

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246117

研究課題名(和文) 金属化合物の自己ナノ組織化による触媒機能の創出

研究課題名(英文) Self-organization of nanostructure by dealloying of intermetallic compounds for creating novel catalytic function

研究代表者

蔡 安邦 (tsai, anpang)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90225681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではAl基金属間化合物を前駆体として、リーチング処理で種々のナノ組織を創製し、その触媒特性を調べた。Alと化合物を形成する金属の酸化能とリーチング後のナノ組織の形態との相関を確立した。Al-Fe-Ptのリーチングで得たFe<sub>304</sub>/Pt/Fe<sub>304</sub>層状組織は、PtとFe<sub>304</sub>の相乗効果による新しい触媒機能を創出した。Al-Fe金属間化合物において微量のPtでFeを置換した場合、リーチング後にはFe<sub>304</sub>に高分散した細かいPtナノ粒子の組織と高い触媒活性を示した。加熱を要しない新しい触媒調製法を確立した。アモルファスを前駆体として酸化処理による新しい触媒調製法を開拓した。

研究成果の概要(英文)：We have studied microstructure and catalytic properties for leaching Al-base intermetallic compounds. It has been clear the microstructure after leaching is dominated by oxidation ability of the metals formed intermetallic compounds with Al. A lamellar Fe<sub>304</sub>/Pt/Fe<sub>304</sub> prepared by leaching Al-Pt-Fe alloy exhibited significant catalytic activity and selectivity upon steam reforming of methanol (SRM). The Pt and Fe<sub>304</sub> were primarily responsible for the catalysis of the decomposition of methanol and water gas shift reaction, respectively. These two reactions work together in a complementary way to facilitate the overall SRM reaction. We demonstrate that a composite structure is available to couple two separate reactions to obtain a new catalytic function. We developed Pt/Fe<sub>304</sub> catalyst with high activity upon CO oxidation, prepared by leaching an Al-Fe-Pt alloy with a minute amount of Pt and a new process to synthesize a composite catalyst Cu/CeO<sub>2</sub>/Ag by oxidation of amorphous alloy.

研究分野：金属材料

キーワード：金属間化合物 リーチング 酸化物 還元 ナノ組織

### 1. 研究開始当初の背景

触媒材料は、排ガス浄化あるいはエネルギーの創出等において、極めて大きな役割を果たす。多くの触媒の起源は金属にあるにもかかわらず、金属と触媒の接点は意外に少ない。金属は古くから製錬と加工という流れを組んでおり、構造材料が金属分野の主流となっている。機能材料と言えば、磁性材料や超伝導材料等に限定されている。金属分野では、“触媒”という視点で金属を見ることは国内外問わずほとんどなかった。応募者らはリーチング処理した Al-Cu-Fe 準結晶が触媒反応に高活性・高熱安定性を示すことを発見し、高活性の起源がリーチングした準結晶の表面に形成されたナノ組織にあることを突き止めた。このようにリーチングによって自然に形成されたナノ組織は自己ナノ組織化の一種である。金属組織の観点から触媒の性能を追究した過程で金属間化合物と金属酸化物は自己ナノ組織化を促すのに極めて有効な前駆体であることが分かった。先行実験において、前駆体に対して選択還元、選択酸化およびリーチング処理を施すことにより、前駆体の自己ナノ組織化を促し、高い触媒活性を達成した。

### 2. 研究の目的

金属分野では自己ナノ組織化による材料創製は未開拓な領域であり、未解決課題が多い一方、今後の進展も期待される。これを踏まえて、本研究において以下の目標を掲げている。

- 1) 脱合金化における自己ナノ組織化の形成メカニズムの解明。
- 2) 高触媒活性へのナノ組織の寄与の解明と触媒設計指針の確立。
- 3) 前駆体と脱合金化法との組み合わせにより、新たなナノ組織と触媒機能の創出。例えば、アルカリリーチングした擬 2 元  $\text{Al}_2\text{Au}/\text{Al}_2\text{Fe}$  共晶合金には、Au ナノポーラスと  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子からなる層状組織  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  が形成し、触媒活性がさらに向上している。相乗効果にある 2 種類の触媒種の合成による新触媒機能の創出を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、目的を達成するために互補する 3 つのアプローチに分けて進める。一つは金属組織の実験を主に、計算とシミュレーションが補助する形で、確認された各型の自己ナノ組織化の過程から形成メカニズムの解明に臨む。二つは得られたナノ組織に対して触媒反応をもって評価することによって、電子顕微鏡では知り得ない金属ナノ粒子の状態を調べると同時に触媒材料としての可能性を検討する。もう一つは体系化であり、同様な自己ナノ組織化の形成例をより多く確認し、同型の自己ナノ組織化を起こした前駆体における構造と構成原子の共通性を引き出すことによって、体系化を図る。

また、これらの結果をメカニズム解明にフィードバックする。

### 4. 研究成果

本研究で得られた成果を目標に照らして、以下に記述する。

#### 1) 脱合金化における自己ナノ組織化の形成メカニズムの解明

$\text{Al}_{75}(\text{PdTM})_{25}$  (TM=Au, Ag, Co, Ni) を前駆体として、NaOH 水溶液を用いた(リーチング処理)脱合金化処理を行うことで、ブロードな fcc 回折ピークを示すラネー PdTM 合金が得られた。ブロードな回折ピークは、nm オーダーの微細な結晶の形成あるいは大量の欠陥の導入に由来する。得られたラネー Pd-TM 合金の状態は TM の種類によって大きく二つに分けられる。NaOH 水溶液中で酸化物を形成する TM として Ni および Co を用いた場合には、部分固溶の Pd-TM 合金のその側にまだらに TM 酸化物が覆うような状態になっている。つまり、Pd ナノ粒子と Ni (あるいは Co) 粒子が共存し、それらの表面が(卑な金属の Ni あるいは Co の)酸化物によって覆われている。これらのナノ粒子を水素雰囲気中で熱処理することで、均一な Pd-TM ナノ合金粒子が形成された。一方、TM が貴金属である Au および Ag の場合には、脱合金における原子の再配列によってラネー型の合金固溶体が形成される。この場合、TM が酸化しないため、リガメントを有する表面積の大きなポーラス合金が形成された。これらの結果は、これまで Al-TM 2 元合金から作製されたラネー TM 金属にナノ粒子とポーラス金属の形成において、TM の貴卑によって明瞭な境界を明らかにし、バルク金属触媒の状態制御に明確な指針を与えた。さらに Al-TM1-TM2 の 3 元合金から脱合金化を施した場合、TM1-TM2 の間の結合力が弱い場合あるいは非固溶の場合、2 相分離のナノコジットを形成することが分かった。複合組織の制御による多彩な触媒機能の創出にその可能性を示した。

#### 2) 高触媒活性へのナノ組織の寄与の解明と触媒設計指針の確立

NaOH 水溶液で脱合金化を施した擬 2 元  $\text{Al}_2\text{Au}/\text{Al}_2\text{Fe}$  共晶合金は、Au ナノポーラスと  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子からなる層状組織  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  を形成したことで、CO 酸化反応において、担持系触媒よりも高い活性と熱安定性を達成した。この場合、高い触媒活性を担うのは、約数ナノのポアを有する Au ポーラス層であり、高い熱安定性を支えるのは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  である。また、 $\text{Al}_2\text{Fe}$  層の脱合金化の速度は  $\text{Al}_2\text{Au}$  層に比べて相当小さいため、脱合金に際して  $\text{Al}_2\text{Fe}$  層はピンニングの役割を果たし、 $\text{Al}_2\text{Au}$  層の脱合金速度を低減させた結果、微細なナノポーラス Au の形成を実現した。脱合金化した擬 2 元  $\text{Al}_2\text{Pt}/\text{Al}_2\text{Fe}$  共晶合金においても、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  の層状組織を形成し、同様に CO 酸化の触媒活性を高める効果を認めた。さらに  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  層

状組織において、メタノール水蒸気改質反応に対して相乗効果が認められた。つまり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とPtは水性ガスシフト反応とメタノール反応に対して、それぞれ触媒活性を有しており、両者が層状組織の形成により、上記の二つ反応が交互に生じて、結果的にメタノール水蒸気改質反応に対して、高い活性と選択性を示した。ここでは、複合組織を形成することで元々の両相にない新たな触媒機能を創出する格好な例となった。

3) 前駆体と脱合金化法との組み合わせにより、新たなナノ組織と触媒機能の創出

本研究を行った結果、以下に二つの予想外の展開もたらされた。

上記のAl-(Pt,Au)-Fe3元合金系の研究の延長線上、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ にごく一部のFe(1 at.%)をPtとAuで置換した合金をさらに脱合金化を処理することで、CO酸化に対して高い触媒活性を発見した。 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ は準結晶の近似結晶として知られ、Al-Fe準結晶においても同じようにごく一部のFeをPtとAuで置換することで、高い触媒活性を示した。この場合、活性サイトとなるPtやAuはポーラス状態ではなく、極めて細かいナノ粒子状態として $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中に分散させる状態となっている。本手法では、用いられる貴金属量が少ないだけでなく、含浸法や共沈法のように加熱で塩を蒸発させる必要がないので、触媒の調製過程において貴金属の凝集が生じないという利点がある。その詳細な組織を解明することで同じ組織を示す多くの組み合わせが見出されることが予想される。また、簡便な調製過程と低コストであるため、基礎だけでなく実用触媒への発展が大いに期待される。本研究の予想外の成果として、引き続き詳細な研究が望まれる。

Cu-Ag-Ce系合金を液体急冷法で作製したアモルファス相を熱処理して得られたCu/Agの複合組織をCO酸化反応の触媒として評価した。酸化処理を施さない試料を昇温における触媒の評価では極めて低い活性を示すが、同試料を高温から冷却過程の触媒活性はかなり上昇した。一方、酸化処理を施した試料の場合、最初から高い活性を示しており、酸化により触媒の上昇をもたらすと考えられる。初期のアモルファス状態では触媒活性を示さず、反応過程アモルファス相の酸化によって結晶化と相分離が起こり、酸化物と合金相が生成されて初めて触媒活性が明らかになった。酸化雰囲気では、アモルファス相中のCuが表面に出て、 $\text{Cu}_2\text{O}$ が表面で形成すると同時に、AgやCeが内部へ濃縮され、結晶化をもたらした。酸化物の安定性を考えると、最表面に $\text{CeO}_2$ の形成が期待されるが、 $\text{Cu}_2\text{O}$ が形成されたのは、Ag-Ce間に結合の強い化合物が形成され、Ceの表面への移動を妨げると推察される。液体急冷した $\text{Cu}_{48}\text{Ce}_4$ と $\text{Ag}_{48}\text{Ce}_4$ 合金の酸化後においてもアモルファス相と同程度の触媒活性を示すことから、基本的に触媒活性の起源は分

散した $\text{CeO}_2$ にあることが分かった。アモルファス相は触媒を調製する有効な前駆体であることを示した。

#### 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10件)

- 1) S. Kameoka, T. Tanabe, F. Sato, M. Terauchi, A.P. Tsai, Activation of Al-Cu-Fe quasicrystalline surface: fabrication of fine nanocomposite layer with high catalytic activity, Sci. Technol. Adv. Mater., 15(2014)014801. (査読あり)
- 2) A.P. Tsai, T. Kimura, Y. Suzuki, S. Kameoka, M. Shimoda, Y. Ishii, Effect of electronic structures on catalytic properties of CuNi alloy and Pd in MeOH-related reactions, J. Chemical Physics, 138(2013)144701. (査読あり)
- 3) H.R. Sharma, K. Nozawa, J.A. Smerdon, P.J. Nugent, I. McLeod, V.R. Dhanak, M. Shimoda, Y. Ishii, A.P. Tsai, R. McGrath, Templated three-dimensional growth of quasicrystalline lead, Nature Communication, 4(2013)3715. (査読あり)
- 4) 亀岡聡 蔡安邦, 希少金属代替のための合金触媒設計 ペトロテック 36(2013)6-11. (査読あり)
- 5) R. Murao, K. Sugiyama, S. Kameoka, A.P. Tasi, Environmental structural analysis of Raney Ru(Ni) fine particle, Key Engineering Materials, 508(2012)304-309. (査読あり)

〔学会発表〕(計27件)

- 1) S. Kameoka, Metallurgical design of catalysis materials: control of microstructure and electronic states for alloys, International Conference on Electronic Materials 2014, Taiwan, Taipei, (2014. 6.10-6.14)
  - 2) 蔡安邦, 合金による金属の触媒機能代替の可能性, 触媒学会 平成24年度東北地区触媒講演会 貴金属触媒の新元素戦略 - 希少金属の低減と代替, 仙台, (2012.10.26)
- 〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 貴金属触媒の製造方法および貴金属触媒

発明者: 亀岡 聡, 蔡 安邦

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-163196

出願年月日: 平成25年8月6日

国内外の別: 国内

取得状況（計 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔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, AnPang)  
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

西村 睦 (Nishimura, Chikashi)  
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エ  
ネルギー材料部門・水素利用材料ユニット  
合金触媒材料グループ・ユニット長  
研究者番号：20344434

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：