

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22656150

研究課題名（和文） 選択溶出による非平衡ナノ合金粒子の創製とその触媒特性

研究課題名（英文） Fabrication of non-equilibrium nanoparticles by selective leaching and their catalytic properties.

研究代表者

蔡 安邦 (Tsai An-pang)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90225681

研究成果の概要（和文）：3元 Al 合金の主元素である Al の選択溶出により、残りの2元素の間に非平衡相が形成されることを発見した。状態図では、互いに合金にならない Cu と Ir は本方法で固溶体が形成される。従来の液体急冷法で達成できない非平衡状態を強制的に形成させる方法として注目される。この方法をいくつかの合金に適用したところ、この方法の有用性を確認した。また、Al-Pd-Ni 合金において Al の選択溶出によって得られた Pd-Ni 合金ナノ粒子は、CO 酸化反応において Pt に匹敵する触媒活性を示すことを見いだした。本研究で考案した手法は新しい非平衡合金を作製する有効な方法であることを確認した。

研究成果の概要（英文）：

It has been found that selective leaching of Al on ternary Al alloys facilitates formation of nonequilibrium phases composed of remaining elements. This process can force the formation of non-equilibrium states which could no reached by melt-spinning method. By applying this process, we found that PdNi nanoparticles formed as a product of leached Al-Pd-Ni alloy showed high activity over CO oxidation reaction comparable with Pt. In summary, we have demonstrated that the leaching is not only a process synthesizing catalysts but also an available process for preparing nonequilibrium phases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	0	1,500,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	450,000	3,450,000

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：リーチング、非平衡相、ナノ合金粒子、触媒特性

1. 研究開始当初の背景

従来、合金の非平衡相の作製には、主にスパッター等の気相法や液体急冷法に代表される手法が用いられてきた。気相法では、エネルギーの高い非平衡状態の達成が期待されるが、試料の均一性、再現性そして歩留まりが乏しいために、実用材料への展開はもとより物理・化学性質の定量的な解明すら困難である。一方、液体急冷法では、試料の量的には有利であるが合金の非平衡状態の実現に限界がある。加えて多くの合金には延性を有し、粉碎加工を施してもせいぜいマイクロオーダーの粒子しか得られなかった。従って、非晶質合金を含む非平衡相はバルクの状態で研究されて来っており、非平衡合金のナノ粒子を用いた材料研究はほとんど皆無である。しかし、触媒という視点では、非平衡合金ナノ粒子には無限な可能性を秘めている。一方、我々はこれまで Al 基準結晶合金のアルカリ水溶液処理により高活性高熱安定性の Cu 系触媒の開発に成功している。優れた触媒活性は Al の選択溶出とともに残留元素間の原子再配列によるナノ粒子の生成に起源することを突き止めた。さらに Al (Al-X-Y) 系 3 元結晶合金のアルカリ水溶液処理において、Al の選択溶出後、残留 2 元素 (X-Y) の間の状態図では存在せしない、しかも液体急冷法では得られない非平衡相のナノ粒子が形成されることを発見した。

2. 研究の目的

Al 基 3 元合金を前駆物質として、アルカリ性水溶液でリーチング(*leaching*)処理によって、主組成である Al を選択的に溶出させ、残りの 2 元素の間に従来の液体急冷法では実現できない非平衡相のナノ合金粒子を創製する新しい手法を開拓した。本研究では実際材料開発手法を開拓するとともに、新しいタイプのナノ合金粒子の創製法の確立および非平衡相形成の起源を解明することを目的としている。また、触媒機能に及ぼす合金の効果を定量的に解明し、触媒設計に寄与するこ

とを目指す。リーチングによる選択溶出はエネルギーの高い非平衡状態を創り出せることを予備実験で確認したので、この手法を用いて以下の目標を目指す。(1) 貴金属基非晶質合金をはじめとした非平衡のナノ粒子を作製し、新規触媒材料へ展開する。(2) 形成される非平衡相と状態図との相関を確立。(3) 非平衡相ナノ粒子の形成メカニズムを熱力学的に解明する。

3. 研究の方法

本研究ではすべて Al 系合金を前駆物質として、アルカリ水溶液で Al の選択溶出処理を行うので、酸化物の安定性が比較的に低い Ni, Cu, Pd, Ir, Rh 等の元素を選ぶ。初年度では、この処理で全般の元素に対して、得られた非平衡相ナノ合金粒子の構造と触媒機能について状態図と対応して検討する。

また、非平衡相の形成機構を解明するために、加熱による平衡相への逐次変化を赤外分光、光電子分光および放射光 X 線回折で追跡する。必要に応じて、透過電子顕微鏡観察および分子動力学シミュレーションを行う。

4. 研究成果

本研究において、以下の成果を得た。

- (1) Cu-Ir系：複雑な構造をもつ $Al_{70}Cu_{20}Ir_{10}$ 金属間化合物(近似結晶)を前駆物質として、アルカリ溶液によるリーチングで、CuとIrが互いに固溶した単一な面心立方構造(fcc)が形成された。状態図上、Cu-Ir系は液相では溶け合うが固態では非固溶系であるので、Cu-Irを溶解して液体急冷を施してもfcc-Cuとfcc-Irのからなる2相組織になっている。一方、予めAl-Cu-Irの3元化合物を作製してから、リーチングに際してAlの選択溶出に伴うCuとIr原子の最配列が生じ、結果的に非平衡状態のCu-Ir固溶体が形成された。リーチングというプロセスを経由することで、液体急冷が到達できない非平衡状態を作り出せることが分かった。
- (2) Pd-Ni, Pd-Co系：Al-Pd-Ni, Al-Pd-Co合

金に於いて種々の組成において、液体急冷状態では2次元準結晶が形成されたが、アルカリ水溶液によるリーチングで、極めてブロードな粉末X線回折ピークに特徴づけられるPd-NiとPd-Coナノ合金粒子の形成が確認されている。現在、リーチング後の組成をICP分析することで、組成を調べるとともに、液体急冷によるこのようなナノ合金粒子の形成の有無を確認している。

- (3) リーチングによって形成されたCu-Ir固溶体相を水素雰囲気下での600°Cの熱処理をすることより、リーチングした $Al_{70}Cu_{20}Ir_{10}$ の固溶体の結晶構造はfcc-Cuとfcc-Irの2相に分離した。一方、リーチングした $Al_{70}Cu_{10}Ir_{20}$ にはfcc-Irのみ観測された。これはリーチング処理による固溶限の拡張で説明できた。また、リーチングで調製した試料の表面ではポーラスが形成されず、ラネーCuに比べて表面積が小さい。メタノール水蒸気改質反応において、表面積あたりの活性はRaney Cuに比べて高くなっており、CO₂選択率はIr量に応じて減少した。これらの結果からリーチングすることで、Cu-Irに強制固溶体が形成され、Cuと異なる触媒機能を示すことから、合金化の証拠として捉えられる。
- (4) Al-Pd-Ni系において $Al_{75}Pd_{25}$ から $Al_{75}Ni_{25}$ 5%ずつPd/Ni置換した合金にリーチングを施し、それぞれの水素特性とCO酸化特性を調べた。 $Al_{75}Pd_{25}$ では明瞭な水素吸蔵示すが、Niで置換したすべて試料において水素吸蔵が確認されなかった。一方、CO酸化反応において、 $Al_{75}Pd_{25}$ に比べてNiを添加した試料の触媒活性が高くなっており、特に $Al_{75}Pd_{20}Ni_5$ をリーチングした試料では際立った高い活性を示した。これらの結果はリーチングしたAl-Pd-Ni試料には、Pd-Ni合金ないし新しい非平衡が形成される傍証である。また、Ptにも水素吸蔵することなく、高いCO酸化活性を示すことから、リーチングしたAl-Pd-NiはPtに近い性質を示し、Pt代替の可能性を示している。

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7件)

- ① Evolution of microstructure induced by calcination in leached Al-Cu-Fe quasicrystal and its effects on catalytic activity, T. Tanabe, S. Kameoka, A.P. Tsai, *J. Mater. Sci.*, 46(2011)2242-2250. [査読有り]
- ② CO hydrogenation over a hydrogen-induced amorphization of intermetallic CeNi₂, N. Endo, S. Ito, K. Tomishige, S. Kameoka, A.P. Tsai, T. Hirata, C. Nishimura, *Catal. Today* 164(2011) 293-296. [査読有り]
- ③ Microstructure of leached Al-Cu-Fe quasicrystal with high catalytic performance for steam reforming of methanol, T. Tanabe, S. Kameoka, A.P. Tsai, *Appl. Catal.* A384(2010)241-251. [査読有り]
- ④ Alternatively layered Au/Fe₃O₄/Au with porous structure—a self-assembled nanoarchitecture for catalysis materials, S. Kameoka, A.P. Tsai, *J. Mater. Chem.*, 20(2010)7348-7351. [査読有り]
- ⑤ Preparation of nano-composited catalyst from bulk intermetallic compound AuZr₃ with hydrogen absorption, N. Endo, S. Kameoka, A.P. Tsai, T. Hirata, C. Nishimura, *Catal. Lett.*, 139(2010)67-71. [査読有り]

[学会発表] (計6件)

- ① 藤田伸尚、A1基F型正二十面体準結晶及び近似結晶の構造に対する幾何学的考察、準結晶研究会、2011年12月14日～16日、北海道
- ② 蔡安邦、Mg-Cd-Yb準結晶相とMg相の共晶組織と界面観察、日本金属学会2011年秋期講演大会、2011年11月9日、沖縄
- ③ 亀岡聡、宮本勘史、若林慧、田邊豊和、蔡安邦、自己ナノ組織化複相合金の調製と触媒特性、第108回触媒討論会、2011年9月20日、北見市
- ④ 蔡安邦、Quantitative Analysis of Phasons in B40Ti12Ru48、The 6th Asian

Internatinal Workshop on Quasicrystal、
2011年5月31日、ソウル、韓国

- ⑤ 亀岡 聡、Cu₃Pt 合金のリーチング処理
と触媒特性
第3回触媒材料研究会、2010年8月30
日、北見市
- ⑥ 大橋 諭、ANNEALING EFFECTS ON
QUASICRYSTAL REINFORCED Mg-Zn-Zr
EXTRUSIONS、The 11th International
Conference on Quasicrystals, 2010. 6. 15,
ソウル韓国

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蔡 安邦(Tsai An-pang)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：90225681

(2) 研究分担者

亀岡 聡 (Kameoka Satoshi)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：60312823

藤田 伸尚 (Fujita Nobuhisa)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：70431468

石川 和宏 (Ishikawa kazuhiko)
金沢大学・理工学域機械工学系・准教授
研究者番号：10312448

(3) 連携研究者

下田 正彦 (Shimoda Masahiko)
物質材料研究機構・主席研究員
研究者番号：60343836