

触媒用鉄系ナノポーラス材料の創製

Fabrication of nanoporous iron materials for catalysis

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻 助教 袴田 昌高
Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science,
Kyoto University, Masataka HAKAMADA

1. はじめに

産業の維持・発展のためには、それぞれの分野に用いられる材料資源の確保・運用が重要である。産業に用いられる材料資源には様々な種類のも存在し、特に金属材料に関しては、現代産業を支える上で重要な工業分野（半導体エレクトロニクス・石油製品合成触媒など）にレアアースなどの希少金属元素が使われているが、それらの資源はもともと埋蔵量が少なく、もしくは採取が困難であるため、その供給不安定性が指摘されている。それらの大部分を他国からの輸入に依存するわが国の産業・経済・国民生活は、産出国の輸出動向に強く影響を受けており、これら材料資源の将来的な確保に関して大きな不安を抱えている。

このような問題を解決のための方策として、それら貴重な資源に替わる代替材料の開発が進められている。その代替材料開発戦略のひとつとして、ナノテクノロジーを用いた材料の改良、開発が挙げられる。ナノテクノロジーとはナノメートルオーダー（1～数百 nm）の大きさの領域で材料寸法や構造を制御し、ナノ化（量子化）によってはじめて表れる性質・機能を利用する技術である。ナノテクノロジーを用いれば、バルク金属では発現しないような性質を新たに有する金属材料の創製が可能であり、代替資源材料開発に対しても大いに有効である。

そのようなナノテクノロジーのうち、本研究では金属のナノポーラス（ナノ多孔質）化技術に着目した^[1]。“ナノポーラス”とはナノメートルオーダーの大きさのポア（気孔）とリガメント（帯、骨格）からなる開気孔のスポンジ型構造を指す。ナノポーラス構造は、非金属物質に

関しては例えばゼオライトの超微細孔多孔質構造など、酸化物系材料を中心に天然にも存在し、また人工的には均一に配列した2～50 nm程度の微細孔を有するメソポーラスシリカ・チタニアなどの合成も可能であり、応用面での研究も進んでいる。一方ナノポーラス構造を有する金属は天然には存在せず、人工的に合成する必要はある。

以上を鑑み、本研究では資源量が豊富で偏在も少ない鉄（Fe）に注目し、この金属素材の高機能化を目指してナノポーラス Fe の創製ならびに触媒特性の評価に取り組んだ。金属中でも安価であり資源としての安定供給が見込まれる Fe をナノポーラス化することにより、元来の Fe が有する機能の改善、さらには新機能の発現に成功すれば大変有用であると考えたからである。

特に Fe は人類の文明とともに古くから開発されてきた金属であり、構造材料としての用途はもちろんのことであるが、種々の機能特性も有する。本研究では構造材料としての特性よりは機能特性に着目し、白金族元素などの希少金属元素の代替を視野に入れ、気相反応触媒としての特性評価を行った。

2. ナノポーラス鉄の作製

本研究ではナノポーラス Fe の出発合金として Fe-Mn 系の合金を採用した。これは Fe-Mn 2 元系状態図^[2]を参照するとわかるように、広い温度・組成範囲で fcc 構造を有する γ 単相を形成するからである。また Fe および Mn の標準電極電位はそれぞれ -0.44 V および -1.18 V（どちらも標準水素電極基準）であり^[3]、Fe

の標準電極電位が Mn のそれに比べ充分高い。このことは Mn が Fe に比べ電解液に容易に溶解することを意味する。さらに、ナノポーラス化可能な条件として、その組成比の限界範囲が存在する（卑な金属の組成が 55 at.% 以上)^[4]。これらを考慮し、ここでは出発合金の組成を $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ とした。

2.1 実験方法

市販の純 Fe および純 Mn を所与の比率で混合したものを非消耗電極式アーク溶解装置内の水冷銅るつぽに配置し、アルゴン (Ar) 雰囲気下においてアーク溶解することで $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ の組成の合金を作製した。それらの合金を γ 単相の均一な状態にする目的で、Ar + 水素 (H_2) 5 vol.% の雰囲気中 1473 K で 24 時間加熱した。

合金の電解液中での溶解挙動を調べるために、上記のように作成した $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金、ならびに比較対照のための純 Mn および純 Fe を作用電極とした三極式電解セルを用いて、ポテンショスタット制御により分極曲線を測定した。対極は白金線、参照電極は飽和カロメル電極 (SCE) を使い、電解液は 1 mol/L 硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 水溶液とした。自然電位から 1 mV s^{-1} の速度で電位を増加させた際の電流を測定した。作用電極の露出面積は 9 mm^2 とし、それ以外の部分はニトロフロンテープで被覆して電解液との接触を防いだ。

分極曲線測定の結果を受け、 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金から Mn のみを選択的に溶解してナノポーラス Fe を作製するために、 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金を作用電極とした三極式電解セルを用いて、前述のポテンショスタット制御により 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中で -600 mV (SCE 基準、以降特に断らない限り電位は SCE 基準で記述する) において定電位電解を行った。電流がほぼ流れなくなるまで電解したのち、作用電極部に残存した物質を回収して蒸留水中の超音波洗浄 (5 分) を複数回繰り返し、粉末状の試料を得た。電解後試料は空气中・水中での酸化を避けるためにエタノール中で保存した。

試料の微細形状を観察し、また元素組成を分

析するために、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分光分析を行った。また、試料の結晶相同定のために X 線回折 (XRD) 装置による分析を行った。X 線源として Co 管球を用いた。

2.2 結果および考察

図 1 に $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金・純 Fe・純 Mn の分極曲線を示す。どの試料においても自然電位から電位を増加させるにつれ電流が増加した。純 Mn を作用電極に用いた場合、他の試料に比べ大きな電流が流れた。 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金を作用電極に用いた場合でも電位の増加につれ電流も増加したが、純 Mn を作用電極に用いた場合に比べ電流は小さく、 -0.3 V より電位が大きくなると電流は減少した。純 Fe を作用電極に用いた場合も電位の増加に伴い電流が増加するものの、電流の大きさは純 Mn・ $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金の場合に比べ小さく、また電位が -0.1 V より高い領域に達すると電流は急激に減少した。

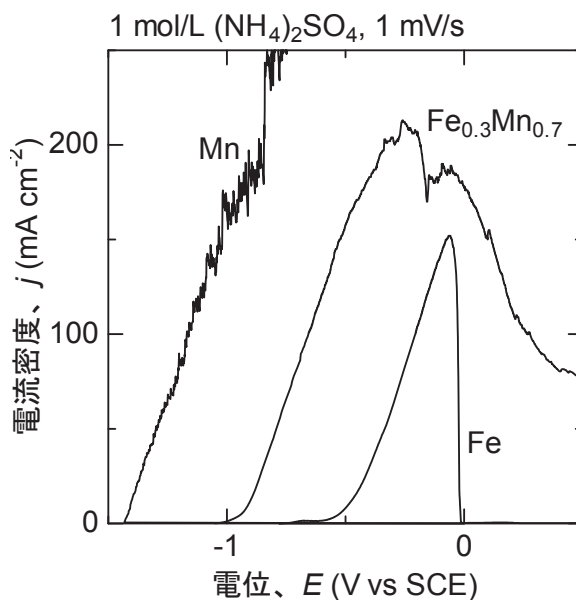


図 1 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金・純 Fe・純 Mn の分極曲線

Fe-Mn 合金を作用電極に用いた場合に電位の増加に伴い電流が単調増加し、その電流が卑な金属（ここでは Mn）を作用電極に用いた場合より小さく貴な金属（ここでは Fe）を作用電極に用いた場合より大きいという傾向は、

Au-Ag 合金の分極曲線^[5]と類似している。Au-Ag 合金の脱合金化によりナノポーラス Au を作製できる^[1,5]ことから類推されるように、Fe-Mn 合金の脱合金化により貴な金属 (Fe) のナノポーラス構造ができる可能性が示唆される。

これらの分極曲線測定の結果、定電位電解によって $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金中から Fe を溶解させず Mn のみを溶解させるのに最適な印加電位を -600 mV と決めた。図 2 に $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金を作用電極に用いた定電位電解時の電流 - 時間曲線を示す。電解初期に大きな電流が流れ、電解が進むにつれ電流は減少していった。この電流の減少傾向もナノポーラス Au 作製時の定電位電解時の挙動と類似する。

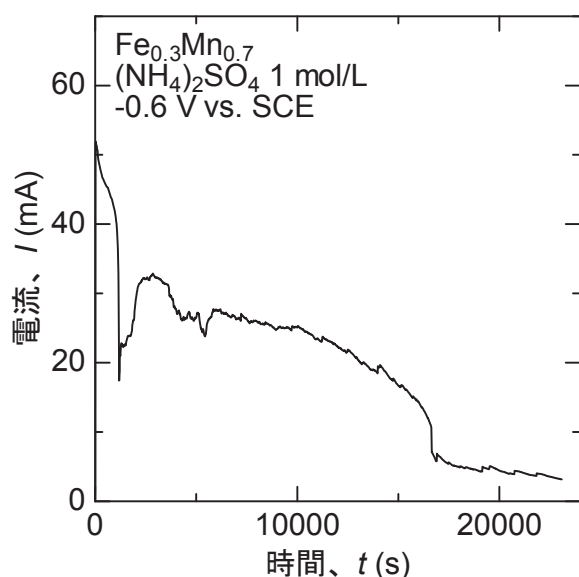


図 2 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金の定電位電解時の電流 - 時間曲線

電解後試料の SEM 写真を図 3 に示す。リガメントとポアの 3 次元的なネットワークからなるナノポーラス構造が形成されていた。この SEM 観察結果は他のナノポーラス金属の観察結果と類似している。SEM 観察結果より 50 個以上のポアの大きさを測定して算出した平均ポア径は約 140 nm であった。このように、電解後試料はナノポーラス構造を有していることがわかった。

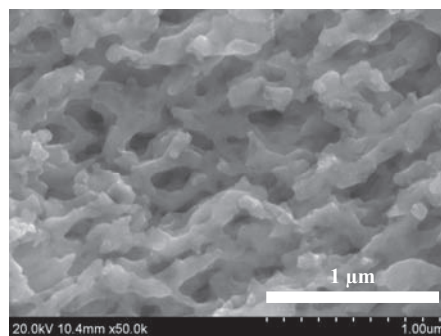


図 3 電解後試料の SEM 観察写真

また、電解後試料の XRD 測定の結果を図 4 に示す。強度が大きいピークが複数検出され、ピークを示す回折角は bcc 構造の金属 Fe のそれとほぼ一致していた。このことから、電解により金属 Fe が形成されたことがわかった。さらに、電解後試料の EDX 分光分析結果を図 5 に示す。Fe に相当するピークが強く見られる一方で、Mn に相当するピークはほとんど検出されなかった。これらより、電解で Mn が取り除かれていることが示された。なお、図 5 の EDX 分光分析結果では酸素 (O) が検出されているが、図 4 の XRD 結果に金属 Fe のみが検出されており酸化物のピークが検出されていないことから、少なくとも結晶質の酸化物は形成しておらず、表面に吸着している O_2 あるいは水 (H_2O) 由来、もしくは Fe 表面にごく薄く形成されている非晶質の酸化物 (または水酸化物) 由来であると推測される。

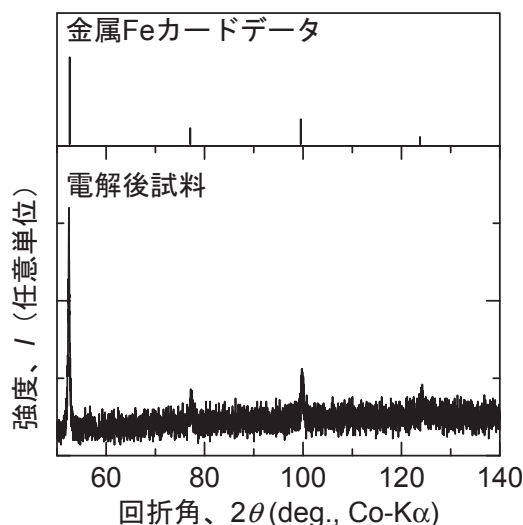


図 4 電解後試料の XRD 分析結果

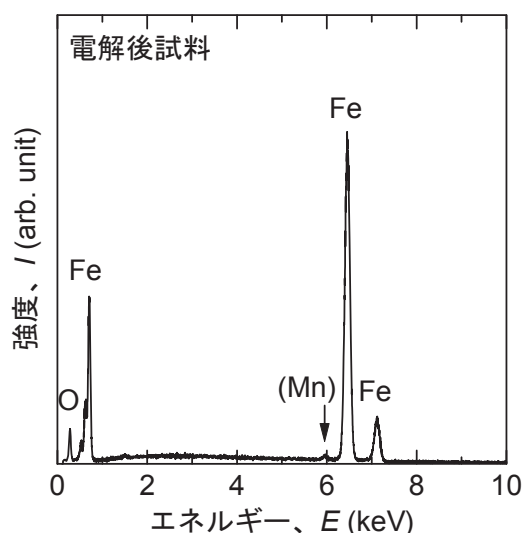


図5 電解後試料のEDX分光分析結果

図3～5に示された結果より、 $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金を1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中で電解すると、ポア径約140 nmの金属ナノポーラスFeを創ることができることをつきとめた。

3. 触媒特性評価

金属のナノポーラス化によって、様々な反応に対する触媒特性が改善あるいは発現する事例が報告されている^[6-8]。その中で、今回は次式で表わされるCOのメタン化反応に対する触媒特性を測定した。



この反応は、不均一系触媒の基本的な反応の一つとして学術的に重要であるだけでなく、窒素(N_2)を原料としたアンモニア(NH_3)合成の際の反応阻害物質であるCOの除去、あるいは石油原料からの燃料ガス生成などに使用され、実用的にも重要な反応である。この反応には一般的にFeよりも高価で資源供給の不安定なNi(ラネーNi)が用いられている^[9,10]。Feのナノポーラス化により触媒性能が向上すれば、実用的である。

3.1 実験方法

U字型パイレックスガラス反応管に所定量のナノポーラスFe試料($\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}$ 合金を脱合金化することで作製)および比較のための純Fe粗粉末を石英綿で担持したものを詰め、CO :

$\text{H}_2 = 2 : 98$ (モル比)のガスを流した。マントルヒータ(大科電器(株)製)により反応管を加熱し323～663 Kの所与の温度に到達したのち、30分後の出口ガスのCO濃度および CH_4 濃度をガスクロマトグラフ装置で測定した。

3.2 実験結果

温度が高いほど出口ガスのCO濃度は減少し、また CH_4 濃度は高くなった。このことからナノポーラスFeはCOのメタン化反応に対し、有効に触媒機能を発揮していることがわかった。

ナノポーラスFeと純Fe粗粉末の触媒特性を、CO反応率を用いて比較したものを図6に示す。今回の測定条件では(1)式で表わされるCOのメタン化反応が支配的であると仮定し^[11]、CO濃度の変化率(反応率)を触媒特性の指標として用いて縦軸に示した。純Fe粉によるCO変化率は高々5%程度であるのに対し、ナノポーラスFeの場合のCOの反応率は約85%に達した。このことから、バルク(緻密)Feはほぼ触媒特性を発現せず、Feにナノポーラス構造を導入することではじめて良好な触媒特性を発現したといえる。

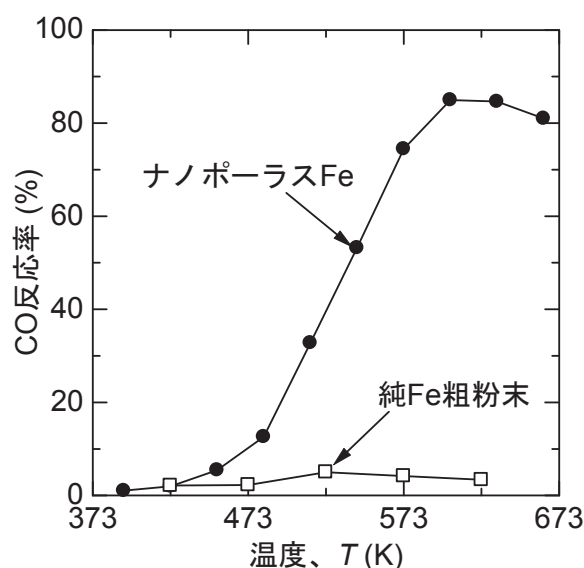


図6 ナノポーラスFeおよび純Fe粗粉末を触媒として用いた場合のメタン化反応におけるCO反応率と温度の関係

4. まとめ

本研究においては、安定な資源供給が見込める Fe の高機能化を目指し、ナノポーラス Fe の創製に挑戦した。その結果、Fe-Mn 合金を脱合金化することによりポア径約 140 nm のナノポーラス Fe を創り出すことに成功した。また、その触媒特性を測定した結果、創製したナノポーラス Fe は CO のメタン化触媒として機能することがわかり、触媒特性をほとんど有しないバルク Fe が、ナノポーラス化によりはじめて触媒特性を発現することが明らかになった。

脱合金化においては、条件（出発合金の組成や電解液の種類、印加電位の大きさ）によって生成されるポーラス構造のスケールを制御できる。本研究で先駆的に創製条件を明らかにしたナノポーラス Fe に関しても、脱合金化条件をより精査することでさらに微細なポア径を実現し、その触媒特性をさらに向上させたい。

謝辞

本研究を支援していただいた財団法人近畿地方発明センターに謝意を表す。

参考文献

- [1] J. Erlebacher et al., *Nature* **410**, 450 (2001).
- [2] T. B. Massalski and H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams* (2nd ed.), ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [3] 渡辺正ら、『基礎化学コース 電気化学』 p.

208、丸善、東京、2001 年

- [4] D. M. Artymowicz et al., *Philos. Mag.* **89**, 1663 (2009).
- [5] K. Sieradzki et al., *J. Electrochem. Soc.* **149**, B370 (2002)
- [6] S. Kameoka and A. P. Tsai, *Catal. Lett.* **121**, 337 (2008).
- [7] A. Wittstock et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 5593 (2009).
- [8] A. Wittstock et al., *Science* **327**, 319 (2010).
- [9] Y. Soong et al., *J. Catal.* **97**, 330 (1986).
- [10] G. D. Lee et al., *Korean J. Chem. Eng.* **22**, 541 (2005).

研究成果発表

- 1) M. Hakamada et al., “Less noble nanoporous metals fabricated by dealloying”, 7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams, Busan, September 2011 (oral presentation, invited).
- 2) M. Hakamada et al., “Electrochemical synthesis, properties and application of nanoporous metals”, International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society Eco-Materials and Eco-Innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Suita, November 2011 (oral presentation, invited).