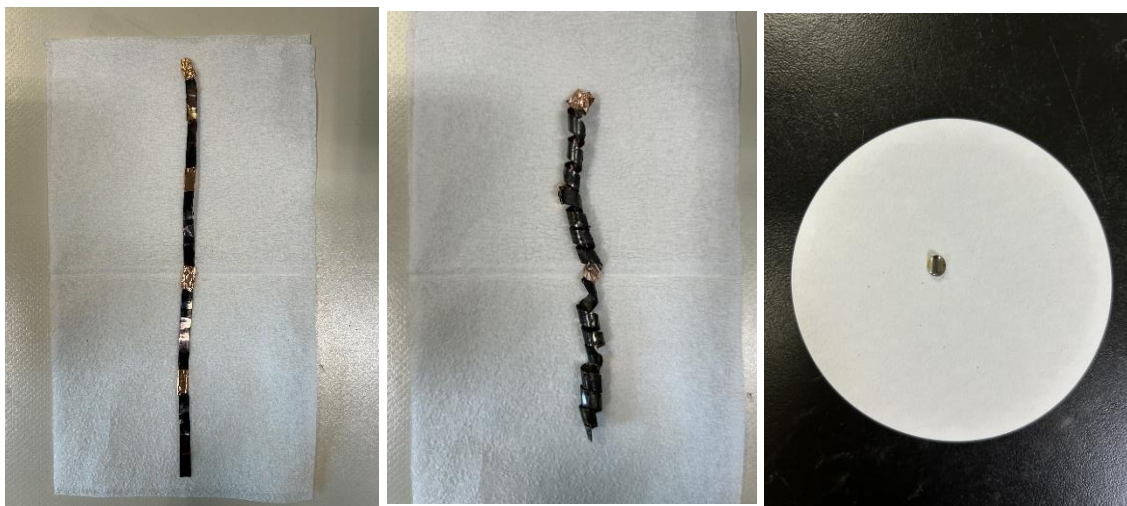


図 3 構造体の外観 (a)板状, (b)らせん状, (c)チップ状

ナノポーラス銅の表面修飾には貴金属である金を使用した。金の表面修飾は、室温、 0.001M の $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と 0.1M の PVP を投入した水溶液(200ml)にナノポーラス銅をいれ、それぞれ 15 分、30 分、45 分、60 分後(以後 NPCuAu15、NPCuAu30、NPCuAu45、NPCuAu60)に取り出し、精製水で十分に洗浄し、乾燥させた。SEM 像(図 4)より、NPCu も NPCuAu30 も 30-50 nm サイズのナノポーラス構造を確認することができた。

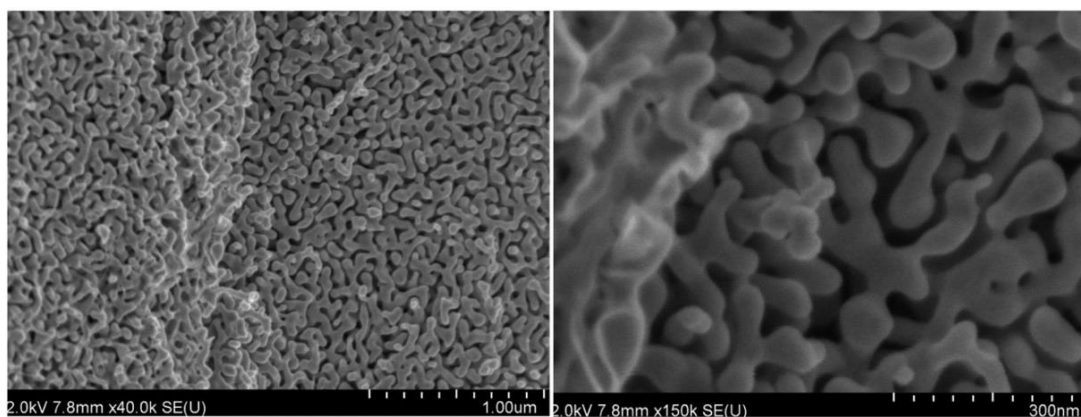


図 4 NPCu の SEM 像 (左) 低倍 (右) 高倍

金で表面修飾した構造化触媒を用いた場合の CO 酸化反応において、CO 転換率をまとめたものを表 1 に示す。表 1 より、NPCuAu15~60 では大きな違いはでなかったが、NPCuAu30 が CO 転換率 87%と 1 番良い CO 転換率を示した。

次に、形状を板状の両面 NPCuAu(以後板状・両面)、らせん状の片面 NPCuAu(以後らせん・片面)、チップ状の両面 NPCuAu(以後チップ・両面)に変えた場合の CO 酸化反応の CO 転換率を表 2 に示す。表 2 より、板状・両面の構造化触媒の CO 転換率は 81%と高くはなかった。また、らせん・片面とチップ・両面の構造化触媒の CO 転換率はそれぞれ 83%、86%となった。これらの構造化触媒は製作時期に数日の差のみであることから、本研究では NPCuAu30 チップ・両面の構造化触媒が一番良い触媒性能であると結論付けた。

最大の CO 転換率が得られた NPCuAu30 チップ・両面の構造化触媒を用いて NH_3 分解反応を行った。 NH_3 転換率を表 3 に示す。 NH_3 転換率は 19%となり、室温での NH_3 分解に成功したが、さらに

向上させる必要がある。

表1 構造体への金の表面修飾によるCO転換率

構造化触媒	CO 転換率
NPC	80%
NPCuAu15	80%
NPCuAu30	87%
NPCuAu45	80%
NPCuAu60	85%

表2 形状を変えたときのCO転換率

構造化触媒	CO 転換率
板状(両面)	81%
板状(片面)	78%
らせん状(片面)	83%
チップ状(両面)	86%

表3 NH₃ 転換率

構造化触媒	NH ₃ 転換率
NPCuAu30 チップ・両面	19%

5. まとめ

本研究では、金によってナノポーラス銅を表面修飾した構造化触媒のCO酸化反応は、CO転換率が優れていることが判明した。また、形状としては両面ナノポーラス化された薄く丸いチップ状のものを複数枚重ねたものがCO転換率に優れていることが判明した。したがって、構造体同士の接触面が大きいほどCO転換率は高くなるのではないかと考えた。しかし、CO酸化反応で最も高いCO転換率を達成したNPCuAu30チップ・両面を用いてNH₃分解反応を行ったところ、室温でのNH₃分解には成功したが、高いNH₃転換率は得られなかった。

今後の展望として、CO酸化反応のCO転換率を100%に近づけるために、より良い前駆体の探索やより良い貴金属修飾の探索などが挙げられる。また、今回は高くない結果となった、NH₃分解反応の転換効率の向上も目指して、条件を調査する必要があると考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Bolar Saikat, Ito Yoshikazu, Fujita Takeshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Future Prospects of High-Entropy Alloys as Next-Generation Industrial Electrode Materials	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3SC06784J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤田 武志
2. 発表標題 階層性ナノポーラス合金の多元素化と特異反応場の創出
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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
---------	---------