

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630324

研究課題名(和文) 内部酸化を利用したナノロッドアレイを有する金属粒子作製方法の確立

研究課題名(英文) Establishment of the Fabrication Method of Metallic Particles with Nano-rod Array Applied with Internal Oxidation

研究代表者

南口 誠 (Nanko, Makoto)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90272666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：Ni粒をアルミ化処理および内部酸化を行った後、化学研磨によってナノロッドアレイをその表面に形成することが可能であることを示した。また、内部酸化をNi/NiOで行い、NiAl₂O₄ナノロッドアレイを形成すれば、その後の還元処理でナノNi粒子を持ったAl₂O₃ナノロッドアレイを作製するプロセスもおおむね明らかにすることができた。しかしながら、Ni球を利用すると内部酸化物が連続的に結合する結果になり、完全にナノロッドアレイを暴露するには至らなかった。さらにアルミナイジング条件や酸化条件を検討してナノロッドアレイをNi球に形成できるように検討する必要がある。

研究成果の概要(英文)：The process to fabricate nano-rod array on Ni grains via aluminizing and internal oxidation and chemical polishing was developed. It is described that nano-rod array covered with nano-Ni parcels via reduction in NiAl₂O₄ nano-rods should be prepared by applying this process. However, continuous internal precipitates were formed in cases of usage in Ni grains. As a result, surface of Ni grains with nano-rod array is partially obtained on the Ni grains. It is necessary to optimize aluminizing and oxidation conditions to fabricate nano-rod array surface on the Ni grains.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノロッドアレイ 内部酸化

1. 研究開始当初の背景

エネルギーとして水素が期待されている中、バイオマスや天然ガスのメタンを水蒸気改質するという方法が最も現実的であると注目されている。この際、Ni/Al₂O₃ 触媒は安価な触媒として広く用いられている。その際、材質的・化学的な性能だけでなく、①熱的安定性、②表面積、③ガス透過性という性質も重要である。そのため、 γ -Al₂O₃ やゼオライトなどが触媒担体として利用される。しかしながら、ガス透過性と反応効率は必ずしも両立できないようである。

申請者は、合金の高温酸化/腐食の研究から、Ni(Al)固溶体の内部酸化を利用したナノ構造体の作製方法を考案した(図1)。内部酸化により形成した酸化析出物を電解研磨によって露出させてナノロッドアレイ構造体を得るというものである。この方法では酸化条件によっては、NiAl₂O₄ からなる直径が 200nm 程度のナノロッドが得られ、還元熱処理により 100nm 以下の Ni 粒子を担持したナノロッドを得ることができることも確認している。これを応用すれば、水蒸気改質用触媒としての利用が期待できる。

しかしながら、触媒としての応用を考えれば、汎用性が高い顆粒状が望ましい。そこで、10 から 500 ミクロンの Ni(Al)固溶体粒子を内部酸化して、Ni 粒子表面に Ni ナノ粒子を担持したナノロッドアレイを形成する手法を開発し、水蒸気改質特性を評価する。Al₂O₃ ナノロッドが Ni 粒子表面にあることで、Ni 粒子同士の結合を阻止し、気体流路である粒子間空間にナノロッドが存在するため、気体と触媒の接触面積を多く取れることが期待できる。

2. 研究の目的

本申請では、10 から 500 μ m の Ni(Al)固溶体粒子を内部酸化・化学研磨して、数ミクロン程度のナノロッドアレイを粒子表面に形成し、その後の還元処理で、ナノロッド上にナノ Ni 粒子(図1)を作製することを目指す。その粒

子を使ってメタンの水蒸気改質実験を行い、触媒能とその安定性を評価する。機能性から見た作製条件の最適化を図る。

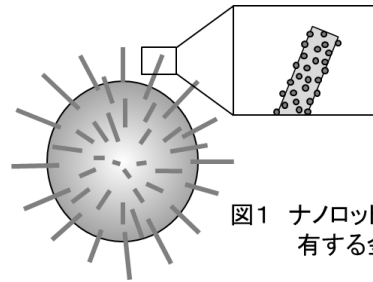


図1 ナノロッドアレイを有する金属粒子

3. 研究の方法

本申請での研究計画・方法は以下のように大別される：

(1) Ni 粒子のバックセメンテーションによるアルミナイジングプロセスの確立

Ni(Al)合金粉末を作製する必要がある。気体透過性や粉末の流動性を考えると、球状粒子が望ましい。しかし、Ni(Al)固溶体球形粒子はあまり工業的な応用が市場にないため、商用粉末として入手が困難である。そこで、Ni(Al)固溶体のガスアトマイズ法を外注する方法と球状 Ni 粒子をアルミナイズする方法の2つを検討する。Ni 粒子のアルミナイズはバルク材で実績があるバックセメンテーションを採用する。

(2) Ni(Al)粒子の内部酸化プロセスの確立

Ni(Al)粒子を内部酸化する際、粉末同士が焼結しないようにフィラーを入れて粉末容器を動かしながら高温で酸化する必要がある。このような粉末熱処理装置に関してはすでに実績がある。加えて、NiAl₂O₄ の生成を選択できるように正確な酸素分圧制御が必要となるので、この熱処理装置に酸素ポンプと酸素センサーを組み込んだ酸素分圧制御装置を組み込む。これまでに ϕ 1mm の Ni ワイヤでも同様の結果は確認できており、1mm 程度の Ni 粒子であっても問題なくアルミナイズできることが十分に予想できる。これにより、Ni(Al)粒子内で内部酸化を起こすように熱処理する。この際、温度や酸素分圧による内部酸化物の

形成について検討し、熱処理条件の最適化を行う。

(3) 内部酸化した Ni(Al)粒子の化学研磨手法の確立

内部酸化した Ni(Al)固溶体から Ni 除去を行う工程は電解研磨を利用してきたが、粉末に対しては利用できない。そこで、ここでは化学研磨によって表面 Ni の除去を行うことを検討する。硝酸や硫酸などの酸系、過酸化水素水系、市販エッチング液などを検討する。

(4) ナノロッドアレイを有する Ni 粒子の特性評価

ナノロッドアレイを表面に有する Ni 粒子は通常の金属粒子、あるいは単に表面が酸化した金属粒子とは異なる特性を有すると考えられる。そこで、基本的物性として、①充填密度、②流動性（安息角）、③比表面積の測定を行い、原料粉末粒子との差異を検討する。また、ナノロット上に分散したナノ Ni 粒子における高温での安定性の評価も行う。ここでは、SEM 観察の他、比表面積評価を行う。

(5) NiAl₂O₄ ロッドアレイの還元プロセスの確立

前年度の③で作製した粉末熱処理装置を用いて NiAl₂O₄ が還元する酸素分圧で熱処理することで、ナノ Ni 粒子を担持したナノロッドアレイを作製するプロセスを確立する。NiAl₂O₄ の還元には NiO の還元よりも比較的高い温度が必要であり、現在のところ、Ar-10%H₂ 混合ガスを用いて 1000℃以上の温度を想定している。

(6) メタン水蒸気改質特性の評価

前項⑤で得たナノ Ni 粒子を担持したナノロッドアレイを有する Ni 粒子を用いて、フロー型水蒸気改質装置によるメタン改質実験を行う。温度や流量、触媒量の影響を検討し、高

流速でかつ少量の触媒でも十分機能できるように粒子作製条件を検討する。さらに、触媒能の時間依存性を評価し、触媒の寿命を検討する。触媒能評価は改質反応により生成される水素量をガスクロマトグラフィで測定する。本実験は、簡易ドラフトを作製して行うが、水素漏れの検知のために水素センサーを設置して実験の安全を確保する。これまでに Ni 微粉末によるメタンの水蒸気改質は、メタン水蒸気改質器に向けたステンレス鋼の高温腐食に関する研究で取扱った経験がある。そのため、実験へのノウハウも十分に有している。

(7) 総括

これまでの結果を踏まえて、ナノ Ni 粒子を担持したナノロッドアレイを有する Ni 粒子の作成プロセスを総括し、メタン水蒸気改質用触媒としての機能を触媒能と流体透過性の観点から検討する。

4. 研究成果

(1) 球状 Ni 粒子へのアルミナイジング

今回の研究期間では微細な球形 Ni 粒子を安価に手に入れることができなかったため、主として数ミリ径の Ni 粒を利用して検討を行った。また、10×10×1mm の Ni 板も検証実験などで用いた。図 2 に示すように、球状 Ni 粒でも問題なくアルミナイジングは可能であることは確認できた。これまでに φ1mm の Ni ワイヤでも同様の結果は確認できており、1mm 程度の Ni 粒子であっても問題なくアルミナイズできることが十分に予想できる。

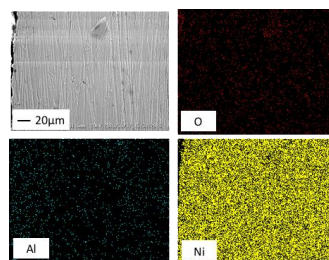


図 2 アルミナイジングした Ni 粒内の元素マップ（1100℃、12 h でのアルミナイズ）

なお、今回は微細 Ni 粒子の実験ができなかったため、上述の粉末酸化装置を作製するには至らなかった。

(2) アルミナ化させた球状 Ni 粒子の内部酸化挙動

φ1mm のワイヤーや数ミリ径の球形 Ni 粒子であっても問題なく、アルミナ化をすることができることを確認している。今後は 1mm よりも小さい微細球形 Ni 粒子に対して、粒子同士の焼結を押しえつつ、アルミナ化が可能であるかどうかを検討する必要がある。

そこで Ni 粒を内部酸化して棒状内部酸化物を形成させることに成功した (図 3)。

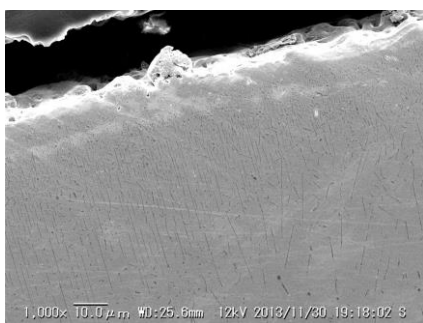


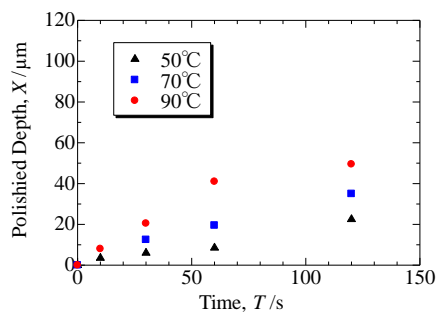
図 3 アルミナ化した Ni 球における内部酸化層の断面 SEM 像 (1200°C, 6 h, Co/CoO)

(3) 化学研磨方法の確立

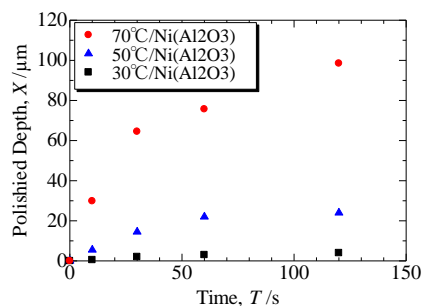
Ni 板を試料として化学研磨速度について検討した。その結果、酢酸 CH_3COOH : 硝酸 HNO_3 : 硫酸 H_2SO_4 : リン酸 $\text{H}_3\text{PO}_4=5:3:1:1$ の混合液とともに化学研磨が可能であることがわかった。また、内部酸化した試料は純 Ni 板に比べて化学研磨の除去速度が速くなることがわかった (図 4)。これは、内部酸化層におけるナノロッドと Ni マトリックスの界面で Ni 溶解速度が速くなるものと考えられる。したがって、内部酸化層における酸化物の量や大きさによって化学研磨速度が変化することになる。現在のところ、ナノロッド量 (アルミナ化量と酸化条件) は固定しているが、用途に応じてナノロッド量を制御する場合は化学

研磨速度を詳細に検討する必要があると言える。

化学研磨で Ni を除去した内部酸化後の Ni 板表面にはナノロッドアレイが形成していた。電解研磨に比べてナノロッドの密度がやや小さいように見える。表面には、ナノロッドがないくぼみも観察されるところから、化学研磨による Ni 除去する際に抜け落ちてしまったナノロッドが多数あるものと推察される。



(a) 純 Ni 板



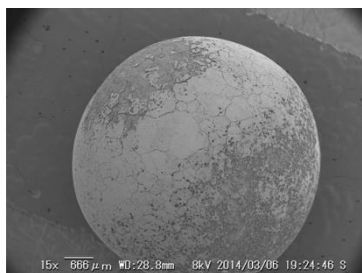
(b) 1200°C, 6h で内部酸化した Ni 板

図 4 化学研磨の研磨速度

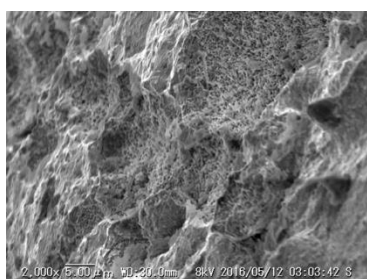
この結果をもとに Ni 粒に対して内部酸化後に化学研磨を行った。しかしながら表面に異物が認められ、ナノロッドアレイが完全に暴露することができなかった。図 7 にその表面 SEM 像を示す。球の一部は暴露され、その表面にはナノロッドアレイが認められる。

図 5 に示すように Ni 粒子ではナノロッドアレイの暴露が完全にはできなかった。一方、図 6 では可能であった。そのため、Ni 粒子中の不純物に起因するものだと考えられるが、詳細はわかっていない。EDX の分析では、Ni, Al, O 以外のピークは認められない。図 7 には膜が表面に形成した Ni 粒の EDX の結果、図 8 に膜の XRD 結果を示す。

EDX からは Ni や Al, O といった元素しか存在せず, 大量の不純物が混入しているとは思えない. XRD の結果からは, 認められた成分は, Ni と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主たるピークであり, そのほかの大きなピークはない.



(a) Ni 粒全体像



(b) 高倍拡大

図5 1200°C, 6h 内部酸化した後に化学研摩した Ni 粒の表面 SEM 像

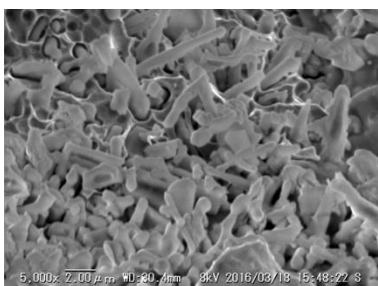


図6 1200°C, 6h 内部酸化した後に化学研摩した Ni 板の表面 SEM 像

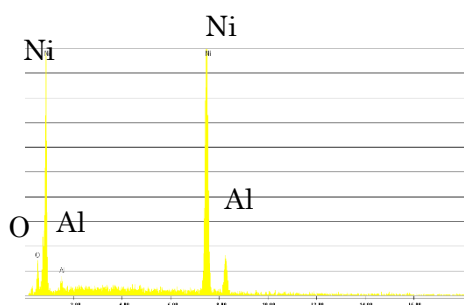


図7 内部酸化した Ni 粒を化学研摩した後に認められた皮膜の EDX 分析

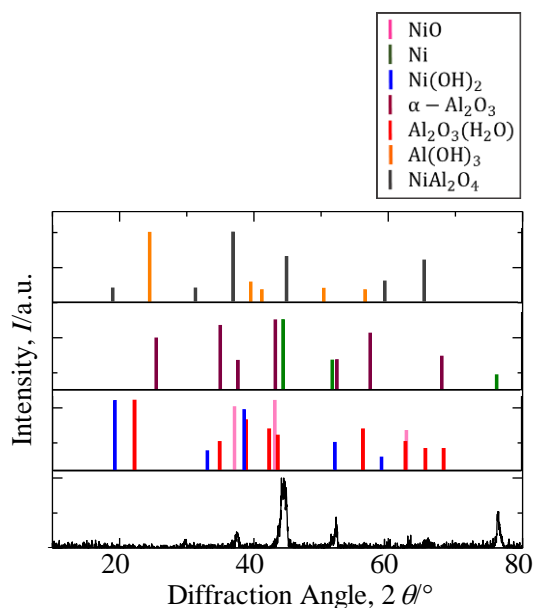


図8 CO/CoO バッファーで内部酸化した後に化学研摩した Ni 粒上の XRD パターン

(4) ナノロッドアレイを有する Ni 粒子の特性評価

微細 Ni 粒子が得られなかったので, 計画変更し, 本計画は実施しなかった.

(5) NiAl_2O_4 ロッドアレイの還元プロセスの確立

図9に還元した内部酸化し, 化学研摩した Ni 粒を 1200°C, 12h, Ar-1% H_2 で還元した試料表面 SEM 像を示す. NiAl_2O_4 ロッドが得られず, 連続層になった NiAl_2O_4 表面に 2 μm 以下の粒子が新たに形成されていることが確認された. これは, NiAl_2O_4 が還元され, Ni と Al_2O_3 に分解したもので, 粒子状の物質が Ni であろうと考えられる. したがって, 還元行程は 1200°C, Ar-1% H_2 で十分であることがわかる. しかしながら, 形成された Ni 粒子の大きさを考えれば, もう少し小さい方が望ましい. より低温での還元が可能であるか, 今後検討する必要がある. また, この結果から, Ni 粒に形成している連続層は内部酸化物がある程度層状にまとまったものと考えられる. 断面の観察では内部での連続層はほとんど認められなかったが, 内部酸化粒子が現

実的には2次元構造化し互いに結合していた可能性はある。アルミナイズ条件や内部酸化条件を検討して、Ni粒での場合は内部酸化物の連続層化を抑制する必要がある。

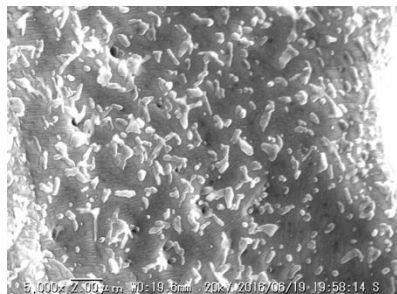


図9 NiAl₂O₄ 状に形成したナノ Ni 粒子

(6) メタン水蒸気改質特性の評価

今回の研究では、ナノロッド状にナノ Ni 粒子を分散した微細 Ni 粒子を形成するには至らなかったため、この章の実験は実施に至らなかった。

(7) 総括

これまで述べたように、化学研摩法を利用して、内部酸化した Ni 粒表面に Al₂O₃ や NiAl₂O₄ からなるナノロッドアレイを形成する方法の基礎的な検討が完了し、NiAl₂O₄ ナノロッドアレイを還元してナノ Ni 粒子を形成させるプロセスについても、その可能性を示すことができた。しかしながら、アルミナイズした Ni 粒を内部酸化した場合、NiAl₂O₄ ナノロッドアレイが表面に暴露できず、NiAl₂O₄ の膜が形成してしまう。アルミナイズ量や酸化条件によって Al₂O₃ ないし NiAl₂O₄ 膜の形成を回避できないか今後詳細に検討するとともに、微細 Ni 粒子に適用して、ナノ Ni 粒子を有する Al₂O₃ ナノロッドアレイを有する Ni 粒を作製して、その触媒効果を検討したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

Makoto NANKO, Shotaro NAKAJIMA, Dung Mai Thi DO, Formation of Al₂O₃ Nano-rods in Metallic Ni with High-temperature Oxidation, EnCera2016, 2016年5月11日, 新潟市, キーノート講演

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

南口 誠 (NANKO, Makoto)

長岡技術科学大学・技学研究院・教授

研究者番号：90272666