

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360321

研究課題名（和文） 水素触媒特性に優れた 3 元系 Ni<sub>3</sub>Al 合金の開発研究課題名（英文） Development of ternary Ni<sub>3</sub>Al-alloy catalysts for hydrogen production

研究代表者

平野 敏幸（HIRANO TOSHIYUKI）

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・NIMS 特別研究員

研究者番号：90354183

研究成果の概要（和文）：提案者は Ni<sub>3</sub>Al 冷間圧延箔はメタノールを分解し、水素を生成する触媒活性を発見した。この研究では、触媒活性におよぼす合金元素の効果を調べた。Fe は触媒活性を増大し、活性発現温度を低下させることが明らかになった。Si、Ti も触媒活性を増大させる効果があるが、同時に炭素析出反応を促進させる好ましくない効果がある。Cr、V は触媒活性を著しく低下させる効果がある。

研究成果の概要（英文）：The proponents of this study have discovered a catalytic activity for hydrogen production via methanol decomposition. In this study we examined the effect of alloying elements on the catalytic activity. It was found that Fe enhances the activity and lowers the active temperature. Silicon and titanium were also found to show a similar effect, but have a disadvantage of accelerating carbon deposition. Chromium and vanadium were found to significantly decrease the activity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2008 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素、触媒・化学プロセス、構造・機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

提案者は開発した薄い Ni<sub>3</sub>Al 冷間圧延箔がメタノールを分解し、水素を効率よく生成する触媒活性を示すことを発見した。触媒活性の発現は、触媒反応中、箔表面に数 10nm 径の Ni 超微粒子が自発的に生成するためであ

る。すなわち、Ni<sub>3</sub>Al 箔は触媒活性な Ni 超微粒子を作り出すプリカーサーの役割を果たしている。このような触媒特性を備えた耐熱構造材料はこれまで知られていない。

Ni 超微粒子を（1）数 nm 径に微細化、（2）合金化すれば触媒活性が高くなると考えら

れる。触媒活性の高い Ni<sub>3</sub>Al 箔を用いてマイクロリアクターを組み立てることができれば、小型、高効率、低コストの水素製造が可能と考えられる。

## 2. 研究の目的

Ni<sub>3</sub>Al 箔がプリカーサーの役割であることに着目し、Ni<sub>3</sub>Al に適切な第3元素を添加して触媒活性を高めることを試みる。本研究では、触媒能向上を目的とした3元系 Ni<sub>3</sub>Al 合金の開発指針を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究は、Ni<sub>3</sub>Al 表面上に生成する Ni 超微粒子の微細化、合金化に有効な第3元素の探索、選定からなる。合金試作、メタノール分解中の表面生成物解析と触媒特性評価によるスクリーニングを行う。

第3元素の種類、添加量を考慮すると、多くの合金の触媒特性を測定することになる。測定時間を短縮し、有望な合金系を判断するため、コンビナトリアル手法による触媒特性評価装置を開発し、同時に多数の試料のスクリーニングが可能となる。

## 4. 研究成果

### (1) コンビナトリアル反応炉の試作

メタノール分解反応は吸熱反応であるため、触媒活性な試料であるほど温度が低下する。この特性を利用し、温度計測によって触媒活性の高い試料をスクリーニングする装置を試作した。温度計測には赤外線温度計を用いた。赤外線温度計は多数の試料の温度を短時間に計測できるのでスクリーニングの効率が高くなる。図1に模式図を、図2にその外観図を示す。

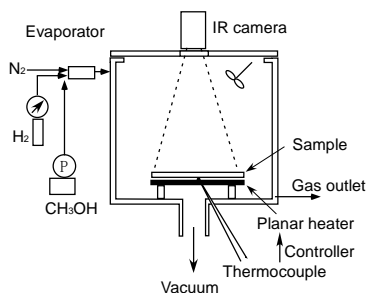


図1 コンビナトリアル反応炉の模式図



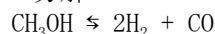
図2 コンビナトリアル炉外観

### (2) Ni 基金属間化合物の触媒活性に及ぼす合金元素の効果

現在、入手可能な Ni 基金属間化合物箔のメタノール分解に対する触媒活性を測定し、Ni<sub>3</sub>Al の触媒活性に及ぼす合金元素の効果を考察した。

#### ① Ni<sub>3</sub> (Si, Ti) の触媒活性

図3に示すように、Ni<sub>3</sub> (Si, Ti) は Ni<sub>3</sub>Al とほぼ同じように、723K から触媒活性が現れる。メタノール分解



が主反応として進行し、水素と一酸化炭素を2:1の割合で生成する。箔表面には Ni 微粒子が多数、析出している。Si, Ti は Al と同様に、選択酸化し、残された Ni が微粒子を形成して、活性種の役割を担う自発的活性化機構が進んだと考えられる。主反応の他に、反応管を閉塞するほどの激しい炭素析出反応が同時に起こる。この副反応は Ni<sub>3</sub>Al よりもはるかに激しい。従って、Si, Ti は好ましい添加元素とは言えない。

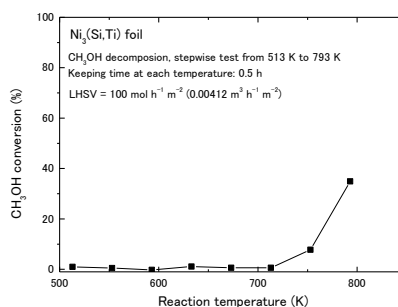


図3 Ni<sub>3</sub>(Si, Ti)の触媒活性

#### ② Ni<sub>3</sub>Fe の触媒活性

図4に示すように、予想に反して Ni<sub>3</sub>Fe は 625K と低温から触媒活性が現れる。触媒活性は、Ni<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub> (Si, Ti) とほぼ同程度である。Al、Si、Ti と異なり、Fe は Ni とほぼ同程度の高い平衡酸素分圧である。従って、Fe が選択酸化されるとは考えにくく、Ni<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub> (Si, Ti) で起こる自発的活性化とは異なる触媒活性発現機構が働いていると考えられる。詳細は検討中である。高い触媒活性を考えると Ni<sub>3</sub>Fe は触媒として魅力的であり、Fe は有望な添加元素である。

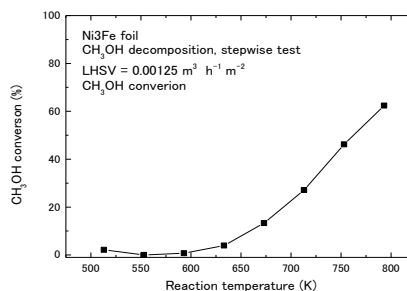


図4 Ni<sub>3</sub>Fe の触媒活性

### ③ (Ni, Fe)<sub>3</sub>V の触媒活性

図5に示すように、触媒活性は高温まで低い状態が続く。Fe, Vの平衡酸素分圧は高いので、両元素が選択酸化されず、従って自発的活性化機構が働かなかったと考えられる。②のNi<sub>3</sub>Feの結果からFeは触媒活性を上げる効果があったので、Vが低い活性の原因と考えられる。

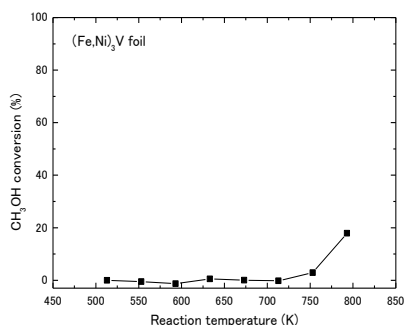


図5 (Ni, Fe)<sub>3</sub>V の触媒活性

### ④ Ni-Cr 合金の触媒特性

図6に示すように、測定温度範囲でほとんど触媒活性を示さない。Crの平衡酸素分圧から見て、選択酸化し、従って触媒活性が期待されたが、この合金も予想に反する結果となった。表面にできるCr酸化物がNi微粒子の生成を妨げる機構が働いたと予測される。

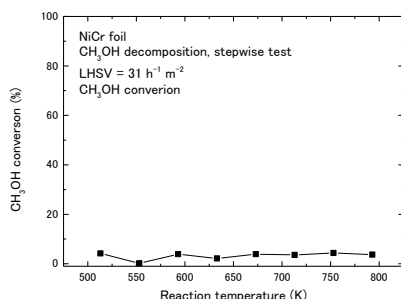


図6 Ni-Cr 合金の触媒特性

以上の結果から、Al, Si, Tiのように酸素との親和力が強い元素は、メタノール分解中に選択酸化され、その時に残されたNiが触媒活性な微粒子を形成して、メタノール分解を促進する働きをするという機構が証明された。しかし、Si, Tiは副反応の炭素析出を促進するので好ましくない。酸素との親和力がそれほど強くないFe, Cr, Vなどの元素を含む場合は、触媒活性をこの機構で説明できない。Feのように触媒活性を高める元素は魅力的である。

### (3) その他

Ni<sub>3</sub>Al箔の自発的触媒活性発現過程をシンクロトロン放射光Spring8の硬X線光電子分光装置を用いて詳細に解析した。その結果、反応初期では、最初に表面に薄いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNi微粒子が形成し、次いでNi微粒子の周囲ではAl(OH)<sub>3</sub>が形成するという複雑な過程が明らかになった。

Ni<sub>3</sub>Al箔を酸化、還元処理によってNi微粒子を予め表面に析出させておくと、触媒活性発現温度が低下し、同時に活性が高くなることが明らかになった。酸、アルカリ処理も同様に触媒活性を改善する効果があることがわかった。

### 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14件)

- ① Ya Xu, H. Yoshikawa, J.H. Jang, M. Demura, K. Kobayashi, S. Ueda, Y. Yamashita, D.M. Wee, T. Hirano, Characterization of surface structure evolution in Ni<sub>3</sub>Al foil catalysts by hard X-ray photoelectron spectroscopy, Journal of Physical Chemistry C, 査読有、Vol. 114, 2010, pp. 6047-6053.
- ② Y. Kaneno, T. Kondo, Y. Fujimoto, H. Tsuda, Ya Xu, M. Demura, H. Iwai, T. Hirano, T. Takasugi, Catalytic properties of cold-rolled Ni<sub>3</sub>(Si, Ti) intermetallic foils for methanol decomposition, Materials Transactions, 査読有、Vol. 51, 2010, pp. 1002-1010.
- ③ J.H. Jang, Ya Xu, D.H. Chun, M. Demura, D.M. Wee, T. Hirano, Catalytic activity of pre-activated Ni<sub>3</sub>Al foil catalysts for hydrogen production from methanol under steam addition, Catalysis Letters, 査読有、Vol. 134, 2010, pp. 258-263.
- ④ H.Y. Lee, M. Demura, Ya Xu, D.M. Wee, T. Hirano, Evolution of surface morphology in Ni(γ)/Ni<sub>3</sub>Al(γ') two-phase foils during electrochemical etching, ADVANCED MATERIALS RESEARCH, 査読有、Vol. 89-91, 2010, pp. 331-336.
- ⑤ Ya Xu, D.H. Chun, J.H. Jang, M. Demura, D.M. Wee, T. Hirano, Ni<sub>3</sub>Al Intermetallic catalysts for hydrogen production from methane steam reforming, ADVANCED MATERIALS RESEARCH, 査読有、Vol. 89-91, 2010, pp. 645-650.
- ⑥ J.H. Jang, Ya Xu, D.H. Chun, M. Demura, D.M. Wee, T. Hirano, Effects of steam

addition on the spontaneous activation in Ni<sub>3</sub>Al foil catalysts during methanol decomposition, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 査読有、Vol. 307, 2009, pp. 21-28.

- ⑦ D. Kamikihara, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, Catalytic properties of chemically pretreated Ni<sub>3</sub>Al/Ni two-phase alloy foils for methane steam reforming, Mat. Res. Soc., Proc., 査読有、Vol. 1128, 2009, pp. 263-268.
- ⑧ H. Y. Lee, M. Demura, Y. Xu, D. M. Wee, T. Hirano, Surface modification of Ni/Ni<sub>3</sub>Al two-phase foils by electrochemically selective etching, Mat. Res. Soc., Proc., 査読有、Vol. 1128, 2009, pp. 269-274.
- ⑨ J. H. Jang, Y. Xu, D. H. Chun, M. Demura, D. M. Wee, T. Hirano, Surface structure modification of Ni<sub>3</sub>Al foil catalysts by oxidation-reduction treatment, Mat. Res. Soc., Proc., 査読有、Vol. 1128, 2009, pp. 275-280.
- ⑩ Y. Ma, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, Catalytic properties of Atomized Ni<sub>3</sub>Al Powder for Methane Steam Reforming, Mat. Res. Soc., Proc., 査読有、Vol. 1128, 2009, pp. 381-386.

[学会発表] (計 40 件)

- ① H. Y. Lee, 許亜、出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Surface Modification of Ni ( $\gamma$ ) / Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) Two-Phase Foils by Selective Etching and alkali leaching for catalytic activity enhancement, 日本金属学会 2010 年春期大会、2010/3/28 - 2010/3/30、筑波大学
- ② J. H. Jang, 許亜、出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Behavior of Ni particle formation on Ni<sub>3</sub>Al foil surface by oxidation-reduction treatment, 日本金属学会 2010 年春期大会、2010/3/28 - 2010/3/30、筑波大学
- ③ J. H. Jang, 許亜、出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Effects of steam addition on spontaneous activation of Ni<sub>3</sub>Al foils, 第 19 回 日本 MRS 学術シンポジウム、2009/12/07-2009/12/09、横浜市開港記念会館
- ④ 許亜、D. H. Chun, J. H. Jang, 出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Ni<sub>3</sub>Al 金属間化合物箔の水素製造触媒特性、第 104 回日本触媒討論会、2009/09/27 - 2009/09/30、宮崎大学
- ⑤ H. Y. Lee, 許亜、出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Surface modification of Ni ( $\gamma$ ) / Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) two-phase foil by

electrochemical selective etching、日本金属学会 2009 秋期大会、2009/09/15 - 2009/09/17、京都大学

- ⑥ 許亜、楊君友、出村雅彦、平野敏幸、原徹、プラズマ法による Ni-Al 系金属間化合物のナノ粒子触媒の作製とその触媒特性、日本金属学会 2009 秋期大会、2009/09/15 - 2009/09/17、京都大学
- ⑦ 馬雁、許亜、出村雅彦、平野敏幸、Catalytic Properties of Ni<sub>3</sub>Al Foils for Methane Steam Reforming, ISHHC XIV, 2009/09/13 - 2009/09/18, Stockholm University, Stockholm, Sweden
- ⑧ J. H. Jang, 許亜、出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Catalytic properties of Ni<sub>3</sub>Al foil catalysts modified by oxidation-reduction for methanol decomposition, ISHHC XIV, 2009/09/13 - 2009/09/18, Stockholm University, Stockholm, Sweden
- ⑨ 許亜、D. H. Chun, 出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Ni<sub>3</sub>Al INTERMETALLIC CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM METHANE STEAM REFORMING, THERMEC' 2009, 2009/08/25 - 2009/08/29, Technical University-Berlin, Berlin, Germany
- ⑩ H. Y. Lee, 許亜、出村雅彦、D. M. Wee, 平野敏幸、Evolution of surface morphology in Ni ( $\gamma$ ) / Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) two-phase foils during electrochemical etching. THERMEC' 2009, 2009/08/25 - 2009/08/29, Technical University-Berlin, Berlin, Germany

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ①名称：メタンの水蒸気改質触媒  
発明者：許亜、楊君友、出村雅彦、平野敏幸、原徹  
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構  
種類：特許  
番号：特願 2009-047471  
出願年月日：平成 21 年 3 月 2 日  
国内外の別：国内
- ②名称：CO 酸化触媒  
発明者：許亜、楊君友、出村雅彦、平野敏幸、原徹  
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構  
種類：特許  
番号：特願 2008-313902  
出願年月日：平成 20 年 12 月 10 日  
国内外の別：国内
- ③名称：メタノール分解触媒  
発明者：許亜、楊君友、出村雅彦、平野敏

幸、原徹

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2008-313931

出願年月日：平成 20 年 12 月 10 日

国内外の別：国内

④名称：Ni<sub>3</sub>(Si, Ti)系金属間化合物からなる  
メタノールからの水素製造用触媒、  
水素製造方法、水素製造装置

発明者：高杉隆幸、金野康幸、許亜、出村  
雅彦、平野敏幸

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2007-192525

取得年月日：平成 19 年 7 月 24 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平野 敏幸 (HIRANO TOSHIYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電  
池材料センター・NIMS 特別研究員

研究者番号：90354183

### (2) 研究分担者

許 亜 (XU YA)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電  
池材料センター・主幹研究員

研究者番号：00370304

出村 雅彦 (DEMURA MASAHIKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電  
池材料センター・主任研究員

研究者番号：10354177

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：