アモルファス合金からの多孔質触媒材料開発[†]

野崎 安衣*

Development Porous Materials Prepared from Amorphous Alloy

by

Ai NOZAKI*

このたび日本材料学会金属ガラス部門の先生方より寄稿の機会を頂きましたので、この場をお借りしまして私の研究紹介を交えて皆様へご挨拶申し上げます。

私の主な研究内容としては、アモルファス合金を原材料とした多孔質触媒材料開発を行っております。多元系合金に化学処理を施し特定成分を溶出することで得られる多孔質金属は、高い表面積を有することから優れた触媒特性を示すことが知られています。この多孔質金属を得る手法は非常に簡便な手法であり、出発合金の組成や化学処理条件等を変化させることで得られる多孔質金属の孔のサイズやその形状を操作することが可能です。私はこの手法を用い、原材料としてアモルファス合金を利用することで優れた触媒特性が得られることを報告しています。

アモルファス合金からの一成分の溶出は、結晶粒界のような連なった欠陥がないことから、結晶合金に比べ遅く進行し、このゆっくりとした溶出速度が多孔質金属の微細化を導きます。この性質を利用し、Au-Zrアモルファス合金からZrを溶出することで調製した微細な構造を有する多孔質Au触媒を酸素酸化反応へ応用しました¹⁾。金は元々不活性な金属とされており触媒等には利用されてこなかった金属ですが、金をナノ粒子化し、金属酸化物と組み合わせることで酸素酸化反応において優れた触媒活性を示すことが報告されています²⁾。Au-Zrアモルファス合金から調製した多孔質Au(s-aAu)と結晶合金から調製した多孔質Au(s-cAu)の触媒活性点量はほぼ同程度でしたが、EXAFSスペクトルからs-aAuはs-cAuよりもAu配位数が低く、より多くの配位不飽和なAu原子が存在していることが示唆されました。作製した試料をベンジルアルコールの酸素酸化反応に応用したところ、s-aAuとs-cAuはほぼ同等な触媒活性点量を有しているにもかかわらず、s-aAuは高い触媒活性を示しました。Greenら³⁾は、Auと金属酸化物(本研究では残存したZrの酸化物)を組み合わせた触媒上での酸素分子の解離吸着の活性化エネルギーは低配位数のAu原子が低い値を示すことを報告しており、本研究で調製したs-aAuを用いた酸素酸化反応において、低配位Au原子上での反応が優勢的に起こりアモルファス合金を前駆体として利用することで活性の向

上につながったものと考えられます。

また、多孔質金属の前駆体だけでなくアモルファス合金を多孔質金属酸化物(CeO₂)の原料とすることで得られる多孔質金属酸化物の形状操作が可能であることも報告しています⁴⁾。CeO₂はその形状によって露出結晶面が異なり、酸素吸蔵放出能や表面の性質が形状によって変化することが知られています。Ce-Al結晶合金からNaOH溶液を用いAlを溶出させることで調製した多孔質CeO₂はロッド状を示すことが報告⁵⁾されていますが、Ce-Alアモルファス合金からは球状CeO₂が得られました。Ce-Alアモルファス合金から調製した球状CeO₂(ca.250m²/g)は、Ce-Al結晶合金から調製した多孔質ロッド状CeO₂(ca.150m²/g)や参照CeO₂(50-150m²/g)よりもはるかに高い表面積を示し、触媒担体として利用することで酸化反応や高水素含有化合物からの水素生成反応において優れた触媒特性を示すことが分かりました。前駆体合金の原子配列は多孔質CeO₂の形状に強く影響し、前駆体合金への熱処理温度を変えることで得られる多孔質CeO₂の形状比(ロッド:球)を操作することができます。

以上のように、アモルファス合金を前駆体として利用することで多孔質触媒材料の形状を操作することが可能であり、その結果、優れた触媒活性を得ることができました。今後研究を進展させ、新奇な構造や既存材料の触媒活性を凌駕するような多孔質金属開発を行いたいと考えています。

参考文献

- 1) A. Nozaki, Y. Tanihara, Y. Kuwahara, T. Ohmichi, K. Mori, T. Nagase, H. Y. Yasuda, C. Calers, C. Louis, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 8458-8465.
- 2) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 16 (1987) 405-408.
- 3) I. X. Green, W. Tang, M. McEntee, M. Neurock, J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12717-12723.
- 4) A. Nozaki, R. Fujiwara, C. Ueda, A. Yamashita, H. Yamamoto and M. Morishita, *Mater. Trans.*, 60 (2019) 1964-1967.
- 5) Y. Ishikawa, M. Takeda, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, N. Asao, *Adv. Mater.*, 28 (2016) 1467-1471.

[†] 原稿受理 令和2年10月9日 Received Oct. 9, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 兵庫県立大学工学部応用化学工学科 〒671-2201 姫路市書写, Dept. of Chem. Eng. Mater. Sci., Univ. Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2280