

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360329

研究課題名(和文) 共晶系複相合金の微細組織制御と新奇バルク触媒材料への展開

研究課題名(英文) Control of microstructure for eutectic alloys and development of novel catalytic materials

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属学に基づいて金属間相互作用(金属間化合物、固溶、非固溶など)を巧みに利用したマルチスケール(nm～ μm)での金属組織制御を行い、高い機能を有するバルク型触媒を調製するとともにそこから発現する触媒機能の機構解明を行った。従来のバルク型金属・合金触媒の課題である表面積と安定性ならびに高機能化の問題を克服するために、共晶系Al基複相合金を中心にナノからミクロンサイズの金属組織制御(層状、棒状、分散状 etc.)と選択的溶出法(ポーラス化、高表面積化)を組合せたバルク型複相合金の調製法を構築し新奇触媒材料への展開を検討した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated correlation between the catalytic properties and the metal-metal mutual interaction (e.g., solid solutions, intermetallic compounds and immiscible) in terms of metallurgy. We demonstrated that the formation of alternately layered structure, e.g., Al₅Fe₂/Al₂Pt/Al₅Fe₂, with an interspacing about ~ 200 nm in a conventionally solidified alloy (e.g., Al-Pt-Fe alloy). Alloys solidify through a so-called eutectic reaction normally show the interspacing around $10\mu\text{m}$, but that appeared in the Al-Pt-Fe is almost smaller by two order. The catalyst improved the catalytic performance and/or created a novel catalytic function, depending on the combination of metals. We developed a fine alternately layered nanoporous composite and a novel alloy with useful for catalysis materials.

研究分野：触媒材料化学

キーワード：共晶合金 組織制御 バルク型合金触媒 リーチング処理 ポーラス金属 金属間化合物 ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

触媒分野において“合金”や“合金化効果”は良く知られている。合金化効果とは、合金化することにより単一金属の場合とは異なる幾何学的効果（アンサンプル効果）や電子的効果（リガンド効果）を触媒機能（活性、選択性、安定性 など）に与えるものと認識されている。しかし、現実は何の金属元素同士をどのように組み合わせるか、またそこからどのような触媒機能が発現するのかなどの合金化効果に関する明確な原理・原則が確立されている訳ではない。一方、金属学分野では、金属原子間の相互作用が親和力の違い（分離・混合効果）により明確に分類・区別されている（金属間化合物、固溶体、非固溶など）。また、Hume-Rothery 則に代表されるような合金安定化に関する優れた経験則も良く知られており、これに関する固体電子論からの理論的な説明もなされている。このように、金属学分野では合金に関する原理・原則が比較的確立されているが、驚くことに金属学と触媒機能とは密接に関連しているにもかかわらずこれまで金属学的視点から系統的にこれらが研究・議論されることはあまりなかった。実際、触媒化学分野では“バイメタル (bimetal)”という言葉がよく使われているように、金属間の相互作用の形態や構造を意識・区別せず曖昧に“合金”が認識されているのが現状である。そこで、触媒研究の発展には金属学と触媒化学の融合が益々重要になっている。

近年、触媒分野においても貴金属の使用量低減化や代替化を背景に合金への関心が高まってきている。これまで我々は金属学に基づいた金属・合金触媒の学理的な材料研究を展開してきた。我々は、数年前に構造骨格中の特定サイトに Au 原子が配置している Au 系金属間化合物 ($AuCu_3$, Al_2Au etc.) を硝酸で選択的溶出処理を行うと、均一なポーラス構造を持ったバルク Au が形成し (図 1)、これは Au ナノ粒子が担持された Au/TiO₂ 触媒に匹敵する高い CO 酸化能を有することを見出した。この結果は、“Au 触媒の活性発現には Au のナノ粒子化 (~3 nm) や Au-担体接界面の存在が必要十分条件である”という従来の認識では説明できない。この知見により、従来の担持型触媒の概念と調製法では達成できないユニークなバルク構造体の形成と高い性能・機能を有する金属・合金触媒が調製できるだけでなく、金属・合金の形態と触媒機能発現に関する本質的な問題が提起された。

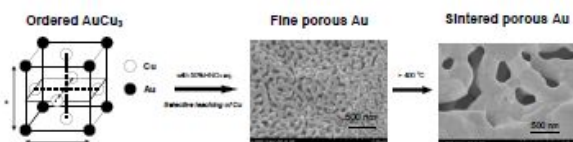


図 1 AuCu₃ 規則合金のリーチング処理によるポーラス Au の形成とシンタリング

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属学に基づいた複相合金の作製とこれらの微細組織制御を行うことで高い性能を有するバルク型触媒を創成することである。特に、複相合金の特長を活かせる共晶系複相バルク合金を中心に、従来の触媒調製では意識されていない金属物理・金属化学的な視点・手法である微細組織制御と選択的溶出法（リーチング）を組み合わせることで新しいバルク型触媒の調製を行なう。また、未だ有効な触媒調製法が確立していないために未成熟な研究分野であるバルク合金における金属組織とその特異な触媒機能の発現機構解明にもスポットをあて、これまで触媒分野で曖昧に扱われてきた“合金サイト (または合金化効果)”について、異分野の研究者 (金属材料、固体物理、材料組織学) と共同で多方面から機構解明を行い新奇バルク触媒材料の設計・調製へのフィードバックを試みる。

本研究の特色は、バルク合金自身を研究対象とするため合金の作製・制御パラメータが明確な点である。バルク合金の場合、金属学が直接適用でき、例えば状態図 (Phase diagram) やエリンガム図などから“温度 - 組成 - 構造”の相関や各種熱力学的パラメータを明確に得ることができ合金調製や組織制御に大いに反映できる。そこで、我々は、合金 A 相と合金 B 相を有する複相合金組織・形態を想定し (図 2)、例えば、触媒活性相 A と熱安定相 B を組み合わせれば従来の非担持型金属・合金触媒の弱点である熱安定性の問題 (図 1) が克服でき、また、異なる触媒能を有する A 相、B 相を組み合わせれば二元機能化 (高機能化) が期待できると考えた。この複相をナノオーダーでデザインすれば効率良く反応物質と熱の移動ができ、“酸化反応 + 還元反応”や“発熱反応 + 吸熱反応”などの相反する反応を組合せた複雑系にも対応できる。我々はこれらを実現しうる均質な共晶系複相合金組織の候補として Al-Au-Fe 系、Al-Pt-Fe 系合金を見出した。しかもこれらは通常の溶解法で容易に作製でき幅広いスケールレンジ (nm ~ μm) で均一な組織サイズの制御が可能であるという予備的知見を得ている。このバルク複相合金をリーチング処理 (ポーラス化と高表面積化) や酸化処理 (ナノコンポジット化) と組合せることにより、バルク型金属触媒の欠点であった表面積や熱安定性の問題が克服でき、高機能化も十分に期待できる。このようなナノ組織制御法は、これまで触媒調製に用いられた例は無く、全く新しい調製プロセスと言える。

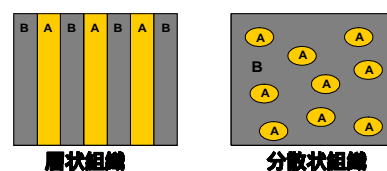


図 2 AB 複相合金の組織制御イメージ図

3. 研究の方法

我々は、バルク型触媒材料として共晶系複相合金に注目した。図3に典型的な共晶合金の平衡状態図のパターンを示す。これから解るように共晶合金は熔融状態（液体L）から冷却することにより2つの金属または合金相（ α , β ）が晶出することから、冷却速度や合金組成を変えることにより組織サイズと相を制御できる特長がある。本研究では共晶系複相バルク合金を触媒前駆物質として扱い、金属学に基づいた合金組織の制御とリーチング処理（ポーラス化と高表面積化）を組み合わせることにより、高表面積化だけでなく従来の触媒調製法では得られないユニークな複相合金組織・形態と触媒機能（活性、選択性、熱安定性）を有するバルク型触媒を作製した。

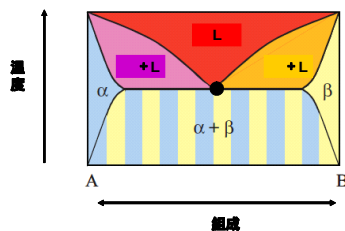


図3 共晶系合金の状態図パターン

各種合金（Al-Au-Fe, Al-Pt-Fe, Al-Au, Al-Pt, Al-Fe etc.）はAr雰囲気中でアーク溶解法によりインゴットを作製した。これらを各条件で処理（as cast, 急冷（RQ）, 900°C焼鈍（900°C anl.））を行い、微粉末状に粉碎後、10%NaOH水溶液でリーチング処理により合金中のAlを選択的溶出させて各種触媒を調製した。触媒性能はCO酸化反応（1%CO+0.5%O₂）またはメタノール水蒸気改質反応（CH₃OH/H₂O= 2/3）で評価した。装置は常圧固定床流通式反応装置を用い生成物はオンラインGC(TCD)で分析した。また、触媒のキャラクタリゼーションには、XRD、BET、FE-SEM、EDS、ICP測定などを適宜用いた。

4. 研究成果

はじめは、Au系バルク合金を中心に触媒調製とその特性評価を行った。前述（研究目的）の通り、Au系バルク触媒はユニークな触媒特性を示すが非常に熱安定性に乏しい（図1）。そこで、Au系バルク触媒の欠点である表面積と熱安定性の問題を解消すべく、合金中のAlを選択的溶出させポーラス化・高表面積化させるリーチング処理と複相合金組織制御（複相“活性相+熱安定相”による耐熱性向上）を組合せた。そして、作製したバルク合金触媒の活性化処理法（リーチング処理）ならびに組織形態の違いが触媒特性に及ぼす影響を調べた。

共晶系Al-Au-Fe合金は、三元合金を形成せずAl₂Au相（グレー部）とAl₂Fe相（黒色部）から成る共晶組織（層状ラメラ組織：Al₂Au/Al₂Fe/Al₂Au）を形成し、擬2元の共晶

複相合金である。興味深いことに、この均質な層状組織は自己組織的に形成したものである。そこで、作製条件を変えることにより、多様な組織形態（図4(a)層状ラメラ, 図4(b)ナノ分散など）が作製できることを確認した。

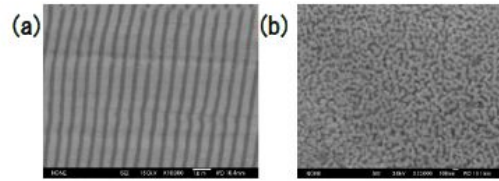


図4 Al-Au-Fe (Al₂Au + Al₂Fe)共晶複相合金の合金組織制御の例 (SEM写真)

(a) 層状ラメラ組織 (b) ナノ分散組織

そこで、複相組織を持たないAl-Au (Al₂Au)、Al-Fe(Al₂Fe)と複相組織を持つ各種形態（ラメラ、ナノ分散）の合金をそれぞれ10%NaOH水溶液でリーチング処理を行い合金中のAlを溶出させてポーラス触媒を調製した。次にこれら触媒のCO酸化特性評価と反応前後におけるXRD測定を行った（図5）。複相組織を持つ触媒の方が複相組織を持たないものに比べ高い活性と熱安定性を示すことがわかった。これは、活性を担うポーラスAuが熱安定性を担うFe₃O₄相に挟まれることにより安定化され、高い活性と耐熱性を示したものと考えられる。

Al-Pt-Fe系合金においても同様なラメラ型の複相合金（図6：Al₅Fe₂/Al₂Pt/Al₅Fe₂）が得られることを見出した。この系の特徴として、Al-Au-Feに比べ組織サイズが小さかった。これはAl₂Pt相とAl₅Fe₂相の界面構造に起因していると考えられる。

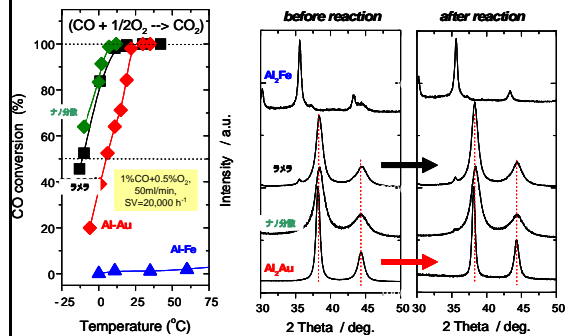


図5 各種Al-Au-Fe (Al₂Au + Al₂Fe)共晶複相合金のCO酸化活性比較と反応前・後のXRD比較

次に、このAl-Pt-Fe系複相合金を10%NaOH水溶液でリーチング処理を行うことでラメラ組織を持ったナノコンポジット触媒（Fe₃O₄/Pt/Fe₃O₄）を得た。この触媒に対しメタノール水蒸気改質反応を行なったところ、ラメラ組織を持つ触媒（Al-Pt-Fe）は含浸法で作製した触媒（Pt/Fe₃O₄(IMP)）やラメラ組織を持たないAl-Pt(Al₂Pt)、Al-Fe(Al₅Fe₂)触媒に比べ極めて高い活性とCO₂選択性を示し

た(図7) 通常、Al-Pt(Al_2Pt)触媒ではメタノール分解反応が主反応として進行するのに対し、Al-Pt-Fe(ラメラ組織)触媒では水性ガスシフト反応が促進されるため CO_2 選択性が向上した。この結果は、ラメラ組織を有することで効率良く各相でメタノール分解(Pt相)と水性ガスシフト反応(Fe_3O_4 相)が協奏的に進行していることを意味している(図8)。

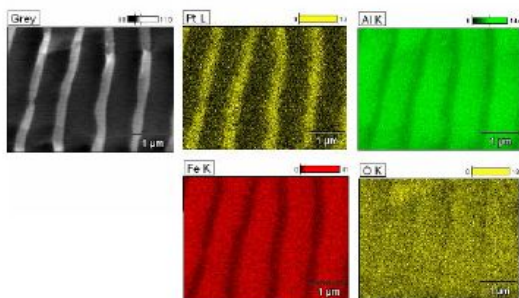


図6 各種Al-Pt-Fe ($\text{Al}_2\text{Pt} + \text{Al}_3\text{Fe}_2$)共晶複相合金のEDS元素マッピング

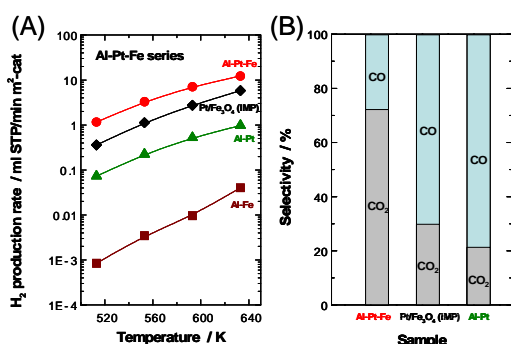


図7 メタノール水蒸気改質反応における各種触媒とAl-Pt-Fe(ラメラ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$)の特性比較

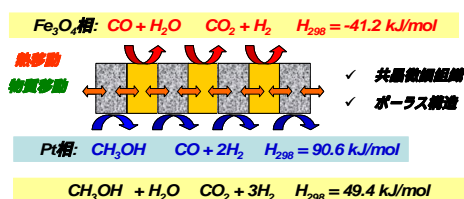


図8 Al-Pt-Fe(ラメラ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$)触媒での反応スキーム

本研究では、これまで多くの報告・研究例がある合金ナノ粒子ならびに担持型合金触媒ではなく、バルク合金(非担持型)を研究対象(触媒材料)とした。このことにより、金属学の概念・知識が直接適用でき、また、合金ナノ粒子や担持型合金触媒でしばしば問題となる合金微粒子の粒子径・分散度や組成・構造の不均一性、担体効果など合金化効果を検討する上で不確定要因となるものがある程度排除できた。その反面、バルク合金自身を触媒として用いるので、微粉末化しても高表面積を得るには限界があり、性能評価において十分な活性が得られない可能性が

あった。しかし、本研究では、リーチング処理を用いることによりこの欠点を克服し高表面積を有するバルク型金属を得ることができた。一方、従来のAl合金(Al-TM: TM = Ni, Co, Cuなど)からアルカリ水溶液中でAlを溶出(リーチング)させて作製するラネー触媒の弱点であった触媒材料としては安定性や高機能化については、複相化することにより克服することができた。今後、適応させる合金系を広げることにより触媒材料としてさらに有望な系を見出すことができると期待している。

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 20 件)

Y.H. Huang, S.F. Wang, A.P. Tsai, S. Kameoka

“Catalysts prepared from copper-nickel ferrites for the steam reforming of methanol”, 査読有,
J. Power Sources, **281** (2015) 138-145.

S. Kameoka, M. Shimoda, Y. Matsushita, Y. Yamashita, Y. Katsuya, M. Tanaka, A.P. Tsai

“Formation of amorphous Pt oxides: Characterization and their catalysis”, 査読有,
Materials Transactions, **56** (2015) 490-494.

K. Fujiwara, Y. Miyawaki, K. Nozawa, Y. Ishii

“Adsorption Structure and Electronic Structure of Ethylene on $\text{Pt}_3\text{Ti}(001)$ and $\text{PtTi}_3(001)$ Surfaces: a DFT Study”, 査読有,
Materials Transactions, **56** (2015) 479-484.

S. Kameoka, S. Wakabayashi, K. Ohshima and A.P. Tsai

“Composite catalyst with lamellar $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ structure and complementary dual catalytic functions”, 査読有,
Catalysis Letters, (2015) in press.

Y.H. Huang, S.F. Wang, A.P. Tsai, S. Kameoka

“Reduction behaviors and catalytic properties for methanol steam reforming of Cu-based spinel compounds CuX_2O_4 (X=Fe, Mn, Al, La)”, 査読有, *Ceramics International*, **40** (2014) 4541-4551.

S. Kameoka, T. Tanabe, F. Sato, M. Terauchi and A.P. Tsai

“Activation of Al-Cu-Fe quasicrystalline surface - Fabrication of fine nanocomposite

- layer with high catalytic performance”, 査読有, *Science and Technology of Advanced Materials*, **15** (2014) 014801.
- T.W. Chiu, R.T. Hong, B.S. Yu, Y.H. Huang, S. Kameoka and A.P. Tsai
“Improving steam-reforming performance by nanopowders CuCrO₂”, 査読有, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39** (2014) 14222-14226.
- H. Abe, M. Aono, S. Kameoka, A.P. Tsai, Y. Yoshimura, S. Ozawa
“Impedance spectroscopic study using nanoporous electrode on room temperature ionic liquid-propanol mixtures”, 査読有, *J. Jpn. Institute of Energy*, **93** (2014) 1015-1020.
- J.A. Smerdon, H.R. Sharma, R. McGrath, A.P. Tsai(8 番目, 他 9 名)
“Templated quasicrystalline molecular ordering”, 査読有, *Nano Letters*, **14** (2014) 1184-1189.
- S. Ohhashi, K. Suzuki, A. Kato, A.P. Tsai
“Phase formation and stability of quasicrystal/ -Mg interfaces in the Mg-Cd-Yb system”, 査読有, *Acta Materialia*, **68** (2014) 116-126.
- K. Yubuta, K. Yamamoto, A. Yasuhara, K. Hiraga
“Structure of an Al-Cu-Co decagonal quasicrystal studied by Cs-corrected STEM”, 査読有, *Materials Transactions*, **55** (2014) 866-870.
- T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, H. Kato
“Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process”, 査読有, *Nano Letters*, **14** (2014) 4505-4510.
- A.P. Tsai, T. Kimura, Y. Suzuki, S. Kameoka, M. Shimoda and Y. Ishii
“Effect of electronic structures on catalytic properties of CuNi alloy and Pd in MeOH-related reactions”, 査読有, *Journal of Chemical Physics*, **138** (2013) 144701. doi: 10.1063/1.4798932
- 亀岡聡, 蔡安邦, “希少金属代替のための合金触媒設計”, 査読有, *ペトロテック*, **36** (2013) pp. 6-11.
- H.R. Sharma, K. Nozawa, A.P. Tsai (9 番目), R. McGrath,(他 6 名)
“Templated three-dimensional growth of quasicrystalline lead”, 査読有, *Nature Communications*, **4** (2013) 2715.
- A.P. Tsai
“Discovery of stable icosahedral quasicrystals; progress in understanding structure and properties”, 査読有, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 5352-5365.
- K. Yubuta, T. Mori, S. Okada, Y. Prots, H. Borrmann, Y. Grin, T. Shishido
“High-resolution electron microscopy and X-ray diffraction study of intergrowth structures in alpha- and beta-type YbAlB₄ single crystals”, 査読有, *Philosophical Magazine*, **93** (2013) 1054-1064.
- R. Murao, K. Sugiyama, S. Kameoka and A.P. Tsai
“Environmental structural analysis of Raney Ru(Ni) fine particles”, 査読有, *Key Engineering Materials*, **508** (2012) 304-309.
- C. Cui, A.P. Tsai
“Growth of large-grain Ag-In-Yb icosahedral quasicrystals and approximant crystals”, 査読有, *J. Alloys and Compounds*, **536** (2012) 91-93.
- S. Suzuki, K. Teshima, K. Yubuta, S. Ito, Y. Moriya, T. Takata, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi
“Direct fabrication and nitridation of a high-quality NaTaO₃ crystal layer onto a tantalum substrate”, 査読有, *CRYSTENGCOMM*, **14** (2012) 7178-7183.
- [学会発表](計 9 件)
- S. Kameoka
“Metallurgical design of catalysis materials: control of microstructures and electronic states for alloys”
International Conference on Electronic Materials 2014, A8-IT, (2014.06.13.) Taipei, Taiwan.
- 亀岡聡, “金属の組織・形態制御を利用した新奇触媒材料の調製”, 機能無機物質シンポジウム、仙台、2014.03.28.
- 亀岡聡, 小野寺中, 金原圭佑, 西村睦, 蔡安邦, “Al-Pd 系準結晶を前駆物質としたナノ結晶合金触媒の調製”, 第 1 1 2 回触媒討論会、秋田、2013.09.18.
- S. Kameoka, K. Onodera, K. Ishiharada, C. Nishimura, A.P. Tsai,
“Preparation of nanocrystalline Pd-TM alloy catalysts from Al-Pd-TM quasicrystals and approximants”, 12th International Conference on Quasicrystals, Poland, 2013.09.03.
- 亀岡聡, “放射光を利用したユニークな組織・形態を有するバルク型金属触媒の

キャラクターゼーション”、平成25年度文科省ナノPF事業微細構造解析PF利用研究セミナー、大阪、2013.08.23.
亀岡聡、田邊豊和、蔡安邦、“金属間化合物Al₂Auを前駆物質としたポーラスAuのCO酸化特性と表面解析”、第110回触媒討論会、福岡、2012.09.24.

S. Kameoka, K. Miyamoto, T. Tanabe and A.P. Tsai

“Preparation of fine composite catalysts with nanoporous structure from bulk eutectic Al-Au-Fe alloy”
GOLD 2012, 1P-048, (2012.09.06.)
Tokyo, Japan.

S. Kameoka, S. Wakabayashi and A.P. Tsai

“Preparation of novel composite alloy catalysts with nanoporous structure by self-assembled nano-architecture based on metallurgy”
The 15th International Congress on Catalysis, 6813, (2012.07.02.) Munich, Germany.

S. Kameoka, T. Tanabe, C. Nishimura and A.P. Tsai

“Intermetallic compounds - precursors for novel catalysis materials with highly performance”

2nd International Symposium on Intermetallic Compounds in Methanol Steam Reforming, 0-8, (2012.06.28.)
Munich, Germany.

〔図書〕(計 2 件)

亀岡聡、田邊豊和、蔡安邦、技術情報協会、触媒の設計・反応制御事例集、第3章第14節準結晶合金を用いた触媒調製、2013、pp.207-214

竹内 伸、蔡安邦、枝川圭一、木村 薫、朝倉書店、準結晶の物理、2012、pp.30-68

〔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、若林慧

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-163196

特開 2015-029974

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 0 件)

特になし。

〔その他〕

特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

野澤 和生 (NOZAWA, Kazuki)

鹿児島大学・理工学部・准教授
研究者番号：00448763

湯蓋 邦夫 (YUBUTA, Kunio)

東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00302208