

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560774

研究課題名 (和文) Ni₃Al 基金属間化合物複相箔触媒の創製研究課題名 (英文) Development of Ni₃Al-based intermetallic foil catalyts

研究代表者

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

研究成果の概要：優れた耐熱箔材料である Ni₃Al 基金属間化合物箔の水素製造用の触媒特性を向上させるため、複相ナノ組織化と表面化学処理の 2 つの手法を用い、Ni₃Al 基複相箔の表面に高活性の Ni 微粒子が分散したナノ組織構造の創製を行った。これにより Ni₃Al 基箔の触媒特性を著しく改善することができた。Ni₃Al 基箔は水素製造用高温マイクロリアクターの構造材と触媒の 2 役を兼ねることが可能であることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒調製化学、金属間化合物、水素製造触媒、表面化学処理

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の実用化には、小型、高効率、低コストの水素製造用燃料改質システムの開発が急務である。マイクロリアクターは熱伝達、物質移動、拡散が速いため、改質システムとして期待できる。現在、Pt、Rh、Ru など貴金属触媒をステンレス鋼箔にコートした高温マイクロリアクターが開発されているが、貴金属不要の高性能触媒とステンレス鋼よりも耐熱性に優れた箔状容器材の開発が大きな課題である。

Ni₃Al 基金属間化合物冷間圧延箔は申請者らが世界で初めて開発した優れた耐熱箔材料であり、高温マイクロリアクター容器材とし

て有望な候補材である。最近、申請者らは、Ni₃Al 基金属間化合物粉末試料を酸・アルカリ処理することにより、表面に Ni 微粒子が高密度に分散化したポーラス構造が形成し、メタノール、メタンの改質反応に高い触媒活性と選択性を示すことを初めて見出した (Xu et al., *Intermetallics* 2005, Ma et al., *Catalysis Letters* 2006)。Ni₃Al 基金属間化合物は水素製造反応用触媒のプレカーサーとしての可能性を示した。さらに、Ni₃Al 単相箔でもメタノール分解反応に触媒活性と選択性を持つことを見出した。箔の触媒特性発現は触媒反応中、Ni₃Al 中の Al が選択的に酸化され、表面に活性な Ni 微粒子を担持した

カーボンナノファイバー (CNF) からなる表面ナノ構造が生成するためであることを明らかにした (Chun et al., *Catalysis Letters* 2006, *J. Catalysis* 2006)。この結果、Ni 微粒子をさらに高密度、高分散化した表面ナノ構造を形成すれば Ni₃Al 箔の触媒特性は向上すると考えられる。このような Ni₃Al 箔は容器材と触媒の 2 役を兼ねることができ、Ni₃Al 箔単独で貴金属不要の水素製造用高温マイクロリアクターの開発が可能と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、優れた耐熱箔材料である Ni₃Al 基金属間化合物箔の水素製造用の触媒特性を向上させる指針の確立を目指す。複相箔のナノ組織化と酸・アルカリによる表面処理の 2 つの手法を用い、Ni₃Al 基複相箔の表面に高活性の Ni 微粒子が分散したナノ組織構造を創製する。

3. 研究の方法

Ni₃Al 箔の触媒特性を向上させるには、表面に Ni 微粒子を高密度化、高分散化することが必要である。本研究は、その方法として、Ni₃Al (γ') を Ni 固溶体 (γ) との γ/γ' 複相ナノ組織とすること、および酸・アルカリによる表面処理を行うことが有効と考えている。 γ/γ' 複相ナノ組織では、化学組成、構造の違いを利用して、酸処理により一方の相を選択的に溶出し、微細なメソポーラス表面構造を形成できる。その後のアルカリ処理によって Al を選択的に溶出し、表面はマイクロポーラス化し、かつ Ni リッチとなると期待できる。このような考えのもとに、本研究では、 γ/γ' 複相のナノ組織化と酸・アルカリ処理を組み合わせる手法を用い、目的達成を目指す。

4. 研究成果

(1) 冷間圧延により Ni₃Al/Ni 2 相微細組織箔の作製

組成 Ni-18at%Al の Ni₃Al/Ni 2 相組織合金の単結晶インゴットを作製し、冷間圧延により厚さ 30 μm の箔にした。冷間圧延率は 98% であった。図 1 は作製した冷間圧延箔の断面組織の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察結果である。暗い領域は Ni 相、比較的に明るい領域は Ni₃Al 相である。冷間圧延により Ni₃Al/Ni 2 相微細組織が得られたことを判明した。

(2) Ni₃Al/Ni 2 相箔の触媒特性

メタンの水蒸気改質に対して上記 Ni₃Al/Ni 2 相箔の基本触媒特性を明らかにした。Ni₃Al/Ni 2 相箔は 1023 K 以上の温度で触媒活性を示す。温度の上昇と共にその触媒活性は

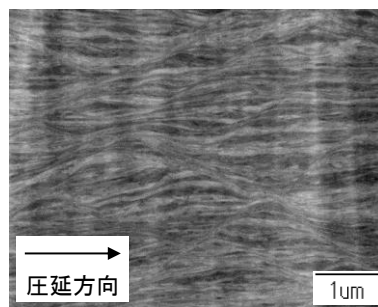


図 1 Ni₃Al/Ni 2 相冷間圧延箔の断面組織の SEM 観察結果。

増加する。触媒活性の発現は Ni₃Al 単相箔と同じ、反応中 Al が選択的に酸化され、Ni 微粒子が生成するためと考えられる。

(3) 酸、アルカリ処理により表面組織の制御

Ni₃Al/Ni 2 相箔に酸、アルカリ溶液による表面化学処理を行い、表面に Ni リッチの微細組織の形成に成功した。図 2 は処理前後の表面組織の SEM 観察結果である。酸処理により Ni₃Al 相を選択的に溶出し、比表面積が増大することができた。さらに、酸処理した箔をアルカリ処理し、表面層の Al を選択的に溶出し、表面に Ni リッチ化することができた。(4) 酸、アルカリ 2 段処理により触媒特性の向上

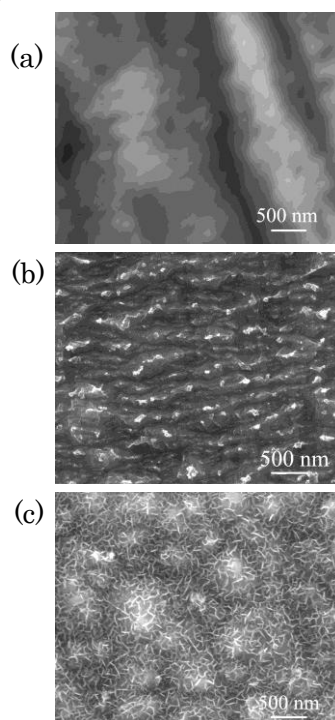


図 2 Ni₃Al/Ni 2 相箔の化学処理前後の表面組織。(a) 処理前；(b) 酸処理後；(c) 酸、アルカリ 2 段処理後。

酸、アルカリ化学処理により Ni₃Al/Ni 箔のメタンの水蒸気改質に対する触媒特性の向上に成功した。図 3 は 1123 K でのメタンの

水蒸気改質に対する触媒活性の測定結果を示す。酸、アルカリ 2 段階処理した箔は酸またはアルカリ単独処理した箔より高い活性を示すことが分かる。また、表面化学処理した箔は反応時間の増加に伴い自発的に活性化することも判明した。表面化学処理は、Ni₃Al/Ni 2 相箔の反応中に Ni 微粒子の析出過程を促進する効果を有することが明らかになった。

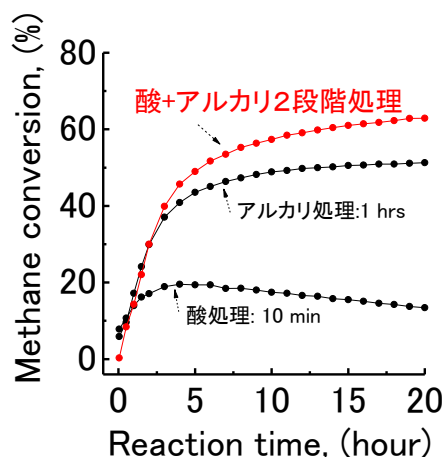


図 3 Ni₃Al/Ni 2 相箔の触媒活性に対し酸、アルカリ処理の効果。(メタンの水蒸気改質、反応温度 1123 K)

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 10 件)

- ① J. H. Jang, Y. Xu, D. H. Chun, M. Demura, D. M. Wee, T. Hirano: Effects of steam addition on the spontaneous activation in Ni₃Al foil catalysts during methanol decomposition, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, in press. (査読有)
- ② D. Kamikihara, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano: Catalytic properties of chemically pretreated Ni₃Al/Ni two-phase alloy foils for methane steam reforming, *Materials Research Society Proceedings*, in press. (査読有)
- ③ J. H. Jang, Y. Xu, D. H. Chun, M. Demura, D. M. Wee, T. Hirano: Surface structure modification of Ni₃Al foil catalysts by oxidation-reduction treatment, *Materials Research Society Proceedings*, in press. (査読有)
- ④ H. Y. Lee, M. Demura, Y. Xu, D. M. Wee,

T. Hirano, Surface modification of Ni/Ni₃Al two-phase foils by electrochemically selective etching, *Materials Research Society Proceedings*, in press. (査読有)

- ⑤ Y. Ma, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, Catalytic properties of Atomized Ni₃Al Powder for Methane Steam Reforming, *Materials Research Society Proceedings*, in press. (査読有)
- ⑥ Y. Kaneno, T. Takasugi, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, H. Iwai, Spontaneous Catalytic Activation of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Foils in Methanol Decomposition, *Materials Research Society Proceedings*, in press. (査読有)
- ⑦ Ya Xu, M. Demura, T. Hirano: Effect of alkali leaching on the surface structure of Ni₃Al catalyst, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5413-5420. (査読有)
- ⑧ D. Kamikihara, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano: Catalytic properties of Ni/Ni₃Al two-phase alloy foils for methane steam reforming, *Transaction of Materials Research Society, Japan* 33 (2008) 1105-1108. (査読有)
- ⑨ Yan Ma, Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Catalytic stability of Ni₃Al powder for methane steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 15-23. (査読有)
- ⑩ Yan. Ma, Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Effect of surface pretreatment on the catalytic activity of atomized Ni₃Al powder for methane steam reforming, *Transactions of the MRS-Japan*, 32, 4 (2007), 971-974. (査読有)

[学会発表] (計 25 件)

- ① 上木原大介, 許亜, 出村雅彦, 平野敏幸, Ni₃Al/Ni 2 相箔表面に及ぼすアルカリ処理の影響とその触媒特性、日本金属学会 2009 年春期大会、2009 年 3 月 28-29 日、東京工業大学、東京。
- ② Y. Xu, D. H. Chun, J. H. Jang, M. Demura, D. M. Wee, T. Hirano, Ni₃Al foil catalysts for hydrogen production from methanol, IUMRS International Conference in Asia 2008, Dec. 9-13, 2008, Nagoya, Japan.
- ③ D. Kamikihara, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, Catalytic properties of chemically pretreated Ni₃Al/Ni two-phase alloy foils for methane steam reforming, MRS 2008 FALL MEETING,

- Dec. 1-Dec.5, 2008, Boston, USA
- ④ H. Y. Lee, M. Demura, Y. Xu, D. M. Wee, T. Hirano, Surface modification of Ni/Ni₃Al two-phase foils by electrochemically selective etching, MRS 2008 FALL MEETING, Dec. 1-Dec.5, 2008, Boston, USA
- ⑤ J. H. Jang, Y. Xu, M. Demura, W. D. Moon and T. Hirano, Surface Structure Modification of Ni₃Al Foil Catalysts by Oxidation-reduction Treatment, MRS 2008 FALL MEETING, Dec. 1-Dec.5, 2008, Boston, USA
- ⑥ Y. Ma, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, Catalytic properties of Atomized Ni₃Al Powder for Methane Steam Reforming, MRS 2008 FALL MEETING, Dec. 1-Dec.5, 2008, Boston, USA
- ⑦ Y. Kaneno, T. Takasugi, H. Tsuda, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, H. Iwai, Spontaneous Catalytic Activation of Ni₃(Si,Ti) Intermetallic Foils in Methanol Decomposition, MRS 2008 FALL MEETING, Dec. 1-Dec.5, 2008, Boston, USA.
- ⑧ 平野敏幸, Ni₃Al の触媒特性、第1回触媒材料研究会、日本金属学会・金属触媒材料研究会、2008年11月11-13日、岩手県一関市
- ⑨ 出村雅彦、許亜、平野敏幸、Ni₃Al/Ni 2相箔の再結晶集合組織、日本金属学会2008年度秋期大会、2008年9月23-25日、熊本大学
- ⑩ 許亜、出村雅彦、平野敏幸、金野泰幸、高杉隆幸、Ni 基金属間化合物箔の水素製造触媒活性発現機構の考察、日本金属学会2008年度秋期大会、2008年9月23-25日、熊本大学
- ⑪ 李娟慧、彦雅村出、亜許、文當韋、幸敏野平、Electrochemical selective etching in Ni(γ)/Ni₃Al(γ') two-phase alloys、日本金属学会2008年度秋期大会、2008年9月23-25日、熊本大学。
- ⑫ 張峻赫、許亜、出村雅彦、韋當文、平野敏幸、Effects of H₂O addition on the spontaneous activation of Ni₃Al foils in methanol decomposition、日本金属学会2008年度秋期大会、2008年9月23-25日、熊本大学。
- ⑬ 上木原大介、許亜、出村雅彦、平野敏幸、表面化学処理した Ni₃Al/Ni 2相箔の水素製造反応に対する触媒特性、日本金属学会2008年度秋期大会、2008年9月23-25日、熊本大学。
- ⑭ Y. Xu, H. Yoshikawa, J.H. Jang, M. Demura, K. Kobayashi, S. Ueda, D. Nomoto, Y. Yamashita, D.M. Wee and T. Hirano, Surface Characterization of Ni₃Al foil Catalyst by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, 14th International Congress on Catalysis, July 13-July 18, 2008, Seoul, Korea
- ⑮ J.H. Jang, Y. Xu, D.H. Chun, M. Demura, D.M. Wee, and T. Hirano, Effects of H₂O Addition on the Catalytic Properties of Ni₃Al Foils for Hydrogen Production from Methanol, 14th International Congress on Catalysis, July 13-July 18, 2008, Seoul, Korea
- ⑯ D. Kamikihara, Y. Xu, M. Demura, T. Hirano, Properties of Ni/Ni₃Al Two-phase Foil catalysts for Methane Steam Reforming, 14th International Congress on Catalysis, July 13-July 18, 2008, Seoul, Korea.
- ⑰ M. Demura, Y. Xu, T. Hirano, In-plane anisotropy in tensile properties of heavily cold-rolled binary Ni₃Al foils, The 7th International Workshop on Advanced Intermetallics and Metallic Materials, 2008.05.18~05.23. Harbin, P.R. China.
- ⑱ 上木原大介、許亜、出村雅彦、平野敏幸、メタンの水蒸気改質反応における Ni/Ni₃Al 2相箔の触媒特性、日本金属学会2008年度春期(第142回)大会、2008年3月26日-28日、武蔵工業大学、東京。
- ⑲ 許亜、出村雅彦、平野敏幸、アルカリ処理による Ni₃Al 粉末表面の微細組織形成、日本金属学会2008年度春期(第142回)大会、2008年3月26日-28日、武蔵工業大学、東京。
- ⑳ 上木原大介、許亜、出村雅彦、平野敏幸、Ni/Ni₃Al 2相箔触媒、第18回日本 MRS 学術シンポジウム、7-9 December 2007, 日本大学, 東京。
- ㉑ 許亜、吉川英樹、張峻赫、出村雅彦、小林啓介、野本大介、上田茂典、山下良之、Dang-Moon WEE、平野敏幸、高エネルギー光電子分光による Ni₃Al 金属間化合物箔触媒の表面解析、日本金属学会2007年度秋期(第141回)大会、2007年9月19日-21日、岐阜大学。
- ㉒ 出村雅彦、中村玄徳、許亜、平野敏幸、Ni₃Al/Ni 2相箔の再結晶集合組織、日本金属学会2007年度秋期(第141回)大会、2007年9月19日-21日、岐阜大学。
- ㉓ 許亜、千東鉉、馬雁、張峻赫、出村雅彦、亀岡聡、蔡安邦、Dang-Moon WEE、平野敏幸、水素製造反応に対する Ni₃Al 金属間化合物の触媒特性、日本金属学会2007年度秋期(第141回)大会、2007年9月19日-21日、岐阜大学。

㉔ Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Effect of alkali leaching on the surface structure of Ni₃Al intermetallic catalyst, The 13th International symposium on catalysis (ISHHC XIII), 16-20 July 2007, Berkeley, California, USA .

㉕ M. Demura, Ya Xu, K. Kishida, T. Hirano, Nucleation mechanism of 40° <111> rotated grains during recrystallization in heavily cold-rolled Ni₃Al single crystals, The 3rd International Conference on Recrystallization and Grain Growth (ReX&GG3), 10-15 June 2007, Jeju island, Korea .

[産業財産権]

○出願状況 (計 3件)

名称：CO酸化触媒

発明者：許亜、揚君友、出村雅彦、平野敏幸、
原徹、

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2008-313902

出願年月日：平成20年12月10日

国内外の別：国内

名称：メタノール分解触媒

発明者：許亜、揚君友、出村雅彦、平野敏幸、
原徹

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2008-313931

出願年月日：平成20年12月10日

国内に内外の別：国内

名称：メタンの水蒸気改質触媒

発明者：許亜、揚君友、出村雅彦、平野敏幸、
原徹

権利者：(独)物質・材料研究機構

種類：特願

番号：2009-047471

出願年月日：平成21年3月2日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

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

(3) 連携研究者

なし