

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21605013

研究課題名（和文）極微細ナノ多孔質構造によるパラジウムおよびニッケル触媒の高機能化

研究課題名（英文）Functionalization of Pd and Ni catalysts with nanoporous structure

研究代表者

袴田 昌高（HAKAMADA MASATAKA）

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：30462849

研究成果の概要（和文）：

触媒としての機能を有するパラジウム（Pd）およびニッケル（Ni）に超微細ナノ多孔質構造を付与することに、脱合金化（2 元系合金から片方の成分を酸などに溶解して取り除く）を用いて成功した。脱合金化によるナノ多孔質構造の形成には、電極電位（成分の溶解しやすさ）の差だけでなく、用いる電解質と合金界面での原子の拡散挙動の違いも重要であることを明らかにした。また、作製したナノ多孔質 Pd および Ni の触媒特性も明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Nanoporous Pd and Ni were successfully fabricated by dealloying (selective dissolution from binary alloys). The diffusion of nobler metals at alloy/electrolyte interface plays an important role in the formation of nanoporous structure; the difference in the standard electrode potential does not always allow the dissolution of less noble element (and subsequent nanoporosity evolution). Also, catalytic properties of synthesized nanoporous Pd and Ni were evaluated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：金属学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ材料、触媒・化学プロセス・希少資源

1. 研究開始当初の背景

近年の環境問題・エネルギー問題の表面化に伴い、白金族元素触媒は自動車排ガス浄化装置や燃料電池電極へ実装され、需要量が急増している。加えて、白金族元素は希少・偏在資源であるため、白金価格の高騰が止まらず、資源供給体制が脆弱である。このため、白金族元素の触媒性能を向上させ使用量を低減すること、ならびに、豊富で安価な他元素で代替することが社会・経済・国際戦略的

な課題である。

一方、nm オーダの超微細孔を有するナノ多孔質 Au を脱合金化により容易に作製できることが 2001 年に報告されて以降、ナノ多孔質金属の作製や特性評価に関する研究が活発であり、新しい研究トピックスとしてひとつの潮流が形成され始めている。

2. 研究の目的

以上を鑑み、本研究では白金より豊かな資

源量および資源の供給体制を有するパラジウム (Pd) およびニッケル (Ni) にナノ多孔質構造を付与し、それらの触媒特性の評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ナノ多孔質 Pd および Ni の創製のための条件を精査した。種々の成分を有する出発合金をアーク溶解炉あるいは電析法により調製した。各出発合金を作用電極とし、標準的な三極式の電解セルで分極測定を行うことで、脱合金化の成否の指標とした。それらの結果をもとに、同様の電解セルで定電位電解を行った。電解前後の試料を走査電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDXS) 分析により観察・分析するとともに、試料によっては X 線光電子分光 (XPS) 分析による表面分析や X 線回折 (XRD) 分析による結晶相同定等も行った。

(2) 作製したナノ多孔質 Pd の気相反応に対する触媒特性を評価した。パイレックス管内部にガラスウールを用いてナノ多孔質 Pd 試料を適量充てんし、そこに一酸化炭素 (CO) と酸素 (O_2) を所与の流量で流した。出口気体中の CO 濃度をガスクロマトグラフィにより測定することで、反応 $CO + 1/2O_2 = CO_2$ の反応率を評価し、その反応率にナノ多孔質 Pd が及ぼす影響を調べた。比較対象として、Pt-Cu 合金を脱合金化して作製できるナノ多孔質白金 (Pt) および市販の粗粉末 Pt・粗粉末 Pd についても同様の実験を行った。さらに、ナノ多孔質 Pd および Pt の表面を模した原子モデルを作り、これに CO や原子状酸素 (O) が吸着するときの吸着エネルギーを第一原理計算 (CASTEP コード) によって計算し、実験結果の考察の助けとした。

(3) 作製したナノ多孔質 Ni の液相反応に対する触媒特性を評価した。所与の濃度のメチルオレンジ (MO) 水溶液中に、板状のナノ多孔質 Pd および Ni を室温・暗室下で浸漬し、所与時間経過後の MO 濃度を分光光度計で測定した。比較対象としてナノ多孔質構造を有しない Ni 板も同様に MO 水溶液の脱色実験に供した。

4. 研究成果

(1) ナノ多孔質 Pd 創製のための出発合金として $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ 、 $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$ 、 $Pd_{0.2}Fe_{0.8}$ を作用電極に用いて分極曲線を測定した。その結果、 $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ では電位の増加とともに電流も単調増加したのに対し、 $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$ および $Pd_{0.2}Fe_{0.8}$ では高電位を印加するとほとんど電流が流れなくなる領域が表れた (図 1)。ナノ多孔質金属作製の際には電位により孔径を制御できることが知られている。このことから、 $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ がナノ多孔質 Pd の出発材料として最もふさわしいと言える。

これらをもとに $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ 合金を作用電極として定電位電解を行うと、図 2 に示すようなナノ多孔質 Pd が形成された。電解前後の試料表面の EDXS および XPS 分析の結果、ナノ多孔質構造が形成されない $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$ においても、電位印加により表面ごく近傍の Ni は溶解していることが示唆された。一方 $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ においては、電解により巨視的には試料から Co が取り除かれた後も表面に Co が存在していることがわかった。

これらの結果より、 $Pd_{0.2}Ni_{0.8}$ の電解時には表面ごく近傍の Ni は溶出するものの表面に残った Pd が拡散してクラスターを作ることがなく、下地の Ni が溶液にさらされなかったためにその後の電解がほとんど進まず、Pd のナノ多孔質構造が形成されなかったことが示唆される。

このほか、Pd-Co 電析膜を脱合金化に供して Co を取り除くことにより、さらに孔径の

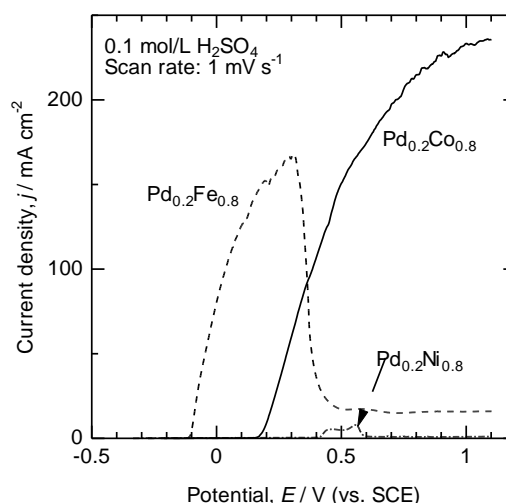


図 1 $Pd_{0.2}M_{0.8}$ (M = Fe, Co, Ni) を作用極に用いて測定した分極曲線

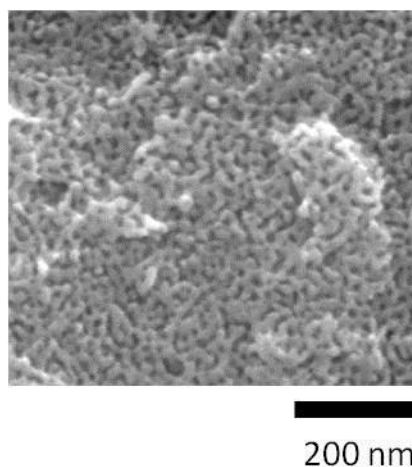


図 2 $Pd_{0.2}Co_{0.8}$ を作用極に用いて定電位電解を行った後の試料の SEM 写真

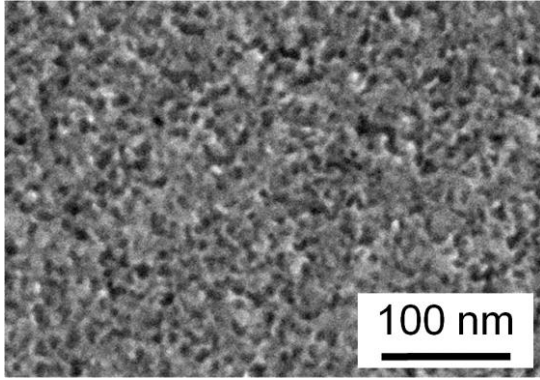


図3 電析 Pd-Co 膜からの脱合金化により作製した試料の SEM 写真

小さいナノ多孔質 Pd を作製することができた (図3)。このことから、同じ Pd-Co 系の合金を同様な条件で脱合金化しても、最終的な孔径が異なることがあることを明らかにした。

(2) Pd-Co 合金の脱合金化により作製したナノ多孔質 Pd の CO 酸化反応特性を調べた。その結果、Pd 粗粉末に比べナノ多孔質 Pd は室温に近い低温領域でも CO 酸化反応の触媒作用を発現した。一方、比較のためにナノ多孔質 Pt および Pt 粗粉末 (粒径約 1 ミクロン) の CO 酸化特性も測定した結果、ナノポーラス Pt では表面積が大きいにもかかわらず、Pt 粗粉末より触媒性能が劣った (図4)。

これらの現象を説明するために第一原理計算に基づく CO および原子 O の表面吸着エネルギーの解析を行った。Pd または Pt の (111) 面への CO や原子 O の吸着エネルギーは、表面の格子定数の変化に対しては同様に变化した。一方、残留元素原子 (ナノ多孔質 Pd では Co、ナノ多孔質 Pt では Cu) を (111) 面に配置すると、ナノ多孔質 Pd では CO や原子 O の吸着エネルギーが低下した。XPS 分析によるナノ多孔質 Pd の表面分析結果によれば、相当量の Co が表面に残留していることがわかっている。これらの結果から、出発合金由来の残留元素が表面偏析し、ナノポーラス金属の触媒特性に大きく影響していることが示唆された。

(3) 代表的な色素である MO の水溶液の脱色反応に対するナノ多孔質 Ni の触媒特性を調査した。ナノ多孔質 Ni は Ni-Mn の脱合金化により作製した (図5)。

暗室下・室温で MO 水溶液にナノ多孔質 Ni 薄板を浸漬すると、メチルオレンジ溶液の濃度は減少した (図6)。一方、ナノ多孔質構造を有しない平板 Ni を浸漬してもメチルオ

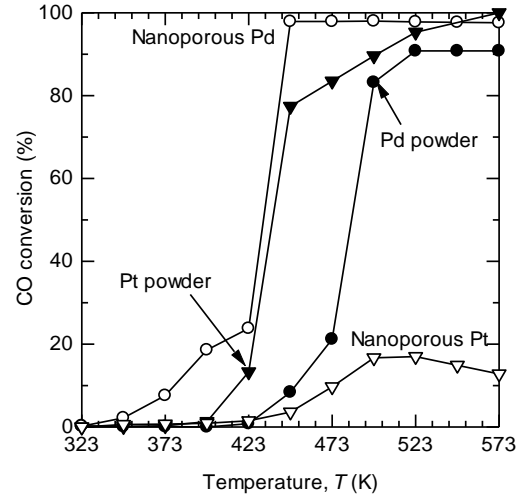


図4 ナノ多孔質 Pd・ナノ多孔質 Pt および粗粉末 Pd・粗粉末 Pt を触媒として用いた時の CO 酸化反応 ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$) の CO 反応率と温度の関係

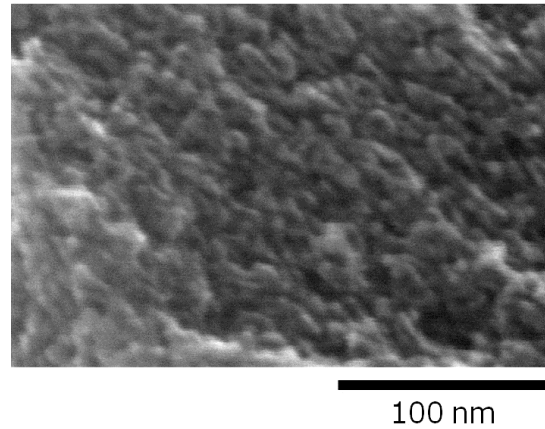


図5 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ を作用極に用いた定電位電解により作製したナノ多孔質 Ni の SEM 写真

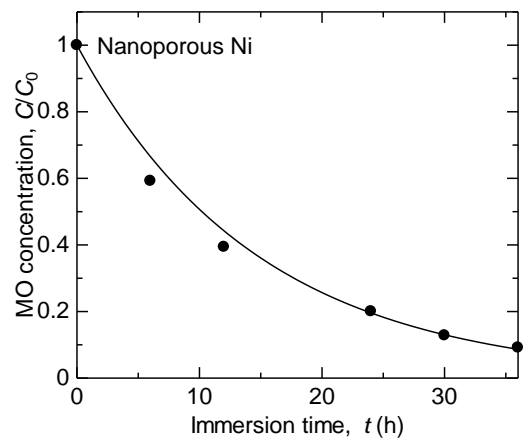


図6 ナノ多孔質 Ni を浸漬した MO 溶液濃度の経時変化

レンジ溶液の濃度は全く減少しなかった。以上のように、Ni にナノ多孔質構造を付与することではじめて暗室下で MO の分解を促進できることがわかった。暗室下で脱色が進んだことから、光触媒とは異なる原理で MO の分解が進んでいることがわかる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Hakamada, F. Hirashima and M. Mabuchi, Catalytic decoloration of methyl orange solution by nanoporous metals, *Catal. Sci. Tech.*, 査読有, 掲載可
- ② M. Hakamada and M. Mabuchi, Fabrication, microstructure and properties of nanoporous Pd, Ni and their alloys by dealloying, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 査読有, 掲載可,
DOI: 10.1080/10408436.2012.674985
- ③ M. Hakamada, K. Tajima, K. Yoshimura, Y. Chino, M. Mabuchi, Solid/electrolyte interface phenomena during anodic polarization of Pd_{0.2}M_{0.8} (M = Fe, Co, Ni) alloys in H₂SO₄, *J. Alloy. Compd.*, 査読有, 494 巻, 2010, 309-314,
DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.019

[学会発表] (計 5 件)

- ① 袴田昌高、平嶋英美、馬淵守、ナノポーラス金属によるメチルオレンジ水溶液の脱色、日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会、2012 年 3 月 29 日、横浜
- ② 袴田昌高、馬淵守、矩形高周波電解によるパラジウム表面へのナノポーラス構造形成、日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会、2011 年 11 月 7 日、宜野湾
- ③ M. Hakamada, M. Takahashi, T. Yamamoto, J. Motomura and M. Mabuchi, Less noble nanoporous metals fabricated by dealloying, 7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams, 2011 年 9 月 20 日、釜山 (韓国)
- ④ 袴田昌高、山本太広、古川敏之、高橋真生、平嶋英美、多井豊、千野靖正、馬淵守、ナノポーラス Pd の CO 酸化特性、日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会、2010 年 9 月 25 日、札幌
- ⑤ 袴田昌高、中野裕美、馬淵守、金属ナノ

ポーラス構造体の機能性開拓、日本金属学会・第 4 回機能性ポーラス材料研究会、2009 年 9 月 16 日、京都

[図書] (計 1 件)

- ① 袴田昌高、馬淵守、マクロおよびナノポーラス金属の開発最前線 (第 4 章 2 節 脱合金化によるナノポーラス金属の創製), 2011, 252-232.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

袴田 昌高 (HAKAMADA MASATAKA)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号: 30462849

(2) 研究分担者

多井 豊 (TAI YUTAKA)

産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究グループ長

研究者番号: 20357338