

研 究 報 告 書

「ユビキタス元素を用いた革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 藤田 武志

1. 研究のねらい

貴な金属と卑な金属を混ぜた固溶体合金を作った後、酸中で腐食すると卑な金属が優先的に溶出し、貴な金属が残る際にナノポーラス構造ができる。この現象は一般に「脱成分腐食」もしくは「脱合金化」と呼ばれ、古くから知られている現象である。脱合金化で作製した材料として最も有名なものはラネーニッケルであり、ニッケルとアルミニウムから成るラネー合金から水酸化ナトリウム水溶液でアルミニウムのみを溶解除去することで得られ、水素化反応用触媒として広く用いられている。このような成功例にも関わらず、脱合金化による他のナノポーラス金属への取り組みはあまりされてこなかった。近年、この腐食現象を利用することで、広範囲な目的に資するナノポーラス金属ができることがわかり、注目を浴びている。

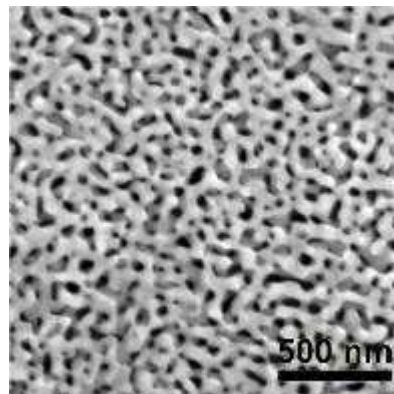


図 1 ナノポーラス Au の SEM 像

ナノポーラス材料としては、これまでゼオライトやシリカゲルをはじめとする微細空孔を持つ有機系材料が、吸着材、イオン交換材、触媒等として広く利用されてきたが、細孔のサイズを自在に制御することは困難である。細孔が小さく表面積が大きければ必ずしもいいわけではなく、伝導性の善し悪しも重要な因子である。これに対し、ナノスケールの細孔を有するナノポーラス金属は、脱合金化過程において合金薄膜に対する脱成分腐食条件を調節したり、合金の金属の存在比率を変化させることにより、細孔サイズの制御が可能であり、5nm から 100nm のナノ細孔を任意に作製できる。例えば、Au-Ag 固溶体合金を濃硝酸液中に入れるだけで、Ag 原子が選択的に溶出し、残った金(Au)原子がサブミクロン以下のスポンジ形状となり、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有する多孔質構造体となる(図1)。

ナノポーラス金属は、高い比表面積、電気伝導性、触媒特性を兼ね備えており、エネルギー関連分野での基盤材料として有望である。これまで、我々の最近の研究において、ナノポーラス Au にマンガン酸化物(MnO_2)のナノ粒子を分散させた複合材料は、世界最高性能を誇るスーパーキャパシタ用電極触媒になることがわかった(*Nature Nanotechnology* 6 (2011) 232)。また、室温で活性なCO酸化触媒としてナノポーラスAuが注目されていた。しかし、貴金属(Au)を使用しているため、将来の産業化を考慮すると最善の材料ではなかった。

本研究のねらいは、代替元素として、導電性のよい銅、ニッケルなどの遷移金属をベースにナノポーラス金属を作製し、将来の産業化に適しかつ革新的な性能を資する排ガス触媒や蓄電デバイス用電極を創製することである。

2. 研究成果

(1) 概要

A. ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化原因の原子レベル解析

球面収差補正装置を搭載した透過電子顕微鏡やガス環境セルを備えた超高圧電子顕微鏡注を駆使し、ナノポーラス触媒の原子が反応時に動く様子をリアルタイムで観察した。その結果、触媒活性は触媒表面の「原子ステップ」と呼ばれる原子レベルの段差と、それと同じ位置に生じるひずみによって起こること、そして触媒表面がファセット化すると活性が落ちることが分かり、触媒活性反応の一連のメカニズムを解明した。さらに、ファセット化しない合金設計を行い、実際に触媒活性の低下を押さえたナノポーラス金属の作製にも成功した。また、原子レベルで劣化過程をさらに詳細に観察し、表面拡散によってナノ構造が粗大化していくこと、面欠陥（双晶）がその粗大化過程を有効に阻害してくれることを原子レベルで初めて示した。

B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立

企業と共同で圧延による加工法の最適化に取り組み、均一な厚みで大面積の前駆体合金を作製することに成功した。次に、それら圧延材を腐食することで、均一にナノポーラス化することを確認した。このように、企業と加工ルーチンを確認したことで大量生産への道が開けるとともに、高品質なナノポーラス金属シートが作られるようになった。

C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発

ナノポーラス銅はCO酸化反応にはCuOへ変化して活性であったが、NO還元反応では反応熱による組織粗大化を原因とする劣化が問題であった。ナノポーラスニッケルはCO酸化反応には全く活性ではなく、NO還元反応はN₂への選択率が低く、活性も低かった。ただ表面が酸化しており、これによって高温でもナノポーラス組織を維持していた。これらの検討により、前駆合金 NiCuMn を出発材料としたナノポーラス CuNiMnO 金属複合酸化物が、CO酸化、NO還元反応の両方で活性であり、高温度域においても優れた組織安定性を有していることを見出した。次に、ガスアトマイズ法により前駆合金のマイクロ粒子を大量に作ることに成功し、大量に触媒を作製するプロセスを確立した。

D. ナノポーラス金属ペーパーの開発

企業と共同で粉末冶金を応用することで紙繊維状に金属粉末を成形し、それを腐食することで、ナノポーラス金属ペーパーを開発した。これによって、1回の腐食で階層構造ができ、実用化を視野に入れた大量生産への道が拓けた。開発した合金系は、AuAg 系、NiMn 系であり、特に NiMn 系から作製したナノポーラス金属ペーパーは、スーパーキャパシタ用電極として優れていることがわかった。

(2) 詳細

研究テーマ A「ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化の原子レベル解析」

ナノ粒子触媒の活性は、サイズ効果が知られており、5nm 以上に粗大化したものはほとんど活性を示さない。したがって、使用中の凝縮・粗大化が問題である。しかし、ナノポーラス金属は孔サイズが30nm程度であっても活性を維持するという特長があり、その原子的なメカニズムについては不明であった。そこで、孔サイズが30nm以上でも触媒活性を持つナノポーラス Auの触媒に着目し、高性能な電子顕微鏡2台を使用して観察を行った。

まず、球面収差補正装置を2つ搭載した透過電子顕微鏡を用いて、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)で約1 Åまで電子線を細くしぼり、原子構造を詳細に観察したところ、ナノポーラス金属の高密度な原子レベルの段差(原子ステップ)の正確な可視化に成功し、孔のまわりに数多くのステップが存在していることが分かった(図2)。このような場所は、触媒の活性点であることが知られており、重要な因子は「ステップの数密度」であることを明らかにするとともに、孔サイズが30nm以上でも原子ステップの数密度が極めて高く、ナノ粒子のもつ数密度と同等であることがわかった。

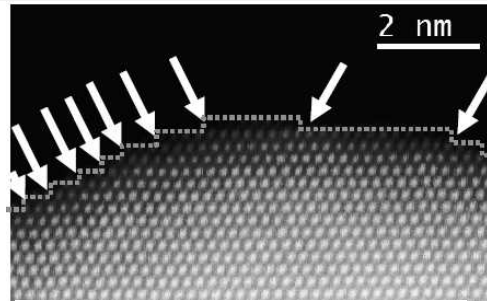


図2 ナノポーラス金属の表面の走査電子顕微鏡像

また、球面収差補正装置によって、ナノポーラス金属表面近くの表面歪みを正確に評価した(図3)。そして、この表面歪みは、原子ステップによって引き起こされることが第一原理計算によって明らかになり、ナノポーラス金属の全ての表面において、「原子ステップ」と「表面歪み」によって触媒活性が起こることが分かった。

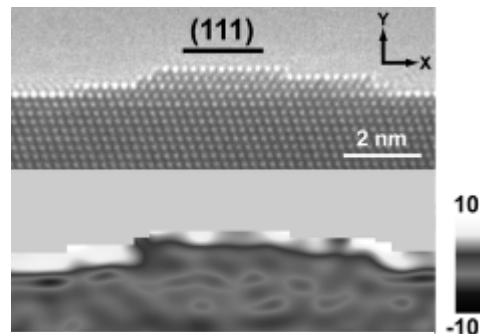


図3 ナノポーラス金属の表面の透過電子顕微鏡像(上)とひずみ像(下)数値は%

本研究では、ガス環境セルを備えている超高压電子顕微鏡を用いて、前述の表面が確かに活性であることの直接証明を試みた。室温で起こる一酸化炭素の酸化反応($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)を利用して、原子レベルで直接観察することに成功した。反応前は、原子ステップが多数あるため、表面はなだらかな曲線になっていたが、触媒反応が始まると、全ての表面で特定の結晶面のみが現れるようになり、平坦な部分がより強調された表面構造になった(図4)。

そこで、今度は触媒特性がさらに優れた銀を多く含むように合金設計を行ったナノポーラス金属で同様の観察を行った。すると、銀を少なく含んでいた場合では触媒反応中、不安定だった面((110)面)が安定になっている様子を電子顕微鏡像が示され、銀を多く含むように設計することで、触媒反応に由来する表面原子の再配列は少し見られるものの、ファセット化は全く観察されず、原子ステップの数は反応前に比べてほとんど変わらないことが分かった。すなわち、触媒反応に特有の現象であるファセット化が、触媒活性の失われる原因になっており、それを防ぐような合金設計を行うことでファセット化が押さえられ、触媒特性が向上することが明らかになった。

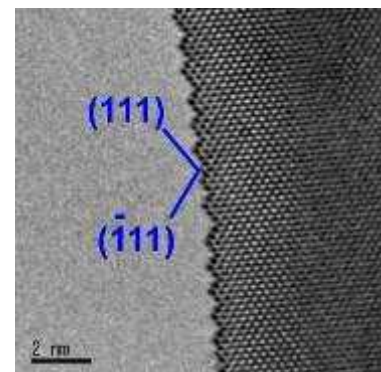


図4 ナノポーラス金属表面の(111)面ファセット化

この触媒は、反応時間にともなって、組織が粗大化して劣化していくが、実際どのような過程で粗大化していくのかは明らかではなかった、ガス環境セルを備えた独自の超高压電子顕微鏡を用いて、CO酸化反応が起こっている孔の粗大化過程をその場を原子レベルで観察した

(図5)。

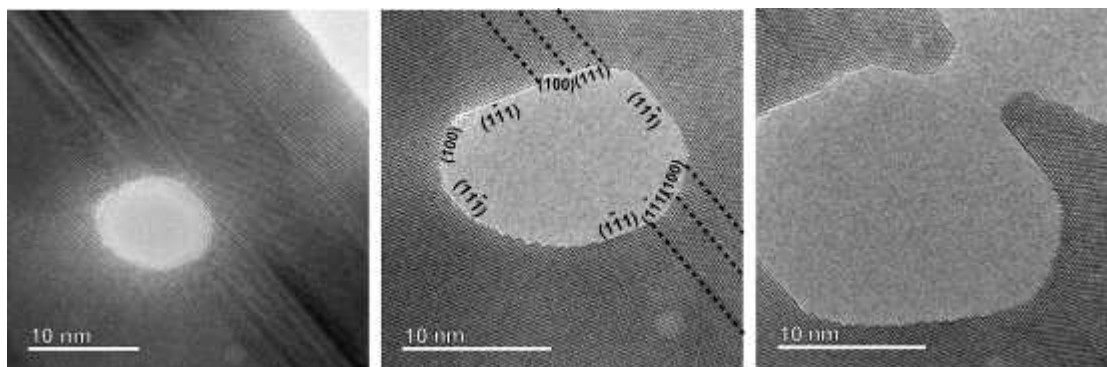


図5 ナノ孔の反応時間経過を観察したもの。①反応前 ②反応中盤(表面の結晶方位と双晶(点線)を示している) ③反応終盤(最後に孔が繋がる)

この詳細な観察のなかで、1、表面拡散をとまって粗大化が起こっていること、2、面欠陥として知られる双晶がそのピン留めに有効に作用することが分かった。図6はその様子を撮ったものである。双晶の3重点(赤丸)でピン留めされ、これがなくなると表面拡散がすばやく引き起こされる。この双晶のピン留めのために、孔が均一に拡大せずにくし横長になっている(図6②)。双晶がない所はこのようなピンニング効果は観察されなかった。

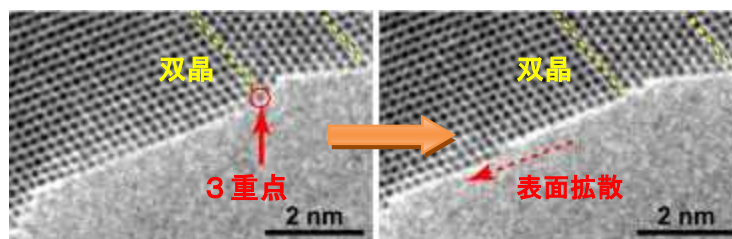


図6 双晶の3重点によるピンニング過程の観察 3重点がなくなると表面拡散が素早く起こり、孔が少しずつ拡大していく。

本成果は、ナノポーラス触媒の劣化過程を原子レベルで初めて明らかにした結果であり、また、結晶欠陥によるピン留め効果は、ナノポーラス触媒だけでなく不均一系触媒全般に適用できる重要な材料設計指針となった。また、ナノポーラス金属触媒は、合金の腐食のみで作製でき、面欠陥の恣意的な導入も可能である。また、量産に適しており、助触媒を必要としないため材料の組み合わせを選ばず、合金設計が容易で、既存のナノ粒子触媒の抱える多くの課題を一挙に克服できる可能性がある。

B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立

ナノポーラス銅・ニッケルの前駆合金は Cu-Mn, Ni-Mn 系の固溶体合金から作られる。これまで Mn リッチの組成のため、液体急冷法でリボン帯を作製し、それを腐食することで作製されてきた。しかし、リボン材はサイズが限られており、厚みも均一ではなく、大量生産に適していなかった。そこで、前駆合金 $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}$ (at.%) から、冷間圧延によって箔化できるプロセスを確立し、ナノポーラス銅を大量生産できる見通しを立てることを試みた。

圧延業者と協力し、合金の溶体化処理後、冷間圧延のみかつ中間焼鈍なしで 10mm 厚さの板材から 50 μm までの圧延を達成することができた。図7に外観をしめす。この箔に塩酸(HCl 0.025M)に漬けるだけで、Mn が溶出し、ナノポーラス銅が得られることを走査電顕より確認した(図8)。すなわち、ナノポーラス銅の大量生産のめどを立てることができた。なお、箔の厚さを 10 μm から 100 μm に変えて、同様の腐食実験を行い、どれもナノポーラス化していることを確認した。ただ、薄すぎると腐食後に割れる傾向があり、厚いと割れはないが、腐食に時間がかかったため、50 μm が最適な厚みだと考えられた。



図7 $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}$ (at.%)圧延箔の外観

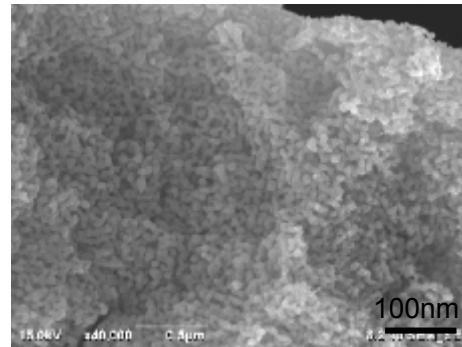


図8 ナノポーラス銅の SEM 像

次に、ナノポーラスニッケルの前駆合金である $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ 合金の圧延箔の作製に取り組んだ。結果的には、10 μm からの圧延箔の作製を行うことができた(図9)。次に、最適な腐食条件で脱合金化することで均一厚さのナノポーラスニッケル箔の作製を試みた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電解液を用い、種々の電解液濃度、腐食時間、腐食温度を系統的に変えることで、ナノポーラスニッケルの微細構造を最適化した(図10)。その結果、クラックなどのない広面積のナノポーラスニッケルの作製できる条件を見出し、ピンセットなどで容易にハンドリングができるようになった。このことは、ナノポーラスニッケルを応用する上で非常なステップである。



図9 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ 圧延箔の外観

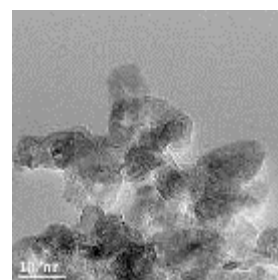


図10 ナノポーラスニッケルの TEM 像

1 M KOH 溶液でキャパシタンス特性を評価した結果、面積あたりの比容量を計算すると 1.5 ~ 1.7 F/cm^2 で他の報告値より高く、高いサイクル安定性を有していることが分かった。電子顕微鏡観察から微細組織は表面が NiO や MnO_2 に酸化しており、これが活性物質として寄与できることが示唆された(図11)。

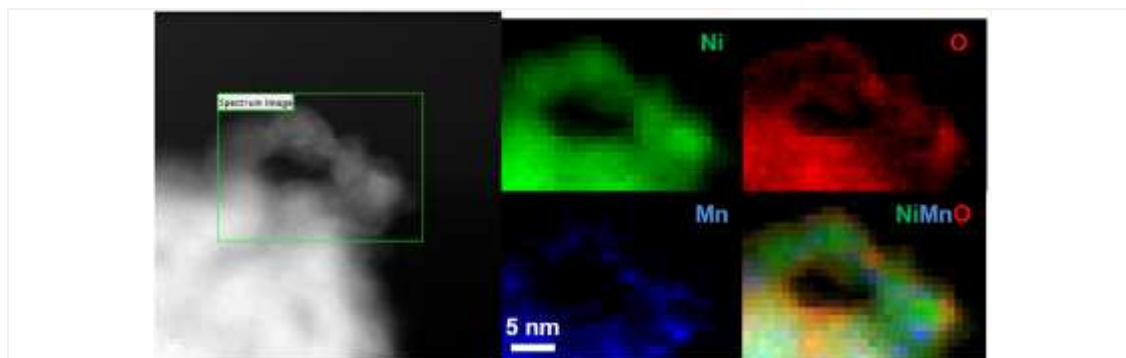


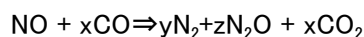
図11 STEM-EELS 元素マッピングの結果

ニッケル像、酸素像、マンガン像、カラーミックス像

C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発

プラチナ(Pt)、ロジウム(Rh)、セリア(Ce)といった元素は、排ガス触媒の活性金属もしくは担持体として用いられている。しかし、これらの原子は、資源採掘場所が偏在して国際問題になり得ること、燃料電池車の実用化などで貴金属(特にPt)の需要がひっ迫する恐れがあること、が指摘されている。これまで貴金属使用の最小化を目指した研究は多数行われているが(貴金属”レス”)、貴金属を全く使わない触媒(貴金属”フリー”)は非常に重要であるが、有望なものは見つからない。本研究では、ナノポーラス金属を基軸とした貴金属・レアメタル完全フリーの排ガス触媒に取り組んだ。

前述のナノポーラス銅、ニッケル、銅ニッケル触媒をガス循環装置によってNO還元反応に注目してスクリーニングをおこなった。NOガスのCOガスによる還元反応は以下のようにかける。



混合ガス CO:NO=1:1 を循環させて、触媒(約 50mg)を混合ガス雰囲気下で加熱し、N₂ 変換率をガスクロマトグラフィによって定量した。各温度においてまとめたものを図12に示す。ナノポーラス銅は 200℃ で活性を生じ始めるが、250℃ では活性が大きく下がっている。この原因は、図13に示すような熱による組織の粗大化が原因であった。ナノポーラスニッケルは、275℃ より活性を示すが、繰り返しの使用によって同温度(300℃)で大きく劣化していた。TEM 観察によれば、ナノ構造自体は保たれていたが、還元された一部のNiやMnが粗大化し、それが活性ではないからだと考えられた(図14)。しかしながら、前駆合金 Ni₁₅Cu₁₅Mn₇₀ 合金を出発したナノポーラス銅ニッケル触媒では、225℃以上で活性を示し、しかも繰り返し使用による劣化は確認できなかった。

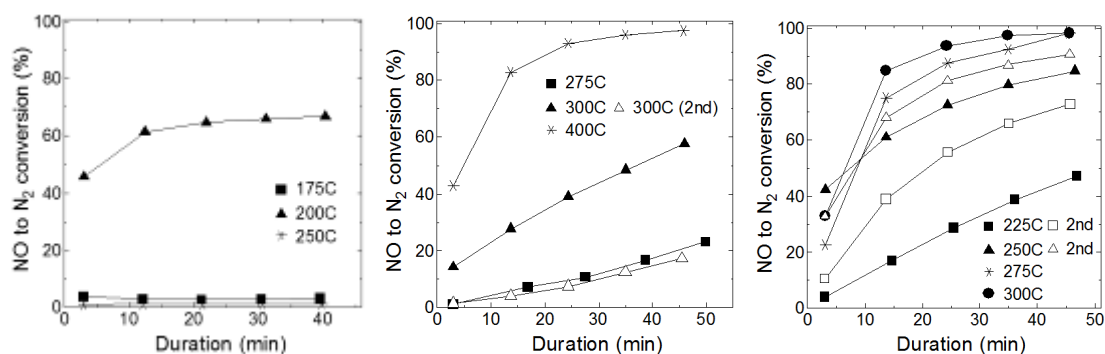


図12 NOからN₂への変換率を反応時間でプロットしたもの

(a)ナノポーラス銅 (b)ナノポーラスニッケル (c)ナノポーラス銅ニッケル

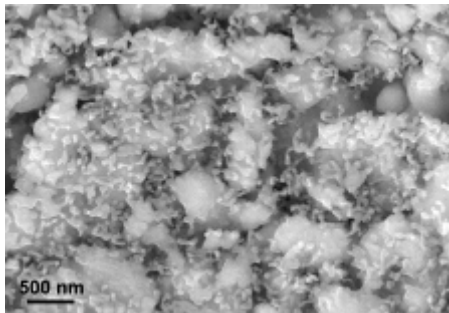


図13 触媒反応後のナノポーラス銅の SEM 像

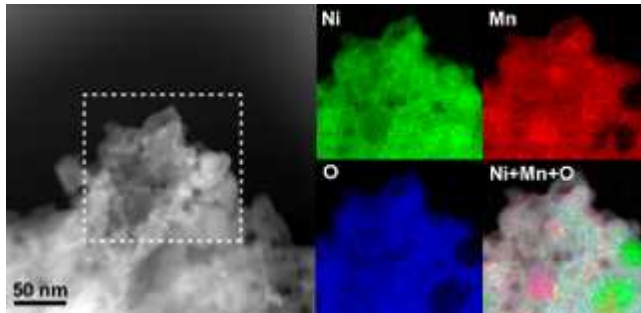


図14 触媒反応後のナノポーラスニッケルの STEM 像と EELS 元素マッピング像

そこで、ナノポーラス銅ニッケル触媒の反応前・後の組織変化と構成元素(Cu, Ni, Mn, O)についての分布について調査した。反応前は、孔サイズが約 10nm であり、構成元素は均一に分散していた(図15)。400℃で試験後の組織を観察したところ、ナノ微細構造は保持されていたが、Cu の分布がやや偏っていることが観察された。この結果は、反応中に Cu が活性金属種として作用して動き、ポーラス構造として熱的安定な NiMnO がその粗大化・凝縮を抑制していることが示唆された。つまり、この特長はナノポーラス銅とナノポーラスニッケルのお互いの長所を合わせた構造になっている。

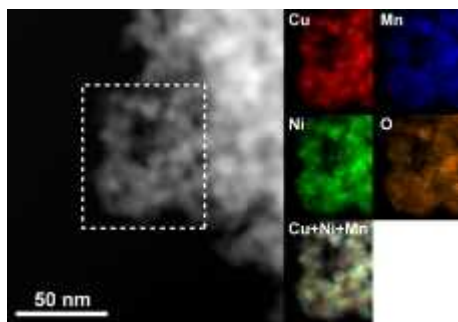


図15 ナノポーラス銅ニッケル触媒の反応前の STEM 像と EELS 元素マッピング像

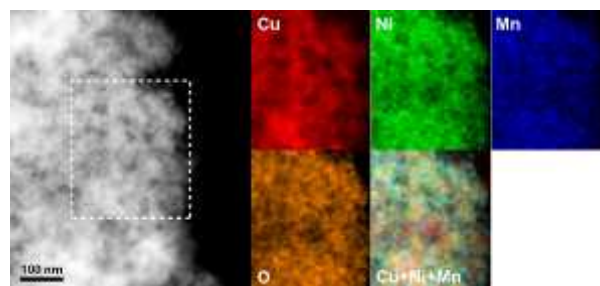


図16 触媒反応後のナノポーラス銅ニッケル触媒の STEM 像と EDS 元素マッピング像

触媒の耐熱・耐久性を調査するために、400℃において長時間の触媒試験を行った。図17に結果をしめす。250 時間にわたり劣化は見られず、NO においてはまったく検出されず、高い耐久生を持っていることが明らかとなった。また再度、試験後の TEM 観察を行ったところ、微細な組織は保たれたままであり、Cu の偏析分布がより顕著であった(図18)。このことは、Cu が偏析・粗大化しても活性を維持するための新しい耐熱触媒の重要な指針を与えている。つまり「熱的安定なナノポーラス酸化物」と「活性金属種」を組み合わせる耐熱性と高活性を両立したモデル材料といえる。

次に、各温度において TOF(Turnover Frequency)を評価した。TEM 像の結果に習い、Cu を活性金属とみなし、N₂O ガスの吸着によって、活性サイトの定量評価を行った。TOF の算出は、その場 FT-IR によって、CO と NO に由来するピーク高さを濃度に変換し、1 活性点あたりのモル数を評価した。図19は、20℃～400℃における FT-IR をまとめたものであり、図20に TOF を 125～225℃間のアレニウスプロットでの直線部において活性化エネルギーを求めた。白金などの他のものに比べて、活性化エネルギーが1/10倍程度と低かった。

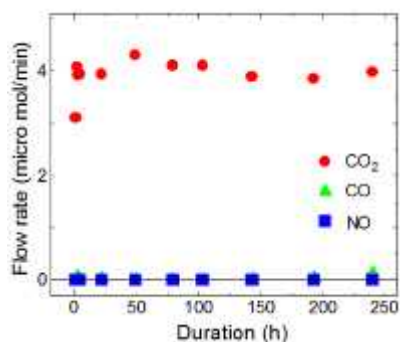


図17 400°Cでの触媒耐久試験

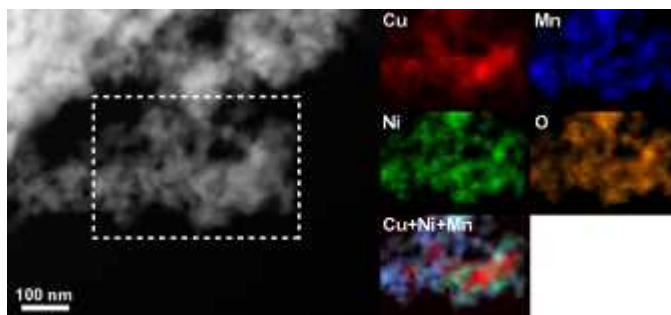


図18 耐久試験後の TEM 観察 Cu の偏析分布がより顕著になっている

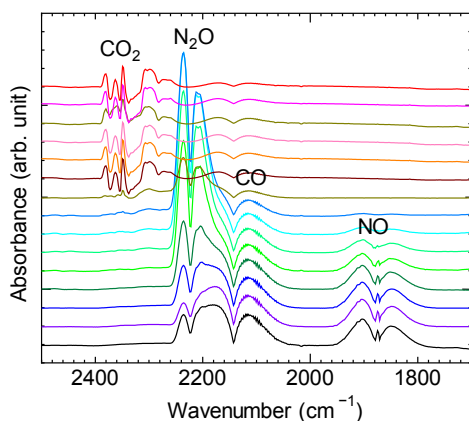


図19 20~400°Cまでの FT-IR スペクトル

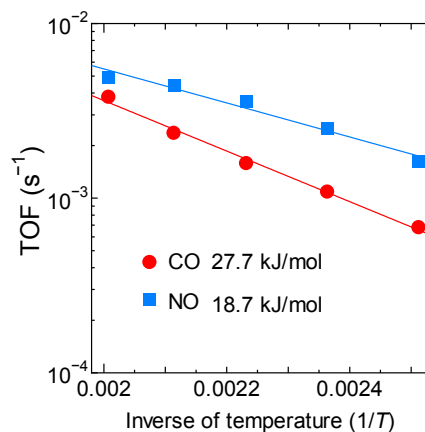


図20 NO 還元反応の TOF のアレニウスプロット

触媒機構、とくに律速過程を調査するために、触媒をプローブとしたその場 FT-IR 分析を行った。ガスには触媒実験と同様のガス(1%CO,1%NO,98%He)を使い、温度を上昇させて反射型の FT-IR スペクトルを取得した。CO 近傍では、Cu 0 価(金属)に CO が着いたことに由来するピークが観察されて、温度が上昇するにしたがい顕著であった(図21(左))。一方、NO 近傍では特に変化は見られなかった(図21(右))。すなわち、NO の脱着反応は早く、Cu と CO ガス分子の脱着が律速段階である。このことは、TOF の CO の活性化エネルギーが NO よりも高いことと一致している。

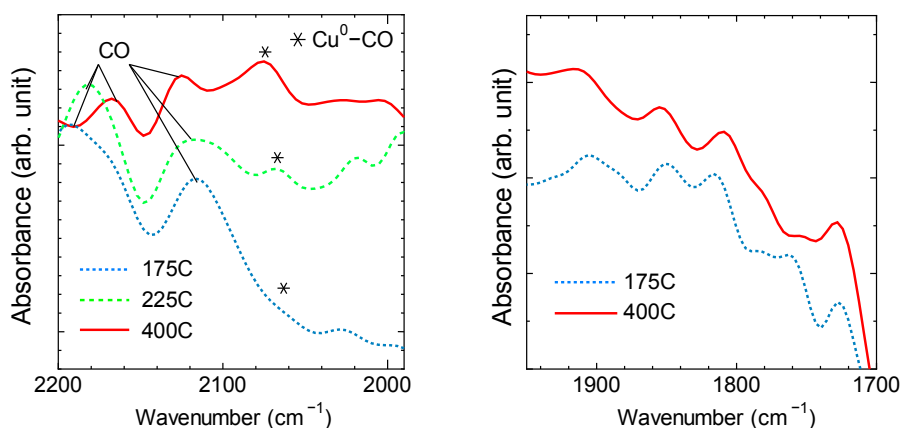


図21 その場反射型 FT-IR スペクトル (左)CO ガス近傍 (右)NO ガス近傍

ナノポーラス銅ニッケル触媒は、NO還元だけでなくCO酸化にも活性であった。NO還元と同様にCuを活性サイトと仮定して(ナノポーラスニッケルのCO酸化反応は活性がほとんどなかった)、TOFの算出を行った(図22)。直線性のある低温部より活性化エネルギー算出したところ 60 kJ/mol であることがわかった。NO還元やCO酸化反応の活性エネルギーの考察を今後進める予定である。

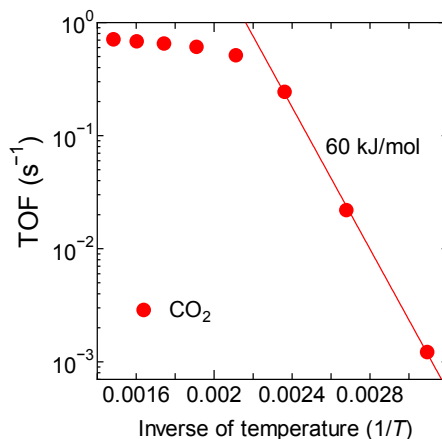


図22 CO酸化反応の TOF のアレニウスプロット

大量生産も触媒の実用化の観点から重要である。そこで、ガスアトマイズ法により前駆合金 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{70}$ の直径 10~50 μm のマイクロ粒子を大量に作ることに成功し、大量に腐食することで触媒を作製するプロセスを確立した。TEM によっても表面積測定によっても、同様のナノポーラス構造を確認した。腐食方法は、50°Cの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電解液に入れて3時間放置するだけでよく、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電解液は弱酸性(pH 5)であることから扱いやすい。図23に腐食後のマイクロ粒子の SEM 像を示す。また、図24に大量作製した触媒の写真を示す。

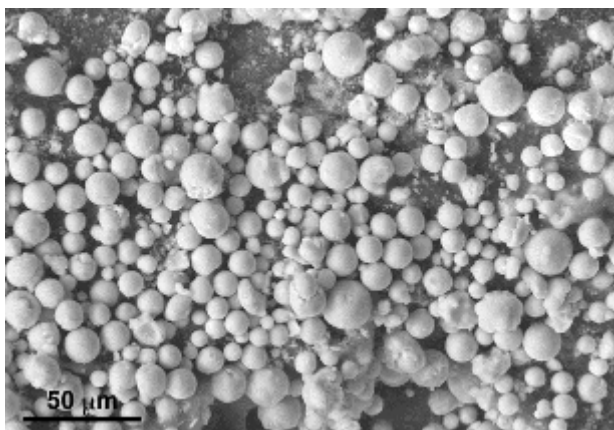


図23 腐食したマイクロ粒子の SEM 像



図24 大量に作製した触媒の外観

D. ナノポーラス金属ペーパーの開発

ナノ孔だけの組織では流体に対して高い圧力損失が生じるので、マクロ孔の構造も担保する必要がある。これまで、マクロとナノ構造を両立した階層構造には複数の手順が必要であった。しかし、実用的な観点から1回の腐食で階層構造を作ることは生産コストを下げるので、基盤材料になるために重要である。そこで、「粉末冶金法によってマクロ径のポーラス構造を前駆体の合金粉末で作製し、それを一回の腐食によって、マクロとナノ構造を両立する階層ポーラス構造を構築する」という着想を得た。まず、粉末冶金法の1つとして知られているファイバースペースホルダー法を企業と共同で応用することを試みた。図25に作製の概要図をしめす。手順は、①ガスアトマイズ法によってマイクロ粒子を作製し、分粒によって 5 μm 以下のものを採取する。②有機バインダーと金属もしくは合金のマイクロ粒子粉末を混ぜたものを繊維状の紙に担持する。異なる金属種を混ぜれば、焼結する際に合金になる。③焼結の際に金属のマイクロ粒子は合体して、繊維状の紙はなくなり、繊維状の金属ペーパーができる。④酸で腐食することで

合金部がナノポーラス化する。

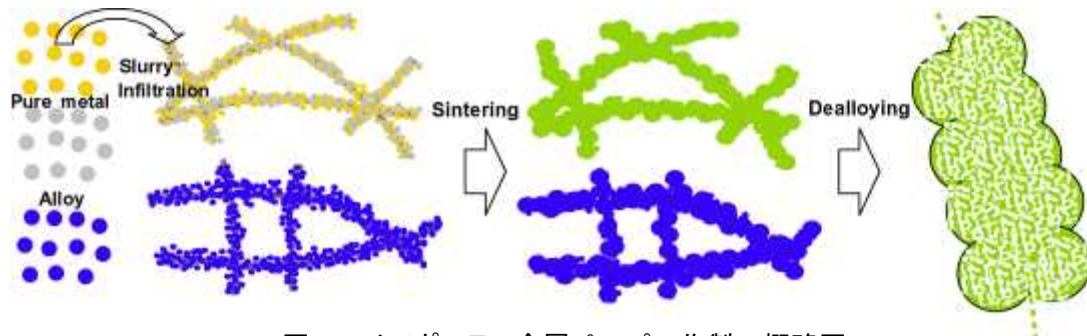


図25 ナノポーラス金属ペーパー作製の概略図

この作製概念が実行可能か示すために、ナノポーラス金属の基本系であるAu-Ag系を用いた。Au と Ag の金属粒子を焼結後に $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}(\text{at.}\%)$ と $\text{Au}_5\text{Ag}_{95}(\text{at.}\%)$ になるように調整した。図26に $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}(\text{at.}\%)$ の焼結後の外観写真を示す。SEM像によると約100nmのマクロ孔がランダムに空いていた(図27)。また、 $\text{Au}_5\text{Ag}_{95}(\text{at.}\%)$ についても同等の組織であった。

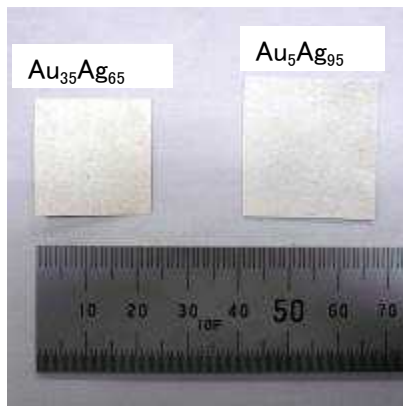


図26 AuAg前駆合金ペーパー

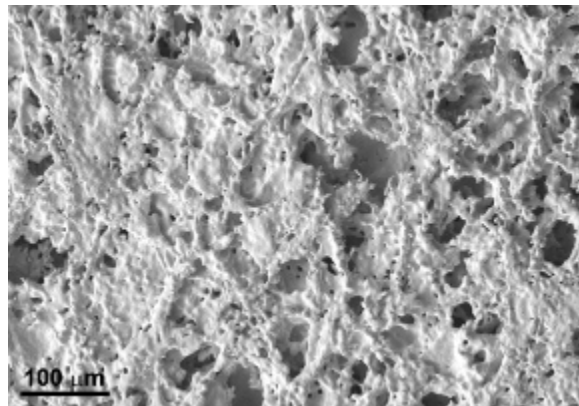


図27 AuAg前駆合金ペーパーのSEM像

この $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}$ ペーパーを濃硝酸(70vol.%)で腐食すると、金属の繊維状の部分がポーラス化する。室温で12h腐食した際のSEM像を図28に示す。これによってナノ孔約25nmとマクロ孔100nmが両立している2階層構造(bimodal structure)が一回の腐食で実現できた。次に、3階層構造(trimodal structure)の作製を $\text{Au}_5\text{Ag}_{95}$ ペーパーを用いて行った。まず室温1hの腐食をおこない、ナノポーラス構造を形成する。つぎに500°C1時間の焼鈍により粗大化させて、500nm程度の孔径にまで成長させる。このとき、1時間の腐食しか行っていないために、Agの組成は87at.%であるため、さらに腐食できる余地を残しておく。つぎに室温で2時間腐食すると、残留Agが溶出するため、熱処理で粗大化した孔の部分にさらにナノポーラス構造が形成される。すなわち、初期に形成されていた数10μmと500nmと20nmの3段階の孔構造が両立したものになっている(図29)。このような3段階の階層構造を恣意的に作製したのは今回が初めてである。

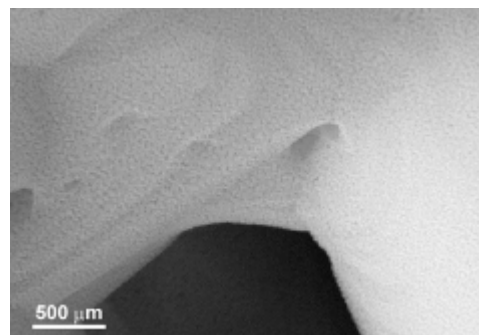


図28 腐食後の $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}$ ペーパーのSEM像

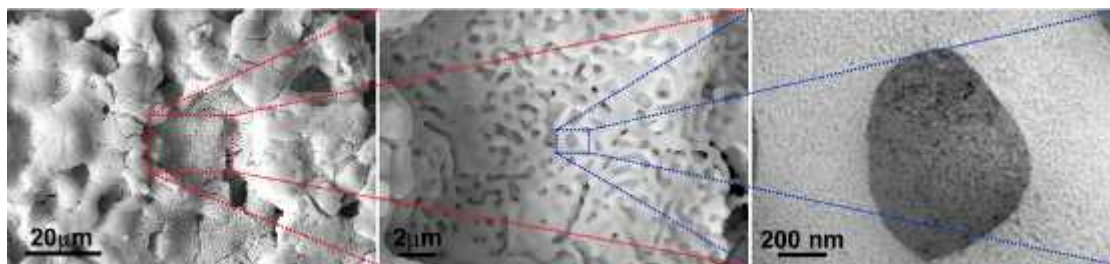


図29 Au₅Ag₉₅ ペーパーを腐食と熱処理で作製した3段階性ポラス構造のSEM像

次に、より実用的な観点から前述の成果(B)を参考にして Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーを作製した。ガスアトマイズ法で作製した Ni₃₀Mn₇₀(at.%)のマイクロ金属粒子を用いた。薄いもの(10μm)から厚めのもの(～100μm)まで作製でき、薄いものは柔軟性があった(図30)。ここでは、腐食後の機械的堅固性を維持するために、厚いもの(～100μm)を中心にその組織と特性を評価した。金属ペーパーを、前述のナノポラスニッケルで行った同様の腐食処理((NH₄)₂SO₄ 1M, 50℃ 13h)を行うことで、ナノポラス化した。図31に腐食後のSEM像を示す。ナノポラスAuのような明瞭なナノ孔はSEMの分解能では明瞭に観察できず、腐食後の表面積を測定したところ 101m²/g と非常に大きかったため、より微細な構造が予想された。そこで、TEMによってさらに微細構造を観察した(図32)。その結果、走査電子顕微鏡による元素マッピングによって、原子レベルまで薄い層状のNiOとMnO₂の複雑なナノ複合組織が表面を覆っていることがわかり、高い表面積値を裏付けた(図33)。このような表面に張り出したナノ組織は、圧延材を出発材としたナノポラスニッケルでは確認できなかったので(図11)、腐食前にすでにマクロポラス構造であったために容易に拡張されたナノ組織であり、Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーの長所であるといえる。

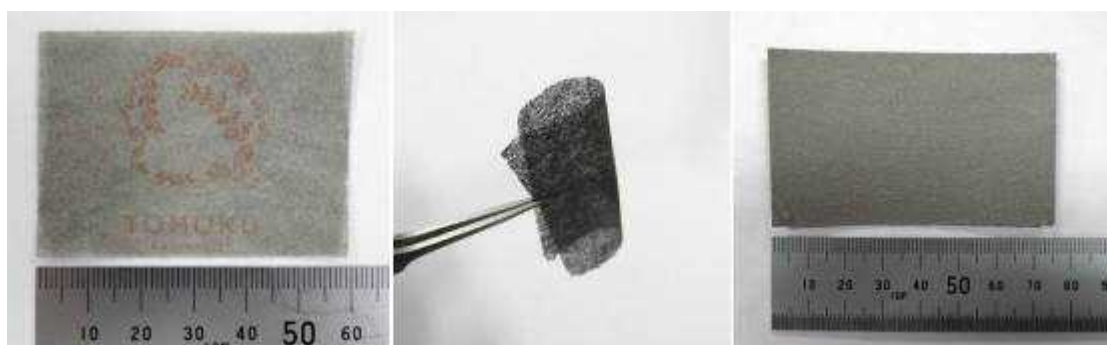


図30 Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーの外観 (左)薄いペーパー 印字(TOHOKU)が透けているために見える (中)薄い柔軟性がある。(右)厚いペーパー

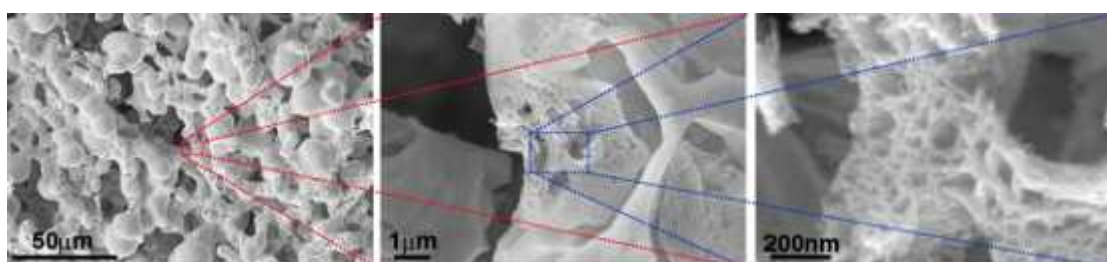


図31 Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーを腐食した後のSEM像

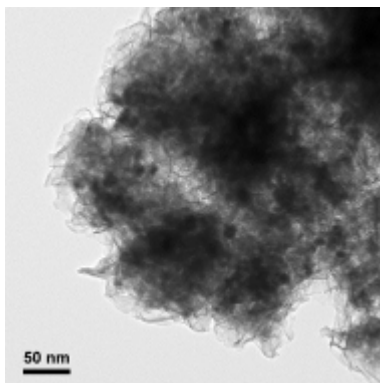


図32 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ペーパーの腐食後の TEM 写真

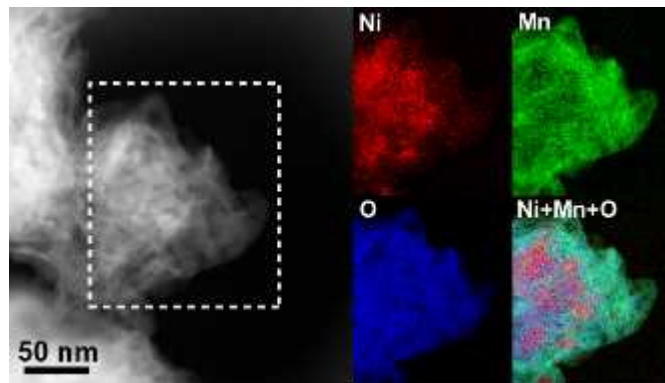


図33 腐食後の $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ペーパーの STEM 像と EELS による元素マッピング

次に、 NiO や MnO_2 はスーパーキャパシタ用の活性材として有望であるため、1M KOH 溶液中のキャパシタンス特性を評価した。各スキャン速度におけるCV曲線、充放電曲線、電流密度と比容量(F/g)—面積あたりの容量(F/cm^2)の関係、サイクル試験による耐久評価を行った(図34)。特筆すべきは、面積あたりの比容量であり、 0.04A/g の電流密度で 4.8F/cm^2 であった。この値は圧延材を出発材料としたナノポーラスニッケルの値よりも約4倍高く、これまで報告されてきた他の活性材よりも高い。これは NiO だけでなく、表面を覆っている層状の MnO_2 にも依るところが大きいと思われる(図33)。また、3000サイクルでも91%の維持率をもっており、充放電に対して高い構造安定性を有していた。したがって、スーパーキャパシタ用電極として優れていることがわかった。

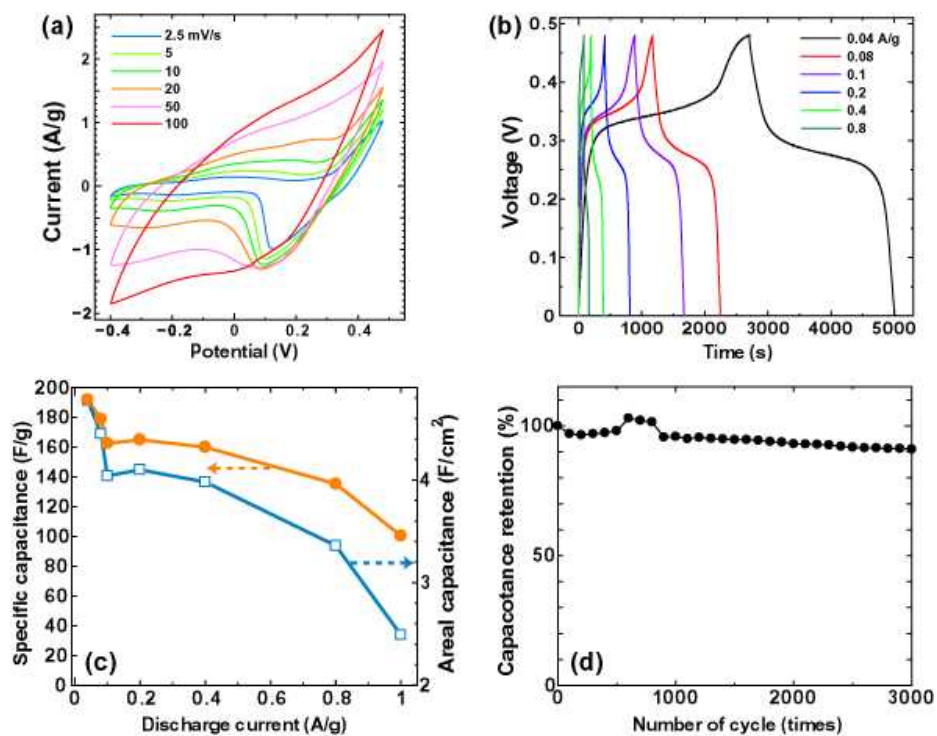


図34 腐食後の $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ペーパーのキャパシタンス特性評価

(a) CV曲線 (b) 充放電曲線 (c) 重量と面積あたりの比容量 (d) サイクル特性

3. 今後の展開

ナノポーラス銅ニッケル触媒は耐熱性があり、優れた触媒特性と有していることがわかったが、貴金属の触媒に比べて低温活性に劣っており、実用上の問題である。排ガス排出基準が厳しくなっており、企業が要求している触媒の性能は極めて高いことが認識させられた。産業へのマッチングをさせるためには、電気化学による手法で銅の一部をPtなどの貴金属に置換して、貴金属を最小化して活性を向上させるやり方が現実的だと思われる。

CO酸化、NO還元だけがナノポーラス金属触媒に有望な反応ではなく、エネルギーキャリアガスのアンモニア合成反応やアルコールを生成するCO₂還元反応も期待できる。ナノポーラスRuはアンモニア合成に有効である可能性があり、ナノポーラス銅はCO₂還元電極としても使える可能性がある。また、あまり取り組めなかったがダイカルコゲナイトで代表される半導体原子層材料との複合材なども触媒や電極用として取り組むべき課題だと思われる。

ナノポーラス金属の実用化は、前駆合金を腐食できる企業があれば難しくない。本プロジェクトで、前駆合金の圧延試料と繊維状ペーパーの大量生産をルーチン化した。あとは、これを腐食させて製品化することを企業側が確立することが必要である。ナノポーラス金属の用途は多岐に渡るので、本プロジェクトの成果によってナノポーラス金属が早期に実用化され、社会基盤材料として重要な役割を担うことが期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

ナノポーラス金属の排ガス触媒への応用展開をさががけで始めることができた。具体的には、その場環境電子顕微鏡の結果から貴金属フリーの高耐久触媒の開発へシームレスに繋げることができた。また、階層性ポーラス電極の作製に取り組んだ結果、ナノポーラスニッケルペーパーが、面積あたりの電気容量がこれまで報告されてきた電極よりも高く、キャパシタ用電極として優れていた。したがって、当初目標としていた「革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成」の一端は目標に達したと考えている。足りなかった部分は、領域の「新物質科学」を示すような新しい物質観の創出にはあまり結びつかなかったということが挙げられる。

さががけ研究者間の共同研究は非常に面白く、良い結果が導かれたと思う。レスポンスが早いので、スムーズに成果が出た。共同研究は、さががけが終わった後も続けていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

貴な金属と卑な金属を混ぜた固溶体合金を作った後、酸中で腐食すると卑な金属が優先的に溶出し、貴な金属が残る際にナノポーラス構造ができる。本研究は、代替元素として、導電性の高い銅、ニッケルなどの遷移金属をベースにナノポーラス金属を作製し、将来の産業化に適しかつ革新的な性能を資する排ガス触媒や蓄電デバイス用電極を創製することを目指したものである。その結果、以下の4つの成果を挙げている。A. ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化原因の原子レベル解析。B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立、C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発。D. ナノポーラス金属ペーパーの開発。何れも非球面

収差補正機能をもつ最新鋭透過顕微鏡と適切な材料系の選択によって得られたもので、レベルの高い論文や知財に繋がり、幾つかの国際会議での招待講演も行っている。その中でも、ろ紙の組織を活用した高次構造の制御は、秀逸なアイデアといえる。民間との共同研究や本領域内でも共同研究も積極的に推進し、多くの成果が得られつつあることも高く評価できる。基礎と応用の両面で新しい展開が期待できる課題がいくつも得られているので、優先順位を考えて大きな成果につなげて欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **T. Fujita**, P. F. Guan, K. McKenna, X. Y. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, and M. W. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nature Materials*, **11** (2012) 775–780.
2. **T. Fujita**, T. Tokunaga, L. Zhang, D. W. Li, L. Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, M. W. Chen, Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold, *Nano Letters* **14** (2014) 1172–1177.
3. H. J. Qiu, J. L. Kang, P. Liu, A. Hirata, **T. Fujita**, and M. W. Chen, Fabrication of large-scale nanoporous nickel with a tunable pore size for energy storage, *Journal of Power Sources* **247** (2013) 896–905.
4. L. Y. Chen, Y. Hou, J. L. Kang, A. Hirata, **T. Fujita**, and M. W. Chen, Toward the Theoretical Capacitance of RuO₂ Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold, *Advanced Energy Materials* **3** (2013) 851–856.
5. J. L. Kang, L. Y. Chen, Y. Hou, C. Li, **T. Fujita**, X. Y. Lang, A. Hirata, and M. W. Chen, Electroplated Thick Manganese Oxide Films with Ultrahigh Capacitance, *Advanced Energy Materials* **3** (2013) 857–863.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際招待講演

1. **T. Fujita**, In-situ TEM observation of catalytic nanoporous gold, First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion, Lake Bostal, Germany, 9/28–10/2 (Oral presentation Oct. 1) **Invited talk**.
2. **T. Fujita**, Nanoporous metal catalysts for exhaust-gas transformation, RIMS International Conference: “Mathematical Challenge to a New Phase of Materials Science”, Kyoto, Kyoto Univ. August 4–8 2015 (Oral presentation Aug. 8) **Invited talk**.
3. **T. Fujita**, In-situ observation of catalytic nanoporous gold, TMU International Kick Off Workshop for the Research Center for Gold Chemistry, Tokyo Metropolitan University, May 14–15 2015 (Oral presentation May14) **Invited talk**.

4. **T. Fujita**, Catalytic origins of nanoporous gold, International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS '13), Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan Dec. 12–15, 2013 (Oral presentation December 14th) **Invited talk**.
5. **T. Fujita**, Nanoporous metals and composites for energy storage device and catalyst, 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 1–5, 2013 (Oral presentation April 4th) **Invited talk**.
6. **T. Fujita**, Nanoporous metals and composites: Application for catalyst and energy storage device, ICEAN-2012: International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, Brisbane, Australia, October 22–25, 2012 (Oral presentation October 25th) **Invited talk**

国内招待講演

1. 電子顕微鏡法によるナノポーラス金属表面触媒反応機構の解明, 藤田武志, 2013 年真空・表面科学合同講演会 11/26–11/28(2013) 発表 11/26 つくば国際会議場 **招待講演**
2. In-situ observation of nanoporous gold catalyst, 藤田 武志 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 大阪府吹田市ホテル阪急エキスポパーク, 5/20–5/22(2013) 発表 5/20 **招待講演**
3. ナノポーラス金属の触媒起源 藤田武志 第 3 回日中若手化学者フォーラム(第 93 回日本化学会)発表 3/24(2013) **招待講演**
4. ナノポーラス金結晶の触媒発現機構の解明 藤田武志 東京大学 日本顕微鏡学会第 37 回関東支部講演会 3/6(2013) 発表 3/6. **招待講演**

書籍

1. 書籍「次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価(技術情報協会刊)」藤田武志、陳 明偉「ナノポーラス金属ハイブリッド電極を用いた高性能電気化学キャパシタの開発」pp.428–432 (2013).
2. 書籍「触媒の設計・反応制御事例集(技術情報協会刊)」藤田武志「ナノポーラス金属触媒の設計と応用展開」pp. 162–166 (2013).