

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708036

研究課題名(和文)自己組織化ナノポーラス金属の排ガス触媒への展開

研究課題名(英文)Development of self-organized nanoporous metal for exhaust-gas catalyst

## 研究代表者

藤田 武志(Fujita, Takeshi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90363382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,500,000円

研究成果の概要(和文)： ガス環境セルを備えた超高压電子顕微鏡を用いることで、ナノポーラスAu触媒のCO酸化反応が起こっている様子を原子レベルで観察し、表面拡散による劣化過程を初めて明らかにした。そして双晶による結晶面欠陥が、表面拡散のピン留め効果に有効であることもわかった。

銅・ニッケル・マンガンの合金からマンガンを選択腐食することで、貴金属やレアアースを一切使わない高性能排ガス触媒の開発に成功した。長時間の高温使用にも耐えられる特有のナノ構造になっていることを明らかにし、NO還元反応の微細構造の変化を透過電子顕微鏡によってその場観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)： Using high-voltage transmission electron microscope (TEM) equipped with a gas environmental cell for in-situ observation, we have observed changing nano structure of nanoporous Au at atomic scale, and found that surface diffusion was the major degradation factor. The plane defects such as twins were found to be effective to suppress the surface diffusion.

By selective etching Mn from a CuNiMn solid-solution alloy, we have developed advanced exhaust-gas catalysts without noble metals and rare-earth elements. The microstructure showed unique nano-architectures that are durable against long-term duration test at high temperature. The in-situ TEM successfully captured microstructure changes induced by NO reduction reaction.

研究分野：材料科学

キーワード：多孔質金属 排ガス触媒 電子顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

化学物質を大量に生産する化学工業分野では、反応装置が簡便なこと、生成物の分離回収が容易であること、耐久性が高いなどの理由から、さまざまなナノ粒子を酸化物などの固体に固定したナノ粒子触媒が触媒研究の主流となっている。ところが、ナノ粒子の触媒活性については、使用過程で、ナノ粒子同士が合体して5 nm以上のサイズになると活性がほとんどなくなってしまいう問題がある。触媒反応には、その理由を解明するために行われた直接観測の例はあるが、微小な粒子であるため、反応の際に必要な担持体(酸化物)の影響などにより、その詳細なメカニズムについては明確になっておらず、触媒活性延命のための設計指針を立てることが困難である。さらに、触媒反応は表面で進行するため、効率向上に表面積を大きくするには、均一なナノサイズの粒子を大量に製造する必要があるが、量産が難しく、かつ高コストであること、助触媒との相性で材料を選ばなければならないこと、また、ナノ粒子は目に見えないため、取り扱いが困難で、体内へ取り込むことによる人体へのリスクも潜在的にある。

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。ナノポーラス金属は一繋がりで、柔軟なネットワーク構造を持っており、孔サイズを数nmから数 $\mu\text{m}$ まで腐食条件で制御できる機能性材料である。研究代表者は過去の研究において、脱成分腐食を使って、孔サイズが30 nm程度のナノポーラスAu触媒を作製し、高性能な電子顕微鏡を使用して観察を行った(引用論文)。球面収差補正装置を搭載した透過電子顕微鏡を用いて、高角度散乱暗視野走査電子顕微鏡法で約1 $\mu\text{m}$ まで電子線を細くしぼり、原子構造を詳細に観察したところ、ナノポーラス金属の高密度な原子レベルの段差(原子ステップ)の正確な可視化に成功し、孔のまわりに数多くのステップが存在していることが分かった。このような場所は、触媒の活性点であることが知られており、重要な因子は「ステップの数密度」であることを明らかにするとともに、「ステップ幅」から数密度を計算するための式を提案した。そして、孔サイズが30 nm以上でも原子ステップの数密度がナノ粒子触媒と同程度であり、これが触媒活性の起源となっていることを明らかにした。つまり、ナノポーラス触媒の活性の機構が解明できたことにより、今後は、ナノ粒子触媒に代わる、より安定な構造と高活性を追究した、「大量生産可能」・「合金設計が容易」・「担持体との組み合わせを考える必要がない」ナノポーラス金属の材料設計が可能である。そして、ナノポーラス金属の特有なナノ構造を活用した、貴金属や希少元素を使わない新しい触媒材料へ展開ができる状況になった。

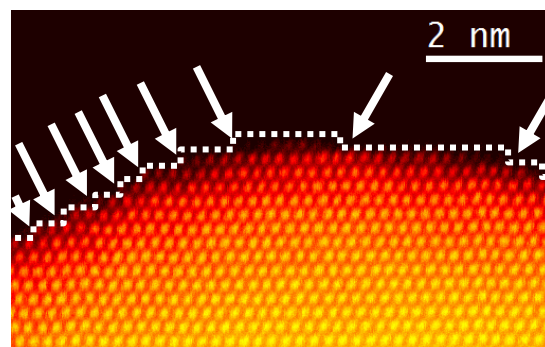


図1 ナノポーラスAuの走査電子顕微鏡像  
細孔の周りに沿って数多くの原子ステップが存在する。矢印は原子レベルの各段差を示しており、全体として階段状になっていることが分かる

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、金属科学・電気化学に基づいて学理を構築し、ナノポーラス金属をより実用的で革新的な触媒へと発展させることである。具体的には、貴金属や希少元素を使わない排ガス用一酸化酸素(CO)酸化・一酸化窒素(NO)還元触媒を創製する。また、得意とする作製プロセスの最適化、高性能電子顕微鏡や環境制御電子顕微鏡を実施することで、微視的メカニズムを明確にする。

### 3. 研究の方法

#### (1)合金作製

ナノポーラスAu用の前駆金属Au<sub>35</sub>Ag<sub>65</sub>(at.%)に限っては、市販の金箔屋(<http://www.kinpaku.co.jp/>)からホワイトゴールド箔として購入したものをを用いている。その他の合金については、真空中で誘電溶解して作製した。作製した合金は、溶体化処理後に50 $\mu\text{m}$ まで圧延することでシート状にした。

#### (2)ナノポーラス金属の作製

ナノポーラスAuの作製にはAu<sub>35</sub>Ag<sub>65</sub>(at.%)箔を室温の70vol%の硝酸に漬けることで作製した。Mnを含む前駆合金の場合は、50の1M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に漬けることで作製した。

#### (3)組織解析

走査電子顕微鏡観察(SEM)には日本電子製JSM-6700(15kV)を用いた。透過電子顕微鏡観察(TEM)には、透過像用と走査像用の球面収差補正レンズがついている日本電子製JEM-2100F-WCs(200kV)を用いた。環境制御型透過電子顕微鏡観察(In-situ TEM)には、名古屋大学の日本電子製JEM-1000K RS(1000kV)を用いた。X線光電子分光(XPS)には、島津製AXIS ultra DLDを用いた。

#### (4)表面積測定

日本ベル製BELSORP-mini IIを用いて、Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法によって77KでのN<sub>2</sub>脱吸着から表面積を測定した。

#### (5)触媒評価

日本ベル製の BELCAT システムを使って常圧下の評価を行った。オンラインガス質量分析として日本ベル製 BellMass を使用した。FT-IR 分析には、島津製 Prestige 21 と日本分光社製 FT/IR-670 plus を使用した。ガスクロ分析は、TCD 検出器による島津製 GC-2014 を使用した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノポーラスAuのその場 TEM 研究

##### CO酸化による劣化メカニズム解明

ナノポーラスAu触媒は、室温でCO浄化反応であるCO酸化反応 ( $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) が起こる有望な触媒である。この触媒は、図2のように反応時間とともに、組織が粗大化して劣化していく。

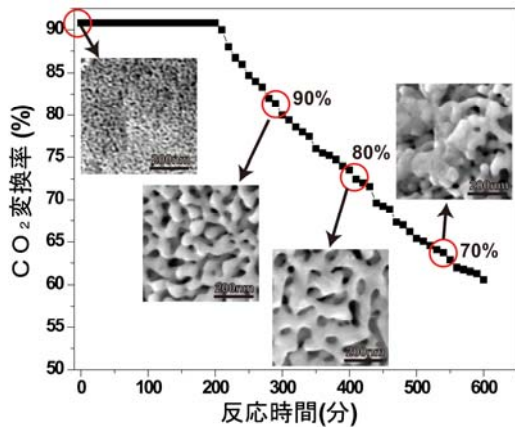


図2 CO酸化反応時間に対して、ナノポーラス構造の粗大化を観察したもの。挿入図はそれぞれの変換率に対応したSEM像。

図2からは、構造の粗大化が触媒の劣化に繋がる主原因であることはわかるが、実際どのような過程で粗大化していくのかは明らかではない。そこで、ガス環境セルを備えた独自の in-situ TEM を用いることで、CO酸化反応が起こっているその場を原子レベルで観察した。図3は、孔の粗大化過程を追って観察したものである。

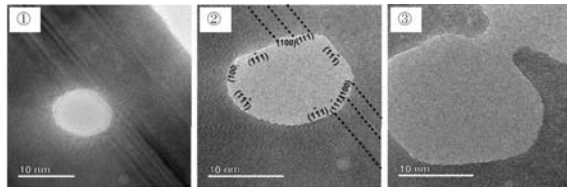


図3 ナノ孔の反応時間経過を観察したもの。反応前 反応中盤(表面の結晶方位と双晶(点線)を示している) 反応終盤(最後に孔が繋がる)

この詳細な観察のなかで、(i)表面拡散をともなって粗大化が起こっていること、(ii)面欠陥として知られる双晶がそのピン留めに有効に作用することが分かった。図4はその様子を撮ったもので、双晶の3重点(赤丸)でピン留めされ、これがなくなると表面拡散がすばやく引き起こされる様子が観察され

た。この双晶のピン留めのために、孔が均一に拡大せずすこし横長になっており(図3)。双晶がない所はこのようなピン留め効果は観察されなかった。

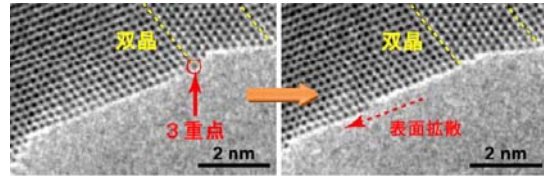


図4 双晶の3重点によるピンニング過程の観察 3重点がなくなると表面拡散が素早く起こり、孔が少しずつ拡大していく。

この結果は、ナノポーラス触媒の劣化過程を原子レベルで初めて明らかにした結果であり、また、結晶欠陥によるピン留め効果は、ナノ構造の安定化に寄与するため、ナノポーラス触媒だけでなく不均一系触媒全般に適用できる重要な材料設計指針であり、恣意的に導入することによって触媒のさらなる高性能化が期待できる。

##### 雰囲気制御の熱粗大化過程の観察

ナノポーラスAuは、触媒反応だけでなく熱処理によっても孔の粗大化が起こって劣化してしまうことが知られている。図5は真空中と空気中で加熱したときのSEM像を示す。空気中で孔の粗大化が顕著であることが分かり、雰囲気に影響を受けることが分かる。

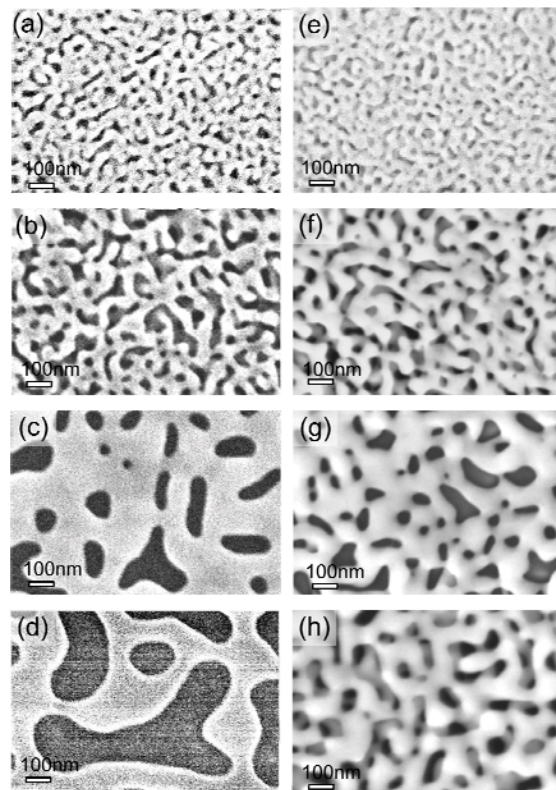


図5 (a-d)空気中での熱処理 (e-h)真空中での熱処理 (a,e) 初期構造 (b,f) 200 (c,g)300 (d,h)400

そこで、in-situ TEM によって、ガス雰囲気依存性について調査した。図 6 は真空中  $10^{-5}$ Pa で 400 に加熱したときの前後の写真である。顕著な粗大化は観察されていない。変化したところと言えば、矢印部分の針状部分が丸くなったくらいである。

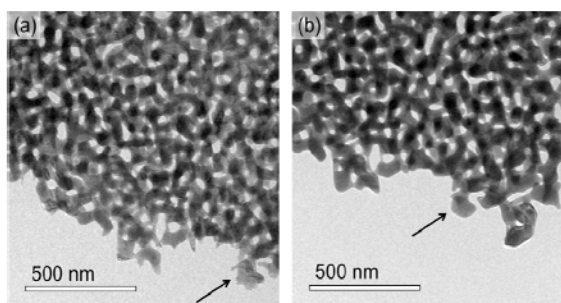


図 6 真空中に 400 に加熱したときの TEM 像(a)加熱前 (b)加熱後

次に純酸素中 (6Pa) で 400 の熱処理を行った。その結果、粒の粗大化が観察された (図 7)。

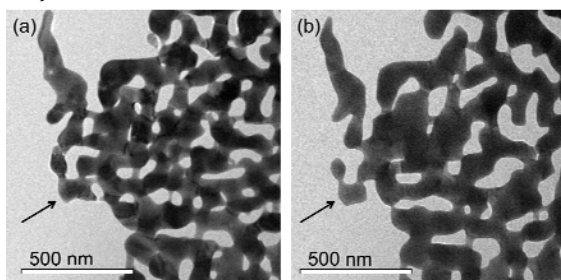


図 7 純酸素中に 400 に加熱したときの TEM 像(a)酸素導入前 (b)酸素導入後 矢印は同一箇所を示す。

次に純窒素中 (30Pa) で 400 の熱処理を行った。その結果、意外にも窒素雰囲気中で著しい孔の粗大化が観察された (図 8)。窒素は金と反応しないと考えていたため、予想外の結果であった。

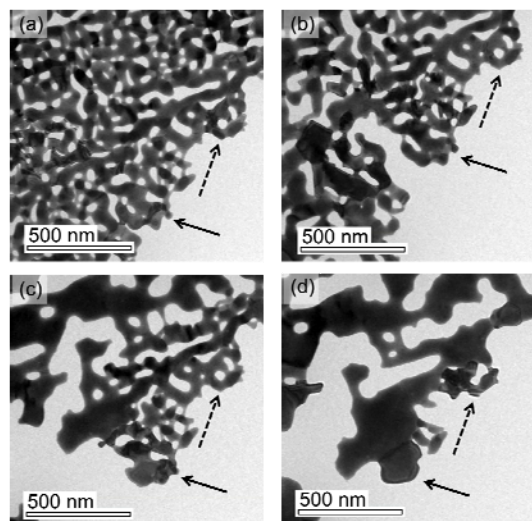


図 8 純窒素中に 400 に加熱したときの TEM 像(a)窒素導入前 (b)窒素導入後 7 分後 (c)10 分後 (d)15 分後 矢印は同一箇所を示す。

次に純アルゴン雰囲気中で 400 の熱処理を行った。その結果、粒の粗大化は観察されなかった (図 9)。

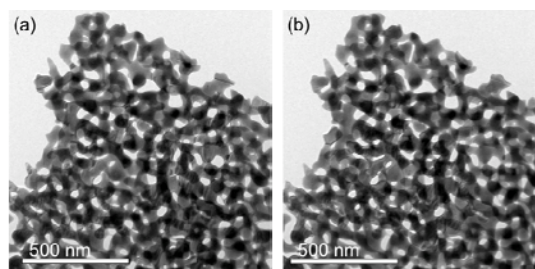


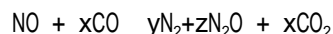
図 9 純アルゴン中に 400 に加熱したときの TEM 像(a)アルゴン導入前 (b)アルゴン導入後

以上まとめると、ナノポーラス金属は、ガス雰囲気によって孔の粗大化に影響を受けることがわかった。特に、純窒素雰囲気での粗大化過程は、窒素の活性化が金でも起こりえることを示しており、アンモニア触媒の可能性を示唆する結果であった。

## (2) 貴金属フリーの耐熱性ナノポーラス触媒の開発

前駆合金は Cu-Mn, Ni-Mn, Cu-Ni-Mn 系の固溶体合金から作製した。前駆合金は、冷間圧延によって箔化できるプロセスを確立し、それを Mn を腐食することでナノポーラス触媒を作製した。NO 還元反応 ( $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ )、CO 酸化反応 ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) の触媒評価試験をおこなった。また、電子顕微鏡による NO 還元反応のその場観察を行うことで活性起源を明らかにした。

まずナノポーラス銅 (前駆体 Cu-Mn)、ニッケル (Ni-Mn)、銅ニッケル (Ni-Cu-Mn) 触媒をガス循環装置によって NO 還元反応に注目してスクリーニングをおこなった。NO ガスの CO ガスによる還元反応は以下のようにかける。



混合ガス CO:NO=1:1 を循環させて、触媒 (約 50mg) を混合ガス雰囲気下で加熱し、 $\text{N}_2$  変換率をガスクロマトグラフィによって定量した。その結果、ナノポーラス銅は 200 で活性を生じ始めるが、250 では活性が大きく下がった。この原因は、熱による組織の粗大化が原因であった。ナノポーラスニッケルは、275 より活性を示すが、繰り返しの使用によって同温度 (300) で大きく劣化した。TEM 観察によれば、ナノ構造自体は保たれていたが、還元された一部の Ni や Mn が粗大化し、それが活性ではないからだと考えられた。しかし、前駆合金  $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{70}$  合金を出発したナノポーラス銅ニッケル触媒では、225 以上で活性を示し、しかも繰り返し使用による劣化は確認できなかった。

そこで、ナノポーラス銅ニッケル触媒の耐熱・耐久性を調査するために、400 におい

て長時間の触媒試験を行った。図10に結果をしめす。250時間にわたり劣化は見られず、NOにおいてはまったく検出されず、高い耐久性を持っていることが明らかとなった。

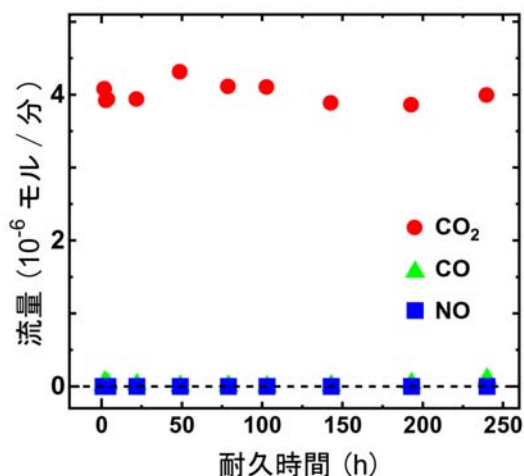


図10 NO還元反応の400 10日間耐久試験の結果

また、試験後のTEM観察を行ったところ、微細な組織は保たれたままであり、Cuの偏析分布がより顕著であった(図11)。Cu(赤)+Mn(青)+Ni(緑)の3原色を重ねてみると、CuがMnやNiと重なっていないことが分かる。さらに良く精査してみると、NiMn酸化物のナノポーラス構造にCuが複雑に絡み合っている構造となっている。すなわち、ナノポーラス酸化物の骨格が熱に強いため、ナノ構造を維持できると共に、活性金属のCuが粗大化してもナノポーラス酸化物に内包されている構造となっている。このような構造は「原子ステップ」が表面にたくさん存在すると同時に、活性点として知られる金属と酸化物の異相界面も多くあることになる。

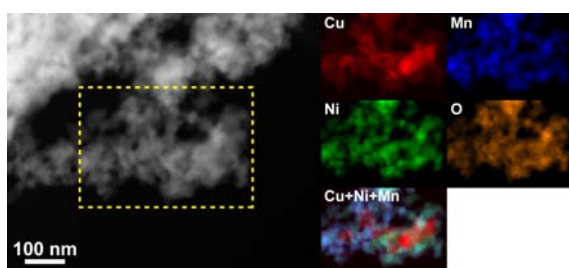


図11 NO還元後の耐久試験後のナノポーラスNiCuの走査透過電子顕微鏡と選択場所(黄色点線枠内)での元素マッピング像 Cu:赤、Mn:青、Ni:緑と3原色で重ねたもの。

さらに、熱による変化ではなく、触媒反応に誘起されて微細組織が変化することを、in-situ TEMで確認した。構造変化の様子を図12に示す。NO還元反応過程で、銅が活性種として働き、結晶粒の粗大化・微細化過程が観察されて自律的に変化していく様子を捕えた。このような変化は、不活性ガス(ア

ルゴン)中で熱を加えただけでは起きないことを確認した。

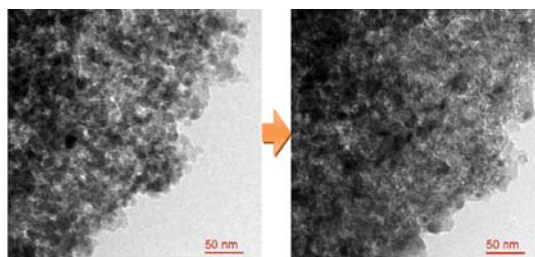


図12 NO還元反応中のナノポーラスNiCuのその場透過電子顕微鏡像(左)初期(右)反応後

本触媒は、合金粉末を酸に漬けるだけで作製できるため、大量生産に向いており、それを実証するために、ガスアトマイズ法により銅・ニッケル・マンガン合金の微粉末を大量に作り、それらを酸に付けることで多量の触媒を作製できることを実証した(図13)。

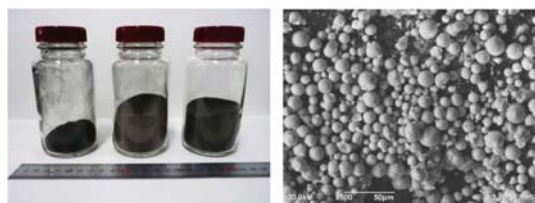


図13(左)ガスアトマイズ法で作製した微粉末から触媒を大量作製したもの。合計で約400g。(右)作製した触媒微粉末のSEM像。

以上まとめると、Cuが偏析・粗大化しても活性を維持するための新しい耐熱触媒の重要な設計指針が得られた。つまり「熱的に安定なナノポーラス酸化物」と「活性金属種」を組み合わせて耐熱性と高活性を両立した触媒が実現できることが明らかとなった。

#### <引用文献>

T. Fujita, P. F. Guan, K. McKenna, X. Y. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, M. W. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nature Materials*, 11, 775-780, 2012, DOI: 10.1038/nmat3391

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計4件)

T. Fujita, H. Abe, T. Tanabe, Y. Ito, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, M. W. Chen, Earth-Abundant and Durable Nanoporous Catalyst for Exhaust-Gas Conversion, *Advanced Functional Materials*, 查読有り, 26, 1609-1616, 2016, DOI: 10.1002/adfm.201504811

T. Fujita, Y. Kanoko, Y. Ito, L. Y. Chen, A. Hirata, H. Kashani, O. Iwatsu, M. W.

Chen, Nanoporous Metal Papers for Scalable Hierarchical Electrode, Advanced Science, 査読有り, 2, 1500086, 2015, DOI: 10.1002/advs.201500086

S. Kuwano-Nakatani, T. Fujita, K. Uchisawa, D. Umetsu, Y. Kase, Y. Kowata, K. Chiba, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, M. W. Chen, Environmental-Sensitive Thermal Coarsening of Nanoporous Gold, Materials Transactions, 査読有り, 56 468-472, 2015, DOI: 10.2320/matertrans.MF201403

T. Fujita, T. Tokunaga, L. Zhang, D. W. Li, L. Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, M. W. Chen, Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold, Nano Letters, 査読有り, 14, 2014, 1172-1177, DOI: 10.1021/nl403895s

〔学会発表〕(計 15 件)

T. Fujita, Earth-abundant nanoporous metal catalysts for exhaust-gas conversion, The International Chemical Congress of Pacific basin societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 19 日, ホノルル(アメリカ)

藤田武志、貴金属・希土類元素フリーの排ガス触媒の開発、日本金属学会第 157 回日本金属学会 2015 年 9 月 18 日、九州大学伊都キャンパス、福岡

T. Fujita, Dealloyed Nanoporous Metals for Catalytic Application, 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2015), 2015 年 7 月 15 日, パリ(フランス)

T. Fujita, TEM observation of Nano Porous Gold in Reaction Environment, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), 2014 年 12 月 10 日, ハワイ(アメリカ)

T. Fujita, In-situ TEM observation of catalytic nanoporous gold, First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion, 2014 年 10 月 1 日, Lake Bostal(ドイツ)

藤田武志、ナノポーラス Au 触媒の劣化現象のその場 TEM 観察、日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会 2014 年 5 月 13 日、幕張メッセ国際会議場、東京

藤田武志、電子顕微鏡法によるナノポーラス金属表面触媒反応機構の解明、2013 年真空・表面科学合同講演会 2013 年 11 月 26 日、つくば国際会議場、茨城

〔図書〕(計 3 件)

藤田武志, 化学同人, 化学 2016 年 6 月号「ナノ粒子に代わる新タイプの触媒開発 - 貴金属や希土類元素を使わない自動車排ガ

ス触媒へ」, 2016, 49-52 ページ

藤田武志, 陳明偉, 技術情報協会, 「次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価」, 2013, 428-432 ページ

藤田武志, 技術情報協会, 「触媒の設計・反応制御事例集」, 2013, 162-166 ページ

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 多孔質金属および製造方法並びに蓄電装置

発明者: 藤田武志, 陳明偉, 伊藤良一, 陳盧陽, 田中茂雄, 鹿子泰宏

権利者: 東北大学, 太盛工業株式会社

種類: 特許

番号: 特許願 2015-051416

出願年月日: 2015 年 3 月 13 日

国内外の別: 国内

名称: 多孔質ニッケル合金化合物及び触媒

発明者: 藤田武志, 陳明偉, 阿部英樹, 田邊豊和

権利者: 東北大学, 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特許願 2013-224722

出願年月日: 2013 年 10 月 29 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 武志 (FUJITA TAKESHI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号: 90363382