

アモルファス合金からの多孔質触媒の調製とその触媒作用

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻 山下研究室

野 崎 安 衣

【緒言】

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。アモルファス合金に関する研究は構造、形成機構、構造安定性、拡散と結晶機構、電気的、磁氣的、機械的、化学的諸性質のような基礎的な研究や製造技術、応用技術に関する実用研究など多岐にわたる¹⁾。これらの研究の中で本研究では、アモルファス合金の触媒への利用に注目した。近年、アモルファス合金を触媒に利用することで結晶合金では見られないような特異な性質を示すということが報告されている²⁾。アモルファス合金は触媒の前駆体として有用であり、アモルファス合金から調製した多孔質 Ni は結晶合金から調製した多孔質 Ni に比べ高い触媒活性を示すことが報告されている³⁾。この報告によるとアモルファス合金の完全結晶からのずれが触媒活性に大きく寄与しており、ダングリングボンドを多数有することや結晶では実現されない組成の合金が得られること、高い構造均一性が触媒性能に影響していると報告されている。そのためアモルファス合金を触媒や触媒の前駆体として使用することは非常に興味深いテーマである。

単ロール法によって調製したアモルファス合金は液体を強制的に急冷した非平衡状態にあり、加熱処理によっていずれ結晶化する。アモルファス合金が最終安定結晶相に達するまでの結晶化過程は極めて複雑であり、段階的に起こることが知られている¹⁾。アモルファス合金の触媒作用についての研究報告は数多くあるが、それらの多くはアモルファス合金と結晶合金の触媒特性の単なる比較であり、結晶化過程での触媒作用に注目した報告は少ない⁴⁾。結晶化過程における触媒作用の特性変化を結晶化に伴う構造変化と結びつけて考えることは極めて興味深く、結晶化過程の合金を利用した触媒開発の可能性について調べる基礎的研究は

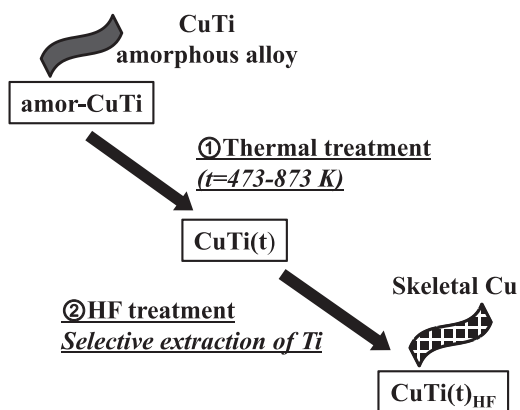
重要であると考えられる。

近年、ナノ構造材料を用いた触媒に関する研究が多くなされている。その中でも本研究では高活性な触媒を得る目的でラネータイプの多孔質触媒を得る方法を適用した⁵⁾。ラネータイプ触媒とは、多成分系合金から化学処理によって特定の成分のみを抽出し残った活性金属のことである。その界面には細孔が多数生じ大きな表面積をもつため、触媒へ利用することで高い活性を示すことが期待される。本研究ではアモルファス合金を触媒前駆体として用い、化学処理方法として Zr や Ti を選択的に抽出することができる HF 溶液を使い多孔質触媒を得た。

本研究では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触媒の特性との関連について検討した。リボン状 CuTi アモルファス合金に様々な温度で熱処理を施すことで、異なる構造状態にある CuTi 合金を調製した。それらを 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。作製した試料について XRD、XAFS、EDX、SEM、BET 比表面積測定などを行うことによって表面の構造や状態について検討した。触媒反応試験としてパラニトロフェノール (*p*-NP) の還元反応を行い、触媒作用と表面状態との関連を検討した。

【実験方法】

液体急冷法として単ロール法を用い CuTi のリボン状アモルファス合金を作製した。このアモルファス合金から多孔質 Cu を作製する手順について **Scheme 1** に示した。アモルファス合金に 473 K – 873 K の温度で 2 時間真空中にて熱処理を行い、状態の異なる Cu-Ti 合金を調製した。さらに、1 mol / L の HF 溶液に浸けることで Ti のみを選択的に抽出し、多孔質 Cu を得た。作製した多孔質 Cu の表面状態と触媒作用との関連を XRD、XAFS、EDX、SEM および Kr



Scheme 1. Preparation procedure of skeletal Cu catalysts.

を用いた BET 比表面積などの測定やパラニトロフェノール (*p*-NP) の還元反応を行い検討した。作製したアモルファス合金を amor-CuTi、加熱処理した合金を CuTi(*t*):(*t*=473-873 K)、HF 処理した多孔質 Cu を amor-CuTi_{HF}、CuTi(*t*)_{HF}(*t*=473-873 K) と示す。

【結果・考察】

単ロール法によって作製された Cu₅₀Ti₅₀ アモルファス合金 (amor-CuTi) は幅 2 mm、厚さ 10 μm のリボン状であった。その写真を **Figure 1** に示す。調製したアモルファス合金や加熱処理した試料 (CuTi(*t*):*t*=473-873 K) の結晶度を調べるために XRD 測定を行った。単ロール法によって作製された amor-CuTi の XRD パターンは、**Figure 2** に示すように、結晶質の存在を示すピークはなく、35°～45°の間でアモルファス特有のブロードなハローパターンを観察された。このことから amor-CuTi は主にアモルファス相からなる合金であるといえる。**Figure 2** には、アモル

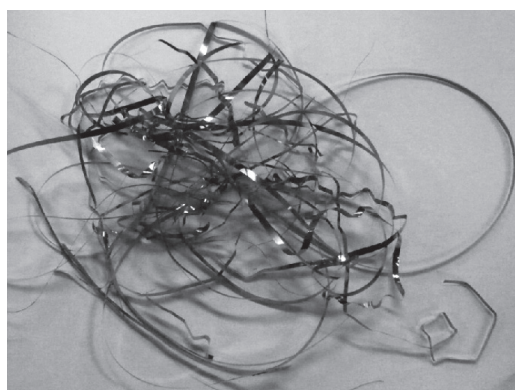


Figure 1. Cu-Ti amorphous alloy prepared by rapid quenching method.

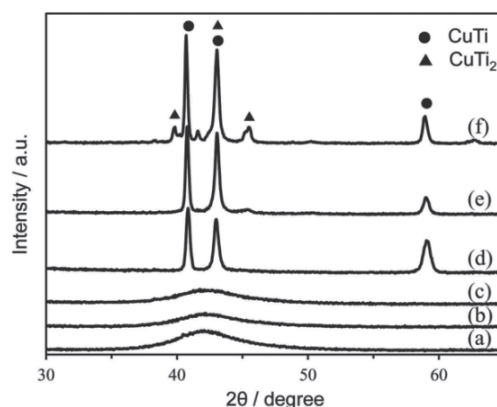


Figure 2. XRD pattern of Cu-Ti alloys heated at various temperatures ((a) amor-CuTi, (b) CuTi(473), (c) CuTi(573), (d) CuTi(673), (e) CuTi(773), and (f) CuTi(873)).

ファス状態から 473～873 K の間の 100 K 毎に真空中で熱処理した試料 (CuTi(*t*):*t*=473-873 K) の XRD パターンも示す。各試料の XRD パターンについては、amor-CuTi、CuTi(473)、CuTi(573) では処理温度にかかわらず、ピーク強度はほぼ変わらなかったため、構造にほぼ違いはないということが示唆される。673K 以上の熱処理温度ではハローパターンは見られず、鋭いピークが見られた。このピークは結晶質の CuTi や CuTi₂ 合金由来のものであり、加熱処理温度上昇とともに CuTi 結晶合金に由来するピークの強度が高くなった。これらの XRD パターンから、amor-CuTi は、加熱処理によって徐々に構造が変化し、573 K から 673 K の間の温度で結晶化しているということが明らかになった。**Figure 3** には amor-CuTi に HF 処理を施した試料 (amor-CuTi_{HF}) の XRD パターンを示した。ブロードな Cu のピークが見られたことから、HF 処理によって Ti がおよそ抽出され、HF 処

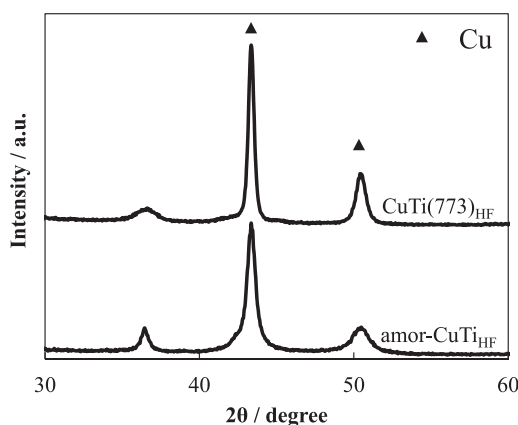


Figure 3. XRD pattern of amor-CuTi_{HF} and CuTi(773)_{HF}

理中に多孔質 Cu の Cu 原子が自己組織化したことによって Cu 結晶が成長していることが示唆される。773 K で熱処理をした後に HF 処理を施した試料 ($\text{CuTi}(773)_{\text{HF}}$) の XRD 測定結果を **Figure 3** に示した。amor-CuTi_{HF} の XRD パターンからはブロードな Cu 結晶由来のピークが見られたが、 $\text{CuTi}(773)_{\text{HF}}$ の XRD パターンからはよりシャープな Cu 結晶由来のピークが観察された。これらのことから、アモルファス合金から調製した多孔質 Cu よりも結晶化した合金から HF 処理した試料の方が結晶性の高い Cu であるということがわかった。

TG-DTA 測定した結果を **Figure 4** に示す。このグラフから 650 K 付近から吸熱し始め 660 K 付近で吸熱のピークがあり、その後は 670 K 付近から発熱し始め 675 K 付近で吸熱のピークが観察された。このことから使用した amor-CuTi は 650 K 付近から相変態（融解）が始まり、670 K 付近から結晶化するということがわかった。

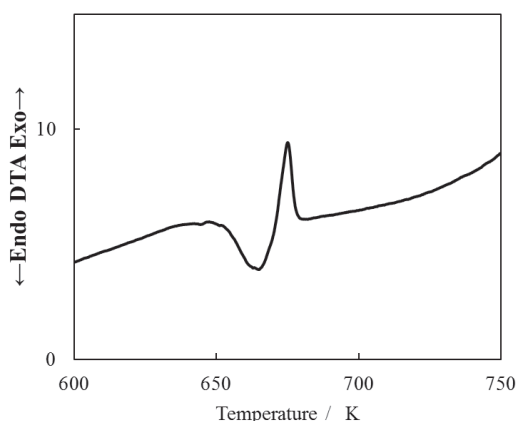


Figure 4. DTA curve of amor-CuTi.

試料の局所構造について調べるために XAFS 測定を行った **Figure 5** に amor-CuTi と $\text{CuTi}(t)$ ($t=473\text{--}873$ K) の EXAFS スペクトルを示した。 $\text{CuTi}(673)$ 、 $\text{CuTi}(773)$ 、 $\text{CuTi}(873)$ の EXAFS スペクトルのピーク強度は amor-CuTi、 $\text{CuTi}(473)$ 、 $\text{CuTi}(573)$ のピーク強度よりも高かった。これは結晶化によって Cu の原子位置が揃ったことによるものと考えられる。また amor-CuTi の EXAFS スペクトルは 2 Å 付近にピークが見られ $\text{CuTi}(473)$ 、 $\text{CuTi}(573)$ も同様の原子間距離にピークが見られた。より高温で加熱した試料である $\text{CuTi}(673)$ 、 $\text{CuTi}(773)$ 、 $\text{CuTi}(873)$ のメインピークは 2.2 Å 付近に観察された。アモルファス相は結晶

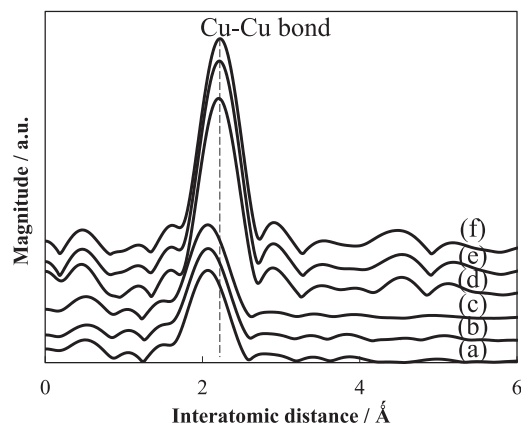


Figure 5. Fourier transforms of EXAFS spectra of ((a) amor-CuTi, (b) $\text{CuTi}(473)$, (c) $\text{CuTi}(573)$, (d) $\text{CuTi}(673)$, (e) $\text{CuTi}(773)$, and (f) $\text{CuTi}(873)$).

相とは異なり、液体と同様な原子配列をとる。そのため、Cu と Ti は結晶合金よりも高密度にパッキングされ、原子間距離が近くなる傾向がある⁶⁾。これらの結果より 673 K 以上の熱処理を施すことで amor-CuTi は結晶化し始め、Cu の原子位置が揃っているということが分かった。この結果は XRD や DTA 測定の結果と同様であり 573 ~ 673 K の間の温度で熱処理を施すことによって amor-CuTi が結晶化しているということが分かった。

熱処理や HF 処理を施した試料 amor-CuTi と $\text{CuTi}(t)$ ($t=473\text{--}873$ K) の表面形態を FE-SEM によって調査した。HF 処理を施していない試料の SEM 写真を **Figure 6** に示した。amor-CuTi について観察すると、孔やクラックがほぼ観察されず滑らかな表面をしているということが分かった。熱処理をした試料 $\text{CuTi}(t)$ についても同様に滑らかな表面が観察された。HF 処理を施した試料 amor-CuTi_{HF} と $\text{CuTi}(t)_{\text{HF}}$ の SEM 写真を **Figure 6** に示した。HF 処理を施した試料 amor-CuTi_{HF} と $\text{CuTi}(t)_{\text{HF}}$ の表面は多くの孔が存在し、スポンジ状の表面をしている。表面の粗さは HF 処理前の熱処理条件に依存し、特に $\text{CuTi}(673)_{\text{HF}}$ は粗い表面を有していることが分かる。これらの SEM 写真から HF 処理によって Ti が抽出され、表面に孔ができて表面積が大きくなっていることが予想される。

amor-CuTi と $\text{CuTi}(t)$ ($t=473\text{--}873$ K) の HF 処理前後の組成分析について EDX 測定によって調査した。EDX 測定の結果を **Table 1** に示す。amor-CuTi の組成比は 45 at%Cu、55 at%Ti であることが分かった。

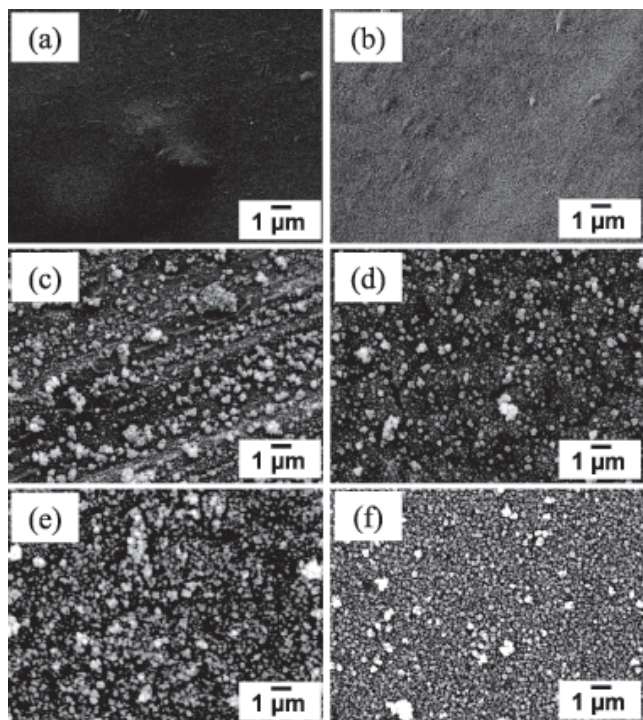


Figure 6. FE-SEM images of (a) amor-CuTi, (b) CuTi(873), (c) amor-CuTi_{HF}, (d) CuTi(573)_{HF}, (e) CuTi(673)_{HF}, and (f) CuTi(873)_{HF}.

amor-CuTi と CuTi(t) について、どの試料も Ti の元素比が 54 ~ 58 at% でありいずれの熱処理温度でも組成はほぼ変わらないことが分かった。amor-CuTi_{HF} と CuTi(t)_{HF} について HF 処理後の Ti の組成比は 2 ~ 8 at% まで減少し、Ti が選択的に抽出することができた。XRD や XAFS 測定結果からはほぼアモルファス相を有している amor-CuTi_{HF}、CuTi(473)_{HF}、CuTi(573)_{HF} の Ti の組成比は 2 at% であったのに対し、結晶相を有している CuTi(673)_{HF}、CuTi(773)_{HF}、CuTi(873)_{HF} の Ti の組成比は 3-8 at% と少し Ti が残った。このことから結晶質から Ti は抽出されにくい、アモル

ファスからは Ti を容易に抽出でき多孔質 Cu を形成しやすいと言える。

表面積測定した結果を Table 1 に示した。amor-CuTi の表面積は 0.13 m² / g であり、熱処理を施した CuTi(773) の表面積は 0.14 m² / g であり amor-CuTi に熱処理を施しても表面積は変わらないということが分かった。amor-CuTi に HF 処理をした amor-CuTi_{HF} の表面積は 3.7 m² / g にまで増大していた。CuTi(473)_{HF}、CuTi(573)_{HF}、CuTi(673)_{HF} について熱処理温度上昇とともに表面積はそれぞれ 5.6 m² / g、7.9 m² / g、11.1 m² / g と増大した。しかし、CuTi(773)_{HF}、CuTi(873)_{HF} の表面積は、9.7 m² / g、9.1 m² / g と熱処理温度上昇とともに表面積が減少した。これらの表面積の増減は、Figure 6 の SEM 写真からわかるように HF 処理前の熱処理温度によって表面の粗さが異なることによると考えられる。

HF 処理前の出発合金の構造が HF 処理後の多孔質 Cu の触媒活性にどのような影響を与えるか調べるために、種々の温度で熱処理した合金を HF 処理して得た試料 amor-CuTi_{HF} と CuTi(t)_{HF} (t=473-873 K) についてパラニトロフェノール (*p*-NP) の還元反応に対する触媒活性を調べた。すべての試料について短時間で *p*-NP が *p*-AP に転化した。HF 処理を行っていない amor-CuTi では還元反応はほぼ進行せず不活性であった。amor-CuTi_{HF} と CuTi(t)_{HF} (t=473-873 K) について反応時間 15 min での *p*-NP の転化率を Figure

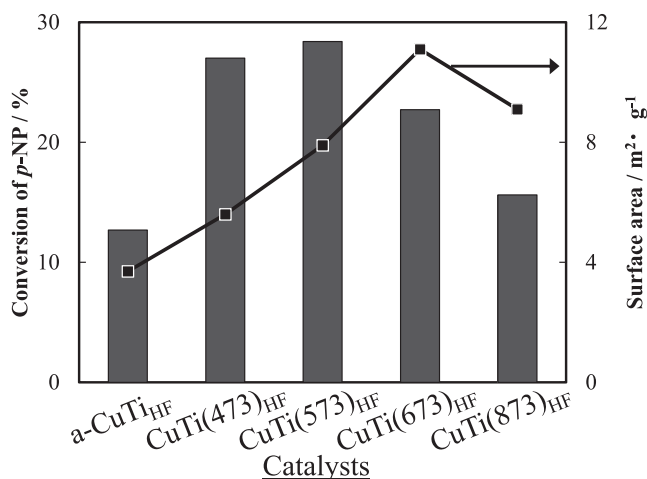
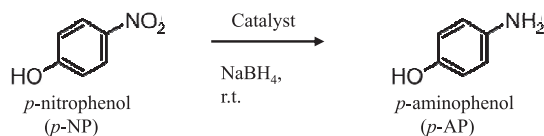


Figure 7. Conversion of *p*-NP on amor-CuTi_{HF}, CuTi(473)_{HF}, CuTi(573)_{HF}, CuTi(673)_{HF} and CuTi(873)_{HF}.

Table 1. Surface area and atomic ratio of CuTi alloys treated with an HF solution.

Catalyst	Pre-treatment temperature /K	Surface atomic ratio		Surface area /m ² g ⁻¹
		Cu / at%	Ti / at%	
amor-CuTi	298	45	55	0.13
amor-CuTi _{HF}	298	98	2	3.7
CuTi(473) _{HF}	473	98	2	5.6
CuTi(573) _{HF}	573	98	2	7.9
CuTi(673) _{HF}	673	96	4	11.1
CuTi(773) _{HF}	773	97	3	9.7
CuTi(873) _{HF}	873	92	8	9.1

7 に示した。多孔質 Cu 触媒の活性は熱処理温度上昇とともに向上し、573K で熱処理した試料 CuTi(573)_{HF} が最も高い触媒活性を示した。多孔質 Cu 触媒の表面積は Table 1 に示したように 573K で熱処理を施すことで amor-CuTi_{HF} に比べ表面積が増大している。温和な条件でアモルファス合金を加熱すると、安定な状態に移行しようと原子が短範囲で移動し、構造が徐々に変化する。XRD 測定から amor-CuTi、CuTi(473)、CuTi(573) の明確な構造の差は観察できなかったが、573K という熱処理がアモルファス合金内での原子移動を効果的に促し、表面積や触媒活性の向上につながったと考えられる。573 K よりさらに高い温度で熱処理した試料について触媒活性は低下した。特に CuTi(673)_{HF} については最も表面積が高いにもかかわらず触媒活性は CuTi(473)_{HF} や CuTi(573)_{HF} よりも低かった。この理由として作製された多孔質 Cu の結晶度が関係していると考えられる。Figure 3 に示したように、CuTi(773)_{HF} の結晶度は amor-CuTi_{HF} の結晶度よりも高く CuTi(773)_{HF} の結晶子径が大きいことが示唆される。つまり、amor-CuTi_{HF} の方が多くのダングリングボンドを有するため表面積あたりの触媒活性が高くなったということが予想される。多孔質 Cu の触媒活性は HF 処理前の構造状態に非常に強く影響し、573 K という結晶化に至らないような熱処理を行うことで多孔質 Cu の結晶度はアモルファス合金から調製した試料とほぼ変わらず、表面積の大きな多孔質 Cu を調製することができる。

【結言】

amor-CuTi 様々な温度で熱処理を施すことで異なる構造状態にある CuTi 合金を調製した。それらの合金を HF 溶液に浸漬させることで Ti のみを選択的に抽出し、高表面積な多孔質 Cu を得ることができた。

amor-CuTi_{HF} と CuTi(t)_{HF} (t=473-873 K) についてパラニトロフェノール (*p*-NP) の還元反応に対する触媒活性を調べたところ、多孔質 Cu 触媒の活性は熱処理温度上昇とともに向上し、573K で熱処理した試料 CuTi(573)_{HF} が最も高い触媒活性を示し、より高温では活性の低下が見られた。多孔質 Cu の触媒活性は HF 処理前の構造状態に非常に強く影響し、573 K という結晶化に至らないような熱処理を行うことで多孔質 Cu の結晶度は低く、表面積の大きな多孔質 Cu を調製することが可能である。

〈参考文献〉

- 1) 増本健編著、「アモルファス金属の基礎」、オーム社 (1982).
- 2) H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8406 (2007).
- 3) H. Yamashita, M. Yoshikawa, T. Funabiki and S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82, 707 (1986).
- 4) (a) A. Nozaki, T. Kamegawa, T. Ohmichi and H. Yamashita, *ChemPhysChem*, 14, 2534 (2013). (b) A. Nozaki, T. Kamegawa, T. Ohmichi and H. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86, 1002 (2013).
- 5) 久保松照夫監修、「ラネー触媒による水素化反応」、川研ファインケミカル株式会社 (1980).
- 6) S. U. Kim, K. H. Kim and Y. M. Koo, *J. Alloys Compd.*, 368, 357 (2004).



現在、マテリアル生産科学専攻博士後期課程に在籍。
アモルファス合金を原材料とする多孔質材料の触媒特性について研究し、更なる高機能性触媒の開発に取り組んでいる。

(マテ生産 平成 24 年卒 26 年前期 後期 1 年在学中)