

ナノ・バイオテクノロジー：第2回

「ナノフレーム」を使った高性能触媒

*"Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with
Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces"*

C. Chen *et al.*, *Science*, **343**, 1339-1343 (2014)

1. 「触媒」とは何か？

化学反応は、エネルギーが下がる、
またはエントロピーが増える方向に進む

※エントロピー：物事のランダムさを表す量。ランダムに近いほどエントロピーが大きい。

だからといって、エネルギーが下がる方向に
どんどん反応が進んでいくわけではない。

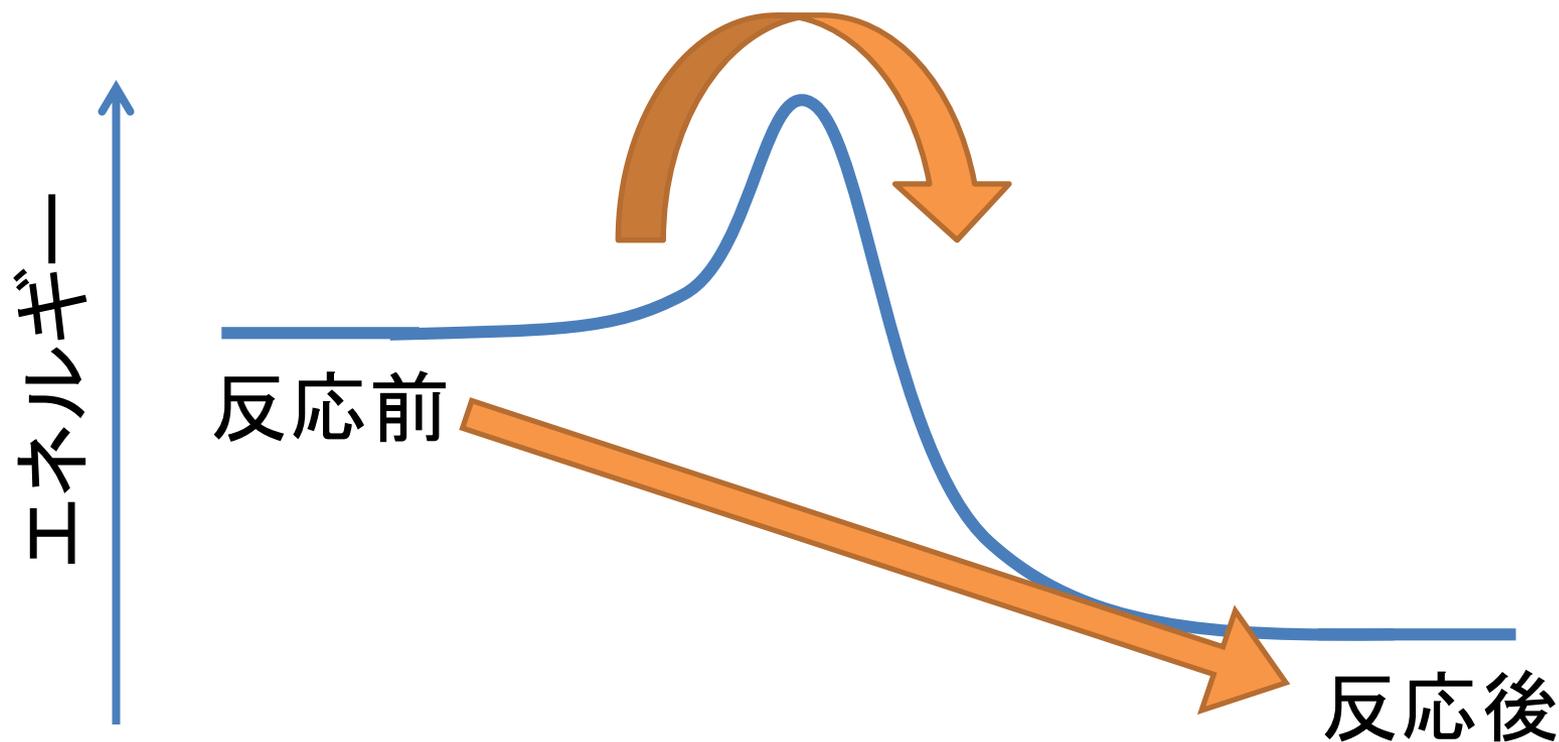
例えば有機物と酸素の混合物は、燃えた方が
エネルギーも低いしエントロピーも増える。

しかし我々の体が急に燃え始めるわけでは無い。

何故エネルギーが下がる方向に行かないのか？

→ 途中に活性化エネルギーの山があるから

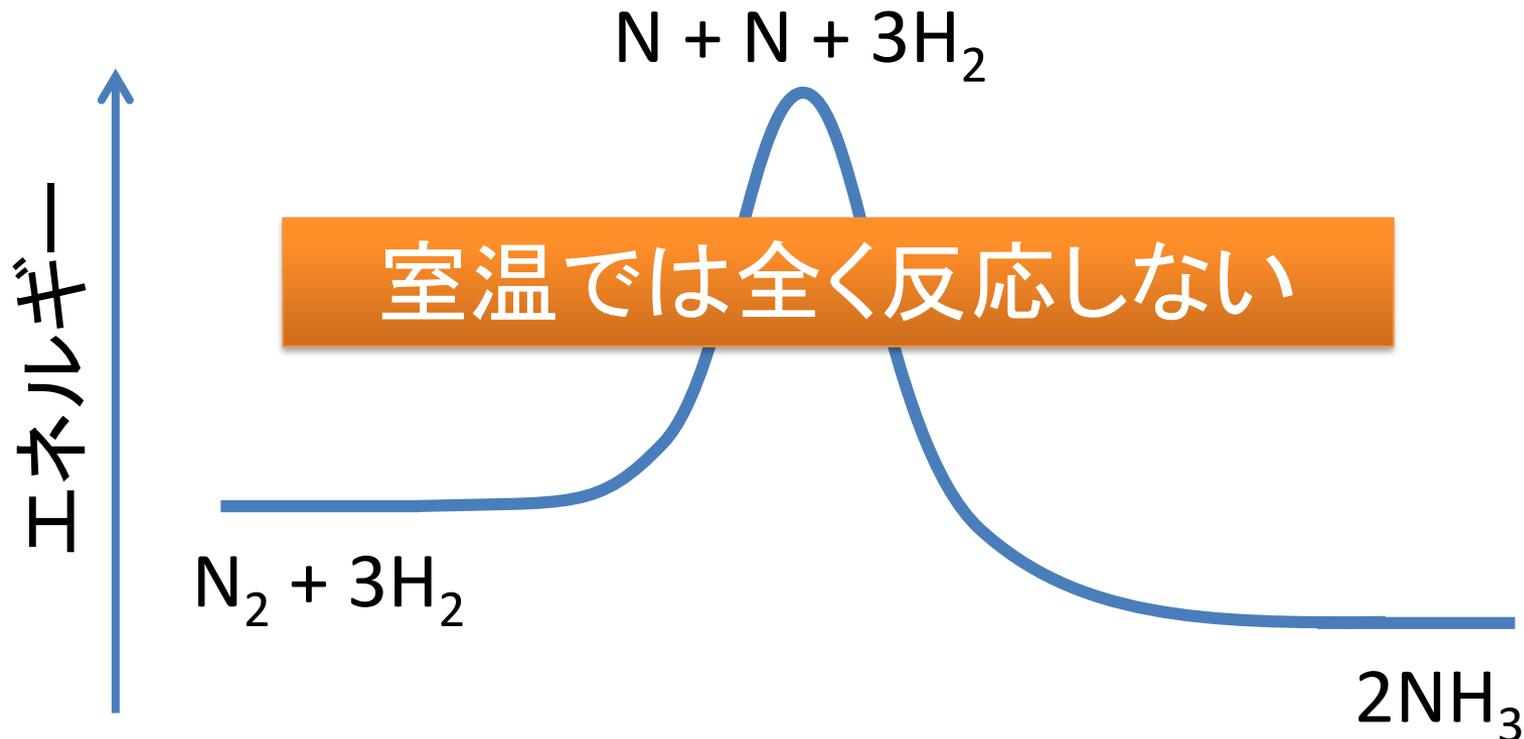
反応の途中(エネルギーが高い)



反応の途中の山(=エネルギーの高い状態)を
超えるだけのエネルギーがないと、反応が進まない

例えば、窒素分子(N_2)と水素分子(H_2)からアンモニアが生じる反応を考えてみよう。

$N_2 + 3H_2$ よりも、 $2NH_3$ の方がエネルギーは低い。



しかし、反応するには、強い結合である $N \equiv N$ 三重結合が一度切れないといけない → エネルギーが高い

温度が低いと、高エネルギーの分子は少ない。

→ 活性化エネルギーに足りず、反応は遅い

温度が上がれば、活性化エネルギーを超えられる

→ 反応が早くどんどん進む

∴高温ほど反応は進みやすい

しかし、高温にすると余計な反応も起きやすくなる

→ 不純物の発生（収率低下、分離が大変）

加熱するにもコストがかかる（価格が高くなる）

熱に弱い分子は、加熱条件では分解してしまう

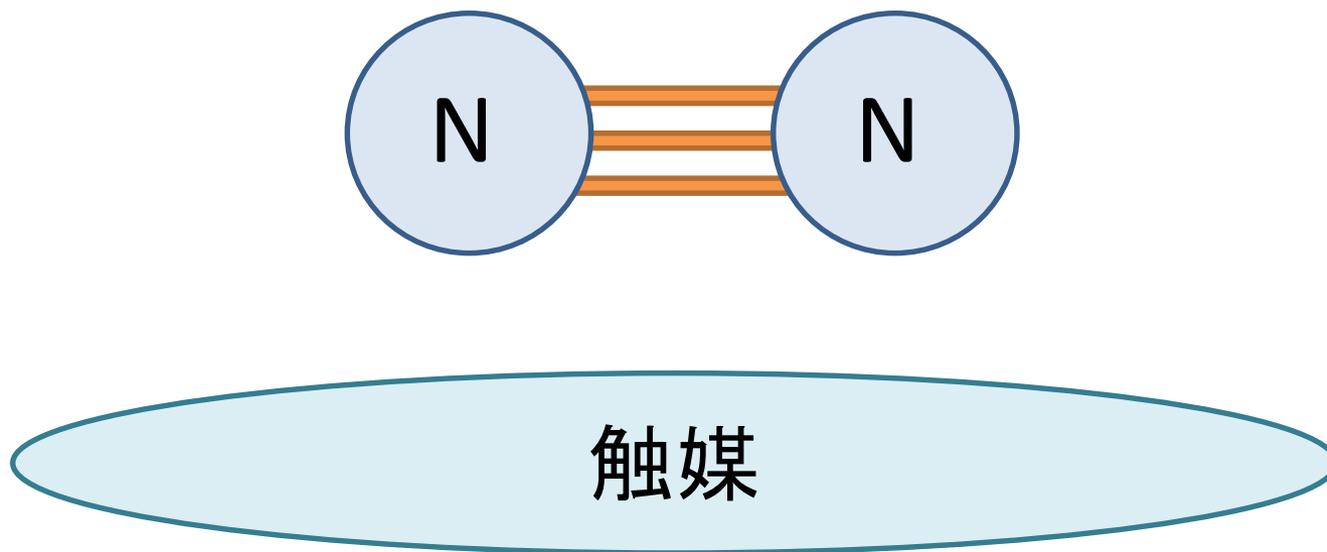
低温のまま，反応を早く出来ないか？
→ 『触媒』

触媒：反応の活性化エネルギーを小さくする物質
(=中間状態を安定化)

触媒 → 活性化エネルギー小 → 反応速い

例えば, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ で考えてみる.

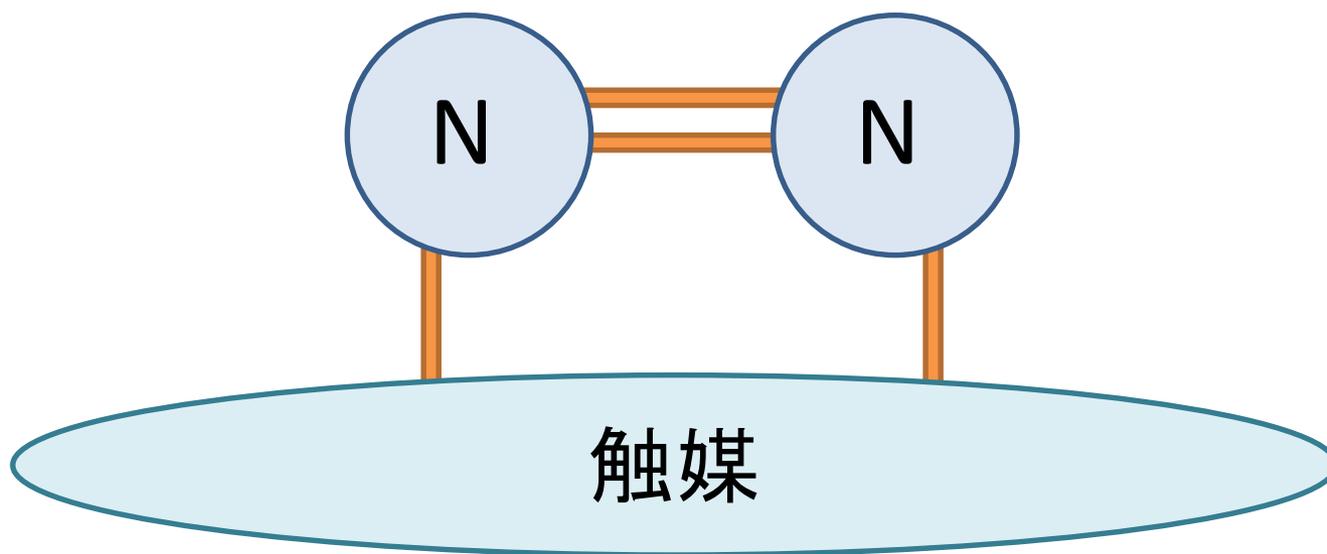
窒素の三重結合が切れた時のエネルギーが高い
→ 窒素とうまく結合する物質があれば.....



切れた結合の代わりに, N-触媒 結合を作り安定化

例えば, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ で考えてみる.

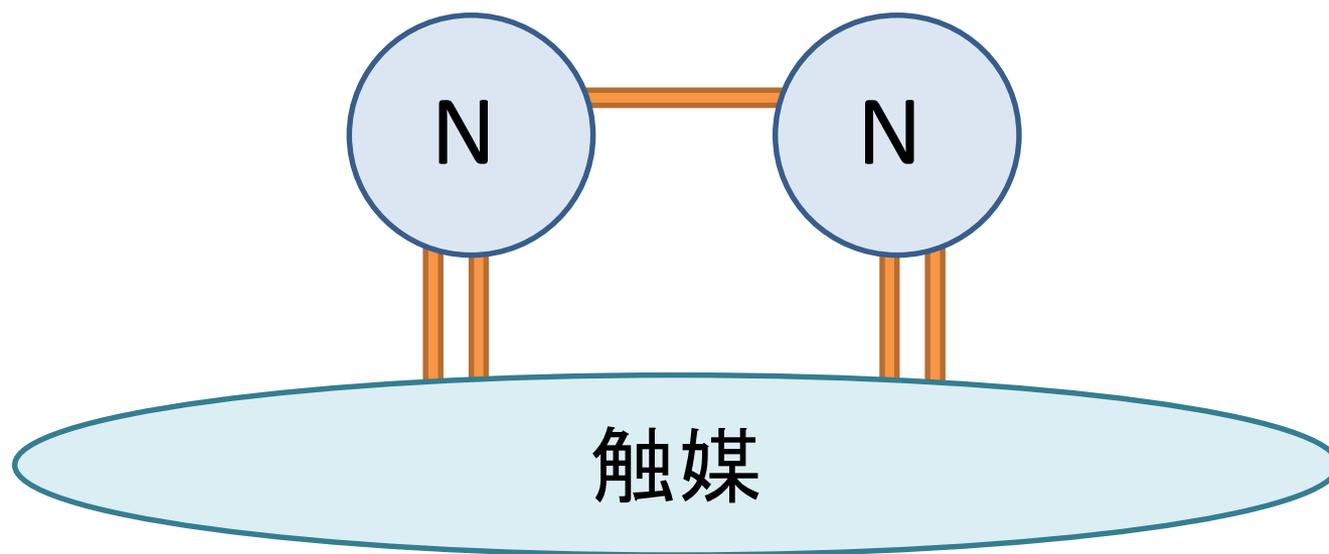
窒素の三重結合が切れた時のエネルギーが高い
→ 窒素とうまく結合する物質があれば.....



切れた結合の代わりに, N-触媒 結合を作り安定化

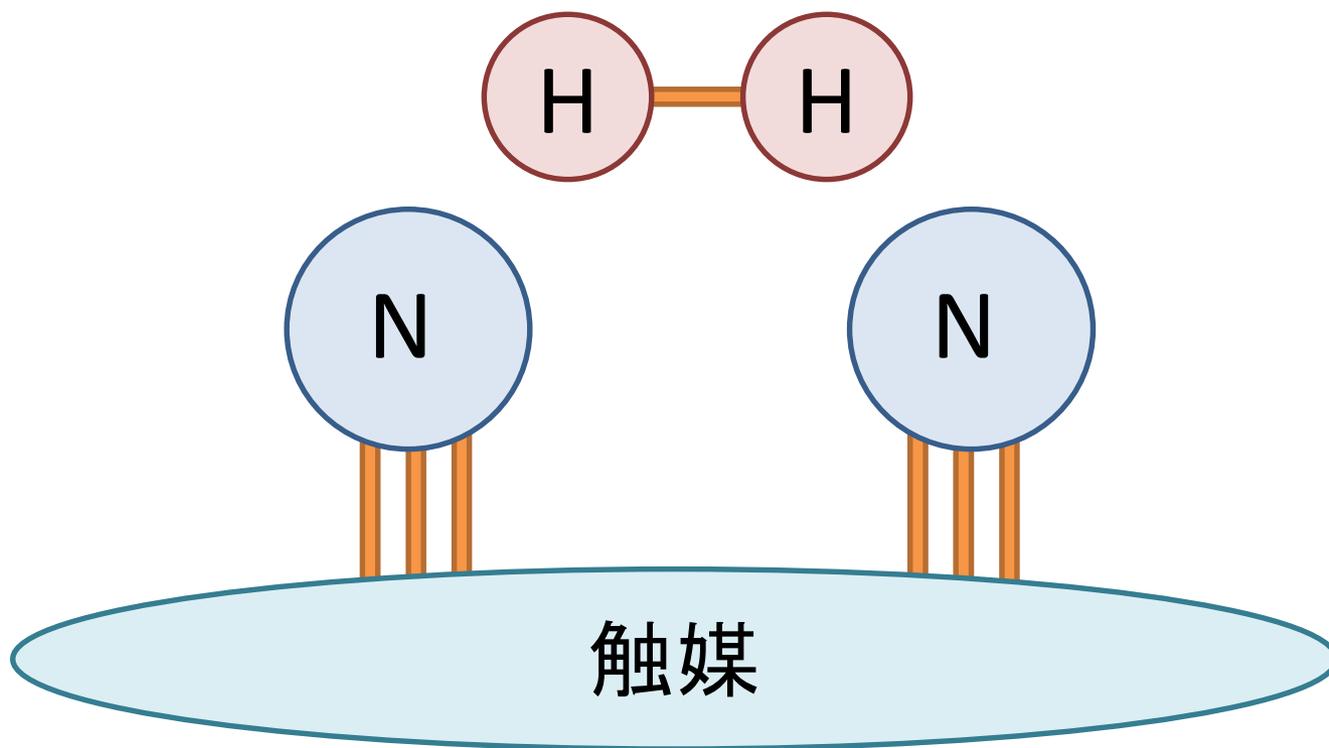
例えば, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ で考えてみる.

窒素の三重結合が切れた時のエネルギーが高い
→ 窒素とうまく結合する物質があれば.....



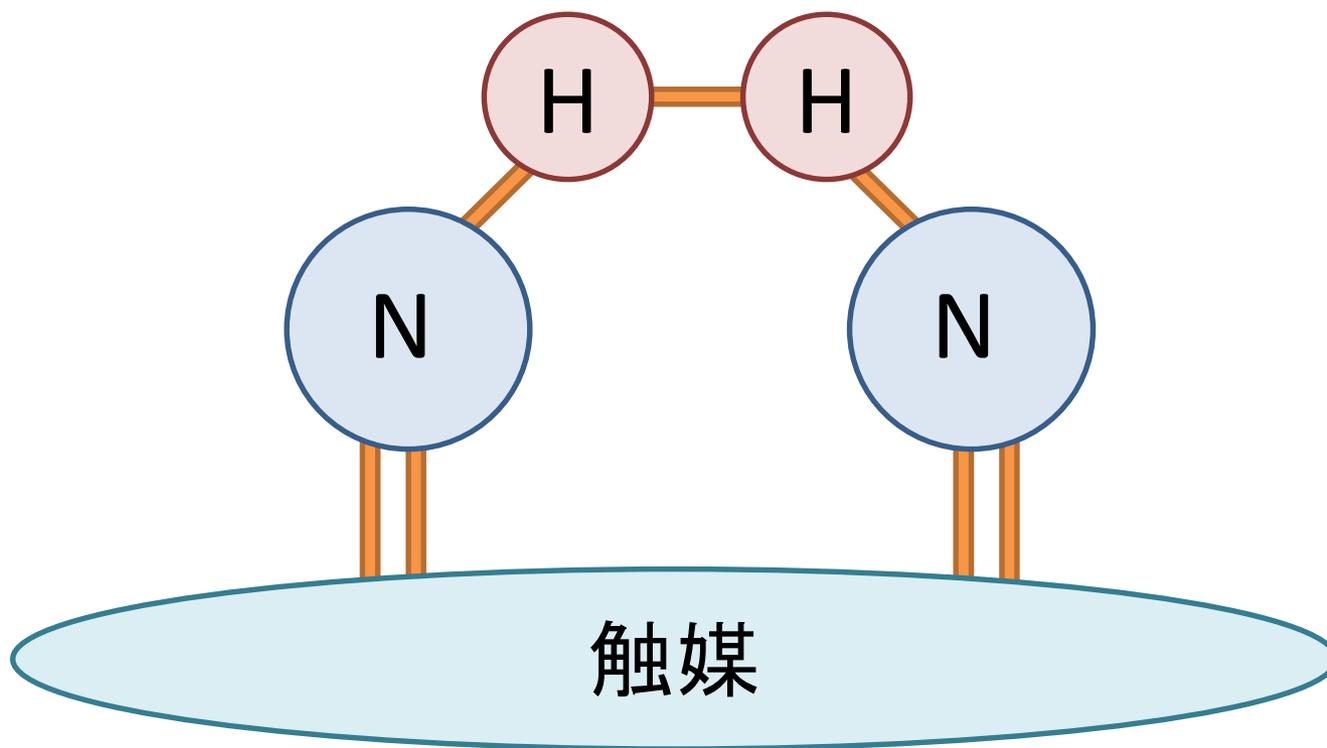
切れた結合の代わりに, N-触媒 結合を作り安定化

水素分子が来た時に，結合がまた組み替わる



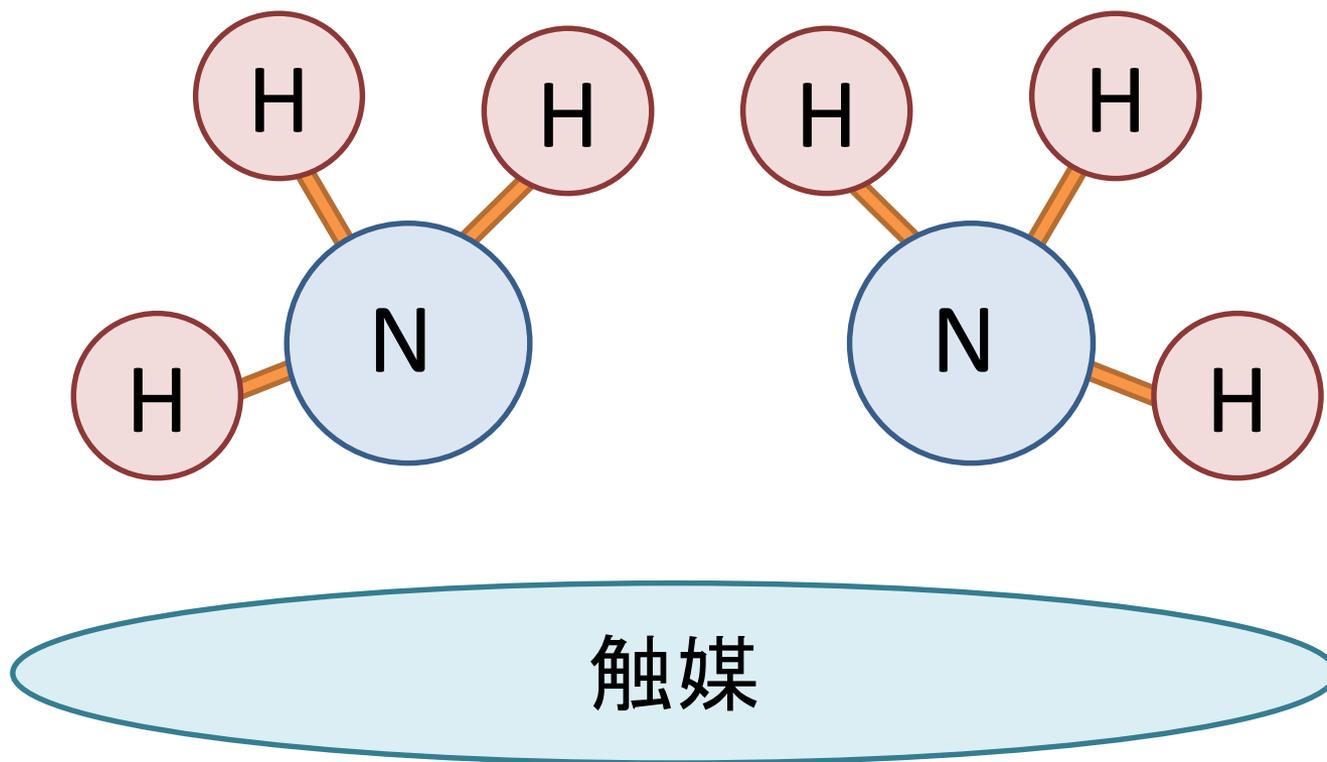
こうすると，途中の段階のエネルギーが低くなる

水素分子が来た時に，結合がまた組み替わる

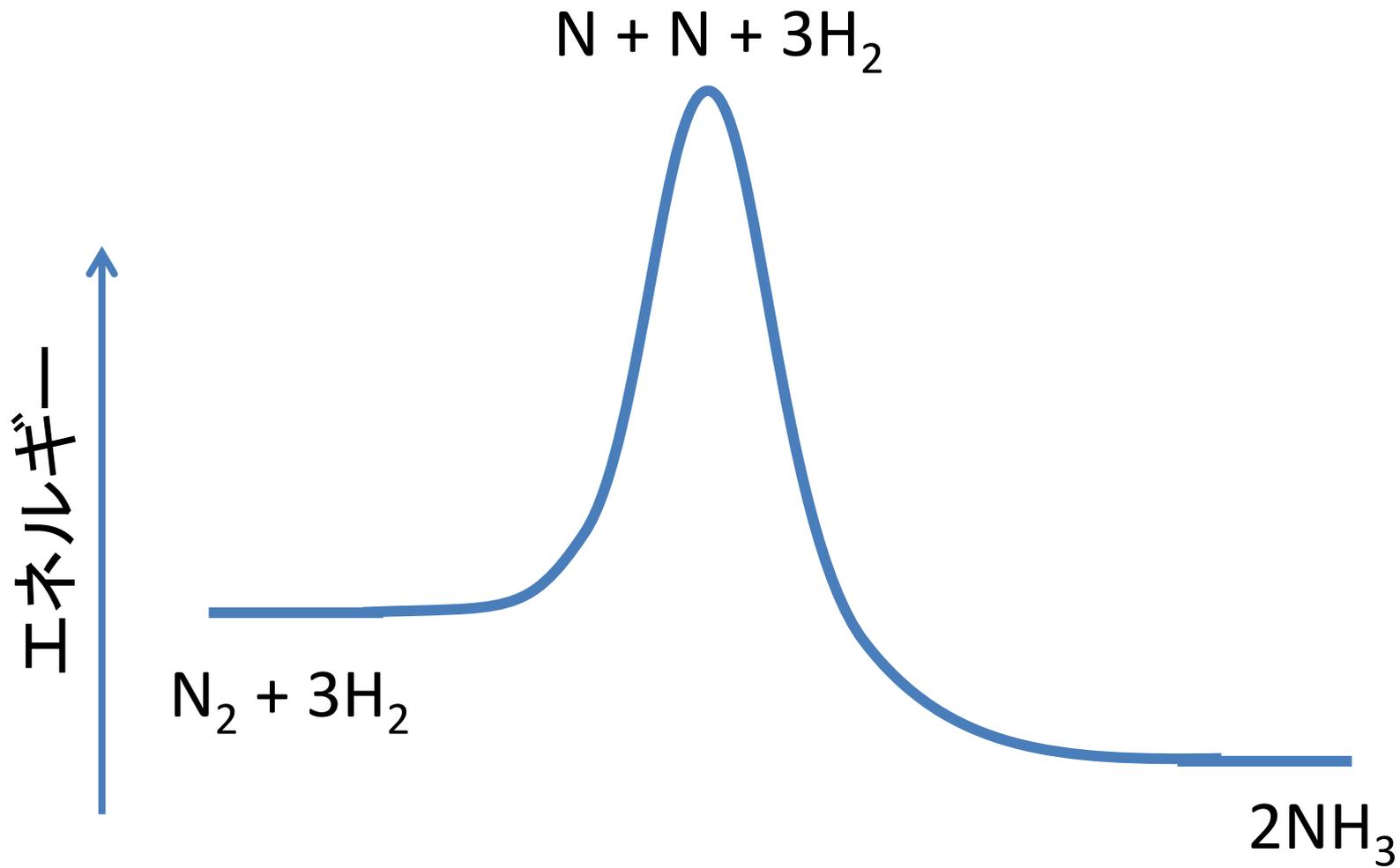


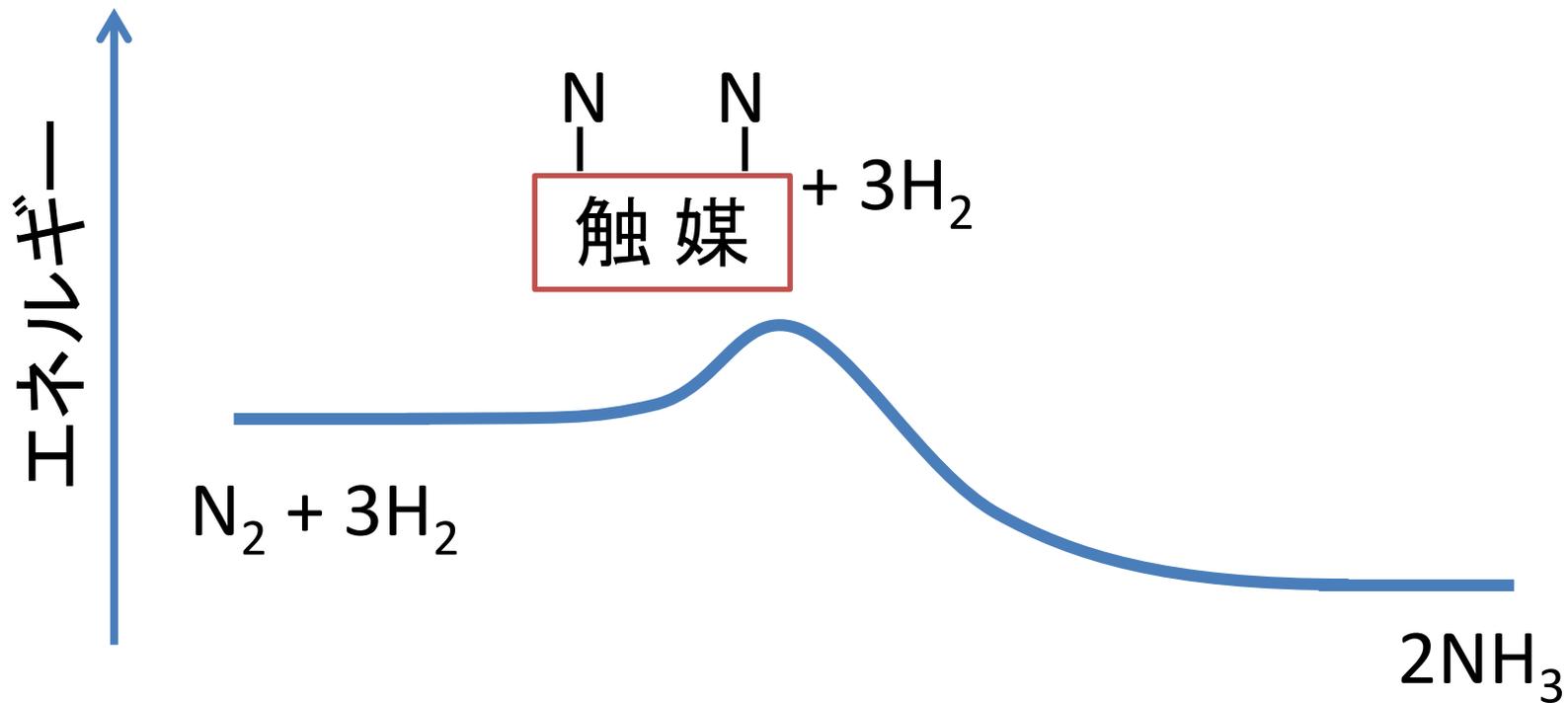
こうすると，途中の段階のエネルギーが低くなる

水素分子が来た時に，結合がまた組み替わる



こうすると，途中の段階のエネルギーが低くなる





活性化エネルギーが低い → 低温でも反応
※なお、触媒は逆反応も高速化する

触媒は反応を低温・高速に進めるために必要不可欠。
化学工業のありとあらゆるところで利用されている。

- ・ポリエチレンなどのプラスチックの合成(重合触媒)
重合反応を促進して, ポリマーを作る。
- ・エンジンからの排ガスの浄化(三元触媒)
酸化・還元反応を促進して, 有害成分を分解
- ・原油からの各種有機分子の生成(クラッキング)
原油中の大きな分子の分解を促進し低分子化
- ・窒素からのアンモニア合成(ハーバー・ボッシュ法)
窒素肥料の原料. 『空気からパンを作る』

.....etc.

そんなわけで、触媒の研究は化学メーカーの激戦区となっている。

(効率が1%変わるだけで、何十億円、何百億円という利益に繋がることも多い)

さらに、触媒として貴金属類が使われることが多い。

(白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの高価な金属で高い触媒活性を持つものが多い)

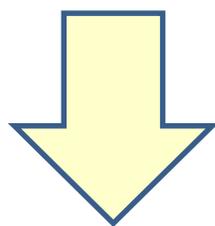
→ 多量に使うとなるとコストがかかる

「少量で」「活性が高く」「高耐久性で何度も使える」触媒を作ることが出来れば、大きな利益に繋がる。どうやれば触媒の能力を高められるだろうか？

2. 触媒とナノ科学

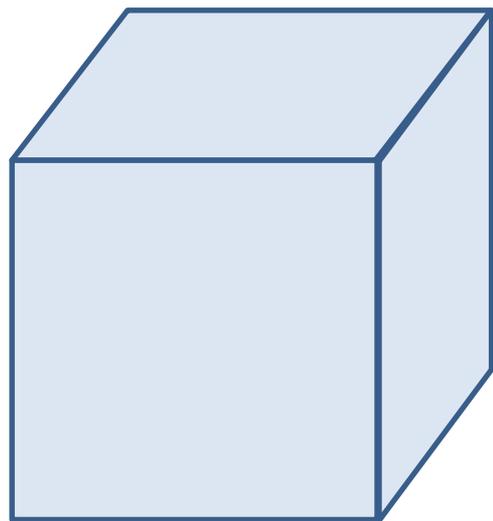
固体の触媒(非常に多い)の場合, 反応に関与できるのは表面の部分だけである.

つまり, 同じ重さ(=同じ量)なら, 大きな表面積を持つものほど効率が高い.

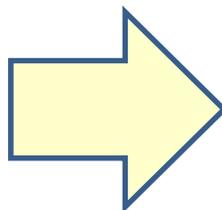


「触媒粒子は, 小さければ小さいほどよい！」

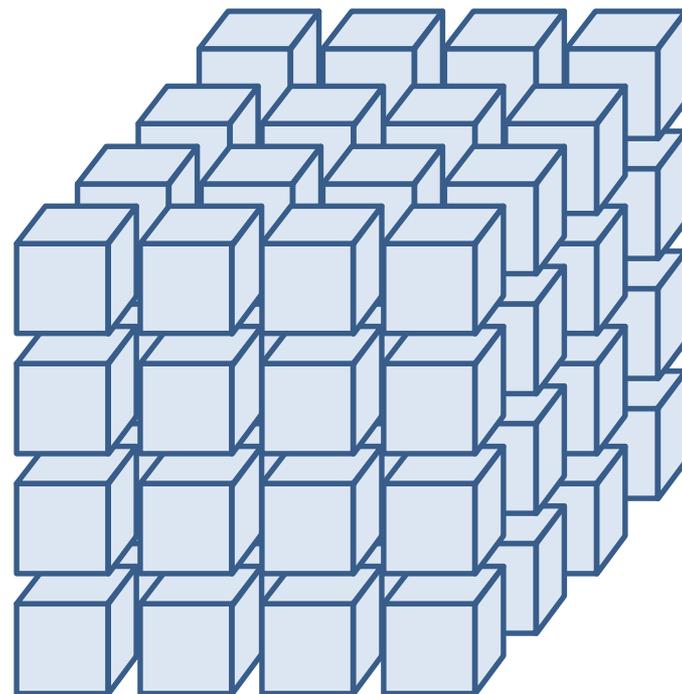
一辺の長さが「a」の立方体を考える.



表面積
 $6a^2$



縦・横・高さを
それぞれ4分割

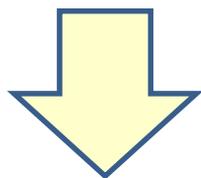


表面積
 $6(a/4)^2 \times 64 = 24a^2$

量(重さ)が同じでも、細かくすると表面は増える！
(同じ量の触媒でも、小さくすると効率が高い)

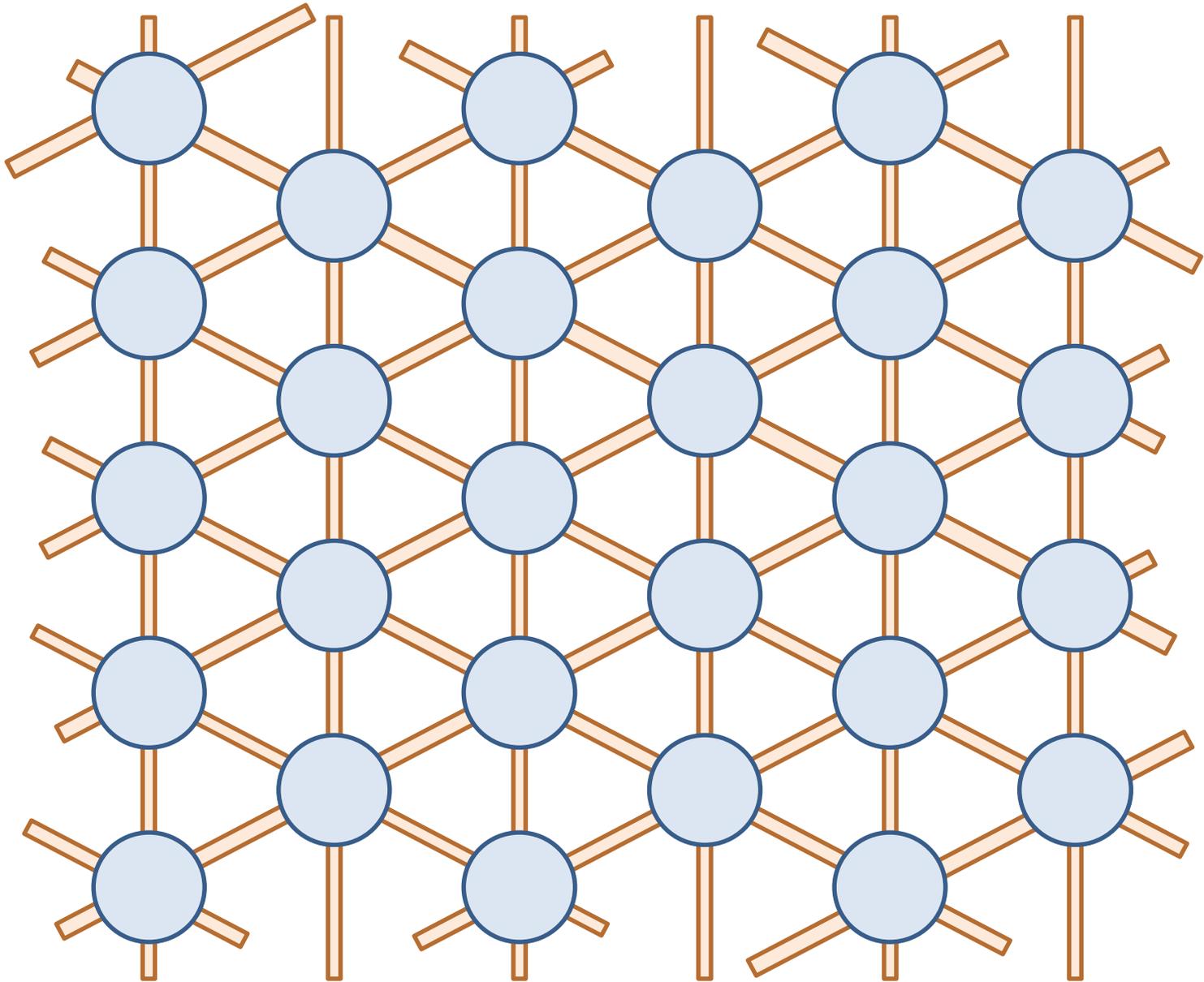
そのため、最近の(固体)触媒はほとんどがナノ粒子
※ナノ粒子: ナノメートル(10^{-9} m)ぐらいの大きさの粒

なら、どこまでも小さくすれば良い?

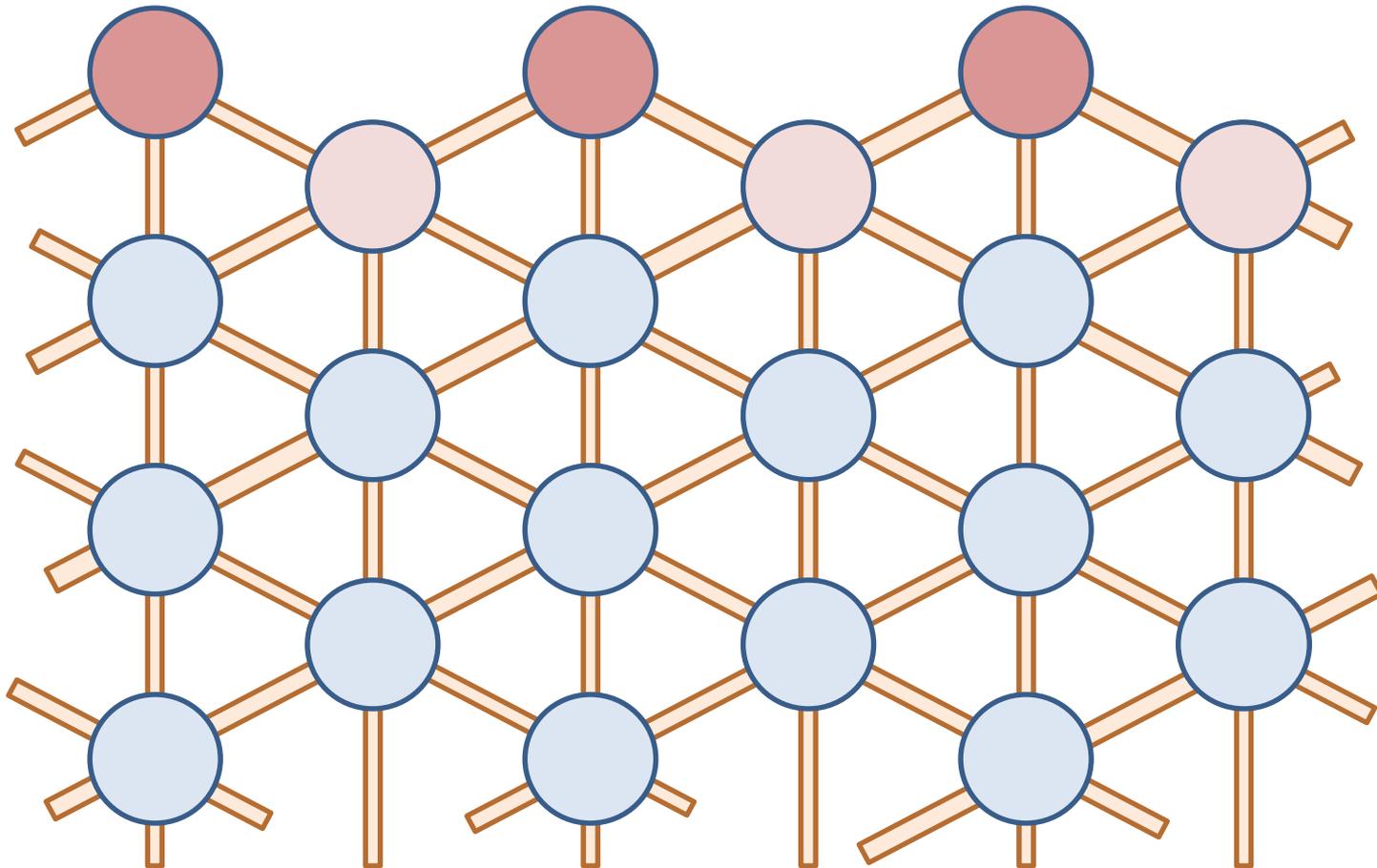


それはそれで別の問題が出る
「ナノ粒子は安定性が低い」

粒子内部の原子：多くの原子と結合しており，安定

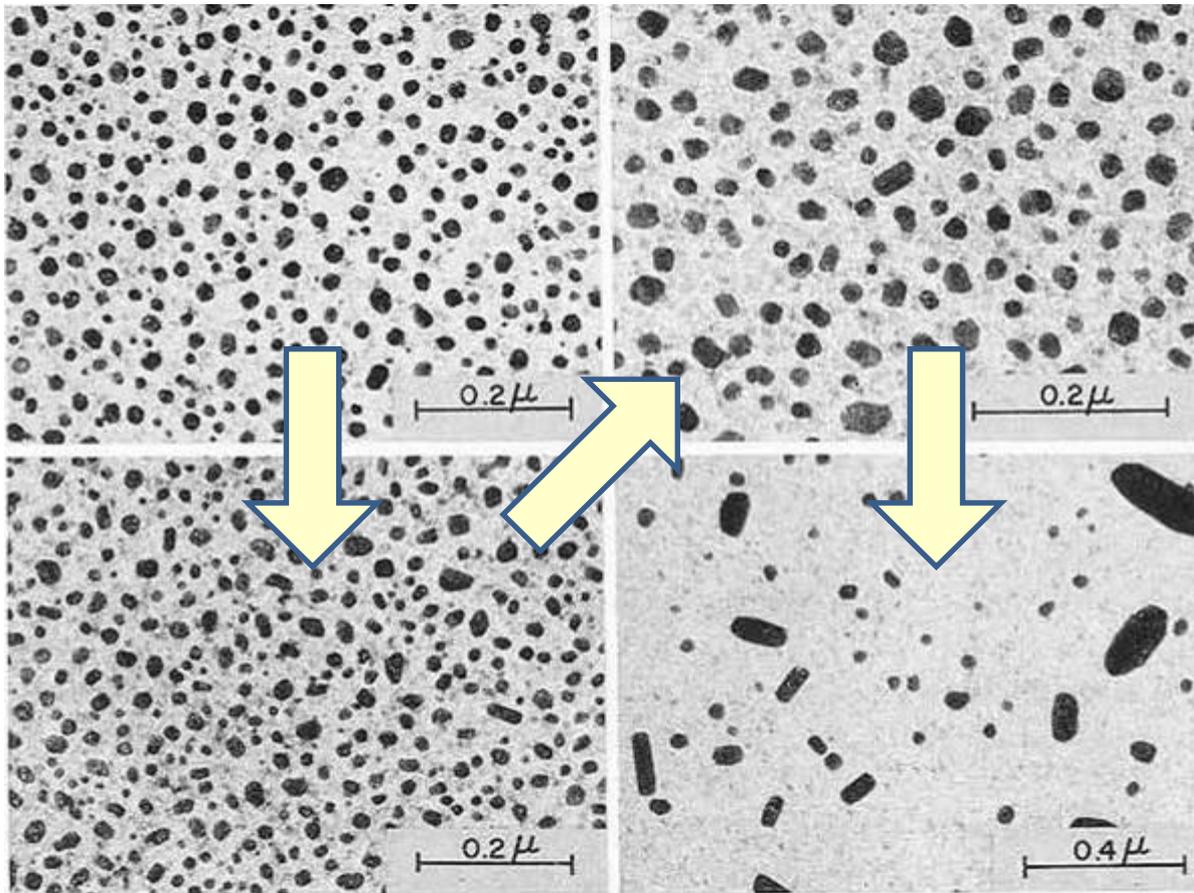


表面の原子：結合が少なく，エネルギーが高い
さらに，外部の分子・原子からの相互作用を受ける
→ 不安定で動きやすい



そのため、粒子が小さくなりすぎると融点が下がり、
すぐに溶けて隣の粒子とくっついてしまう。

→ 使っていると粒子が融合し大きく(シンタリング)



Pt/Al₂O₃@700 °C (本来のPtの融点は1700 °C以上)

P. Wynblatt and N.A. Gjostein, *Scripta Metallurgica*, 7, 969-975 (1973)

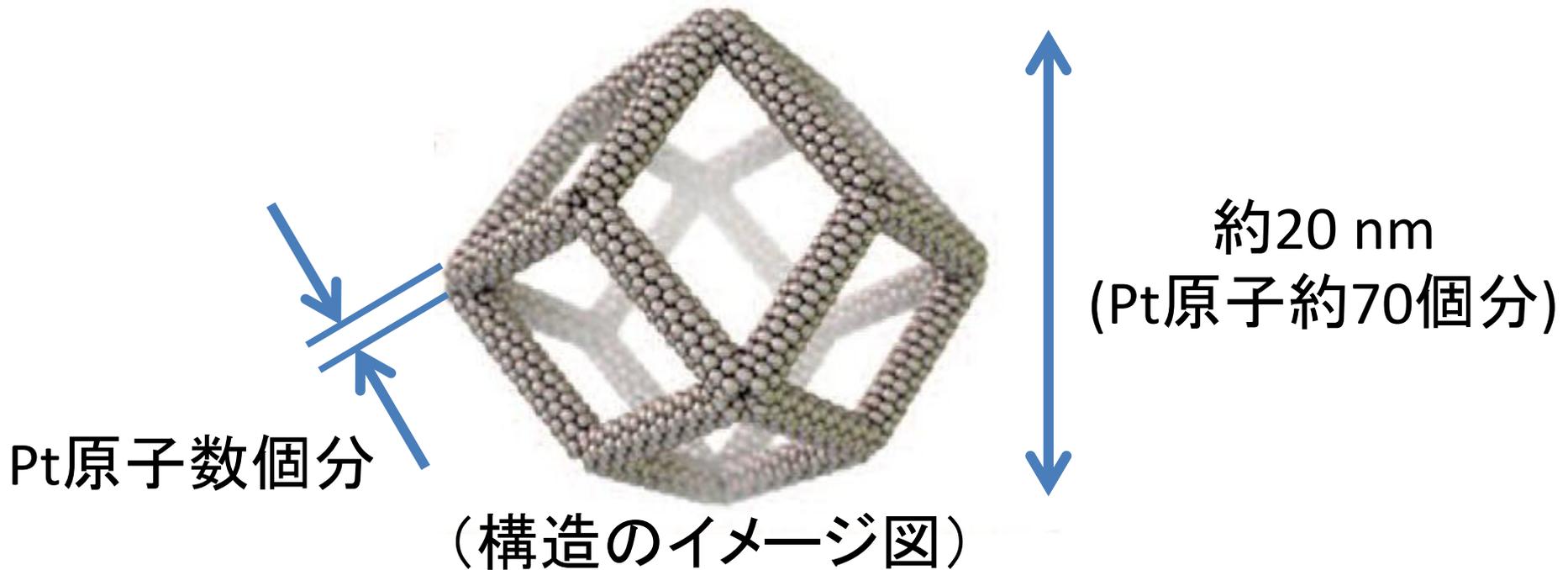
そのため,

- ・小さくて大きな表面積を持ち
- ・同じ表面積でも活性が高く
- ・高温に耐え(熱安定性)
- ・何度も繰り返し使える(高耐久性)

という特性を併せ持つ触媒の開発が続けられている。
(そういうものが作れると, 大きな利益に繋がる)

3. 高性能な「ナノフレーム触媒」

Chenらが作り出した新たな形状の触媒： 「Pt₃Niナノフレーム触媒」

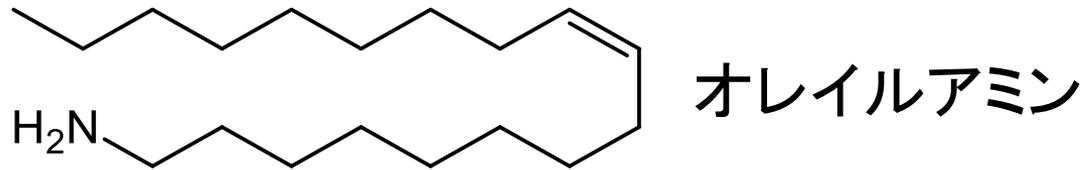


- ・多面体型ナノ粒子の、エッジ(辺)だけを残した構造
- ・非常に大きな比表面積(単位重量あたりの面積)
- ・内部を液体が流動できる＝反応物質のアクセスが容易

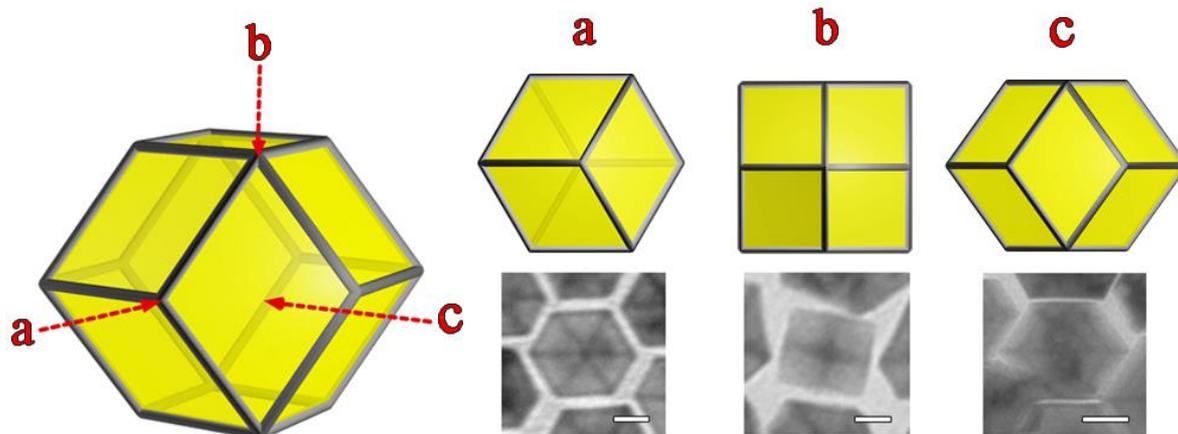
どうやってこんな構造を作り出したのか？

① PtNi₃ナノ粒子を作る

Pt⁴⁺とNi²⁺の溶けた水にオレイルアミンを入れ加熱



- ・オレイルアミンの還元力によりPtとNiが中性に還元
- ・出来た粒子の表面をオレイルアミンが覆って安定化
→ 粒子の成長を抑制(ナノ粒子で止まる)



② PtNi₃ナノ粒子をPt₃Niナノフレームに変換する

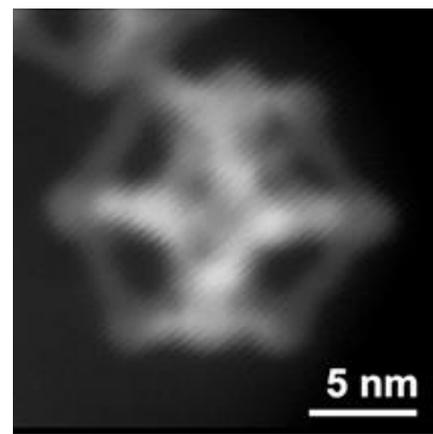
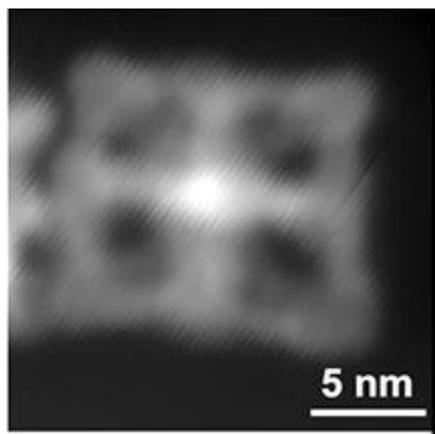
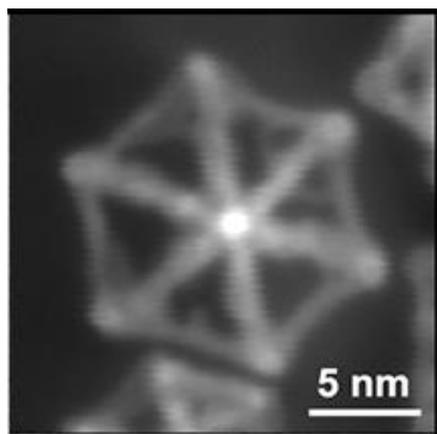
粒子を溶媒に混ぜ、オレイルアミンを加え大気中で放置

→ 酸化されやすい部分が酸素で酸化されイオンに

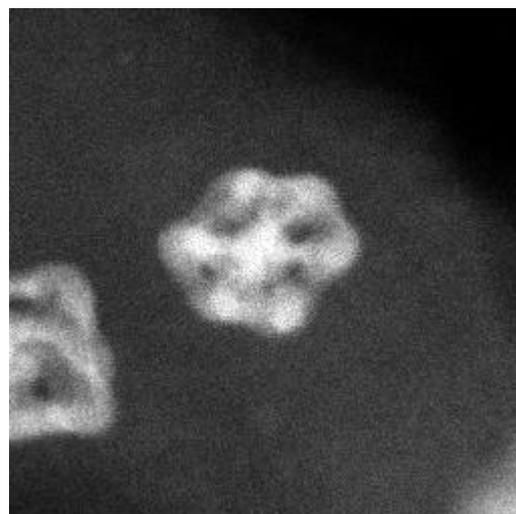
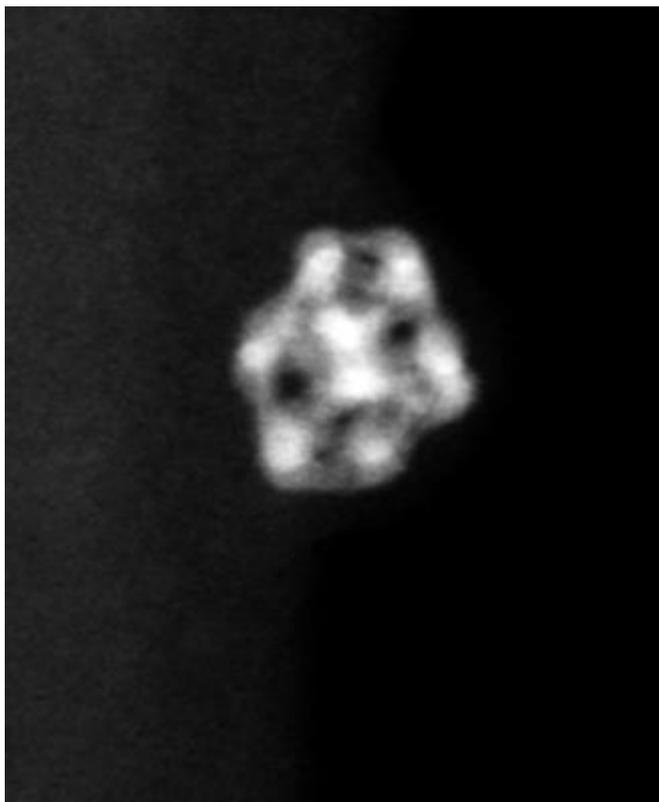
→ イオンはオレイルアミンと錯体を作り、溶け出す

→ 「Ptの多いフレーム部分」だけ残る

たったこれだけで、きれいなナノフレーム構造が生成



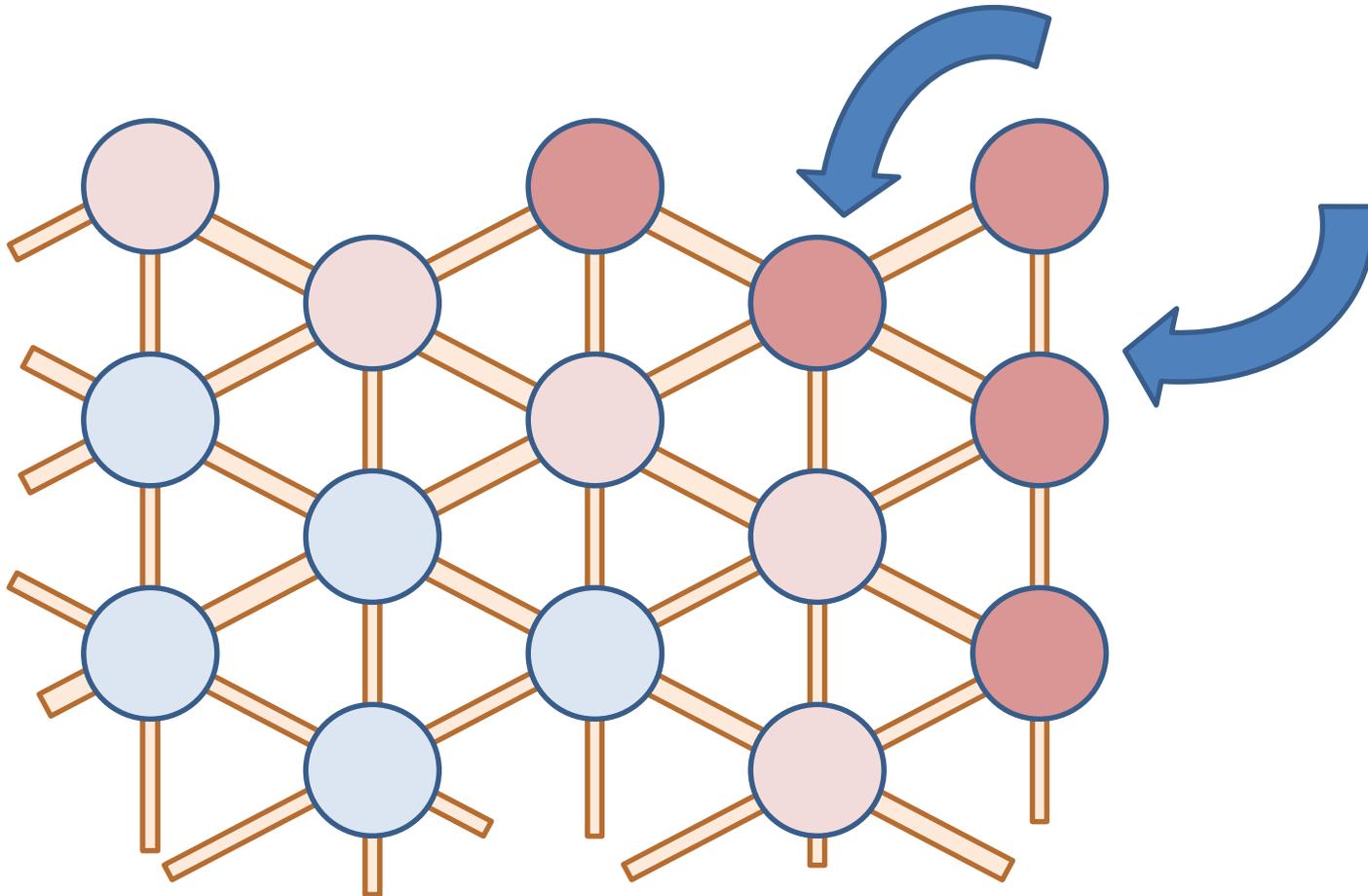
角度を変えながら電子顕微鏡で何枚も写真を撮り、動画に



確かに中空のフレーム構造が出来ている

なぜ「フレーム部分」にだけPtが多いのか？

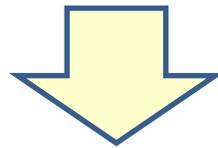
エッジ(辺)の部分: 面の部分よりさらに不安定
結合が少ない & 2方向から攻撃される → 削られやすい



ナノ粒子が出来る途中で.....

エッジの部分にNi(イオンになりやすい)がくっつく
→ 溶媒中の分子に削られて外れやすい

エッジの部分にPt(安定)がくっつく
→ 削られにくく, そのまま残る可能性が高い

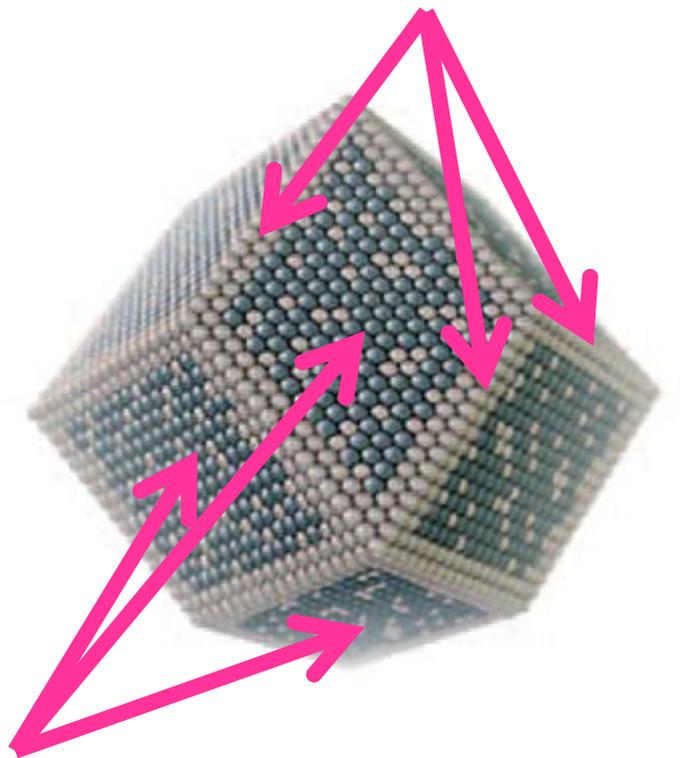


この結果, ナノ粒子が出来た段階で既にエッジの部分はPtが高濃度で存在.

※電子顕微鏡を使った元素マッピングでも確認済み

出来たばかりのナノ粒子

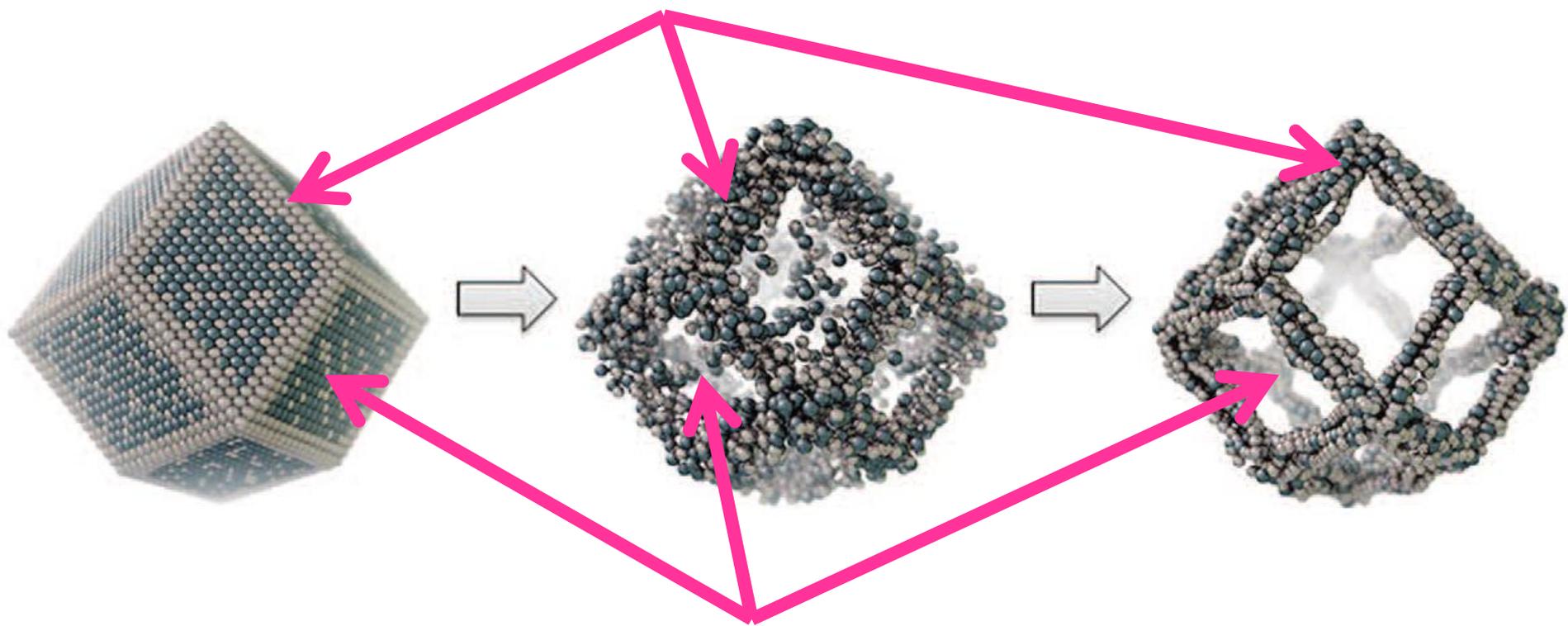
エッジの部分：ほとんどがPt



面や内部：NiとPtが混ざって存在 (PtNi₃)

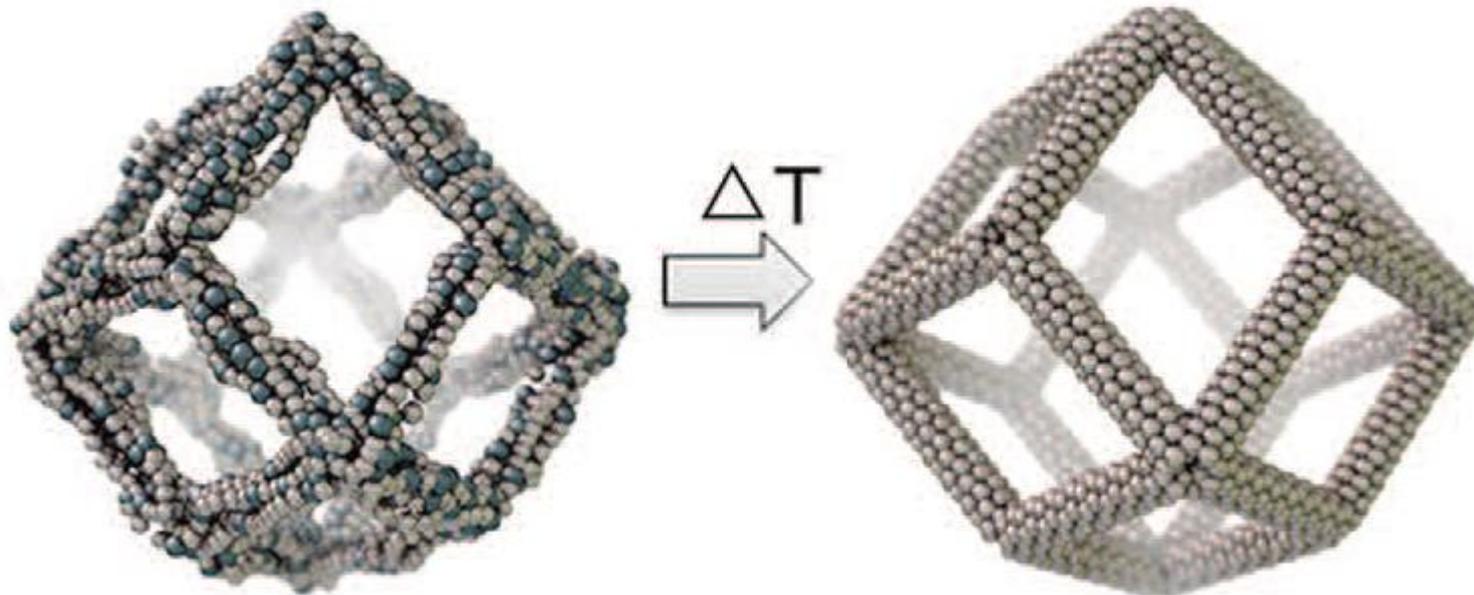
酸素で削り出す(酸化してイオンにし, 錯体として除去)

エッジの部分: Ptの多い部分は酸素に強く, そのまま残る



面の部分: Niは酸素で酸化され, 削り取られていく.
Niに混じっていたPtも, 周囲のNiが削り出されてしまうと
原子として孤立しているので, 弱い(一緒に削られる)

最後に真空中で加熱すると、最表面がPtだけになる

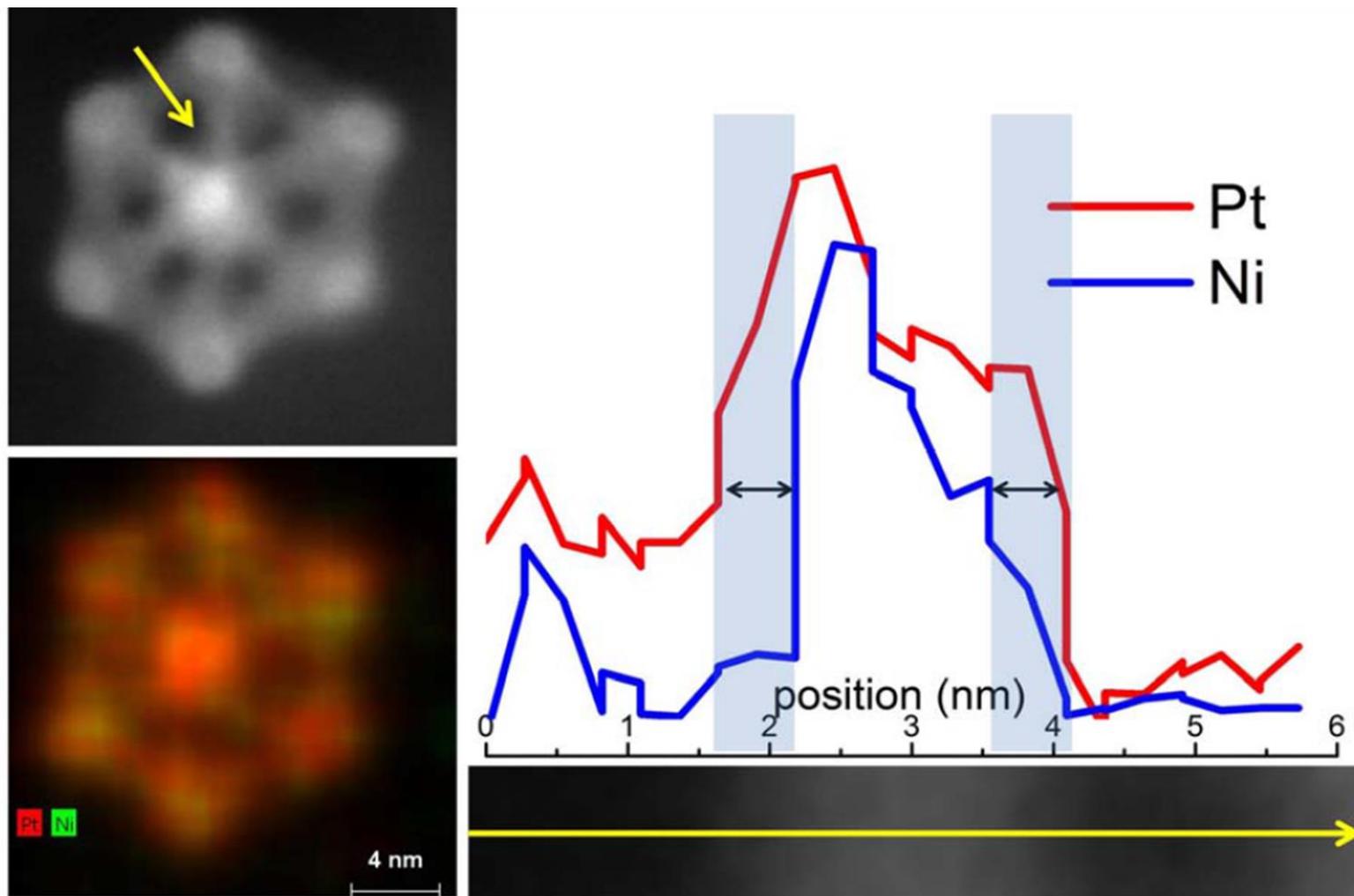


NiとPtがごちゃ混ぜ

弱いNiは、安定な内側に引っ込む
どこでも安定なPtは、表面に移動

「表面はPt, 中身はNi」

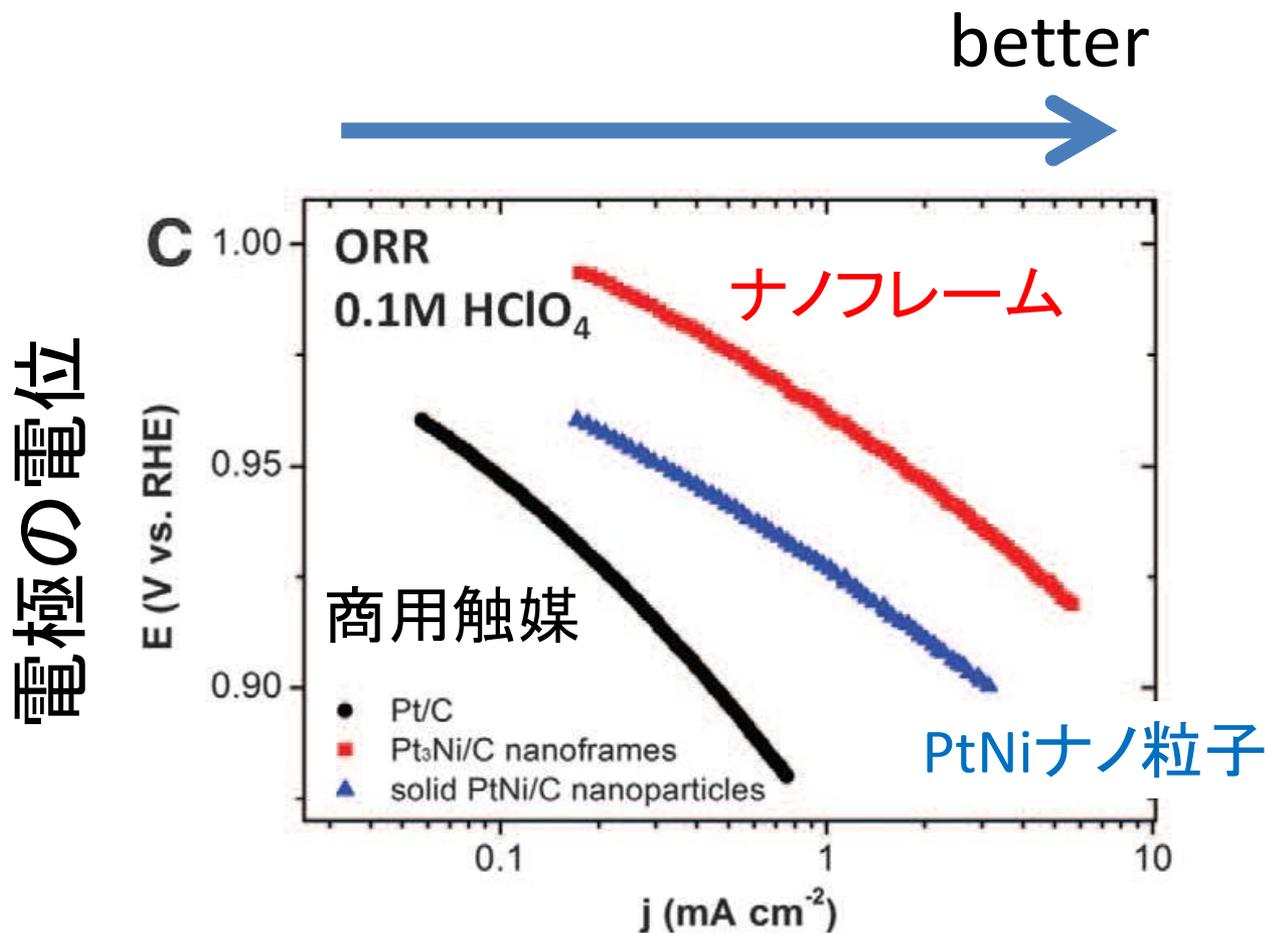
本当に表面はPtか？ → 電顕で局所元素分析



エッジ1本を見ると，端の部分はPtだけ。

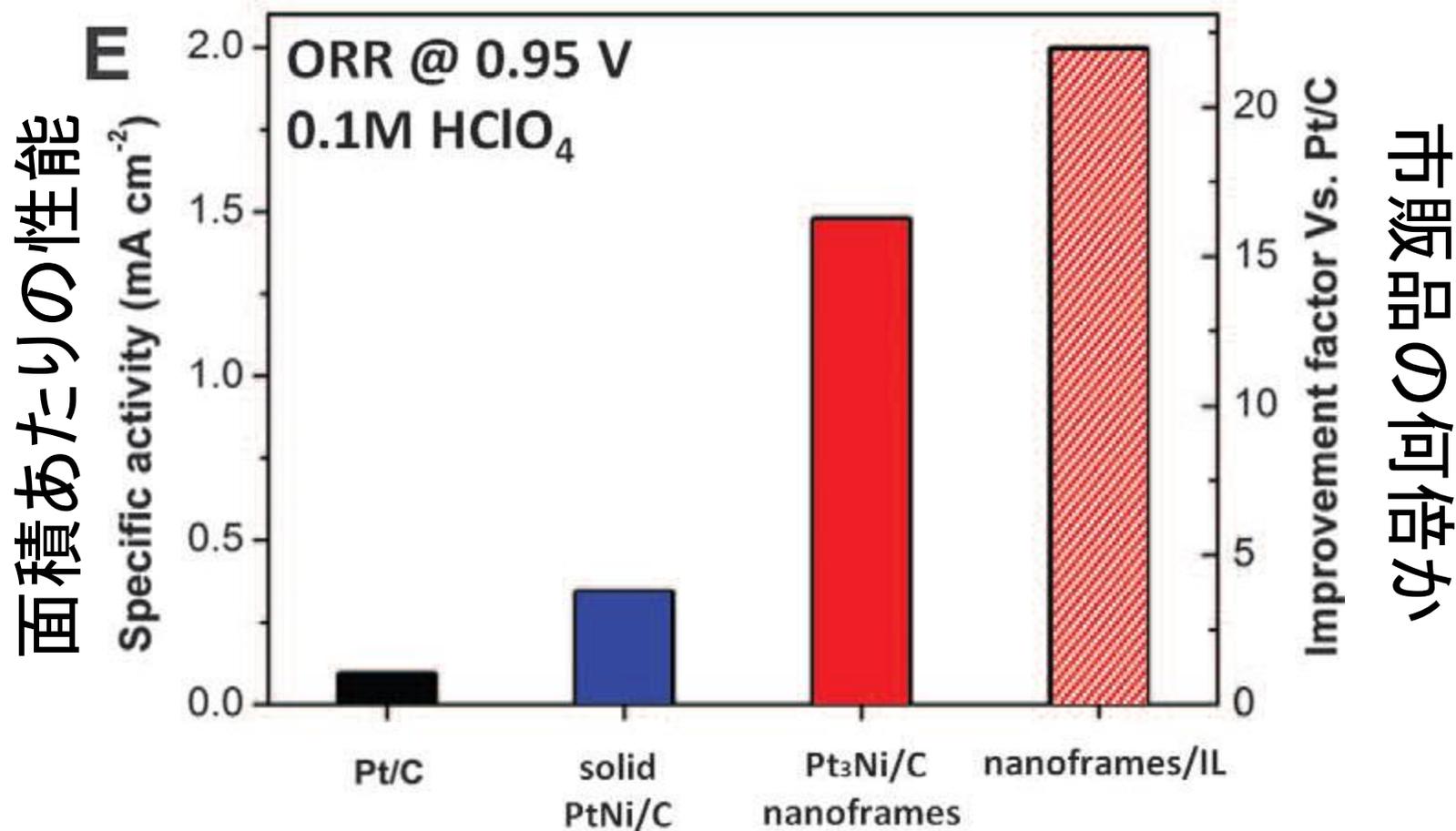
では、肝心の触媒としての性能は？

酸素還元反応(燃料電池用触媒)での速度測定



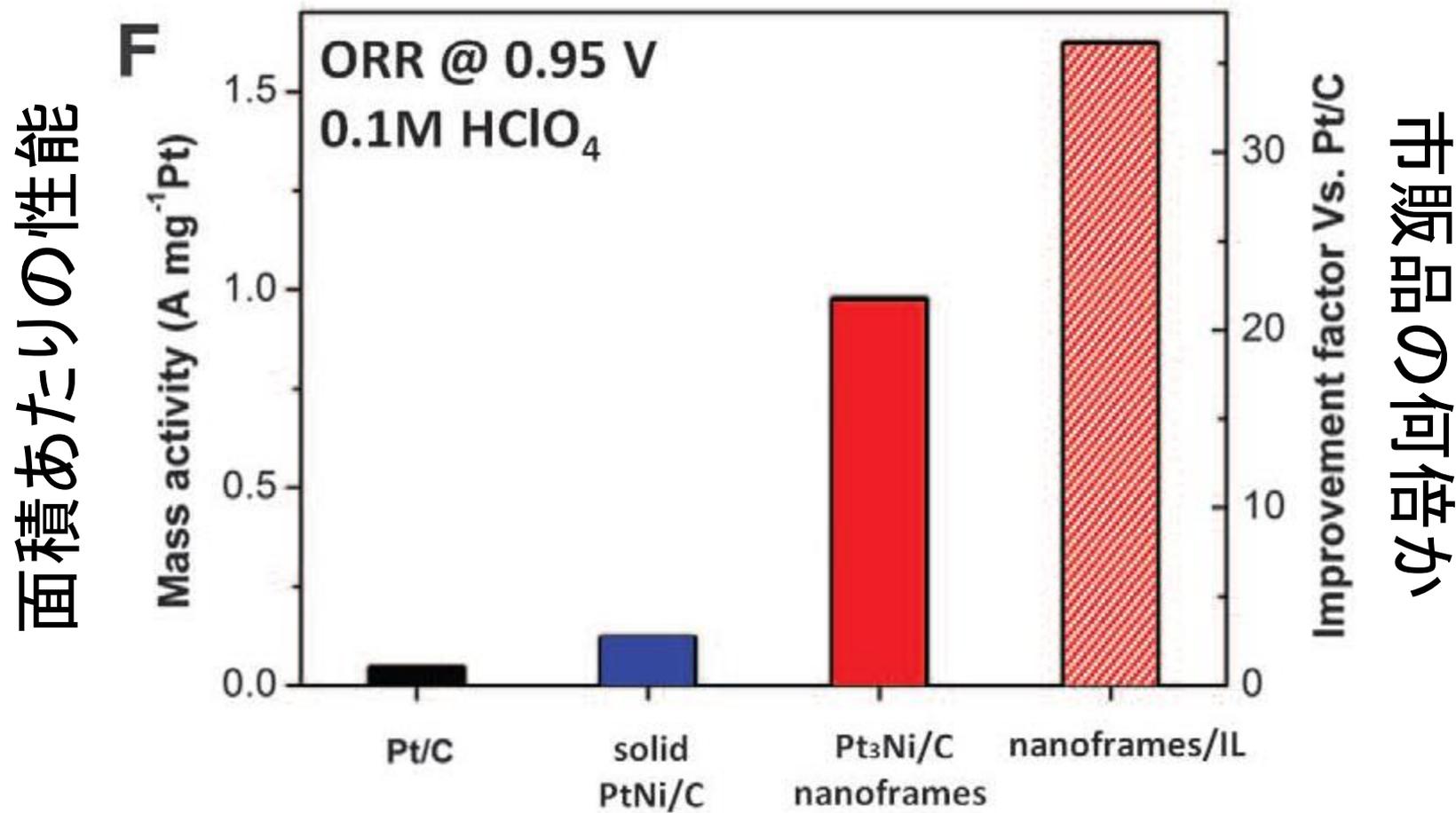
その時に流れた電流
(=酸素の反応量)

単位面積あたりの性能



単に面積が大きいだけでなく、同じ面積でもより高い活性を示している。

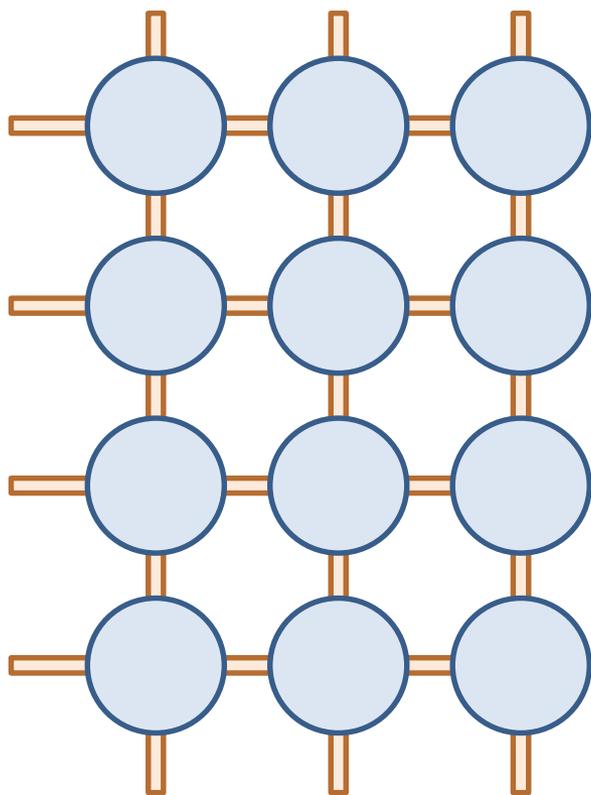
Ptの重量あたりでの比較



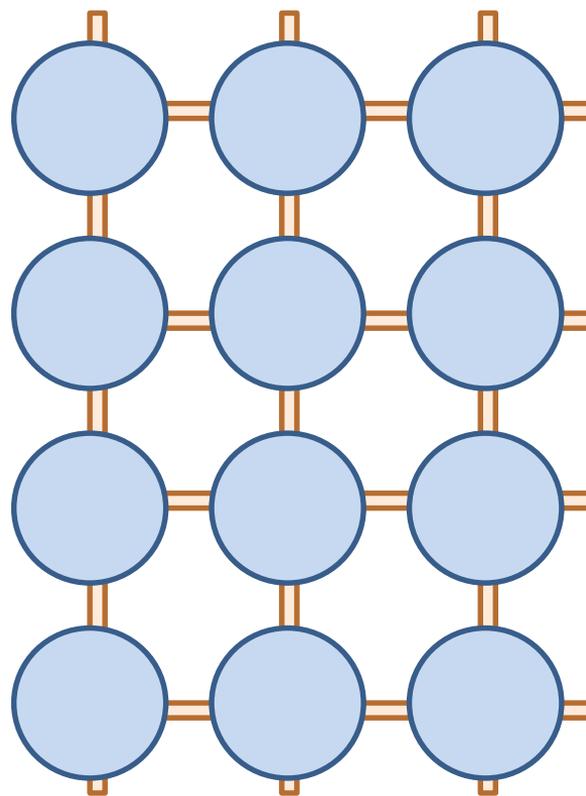
1/20以下のPtで、同じだけの性能が出せる

活性が高い理由：内部のNiの存在

PtとNiは原子の大きさが違う



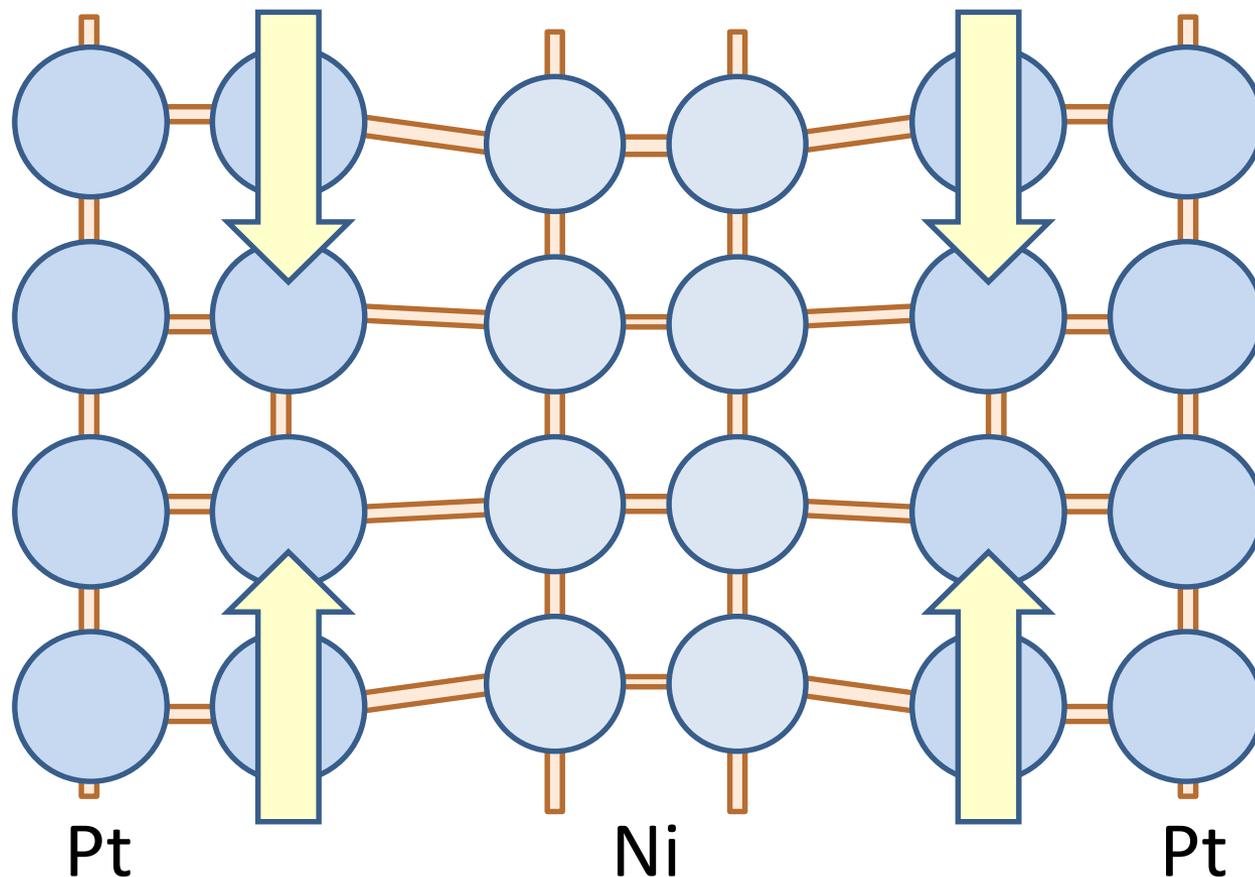
Ni



Pt

ナノフレーム：内側にはNi，外側はPt

→ Ptの薄い膜に，圧縮する力が加わる

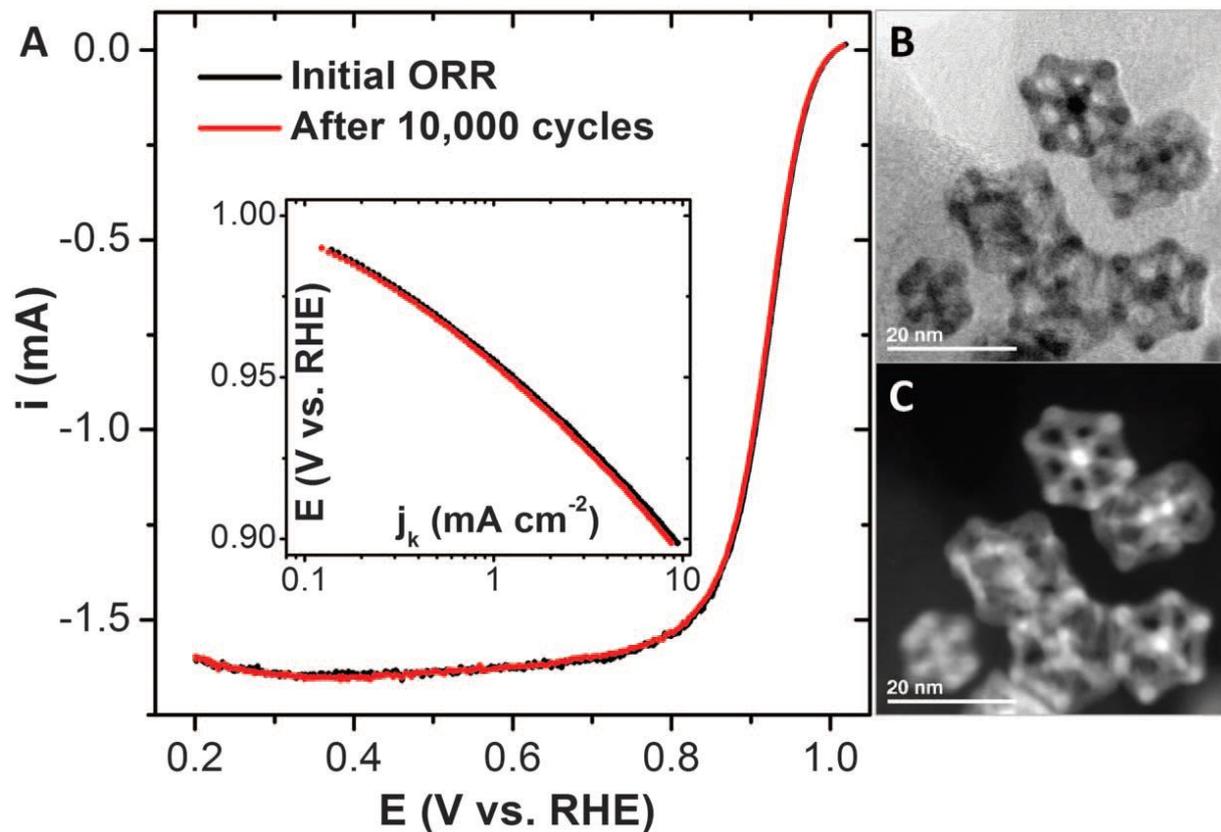


Ptの原子間隔が縮み，酸素原子が外れやすい構造をとる
→ 反応した分子がすぐ外れるので，効率的に反応が進む

※基板の上に薄膜を作ると、結晶格子のサイズの違いにより圧縮されたり引き延ばされたりして、性質が変わる事が多い。

この現象は、パソコンや携帯電話用の高性能なCPUを作る際などにも利用されている(歪シリコン)。

耐久性も高い

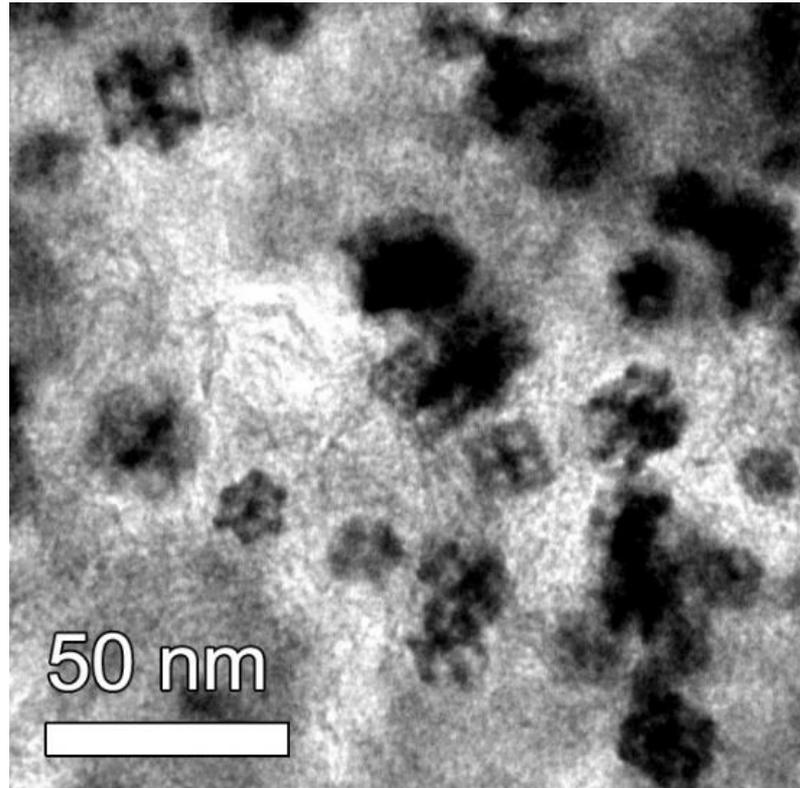


還元反応を1万回行っても、活性がほとんど変わらない

※構造も全く変化無し(右図は反応後の電顕写真)

※市販品だと、活性が6割ぐらいに落ちる.

加熱にも比較的強い



不活性ガス中なら, 400 °Cで数時間焼いても耐える

要するに,

- ・簡単に作れて
- ・活性が非常に高く(=Pt使用量を激減可能)
- ・繰り返し安定性も非常に高く
- ・熱安定性も高い

という長所を持った新しい触媒が開発された.

しかも著者らはPt-Niだけではなく,

Pt-Co, Pt-Cu, Pt-Rh-Ni, Pt-Pd-Ni

など他の金属との組み合わせでも同じ構造を作れる
ことを報告 → 今後様々な触媒に応用できる?