

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25年 6月 10日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560769

研究課題名（和文）Ni 基金属間化合物箔触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Ni-based intermetallic foil catalysts

研究代表者

許 亜 (XU YA)

独立行政法人物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：00370304

研究成果の概要（和文）：本研究では、低コスト、高効率な水素製造触媒を開発するために、酸化物生成標準自由エネルギーがNiに近い元素Fe, SnからなるNi基金属間化合物 Ni_3Fe と Ni_3Sn のメタノール分解に対する触媒特性を調べ、触媒活性の発現機構を検討した。 Ni_3Fe と Ni_3Sn とも、優れた触媒活性と選択性を示すことを見出した。さらに、触媒特性発現機構について調べた結果、反応中 Ni_3Fe と Ni_3Sn は選択酸化されず、触媒活性サイトとして働き、優れた触媒特性をもたらすことを突き止めた。

研究成果の概要（英文）：In order to develop low-cost, highly-efficient catalysts for hydrogen production, we examined the catalytic properties of Ni-based intermetallic compounds, Ni_3Fe and Ni_3Sn , where Fe and Sn have similar oxidation potential to Ni. It was found that both intermetallics show high catalytic activity and selectivity for methanol decomposition. The mechanism for the excellent catalytic properties was proposed based on the detail characterization of the compounds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：金属間化合物、プレート型触媒、水素製造触媒

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の普及には、燃料となる水素を安価で効率よく作り出す必要がある。現在、水素は触媒を用いて、主に化石燃料の水蒸気改質反応などにより製造されている。これらの改質反応は大きな吸熱反応であるため、優れた熱伝導性と耐熱性を持つプレート型触媒が適している。現在、Ru など貴金属触媒を

ステンレス鋼箔にコートしたプレート型触媒が研究されているが、貴金属は資源不足、高価格の問題がある。またステンレス鋼箔は耐熱性が不足し、かつ触媒との密着性に欠ける。耐熱性、熱伝導性に優れた Ni 基金属間化合物箔に触媒機能を付与できれば、容器材と触媒の2役を兼ねることが可能になり、上記の問題の解決が期待できる。

これまで提案者らは優れた耐熱性を持つ Ni_3Al 金属間化合物冷間圧延箔を世界で初めて開発した。さらに、 Ni_3Al 箔がメタノール分解反応に触媒活性と選択性を示し、水素を効率よく生成することを見出した。箔の触媒特性発現は触媒反応中、 Ni_3Al 中の Al が選択的に酸化される結果、表面に触媒活性な Ni 微粒子が生成するためであることを明らかにした。即ち、 Ni_3Al そのものが活性を示すのではなく、プレカーサーの役割を果している。しかし、反応中、このような選択酸化が起こらず、安定な Ni 基金属間化合物がある。この種の Ni 基金属間化合物では、金属間化合物固有の触媒特性が発現する可能性があると考えられる。

2. 研究の目的

水素製造触媒機能を有する Ni 基金属間化合物箔の組成・組織設計の指針を確立するため、酸化物生成標準自由エネルギーが Ni に近い元素からなる Ni 基金属間化合物に着目し、それらの化合物の水素製造触媒特性を明らかにし、有望な組成・構造を見出す。

3. 研究の方法

本研究は以下の内容からなる。(1) 酸化物生成標準自由エネルギーが Ni に近い元素 X ($X=\text{Fe}, \text{Sn}$ など) からなる Ni 基金属間化合物単相箔(Ni_3Fe)またはバルク材(Ni_3Sn)の作製; (2) メタノール分解反応 ($\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$) に対する触媒特性の評価; (3) 触媒反応前後の触媒表面のキャラクタリゼーション。

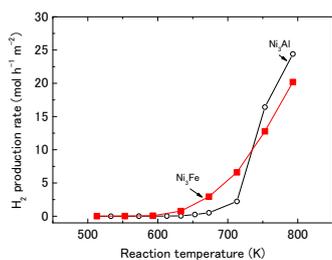


図1 昇温反応実験中 Ni_3Fe と Ni_3Al の触媒活性。

4. 研究成果

(1) Ni_3Fe 金属間化合物箔の触媒特性

図1は昇温実験中(各温度で30 min 保持)水素の生成速度を反応温度の関数として示した結果である。比較のため、 Ni_3Al 箔の触媒活性を一緒に示した。 Ni_3Fe は633 Kから水素を生成し始め、温度の上昇に水素の生成速度が急速に増大した。これに対し、 Ni_3Al

は700 Kから水素を生成し始めた。 Ni_3Fe はより低い温度から活性が発現することを示

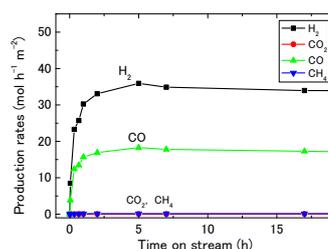


図2 Ni_3Fe を用いて793Kで等温反応中の各生成物の生成速度。

している。

図2は793Kでの等温反応中の各生成物の生成速度を示す。反応開始直後は、各生成物の生成速度は極めて低いが、時間の増加に伴い急速に増加した。このように Ni_3Fe 箔は反応中、自発的に活性化することが分かった。各生成物の生成速度は、2時間後にほぼ一定に達し、20時間後も高い水準を維持した。また、反応中、水素と一酸化炭素以外の生成物(二酸化炭素、メタンなど)の生成速度は極めて低いことと、水素と一酸化炭素の生成速度の比はほぼ2になることから、メタノール分解反応が主反応で、他の副反応はほとんど起こらないことがわかった。すなわち、 Ni_3Fe はメタノール分解反応に高い選択性を示す。

反応前後の表面組織をSEM, EDS, XPSを用いて解析した結果、反応中、 Ni_3Fe は選択酸化せず、微細な Ni_3Fe 粒子とカーボンナノファイバーが多く生成していることが分かった(データ略)。図3は反応後の Ni_3Fe 箔の断面SEM写真とEDS組成分析結果を示す。表面に生成した微細粒子の組成は箔本体とほぼ同じであることを示し

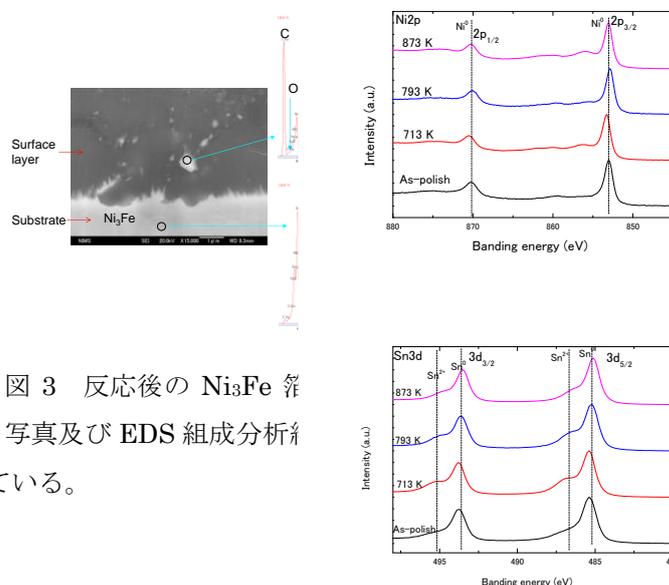


図3 反応後の Ni_3Fe 箔写真及びEDS組成分析結果。

図6 反応前及び各温度(713, 793, 873 K)で1時間反応後の Ni_3Sn 表面のXPSスペクトル($\text{Ni}2p, \text{Sn}3d$)。

(2) Ni₃Snの触媒特性

Ni₃Sn 単相合金は脆く、箔作製が不可能であるため、インゴットを機械粉碎した粉末試料を用いて触媒特性を評価した。図4は昇温実験中(各温度で30 min 保持)、メタノールの転化率を反応温度の関数として示した結果である。633 K からメタノール分解が始まり、温度の上昇に伴って転化率が増大し、953K で50%に達した。

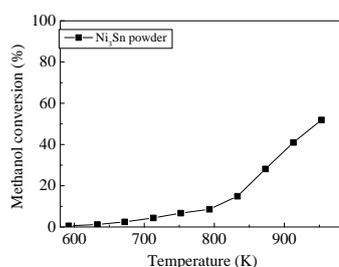


図4 Ni₃Sn を用いて昇温反応実験中メタノールの転化率。

図5は等温反応中各生成物の生成速度を示す。すべての反応温度で、主に水素と一酸化炭素が生成され、他の副生成物(二酸化炭素、メタンなど)は殆ど生成されなかった。Ni₃Sn はメタノール分解に高い選択性を示すことがわかった。

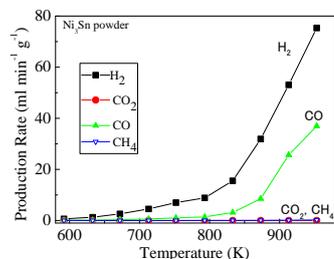


図5 Ni₃Sn を用いて昇温反応中の各生成物の生成速度。

反応前後 Ni₃Sn 表面の Ni と Sn の化学状態変化を光電子分光 (XPS) 測定で評価した結果、反応中 Ni と Sn は酸化されず、金属状態になっていることが分かった(図6)。この結果は Ni₃Sn が触媒活性サイトの役割をしていることを示唆した。

(3) まとめ

本研究によって初めて酸化物生成標準自由エネルギーが Ni に近い元素からなる Ni₃Fe と Ni₃Sn 金属間化合物のメタノール分解に対する触媒特性を明らかにした。これらの金属間化合物は反応中、選択的酸化されることなく安定であり、金属間化合物固有な触媒特性を示していることが明らかになった。Ni₃Fe、Ni₃Sn とも、新しい水素製造触媒としての応用が期待できる。

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 8 件)

- ① Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Improvement of catalytic activity of atomized Ni₃Al powder for methanol decomposition by surface chemical treatments, *Materials Science Forum*, 査読有, Vol. 750, 2013, 68-71.
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.750.68
- ② Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Y. Kaneno, T. Takasugi, Catalytic properties of Ni₃Fe foil for hydrogen production from methanol, *Materials Science Forum*, 査読有, Vols. 706-709, 2012, 1052-1057.
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1052
- ③ J. Sakurai, Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, R. Tamura, Catalytic properties of TiNi foils for methanol decomposition, *Advanced Materials Research*, 査読有, Vol. 409, 2012, 307-312.
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.409.307
- ④ Jun Hyuk Jang, Ya Xu, Masahiko Demura, Dang Moon Wee, Toshiyuki Hirano, Catalytic activity improvement of Ni₃Al foils for methanol decomposition by oxidation-reduction pretreatment, *Applied catalysis A: General*, 査読有, Vol. 398, 2011, 161-167.
DOI:10.1016/j.apcata.2011.03.040
- ⑤ T. Hirano, Ya Xu, M. Demura, Catalytic Properties of Ni₃Al Foils for Hydrogen Production, *Advanced Materials Research*, 査読有, Vols. 306-307, 2011, pp 130-133.
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.130
- ⑥ M. Demura, Ya Xu, T. Hirano, Texture and Ductility of Ni₃Al foils, *Advanced Materials Research*, 査読有, Vols. 306-307, 2011, pp 116-119.
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.306-

- 307.116
- ⑦ H.Y. Lee, M. Demura, Ya Xu, D.M. Wee, T. Hirano, Selective dissolution of γ phase in binary Ni(γ)/Ni₃Al(γ') two-phase alloys, Corrosion Science, 査読有, Vol. 52, 2010, 3820-3825.
DOI:10.1016/j.corsci.2010.07.036
- ⑧ Ya Xu, J.Y. Yang, M. Demura, T. Hara, T. Hirano, Synthesis of Ni-Al Intermetallic Nanoparticle Catalysts by Vacuum Arc Plasma Evaporation, Materials Science Forum, 査読有, Vols. 654-656, 2010, 2907-2910.
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2907

[学会発表] (計 19 件)

- ① 許亜, 馬雁, 櫻井惇也, 出村雅彦, 平野敏幸, 寺岡有殿, 吉越章隆, Ni₃Al 圧延箔のメタン水蒸気改質触媒特性, 日本金属学会 2013 春期講演大会, 2013.03.27-29. 東京理科大, 東京。
- ② 許亜, Ni 基金属間化合物箔を用いた新しい水素製造触媒, 多元研ミニシンポジウム: 「貴金属代替」? 合金からの挑戦?, 2013.03.06-07, 東北大, 仙台。
- ③ 許亜, 楊君友, 出村雅彦, 平野敏幸, 松下能孝, 田中雅彦, 熱プラズマ法による Ni₃Al 基ナノ粒子の作製とその CO 酸化触媒特性, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 2012.09.17-19, 愛媛大学, 松山。
- ④ Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Improvement of Catalytic activity of atomized Ni₃Al powder for methanol decomposition by surface chemical treatments, The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology, 2012.08.01-04, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka.
- ⑤ Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Ni-based intermetallic catalysts for hydrogen production, 2nd International Symposium on Methanol Steam Reforming, Ludwig-Maximilians-Universit Munchen, 2012.06.27-29, Commundo Tagungs Hotel, Ismaning, Germany.
- ⑥ Ya Xu, J.Y. Yang, M. Demura, T. Hirano, Catalytic properties of Ni-Al intermetallic nanoparticle catalysts for hydrogen production from methanol and methane, 141st TMS Annual Meeting, 2012.03.11-15, Swan & Dolphin Resort, Orlando, USA.
- ⑦ 許亜, 出村雅彦, 平野敏幸, Ni 基金属間化合物プレート型触媒の研究, 2011 年度日本金属学会秋期大会, 2011. 11.07-09, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市。
- ⑧ 櫻井惇也, 許亜, 出村雅彦, 平野敏幸, TiNi 箔のメタノール分解触媒特性に及ぼ

- す表面酸化物層の影響, 2011 年度日本金属学会秋期大会, 2011. 11.07-09, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市。
- ⑨ 長谷川誠, 原恭, 吉田正就, 出村雅彦, 許亜, 加工性に富んだ Ni 基メタン水蒸気改質触媒の開発, 2011 年度日本金属学会秋期大会, 2011. 11.07-09, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市。
- ⑩ 出村雅彦, HyeYoun Lee, 許亜, Dang-Moon Wee, 平野敏幸, Ni/Ni₃Al 複相組織を利用したプレート触媒の高活性化, 2011 年度日本金属学会秋期大会, 2011. 11.07-09, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市。
- ⑪ 許亜, 出村雅彦, 平野敏幸, Ni 基金属間化合物プレート型触媒の研究, 第 4 回触媒材料研究会, 日本金属学会, 2011.09.02, 東北大学, 仙台。
- ⑫ 櫻井惇也, 許亜, 出村雅彦, 平野敏幸, TiNi 箔のメタノール分解触媒特性に及ぼす表面酸化物層の影響, 第 4 回触媒材料研究会, 日本金属学会, 2011.09.02, 東北大学, 仙台。
- ⑬ Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Y. Kaneno, T. Takasugi, Catalytic Properties of Ni₃Fe Foil for Hydrogen Production from Methanol decomposition, 7th International conference on advanced materials (THERMIC2011), TMS, 2011.08.01-05, Quebec City Convention Centre, Quebec City, CANADA.
- ⑭ J. Sakurai, Ya Xu, M. Demura, T. Hirano, Methanol decomposition on TiNi foils, 7th International conference on advanced materials (THERMIC2011), TMS, 2011.08.01-05, Quebec City Convention Centre, Quebec City, CANADA.
- ⑮ M. Demura, Ya Xu, T. Hirano, Mechanism of texture memory effect in the heavily cold-rolled Ni₃Al single crystals, 7th International conference on advanced materials (THERMIC2011), TMS, 2011.08.01-05, Quebec City Convention Centre, Quebec City, CANADA.
- ⑯ 許亜, 楊君友, 出村雅彦, 平野敏幸, 松下能孝, 田中雅彦, 原徹, Synthesis of Ni-Al intermetallic nanoparticle catalysts by thermal plasma, 3rd International Symposium on Plasma Science (ISPlasma2011), 2011.03.06-09, 名古屋工業大学, 名古屋。
- ⑰ 許亜, 楊君友, 出村雅彦, 平野敏幸, 松下能孝, 田中雅彦, 原徹, Synthesis of Ni-Al intermetallic nanopowder catalysts by vacuum arc plasma evaporation, NIMS International Symposium on Photocatalysis and Environmental, NIMS, 2011.01.17-19, Tsukuba.

- ⑱ 櫻井惇也、許亜、出村雅彦、平野敏幸、TiNi 金属間化合物箔のメタノール分解反応に対する触媒特性、日本金属学会 2010 年秋期大会，2010.09.25-27，北海道大学，札幌。
- ⑲ Jun Hyuk Jang, Ya Xu, Masahiko Demura, Dang Moon Wee, Toshiyuki Hirano, Catalytic performance of pretreated Ni3Al foil by oxidation-reduction for hydrogen production from methanol and oxygen, 日本金属学会 2010 年秋期大会，2010.09.25-27，北海道大学，札幌。

[図書] (計 1 件)

- ① 許亜、“メタン改質触媒材料”(材料編 2.2 節 pp.182-193)、環境・エネルギー材料ハンドブック (オーム社出版、2011 年 2 月)。

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ニッケルクロム合金触媒およびその製造方法

発明者：長谷川誠、河口誠司、吉田正就、出村雅彦、許亜

権利者：物質・材料研究機構、(株) 不二越

種類：特許

番号：特願 2011-038133

出願年月日：平成 23 年 2 月 24 日出願

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

許 亜 (YA XU)

独立行政法人物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：00370304

(2)研究分担者

出村 雅彦 (MASAHIKO DEMURA)

独立行政法人物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・主任研究員

研究者番号：10354177

(3)連携研究者

平野 敏幸 (TOSHIYUKI HIRANO)

独立行政法人物質・材料研究機構・水素利用材料ユニット・NIMS 特別研究員

研究者番号：90354183