Cu–Ti アモルファス合金からの多孔質 Cu の調製とアンモニアボラン分解反応への応用^{*1}

野崎 安衣^{1,*2} Somchuen Kittima^{1,*2} 谷原 康友^{1,*2} 桑原 泰隆^{1,2}
大道徹太郎¹ 亀川 孝³ 森 浩亮^{1,2} 山下 弘巳^{1,2,*3}

¹大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻

²京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット (ESICB)

³大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 6 (2016), pp. 365–369

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Efficient Hydrogen Generation from Ammonia Borane on Skeletal Cu Catalysts Prepared from Cu–Ti Amorphous Alloys

Ai Nozaki^{1,*2}, Somchuen Kittima^{1,*2}, Yasutomo Tanihara^{1,*2}, Yasutaka Kuwahara^{1,2}, Tetsutaro Ohmichi¹, Takashi Kamegawa³, Kohsuke Mori^{1,2} and Hiromi Yamashita^{1,2,*3}

¹Divisions of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565–0871

²ESICB, Kyoto University, Kyoto 615–8520

³Nanoscience and Nanotechnology Research Center, Research Organization for the 21st Century, Osaka Prefecture University, Sakai 599–8570

The catalytic performances of skeletal Cu prepared from Cu–Ti amorphous alloy heated at various temperatures were tested for the hydrogen generation from ammonia borane. The catalytic activity per surface area decreased with increasing heating temperatures of Cu–Ti amorphous alloy. The thermal treatment of Cu–Ti amorphous alloy leads to the high surface area of skeletal Cu. A skeletal Cu catalyst prepared from heated Cu–Ti amorphous alloy at 300°C which is a moderate temperature somewhat lower than crystallization temperature, exhibited a higher catalytic activity in this reaction. [doi:10.2320/jinstmet.J2016002]

(Received January 29, 2016; Accepted March 30, 2016; Published April 28, 2016)

Keywords: amorphous alloys, skeletal catalyst, copper–titanium alloys

1. 緒 言

Pt や Pd などの貴金属は高い触媒活性を示すことから様々な触媒反応に利用されてきたが、希少かつ高価であることから、その使用量の削減・代替材料の開発が重要視されている。一方で Cu は安価で豊富に存在する汎用金属の一つであり水素化反応などに用いられるが、その触媒活性は Pt や Pd と比較すると極めて低い。高表面積・高活性な Cu 触媒を得るために、多元系合金に化学処理を施すことで一成分を溶出させ、多孔質金属触媒を得る手法が用いられる^{1–10)}。最近、我々はこの手法を利用し、Cu–Ti 合金から調製した多孔質 Cu が母合金よりも水素化反応において非常に優れた触媒特性を示すことを報告した^{11,12)}。

アモルファス合金は結晶合金とは異なり、原子の配列が非

常に無秩序であり、その構造に由来した特異な性質について様々な分野の研究者から注目を浴びている^{13–19)}。例えば、アモルファス合金は、水素化反応や酸化反応、アルキル化反応において結晶合金よりも優れた活性を示すことが報告されている^{20–28)}。アモルファス合金は熱的に不安定であり、加熱により構造変化を起こし結晶化する²⁹⁾。アモルファス合金の結晶化過程における構造変化は非常に複雑であり、触媒特性の変化と関連付けて考えることは非常に興味深い。

一方で水素燃料電池への水素供給源として水素貯蔵材料が注目されており、それらから水素を取り出す反応を効果的に促す触媒の開発が必要とされている。水素貯蔵材料には高い水素貯蔵量を有するアンモニアボラン、ギ酸、ヒドラジンなどがある^{30,31)}。特に、アンモニアボランは安定性、不燃性、高い水素貯蔵量(19.6 mass%)から有望視されている材料の一つである。最近、アンモニアボランの分解反応において Fe アモルファス粒子が高活性を示すことが報告されている³²⁾。この報告によると結晶合金よりもアモルファス合金の方が触媒として適しており、本研究では Cu–Ti アモルファス合金を出発原料として用いた触媒をこの反応に適用することにした。

^{*1} Mater. Trans. **56** (2015) 485–489 に掲載。英文掲載時と異なる点は以下のとおり。①結果・考察において文章を一部修正。②表面積に関する考察を修正。③Fig. 7 に関する考察を修正。

^{*2} 大阪大学 大学院生 (Graduate Student, Osaka University)

^{*3} Corresponding author, E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

本研究では Cu-Ti アモルファス合金の結晶化過程における構造変化と調製した多孔質 Cu の活性との関連について検討した。リボン状 Cu-Ti アモルファス合金に様々な温度で熱処理を施すことで、異なる構造状態を有する Cu-Ti 合金を調製した。これらを HF 溶液で処理し、選択的に Ti を抽出することで多孔質 Cu を得た。作製した試料の触媒活性はアンモニアボランの分解反応を用いて評価した。

2. 実験

2.1 試料調製

Ti 板と Cu 板を真空アーク溶解炉 (Attotec Co.) で均一になるよう溶解し、Cu-Ti 母合金を得た。単ロール液体急冷法を用いてリボン状 Cu-Ti アモルファス合金 (幅; ca. 2 mm, 厚さ; ca. 10–20 μm) を調製した。Fig. 1 に Cu-Ti アモルファス合金 (aCuTi) から多孔質 Cu を調製する手順を示した。Cu-Ti アモルファス合金に 100–600°C 真空下で熱処理を施し、異なる構造状態にある合金 (CuTi(*T*); *T* = 100–600°C) を調製した。その後 Ti を選択的に溶出するために HF 溶液 (1.0 mol/dm³) に 30 分間浸漬させ、多孔質 Cu を得た。アモルファス合金から調製した多孔質 Cu は s-aCu 結晶合金から調製した多孔質 Cu は s-Cu(*T*) と表記する。

2.2 キャラクタリゼーション

作製した多孔質 Cu の構造について各種分析機器を用いて評価した。試料の結晶度は XRD (RIGAKU Ultima IV), 表面形態は FE-SEM (JEOL JSM-6500), 化学組成は EDX (EDAX DX-4) を用いて評価した。SEM 分析の前処理として、試料表面にイオンスパッタ (JEOL JFC-1100) を用いて Au/Pd を被覆した。触媒表面積は Kr 吸脱着測定 (吸着温度: 77 K) を行い、BET 法により見積もった (BEL Japan, Inc. BEL-SORP max)。

2.3 触媒反応

多孔質 Cu の触媒特性はアンモニアボランの分解反応により評価した。式 (1) にアンモニアボランの分解反応の反応

式を示す。

調製した多孔質 Cu を蒸留水で洗浄し、パイレックス製反応セルに移し、真空中で十分に乾燥させた後に、水素還元 (200°C, 1 h) を行った。水素還元後、反応セル内を Ar に置換しアンモニアボラン水溶液 (アンモニアボラン: 0.65 mg, イオン交換水: 5.5 cm³) を注入し 30°C のオイルバスにつけ反応を開始した。なお、攪拌はマグネットスターラーを用いて行った。一定時間ごとにシリンジで反応セル内の気体を採取し、ガスクロマトグラフィー (SHIMADZU GC-14B) を用いて生成した水素量を定量した。

3. 結果および考察

調製したアモルファス合金 (aCuTi) や加熱処理した試料 (CuTi(*T*); *T* = 100–600°C) の結晶度を XRD 測定により比較した。単ロール法を用いて作製した aCuTi の XRD パターンは、Fig. 2(a) に示すように、35° < 2 θ < 45° の間にアモルファス特有のブロードなピーク (ハローパターン) が観察された。このことから aCuTi は主にアモルファス相からなる合金だと考えられる。Fig. 2(b), 2(c) にはそれぞれ Ti と Cu の XRD パターンを示している。aCuTi のピークはこれらのピークの間に位置することが分かる。Fig. 3(a)–(g) には、アモルファス合金に、100–600°C の真空下で熱処理した試料 (CuTi(*T*); *T* = 100–600°C) の XRD パターンを示す。各試料の XRD パターンを比較すると、300°C までの熱処理では、熱処理温度上昇とともにピーク強度が増加しているが、アモルファス構造を維持していることが分かる。400°C で真空加熱処理を施した試料の XRD パターンからは、ハローパターンが見られず、結晶相の存在を示す鋭いピークが見られた。このピークは結晶質の CuTi, CuTi₂ 合金由来のものであり、400°C の加熱によって aCuTi と組成の近い金属間化合物に結晶化したことが確認された。

調製した試料の表面積と組成比をそれぞれ Kr 吸着測定と EDX 測定によって評価した (Table 1)。aCuTi の表面積は

Fig. 1 Diagram of preparation paths for skeletal Cu catalysts.

Fig. 2 XRD pattern of (a) aCuTi, (b) Ti sponge, and (c) Cu plate.

0.1 m²/g であり非常に小さい値を示したが、HF 処理を施すと表面積は 3.7 m²/g に増大した。多孔質 Cu の表面積は前駆体への熱処理温度の上昇に伴って増大し、s-Cu(300)、s-Cu(400) の表面積はそれぞれ 7.9 m²/g、11.1 m²/g であった。しかし、前駆体をさらに高温の 600℃ で熱処理した多孔質 Cu の表面積は、9.1 m²/g に減少した。この結果から、aCuTi に結晶化温度付近で熱処理を施すことが多孔質 Cu の高表面積化に効果的であることが分かった。EDX 測定結果

Fig. 3 XRD pattern of Cu-Ti alloys heated at various temperatures ((a) aCuTi, (b) CuTi(100), (c) CuTi(200), (d) CuTi(300), (e) CuTi(400), (f) CuTi(500), and (g) CuTi(600)).

Table 1 Surface area and atomic ratio of Cu-Ti alloys treated with HF solution.

Catalysts	Pre-treatment temperature /°C	Concentration of HF solution /mol·dm ⁻³	Surface area /m ² ·g ⁻¹	Surface atomic ratio/%	
				Cu	Ti
aCuTi	None	None	0.1	45	55
s-aCu	None	1	3.7	98	2
s-Cu(300)	300	1	7.9	98	2
s-Cu(400)	400	1	11.1	96	4
s-Cu(600)	600	1	9.1	92	8

より、aCuTi の組成比は 45 at% Cu、55 at% Ti であり、HF 処理を施すことによって Ti の組成比が 2~8 at% まで減少し Ti を選択的に溶出できることがわかった。Fig. 4 には作製した試料の FE-SEM 像を示した。aCuTi の表面は孔やクラックがほぼ観察されず滑らかな表面を有していたが、HF 処理を施した試料(s-aCu と s-Cu(T) (T=100–600℃)) の表面には多くの孔が存在しスポンジ状の表面が観察された。SEM 観察、EDX 測定、表面積測定結果から、異なる原子配列を有する Cu-Ti 合金に HF 処理を施すことによって選択的に Ti が溶出でき、高表面積を有する多孔質 Cu を調製できることが分かった。FE-SEM 像からは試料間で表面に明確な形態差が見られなかったが、Table 1 で示すように表面積は熱処理温度の上昇に伴い増加した。この差異は多孔質 Cu の形状の違いに由来すると推測される。アモルファス合金から調製した s-aCu や s-Cu(300) は HF 処理後もリボンの形状を保っていたが、結晶合金から調製した s-Cu(400) や s-Cu(600) は HF 処理によっていくつかの断片に分裂した。Cu-Ti アモルファス合金からの Ti 元素の溶出は表面から均一的に起こるが、Cu-Ti 結晶合金からの Ti 元素の溶出はまず結晶粒界に沿って起こる。このことから、結晶合金から調製した多孔質 Cu は結晶粒界に沿って元素溶出が進むことでリボン状合金が微細化したため、高い表面積を有していたと考えられる。特に、XRD 測定結果から CuTi(400) は CuTi(600) に比べ粒径が小さいと考えられ、HF 処理によってより微小な断片に微細化されることで s-Cu(400) が高い表面積を示したと推測される。しかし、s-aCu と s-Cu(300) はともにアモルファス合金であり明確な構造差が見られないにもかかわらず s-Cu(300) の表面積 (7.9 m²/g) が s-aCu の表面積 (3.7 m²/g) よりも高かった。この結果はおそらく前駆体の原子配列の違いに起因していると推測される。急冷によって得られたアモルファス合金は熱力学的に不飽和な配位を多く含み、適切な温度での熱処理が短範囲での原子移動を促し原子が再配列する。このことから、aCuTi に 300℃ で熱処理を施すことで構造的な不規則性が緩和され、表面から Ti が均一に溶出することで表面積が増加したと考えられる。以

Fig. 4 FE-SEM images of samples; ((a) aCuTi, (b) s-aCu, (c) s-Cu(300), (d) s-Cu(400), and (e) s-Cu(600)).

Fig. 5 Amount of evolved hydrogen on skeletal Cu catalysts prepared from Cu-Ti amorphous alloy heated at various temperatures.

Fig. 6 Amount of evolved hydrogen per surface area on skeletal Cu catalysts prepared from Cu-Ti amorphous alloy heated at various temperatures.

上より、前駆体原子配列が多孔質 Cu の形状や表面積に強く影響することが分かった。以上より、前駆体原子配列が多孔質 Cu の形状や表面積に強く影響することが分かった。

作製した試料の触媒特性について、アンモニアボランの分解反応を用いて調査した。前駆体である aCuTi は本反応に不活性であったが、HF 処理を施した試料(s-aCu)は優れた触媒活性を示した。前駆体に熱処理を施した多孔質 Cu についてその触媒活性を比較すると、s-Cu(400)が最も高い表面積を有していたにもかかわらず、Fig. 5 に示すように s-Cu(300)が最も高い活性を示した。調製した試料表面の構造に由来した触媒活性について調査するために、表面積あたりの触媒活性を比較した(Fig. 6)。表面積あたりの触媒活性は熱処理温度の上昇とともに減少し、アモルファス合金から調製した多孔質 Cu が最も高い触媒活性を示した。調製した多孔質 Cu の構造についてさらに検討するため、s-aCu と s-Cu(600)の XRD パターンを比較すると、Cu と Cu₂O のピークが観察された(Fig. 7)。Cu₂O は装置の性質上、多孔質 Cu が空気に触れてしまうため生成したと考えられる。s-aCu と s-Cu(600)の Cu 結晶度を XRD ピークの半値幅から比較す

Fig. 7 XRD pattern of skeletal Cu ((a) s-aCu and (b) s-Cu(600)).

ると s-aCu の方が低い結晶度を有している。Cu-Ti 結晶合金からの Ti の溶出はアモルファス合金よりも容易かつ急速に起こる。その急速な Ti 溶出が Cu 原子の再配列を促進し s-Cu(600)の Cu 結晶度が高くなったと考えられる。これらの結果から s-aCu には低配位数の Cu 原子が多く存在している可能性があり、その低配位数の Cu 原子が触媒活性向上の一因であると推測される。

比較のため SiO₂ 担持 Cu 触媒(Cu/SiO₂)を調製したが、Cu/SiO₂ は Cu-Ti アモルファス合金から調製した多孔質 Cu よりもはるかに高い触媒活性を示した。この高活性は Cu/SiO₂ の非常に高い表面積(S_{BET} = 252 m²/g)に起因すると考えられ、Cu/SiO₂ と多孔質 Cu は単純に比較することができない。多孔質 Cu は Raney Cu 等との比較が適当だと考えられるが現在検討中である。

4. 結 論

Cu-Ti 合金から調製した多孔質 Cu はアンモニアボラン分解反応において優れた触媒活性を示した。多孔質 Cu の表面積あたりの触媒活性は前駆体の原子配列に強く影響し、アモルファス合金が前駆体として適していることが分かった。前駆体合金に結晶化温度付近で熱処理を施すことで結晶粒界ができそれに沿って溶解が起こるため得られた多孔質 Cu の表面積は極めて高いことを見出した。Cu-Ti アモルファス合金に結晶化温度よりもわずかに低い 300℃で熱処理を施すことで多孔質 Cu の触媒活性向上に効果的であることを見出した。

本研究は JSPS 科研費、文部科学省科学研究費(KAKENHI, No. 262209110)の助成を受けたものです。

文 献

- 1) G. S.amuelsen, V. L. Garik and G. B. L. Smith: J. Am. Chem. Soc. **72**(1950) 3872-3874.

- 2) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki: *Nature* **410** (2001) 450–453.
- 3) V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza and M. Bäumer: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 8241–8244.
- 4) G. S. Samuelsen, V. L. Garik and G. B. L. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 3872–3874.
- 5) C. Xu, J. Su, X. Xu, P. Liu, H. Zhao, F. Tian and Y. Ding: *J. Am. Chem. Soc.* **12** (2007) 42–43.
- 6) T. Fujita, P. Guan, K. McKenna, X. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher and M. Chen: *Nature Mater.* **11** (2012) 775–780.
- 7) C. Xu, Q. Hao and H. Duan: *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 8875–8880.
- 8) M. Yan, T. Jin, Q. Chen, H. E. Ho, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, M.-W. Chen, N. Asao and Y. Yamamoto: *Org. Lett.* **15** (2013) 1484–1487.
- 9) M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen and Y. Yamamoto: *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 17536–17542.
- 10) M. M. Biener, J. Biener, A. Wichmann, A. Wittstock, T. F. Baumann, M. Bäumer and A. V. Hamza: *Nano Lett.* **11** (2011) 3085–3090.
- 11) A. Nozaki, T. Kamegawa, T. Ohmichi and H. Yamashita: *Chem. Phys. Chem.* **14** (2013) 2534–2538.
- 12) A. Nozaki, T. Kamegawa, T. Ohmichi and H. Yamashita: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86** (2013) 1002–1004.
- 13) W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez: *Nature* **187** (1960) 869–870.
- 14) C. Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1–184.
- 15) J. van Wonerghem, S. Morup, C. J. W. Koch, S. W. Charles and S. Wells: *Nature* **322** (1986) 622–623.
- 16) C. A. Schuh, T. C. Hufnagel and U. Ramamurty: *Acta Mater.* **55** (2007) 4067–4109.
- 17) A. Inoue: *Acta Mater.* **48** (2000) 279–306.
- 18) T. Masumoto, H. Kimura and A. Inoue: *Mater. Sci. Eng.* **23** (1976) 141–144.
- 19) K. S. Suslick, S.-B. Choe, A. A. Cichowlas and M. W. Grinstaff: *Nature* **353** (1991) 414–416.
- 20) V. Kesavan, P. S. Sivanand, S. Chandrasekaran, Y. Koltypin and A. Gedanken: *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 3521–3523.
- 21) X. B. Zhang, J. M. Yan, S. Han, H. Shioyama and Q. Xu: *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 2778–2779.
- 22) A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Matsumoto and H. M. Kimura: *J. Catal.* **68** (1981) 355–361.
- 23) H. Li, F. Dong, M. Xiong, H. Li, P. Li and X. Zhou: *Adv. Synth. Catal.* **353** (2011) 2131–2136.
- 24) W. E. Brower, Jr., M. S. Matyjaszczyk, T. L. Pettit and G. V. Smith: *Nature* **301** (1983) 497–499.
- 25) A. Baiker, M. Maciejewski, S. Tagliaferri and P. Hug: *J. Catal.* **151** (1995) 407–419.
- 26) Á. Molnár, G. V. Smith and M. Bartók: *J. Catal.* **101** (1986) 540–544.
- 27) J. Fang, X. Chen, B. Liu, S. Yan, M. Qiao, H. Li, H. He and K. Fan: *J. Catal.* **229** (2005) 97–104.
- 28) H. Li, J. Liu, S. H. Xie, M. H. Qiao, W. L. Dai and H. X. Li: *J. Catal.* **259** (2008) 104–110.
- 29) T. Kulik: *J. Non-Cryst. Solids* **287** (2001) 145–161.
- 30) J. M. Yan, X. B. Zhang, T. Akita, M. Haruta and Q. Xu: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 5326–5327.
- 31) X. Gu, Z. H. Lu, H. L. Jiang, T. Akita and Q. Xu: *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 11822–11825.
- 32) J. M. Yan, X. B. Zhang, S. Han, H. Shioyama and Q. Xu: *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 2287–2289.