

平成30年9月6日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06572

研究課題名(和文) 水素製造用規則型金属間化合物ナノ粒子触媒の創製

研究課題名(英文) Synthesis of ordered intermetallic nanoparticle catalysts for hydrogen production

研究代表者

許 亜 (XU, YA)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：00370304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属不要でかつ高性能な水素製造触媒を開発するため、熱プラズマ法で規則型Ni-SnおよびNi-Fe基の金属間化合物のナノ粒子の創製を行い、メタノールの分解及びメタンの水蒸気改質反応の触媒特性を調べた。Ni<sub>3</sub>Snナノ粒子は高い活性、安定性及び水素選択性を有することを見出した。また、Mgを添加したNi<sub>3</sub>Feナノ粒子は高い活性と炭素析出抑制特性を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to develop efficient and inexpensive catalysts for hydrogen production, Ni-Sn and Ni-Fe based intermetallic nanoparticles were fabricated by a thermal plasma method, and their catalytic properties for methanol decomposition and methane steam reforming were examined. Ni<sub>3</sub>Sn showed high catalytic activity, stability, and hydrogen selectivity. Ni<sub>3</sub>Fe with the addition of Mg showed high activity and carbon deposition resistance.

研究分野：工学

キーワード：水素製造触媒 金属間化合物 ナノ粒子 熱プラズマ メタノール分解 メタンの水蒸気改質

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池の普及には、燃料となる水素を安価で効率よく作り出す必要がある。現在、水素は Ru、Pt、Ni、Cu などの金属触媒を用いて、主に化石燃料の改質反応により製造されている。しかし、貴金属は高価であり、Ni、Cu は触媒性能が不十分である。貴金属不要かつ高性能な水素製造触媒の開発は不可欠である。規則構造を持つ金属間化合物は、純金属や合金では得られない物性（例えば、耐熱性、形状記憶、超伝導、水素吸蔵など）を示す。このような規則構造を反映した表面の原子配列や電子状態には特異な触媒特性が期待できる。これまで金属間化合物を触媒として応用する研究は少ないが、新しい触媒材料としての可能性が示唆されている。

従来の金属ナノ粒子触媒調製によく用いられている金属塩などを液相中で還元する方法は、低温で行うため、規則構造の形成は難しい。そのため、規則構造を持つ金属間化合物のナノ粒子の触媒特性に関する知見は極めて少ない。本研究は、高温熱プラズマ法で規則構造を持つ金属間化合物のナノ粒子を合成することにより、従来の金属や合金ナノ粒子触媒にない新しい水素製造触媒の発見が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究は超高温熱プラズマ法を用い、規則型 Ni 基金属間化合物のナノ粒子の創製及び水素製造触媒特性の解明を目的とする。触媒特性はメタノール及びメタンの分解反応、改質反応を取り上げ、触媒特性に及ぼすナノ粒子の規則構造、形態（サイズ、形状など）及び化学組成の影響を検討し、金属間化合物ナノ粒子の触媒特性発現機構の解明を図る。

### 3. 研究の方法

触媒反応中に安定的に存在できる規則型 Ni 基金属間化合物のナノ粒子を熱プラズマ法で作製する。安定な Ni 基金属間化合物群については、酸化物生成標準自由エネルギーが Ni に近い元素との金属間化合物に着目し、エリンガム・ダイアグラムを用いて有望な候補を選定する。ナノ粒子の作製は真空アークプラズマ蒸着法を用いる。作製したナノ粒子のキャラクタリゼーション（結晶構造、組成、形態）の結果を熱プラズマ作製にフィードバックし、ナノ粒子の化学組成、規則構造および形態（粒子サイズ、形状）の制御には最適な作製条件を確立する。メタノール、メタンからの水素製造反応を用いて、作製したナノ粒子の水素製造触媒特性を検証する。触媒反応前後のナノ粒子のキャラクタリゼーションを行い、触媒特性に及ぼすナノ粒子の結晶構造、形態（サイズ、形状など）及び化学組成の影響を調べる。

### 4. 研究成果

(1) Ni-Sn 及び Ni-Fe 系金属間化合物ナノ

### 粒子の作製

熱プラズマ蒸着法を用いて、Ni-Sn および Ni-Fe における各化合物 ( $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe-Mg}$ ) のナノ粒子を作製した。作製したナノ粒子のキャラクタリゼーションは、X線回折(XRD)、比表面積測定(BET法)、電子顕微鏡(TEM、SEM)などにより行った。図1は作製した  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  ナノ粒子の X 線回折測定結果を示す。ほぼ  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  単相になっていることが分かる。また、窒素ガス吸着で測定した比表面積は  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  程度である。

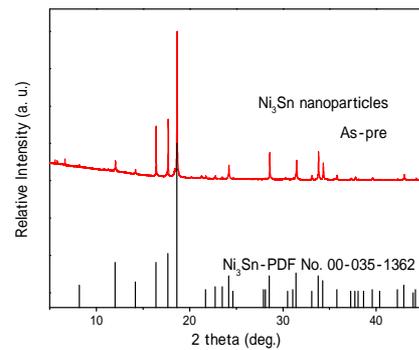


図1  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  ナノ粒子の放射光 XRD 測定結果

図2は  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  ナノ粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。これらのナノ粒子の粒径は主に数 nm ~ 100nm の範囲にあることが分かる。

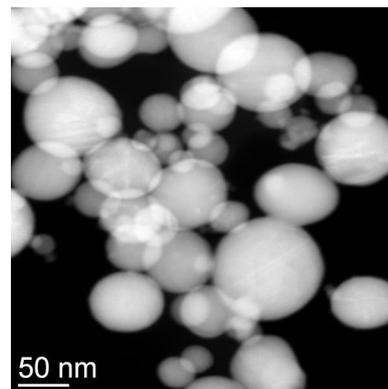


図2  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  ナノ粒子の電子顕微鏡観察結果 (HAADF-STEM 像)

(2) Ni-Sn 及び Ni-Fe 系金属間化合物ナノ粒子の触媒特性

メタノールの分解反応に対し、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  の各化合物のナノ粒子の触媒特性を測定した結果、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$  は  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  より高い活性、安定性及び水素選択性を有す

ることが分かった。図3はNi<sub>3</sub>Sn ナノ粒子の673Kで70時間等温実験中の各生成ガスの生成速度の測定結果を示す。主にH<sub>2</sub>とCOが生成され、メタノール分解に高い選択性を示した。また反応中H<sub>2</sub>とCOの生成速度は安定的に維持され、高い安定性を示した。

メタンの水蒸気改質に対し、Ni<sub>3</sub>Fe及びMg

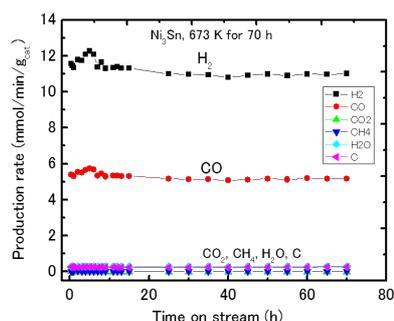


図3 メタノール分解反応に対するNi<sub>3</sub>Sn ナノ粒子の触媒活性

を添加したNi<sub>3</sub>Fe (Ni-15Fe-13Mg(at%)) ナノ粒子の触媒特性を測定した結果、Mgを添加したNi<sub>3</sub>Fe ナノ粒子はNi<sub>3</sub>Feより高い触媒活性を示した(図4)。

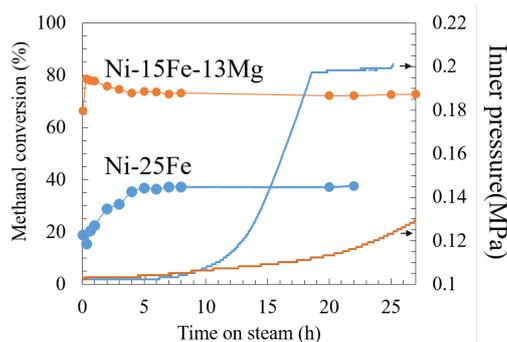


図4 メタンの水蒸気改質に対するNi<sub>3</sub>Fe及びNi<sub>3</sub>Fe-Mg ナノ粒子の触媒活性

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

1. Ya Xu, Toshiko Harimoto, Linsheng Wang, Toshiyuki Hirano, Hirotaka Kunimori, Yuta Hara, Yasushi Miyata, Effect of steam and hydrogen treatments on the catalytic activity of pure Ni

honeycomb for methane steam reforming, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 129 (2018) 63-70. (査読有)

2. Toshiyuki Hirano, Ya Xu, Catalytic properties of a pure Ni coil catalyst for methane steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 30621-30629. (査読有)

3. Haruka Mitani, Ya Xu, Toshiyuki Hirano, Masahiko Demura, Ryuji Tamura, Catalytic properties of Ni-Fe-Mg alloy nanoparticle catalysts for methanol decomposition, *Catalysis Today* 28 (2017) 669-676. (査読有)

4. Ya Xu, Junya Sakurai, Yuden Teraoka, Akitaka Yoshigoe, Masahiko Demura, Toshiyuki Hirano, Initial oxidation behavior of Ni<sub>3</sub>Al (210) surface induced by supersonic oxygen molecular beam at room temperature, *Applied Surface Science* 391 (2017) 18-23. (査読有)

5. Ya Xu, Yan Ma, Masahiko Demura, Toshiyuki Hirano, Enhanced catalytic activity of Ni<sub>3</sub>Al foils towards methane steam reforming by water vapor and hydrogen pretreatments, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 7352-7362. (査読有)

6. Yusuke Hiramitsu, Masahiko Demura, Ya Xu, Masanari Yoshida, Toshiyuki Hirano, Catalytic properties of pure Ni honeycomb catalysts for methane steam reforming, *Applied Catalysis A: General* 507 (2015) 162-168. (査読有)

7. Takao GUNJI, Toyokazu TANABE, Govindachetty SARAVANAN, Shingo KANEKO, Hideki YOSHIKAWA, Yoshitaka MATSUSHITA, Nobuaki SEKIDO, Ya XU, Shigenori UEDA, Hideki ABE, Futoshi MATSUMOTO, Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reactions by Carbon-supported High-index-facet Pt-Ti Nanoparticles, *Electrochemistry* 83 (2015) 7-11. (査読有)

8. Meiqiang Fan, Ya Xu, Junya Sakurai, Masahiko Demura, Toshiyuki Hirano, Yuden Teraoka, Akitaka Yoshigoe, Spontaneous activation behavior of Ni<sub>3</sub>Sn, an intermetallic catalyst, for hydrogen production via methanol decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 12663-12673. (査読有)

[学会発表](計 7 件)

1. 許亜、張本敏子、王林勝、平野敏幸、國枝洋尚、原悠太、表面 Ni-Re ナノ合

金粒子層の生成によるNi箔八ニカムのメタン水蒸気改質触媒特性の向上、日本金属学会 2018 年春期講演大会、2018 年 3 月 19-21 日、千葉。

2. Ya Xu, Toshiyuki Hirano, Hirotaka Kunieda and Yuta Hara, High cell density Ni honeycomb catalysts for methane steam reforming, The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering (APCRE 2017) Symposium, Nov. 12-15, 2017, Shanghai, China.
3. Ya Xu, Junya Sakurai, Toshiyuki Hirano, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Initial Oxidation Behavior of Ni<sub>3</sub>Al (111), (110), (210) Surfaces Induced by Supersonic Oxygen Molecular Beam / Initial Oxidation Behavior of Ni<sub>3</sub>Al (111), (110), (210) Surfaces Induced by Supersonic Oxygen Molecular Beam, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Oct. 22-26, 2017, Tsukuba, Japan.
4. 許亜、平野敏幸、國枝洋尚、原悠太、高セル密度Ni八ニカム触媒の作製及びメタン水蒸気改質触媒特性、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017 年 9 月 6 ~ 8 日、北海道。
5. Linsheng WANG, Ya XU, Toshiyuki Hirano, Hirotaka Kunieda, Yuta Hara, Effect of surface alloying on catalytic properties of Ni honeycomb for steam methane reforming, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017 年 9 月 6 ~ 8 日、北海道。
6. 許亜、出村雅彦、平野敏幸、熱プラズマ法によるNi<sub>3</sub>Sn ナノ粒子の作製とそのメタノール分解触媒特性、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月 21-22 日、大阪。
7. Ya XU, Shiyu Ma, Jianxin Zhang, Masahiko demura, Toshiyuki, Catalytic properties of Ni<sub>3</sub>Sn intermetallic nanoparticles fabricated by thermal plasma process, the 9th International Conference on advanced materials, May 29-Jun. 03, 2016, Graz, Austria.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称：水素製造用触媒、その製造方法、および、それを用いた水素製造装置  
発明者：許亜、王林勝、平野敏幸  
権利者：国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
種類：特許  
番号：特願 2017-155536

出願年：2017  
国内外の別：国内

名称：水素製造用触媒及びその製造方法、並びに水素製造装置  
発明者：許亜、王林勝、平野敏幸、國枝洋尚  
権利者：国立研究開発法人 物質・材料研究機構、(株) 広島  
種類：特許  
番号：特願 2017-155732  
出願年：2017  
国内外の別：国内

名称：Ni 基金属間化合物を含む触媒、その製造方法、および、それを用いた水素の製造方法  
発明者：許亜、三谷晴香、出村雅彦、平野敏幸  
権利者：国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
種類：特許  
番号：特願 2015-022565  
出願年：2015  
国内外の別：国内

取得状況 (計 1 件)

名称：水素製造用触媒、その製造方法及び水素製造方法  
発明者：長谷川誠、平光雄介、吉田正就、出村雅彦、許亜  
権利者：国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
種類：特許  
番号：特許 6015238  
取得年：2016  
国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ  
<http://www.nims.go.jp/research/group/hydrogen-production/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
許 亜 (YA XU)  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員  
研究者番号：00390304

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号：

(3) 研究協力者 ( )