

| | | | |
|------|-----------|-------|------|
| 整理番号 | H29-J-035 | 報告者氏名 | 野崎安衣 |
|------|-----------|-------|------|

研究課題名

アモルファス合金を前駆体とするナノ多孔体酸化物の調製と水素生成反応への応用

<代表研究者> 機関名：兵庫県立大学 職名：助教 氏名：野崎安衣

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、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検討した。具体的には、Ce-Al系アモルファス合金を前駆体として様々な温度で熱処理をすることで得られる原子配列の異なる合金をNaOH溶液で処理することでAlのみを選択的に溶出し、空气中で乾燥させることにより新規金属酸化物(CeO₂)を得る。本技術で得られる金属酸化物は従来調製されているものとは異なり結晶性が低い。その構造が酸素吸脱着挙動や担持される金属の構造やサイズに与える影響について、放射光利用施設等での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検討した。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た。

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通りの担持金属・触媒反応で評価した。①Ru担持、アンモニアボランからの水素生成反応、②Au担持、ギ酸からの水素生成反応。

前駆体としてアモルファス合金を用いて調製した多孔質CeO₂(以下、a-CeO₂)は、前駆体が結晶合金の多孔質CeO₂(c-CeO₂)に比べ、高表面積で細孔径が小さいことから微細な構造を有していることが分かった。さらにEXAFSスペクトルより、a-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。

①、②に示した担持金属、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a-CeO₂を担体として用いた方が優れた触媒特性を示した。①においてはa-CeO₂の微細な細孔径、②においては、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。さらに、a-CeO₂は高性能な触媒学会参照試料(JRC-CEO2)を凌駕する触媒担体特性を示した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学術論文

- 1) Ai Nozaki, Tasuku Yasuoka, Yasutaka Kuwahara, Tetsutaro Ohmichi, Kohsuke Mori, Takeshi Nagase, Hiroyuki Y. Yasuda and Hiromi Yamashita, " Oxidation of Benzyl Alcohol over Nanoporous Au–CeO₂ Catalysts Prepared from Amorphous Alloys and Effect of Alloying Au with Amorphous Alloys", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57** (16), (2018) 5599–5605.
- 2) Ai Nozaki, Ayane Yamashita, Ryosuke Fujiwara, Chiyako Ueda, Hiroaki Yamamoto, and Masao Morishita, " Nanoporous CeO₂ Supports Prepared from Amorphous Alloys: Enhanced Catalytic Performance for Hydrogen Generation from Formic Acid", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **91**, (2018) 1710-1714.

口頭

- 1) Tasuku Yasuoka, Ai Nozaki, Tetsutaro Ohmichi, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi 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, Shanghai, China, (Mar. 4th-7th, 2018)
- 2) 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, 習志野, 2018 年 3 月 19-21 日(口頭)
- 3) Ai Nozaki, Yasuoka Tasuku, Yasutaka Kuwahara, Tetsutaro Ohmichi, Kohsuke Mori and Hiromi Yamashita, "Oxidation of benzyl alcohol over skeletal Au catalysts prepared from Au-Zr amorphous alloys", JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (JSPMIC2017), 8CE205, Kyoto, Japan, (Nov. 6th-9th, 2017).
- 4) Ai Nozaki, Chiyako Ueda, Ryosuke Fujiwara, Ayane Yamashita, Hiroaki Yamamoto, Masao Morishita " Investigation on the catalytic performances of Ru/nanoporous CeO₂ prepared from amorphous alloy ", International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC-2018), Langkawi, Malaysia, (Oct. 30th-Nov. 2nd, 2018) (Invited lecture)

ポスター

- 1) Ai Nozaki, Tasuku Yasuoka, Tetsutaro Ohmichi, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita, " 3rd Fundamentals and applications of cerium dioxide in catalysis ", 3rd Fundamentals and applications of cerium dioxide in catalysis, Barcelona, Spain, (Jun. 25th- 27th, 2018)
- 2) 藤原涼介, 野崎安衣, 上田知綾子, 山下綾音, 山本宏明, 森下政夫"アモルファス合金を前駆体とする金属酸化物の構造解析と触媒特性～担体構造が触媒特性に与える影響～", 知の交流シンポジウム, 姫路, 2018 年 9 月 26 日
- 3) 野崎安衣, 藤原涼介, 上田知綾子, 山下綾音, 山本宏明, 森下政夫"アモルファス合金を原料とする多孔質 CeO₂ の調製と Ni 担持多孔質 CeO₂ の触媒特性", 第 122 回触媒討論会, 北海道, 2018 年 9 月 25-28 日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

1. 研究の目的

本申請研究では、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おいて、従来触媒を凌駕する高活性な触媒特性を示す金属酸化物担体の開発を行う。最近、水素燃料電池が環境にやさしい理想のエネルギー変換システムとして注目を浴びているが、ポータブルデバイスなどへ利用する際、水素の貯蔵運搬が困難であるという欠点がある。その問題を解決すべく、近年、エネルギーキャリアとして注目されている高水素含有化合物からの水素生成に関する研究が盛んに行われている。本研究では反応効率の良いアンモニアボランや、二酸化炭素の有効利用が可能なギ酸からの水素製造をターゲット反応とする。高水素含有化合物からの水素生成反応においては、金属触媒として従来 Pt や Pd 系合金が利用されているが、安価で豊富にある金属 (Ni, Cu, Fe 等) を用い、本研究の金属酸化物と組み合わせた触媒開発を進めることで資源環境エネルギー問題解決に貢献する。反応温度・雰囲気などの基本的なパラメーターについても詳細に検討を行い高水素含有化合物からの高効率的水素製造を目指す。

本研究では特に触媒担体に注目し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。具体的には、Ce-Al 系アモルファス合金を前駆体として様々な温度で熱処理をすることで得られる原子配列の異なる合金を NaOH 溶液で処理することで Al のみを選択的に溶出し、空气中で乾燥させることにより新規金属酸化物 (CeO₂) を得る。本技術で得られる金属酸化物は従来調製されているものとは異なり結晶性が低い。その構造が酸素吸脱着挙動や担持される金属の構造やサイズに与える影響について、放射光利用施設等での 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的とする。

2. 実験

液体急冷法として単ロール法を用い 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 Ce-Al アモルファス合金を真空下 300 °C で 2 h 熱処理を行うことで結晶化させ、Ce-Al 結晶合金リボン(c-CeAl)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 NaOH 水溶液に浸漬させることで 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 CeO₂ を得た。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。なお、触媒担体特性は、次に挙げる 2 通りの担持金属・触媒反応で評価した。①Ru, Ni 担持、アンモニアボランからの水素生成反応、②Au, Pd 担持、ギ酸からの水素生成反応。

試料の構造と触媒特性との関連について XRD, EDX, SEM, XPS および窒素吸脱着などの測定を行い評価した。

3. 結果

XRD 測定の結果より、液体急冷法で得られた Ce-Al 合金はアモルファス合金であることを確認した(Fig. 1a)。この試料に真空下で熱処理を行うことで結晶合金が得られることを確認した(Fig. 1b)。Table 1 に NaOH 処理前後の組成比を示した。作製した Ce-Al 合金は 9 - 10%Ce, 90 - 91%Al から成り、NaOH 処理を施すことで Al の組成比が

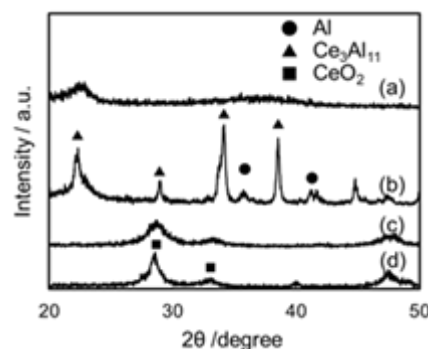


Fig. 1 XRD patterns of (a) a-CeAl, (b) c-CeAl, (c) a-CeO₂, and (d) c-CeO₂.

激減していることから選択的 Al の溶出に成功していることが分かる. Fig. 2 に Ce-Al 合金に NaOH 処理を施した試料の SEM 像を示した. アモルファス合金を前駆体とすることで球状多孔質 CeO₂ が得られ, 結晶合金を前駆体とすることでロッド状多孔質 CeO₂ が得られた. 前駆体としてアモルファス合金を利用した試料 (a-CeO₂) に比べ前駆体が結晶合金の試料 (c-CeO₂) は一部凝集しており, 前駆体原子配列によって得られる CeO₂ の構造が異なっていた. 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 (Table 1), Ce-Al 合金は <math><10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math> と非常に小さな表面積であったが, NaOH 処理を施すことで増大し, a-CeO₂ は $229 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, c-CeO₂ は $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり, 前駆体をアモルファス合金とすることで高表面積な CeO₂ が得られることを見出した. また, 平均細孔径に関しても c-CeO₂ に比べ a-CeO₂ が小さな細孔を有しており前駆体をアモルファス合金とすることで微細な多孔質 CeO₂ を調製できた.

作製した多孔質 CeO₂ の触媒担体特性は, 次に挙げる 2 通りの担持金属・触媒反応で評価した.

①Ru, Ni 担持, アンモニアボランからの水素生成反応, ②Au, Pd 担持, ギ酸からの水素生成反応.

①Ru, Ni 担持, アンモニアボランからの水素生成反応

アンモニアボランからの水素生成反応より Ni/a-CeO₂ と Ni/c-CeO₂ の触媒特性を評価したところ, 前駆体としてアモルファス合金を用いた多孔質 CeO₂ (a-CeO₂) を担体とすることで高い触媒活性を示した.

同様にしてアンモニアボランからの水素生成反応より Ru/a-CeO₂ と Ru/c-CeO₂ の触媒特性を評価したところ, Fig. 3 に示すように前駆体としてアモルファス合金を用いた多孔質 CeO₂ (a-CeO₂) を担体とすることで c-CeO₂ よりもはるかに高い触媒活性を示した. また, 前駆体と同じアモルファス合金であるにもかかわらず NaOH 処理時間によって触媒活性が大きく異なった. NaOH 処理時間によって得られる多孔質 CeO₂ の表面積, 細孔径が異なることが分かっており, 表面積が大きく細孔径の小さな多孔質 CeO₂ を触媒担体として利用することで高活性化が可能であることを見出した. さらに, Ru/a-CeO₂ と Ru/c-CeO₂ の XRD 測定を行ったところ, Ru/c-CeO₂ の XRD パターンからは Ru(101)に由来した小さくブロードなピークが観察されたが, Ru/a-CeO₂ の XRD パターンからは Ru(101)に由来したピークは観察できなかった. この結果より Ru/a-CeO₂ には Ru/c-CeO₂ に比べ微細な Ru 粒子が担持されていることが示唆される. 以上より, 高表面積かつ細孔径の小さな a-CeO₂ を触媒担体として利用することでアンモニアボランの分解反応において高活性化に成功した.

Table 1. Al/Ce atomic ratios, surface areas and pore diameters of CeO₂ catalysts.

| Samples | Atomic ratio /at% ^a | | Surface area ^b /m ² g ⁻¹ | Pore diameter /nm |
|--------------------|--------------------------------|----|-----------------------------------------------------------|-------------------|
| | Ce | Al | | |
| a-CeAl | 9 | 91 | <10 | - |
| a-CeO ₂ | 98 | 2 | 244 | 8.5 |
| c-CeAl | 10 | 90 | <10 | - |
| c-CeO ₂ | 95 | 5 | 117 | 16.3 |

^a Atomic ratio was determined by the EDX analysis.

^b Surface area was estimated by the BET method using krypton and nitrogen physisorption.

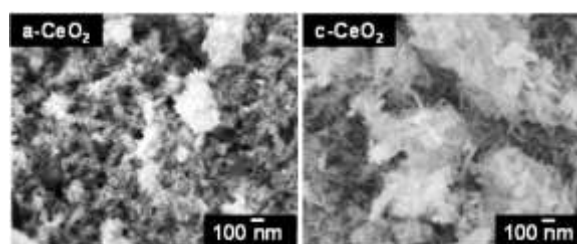


Fig. 2 SEM images of a-CeO₂ and c-CeO₂.

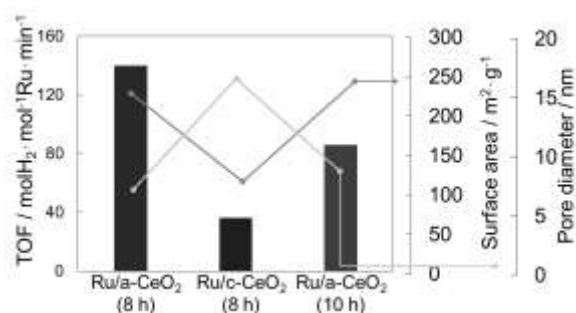


Fig. 3 TOF of hydrogen production from ammonia borane, the BET surface areas and pores diameters of CeO₂.

②Au, Pd 担持, ギ酸からの水素生成反応

ギ酸からの水素生成反応より Au-Pd/a-CeO₂ と Au-Pd/c-CeO₂ の触媒特性を評価したところ, Fig. 4 に示すように前駆体としてアモルファス合金を用いた多孔質 CeO₂ (a-CeO₂) を担体とすることで高い触媒活性を示した. 既存の CeO₂ として触媒学会参照試料である JRC-CEO2 と比較しても a-CeO₂ の方が高い触媒活性を示した. Au-Pd/a-CeO₂ と Au-Pd/JRC-CEO2 の XRD 測定を行ったところ(Fig. 5), どの XRD パターンからも Au-Pd 合金に由来した小さくブロードなピークが観察され, 中でも Au-Pd/a-CeO₂ のピークが最もブロードかつ小さい. この結果より Au-Pd/a-CeO₂ の Au-Pd 粒子が最も小さいことが予想され, 高表面積な a-CeO₂ を用いることで Au-Pd 粒子が小さく分散したことが高活性の要因であると考えられる.

①②に示した担持金属, 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 a-CeO₂ を担体として用いた方が優れた触媒特性を示した. ①においては a-CeO₂ の微細な細孔径, ②においては, 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. さらに, a-CeO₂ は触媒学会参照試料 (JRC-CEO2) を凌駕する触媒担体特性を示した.

4. 考察・展望

本研究で提案した CeO₂ 調製方法は, 前駆体としてアモルファス合金を用いることで触媒担体として有用な微細多孔構造を調製可能であり, 担持金属の微細化・分散性の向上に貢献できることから, 他の触媒反応においても更なる高効率化が期待できる.

前駆体として Ce-Al 合金を利用し, NaOH 水溶液で処理をすることで選択的に Al を溶出し多孔質 CeO₂ を調製しているが, 得られた多孔質 CeO₂ 中には数%の Al が残存していることが分かった. 優れた酸化触媒特性には CeO₂ 中に酸素空孔を導入する必要があるが, 残存 Al によって CeAlO₃ が形成され酸素空孔の生成が抑制されることから, 残存 Al を完全に除去する調製方法について検討が必要である.

本研究で得られた金属酸化物は従来調製されているものとは異なり結晶性が低い. その構造が酸素吸脱着挙動や担持される金属の構造やサイズに与える影響について明らかにするために, 高エネルギー加速器研究機構(KEK-PF), 高輝度光科学研究センター(SPring-8)を利用して, 昇温過程や触媒反応中における in situ XAFS 測定を駆使し, 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, 前駆体合金構造や金属酸化物が触媒特性に与える効果を検討していきたい.

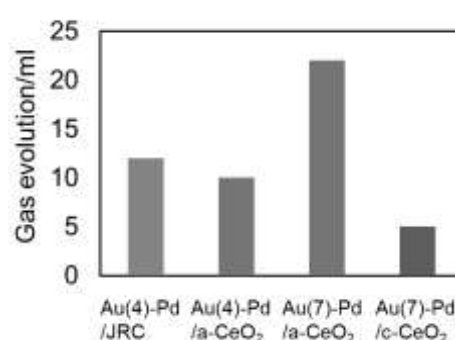


Figure 4 Gas evolution from formic acid over Au-Pd/CeO₂ catalysts.

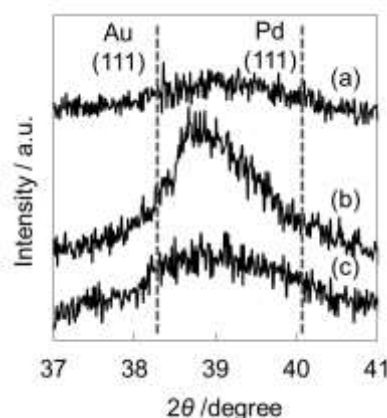


Figure 5. XRD patterns of (a) Au(7 wt%)-Pd/a-CeO₂, (b) Au(7 wt%)-Pd/c-CeO₂, (c) Au(4 wt%)-Pd/JRC-CEO2.