

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656484

研究課題名(和文) 準結晶合金の触媒作用と触媒材料への応用

研究課題名(英文) Catalytic properties of quasicrystal alloys and their application to 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) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、準結晶合金の触媒作用と触媒材料としての可能性を見極めるため、2つの観点から研究を行った。1つ目は、触媒活性金属を構成元素に持つ各種Al基準結晶合金を触媒前駆物質としてNaOHまたはNa₂CO₃水溶液によりAlをリーチング(溶出)させた触媒を調製し、それらのリーチング挙動と触媒特性を詳細に調べた。2つ目は、準結晶のような複雑な構造を持つ合金(3元系Al基準結晶合金：Al-X-Y)を前駆物質としてこれからAlをリーチングする場合、従来の結晶Al基合金に比べ、準結晶合金からAlを抜取る際に生じる原子の再配列の方が非平衡相を創出する可能性が高いため、ユニークな合金化が起こるかを検討した。

研究成果の概要(英文)：Most Al-based quasicrystals (QCs) contain catalytically active metals such as Pd, Ni or Cu. Therefore, the catalytic properties of some QCs have been examined so far and results are found to be promising. The quasiperiodic structure of the Al-Cu-Fe QC plays an important role in the formation of a homogeneous leached layer that is responsible for the high activity and stability for steam reforming of methanol (SRM). In this study, we found that nanocrystalline Pd-TM alloys can be prepared by the selective leaching of Al from Al-Pd-TM (TM=Ni, Co) QCs. Alloying between Pd and TM occurred in a self-assembled manner during leaching process. The advantage of this method is that there is no restriction of reduction properties of the constituent metals because neither metal complexes nor metal salts were used in the process, and hence instead of core-shell structure, a homogeneous solid solution would be formed in nanoparticles.

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：触媒調製化学 準結晶合金 触媒材料 リーチング 合金化 ナノ結晶合金 ポーラス合金

1. 研究開始当初の背景

結晶、アモルファスに続く第3の物質構造として注目されている準結晶(QC: quasicrystal)は、1984年 D. Shechtman博士(2011年ノーベル化学賞受賞; *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 1951.)によって発見されて以来、世界中の物理学・結晶学・金属学分野の研究者らによって構造解析(準周期性)、物性測定(磁気、電気特性など)、新物質系の探索等に関する研究が盛んに行われてきた。その結果、さまざまな準結晶の発見やそれらの特異物性が報告されてきたが、これまでの研究の主体はバルクの構造・物性に関するもので、準結晶表面の構造・物性についての研究例は非常に少ない。我々は触媒化学の立場から、上述の構造・特性を持った準結晶合金に着目し、この合金が結晶ならびにアモルファスの金属・合金とは全く異なる触媒特性を発現することで新しい合金触媒あるいは触媒前駆体材料となりうると考えた。特に、準結晶合金の触媒機能ならびに触媒材料への利用を意識した研究は、世界的にもほとんど前例がない。最近、我々はAl-Cu-Fe準結晶($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (atom%))粉末をNaOH水溶液でリーチング処理(準結晶中のAlを選択的に溶出)すると準周期構造に由来する構造骨格中のAl濃度の揺らぎによりAl溶出が抑制され均一なCu-Fe₃O₄ナノコンポジット相を形成することを見出した(*Appl. Catal. A*, 384(2010) 241.)。これは、同様な調製法により結晶合金から調製したものに比べ均質でありメタノールの水蒸気改質反応に対して極めて高い触媒活性と高い熱的安定性を持つことを突き止めた。このような背景から、我々は、新物質・素材としての準結晶合金の特異な触媒作用に関する学理的研究や触媒材料としての可能性を調査することは非常に重要であると考え本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

準結晶(QC: quasicrystal)は結晶、アモルファスに続く第3の物質構造として注目されている。そこで、本研究では、準結晶合金に着目して2つの観点から学理的材料研究を行った。1つ目は準結晶合金を触媒前駆物質(素材)として扱ったこと。2つ目は、同一な構成金属種から成る異なる物質構造(結晶・準結晶・アモルファス)を有する合金系を研究対象として触媒材料特性を詳細に比較し準結晶構造の効果を調べたこと。これらの検討から、準結晶構造(準周期構造)が触媒特性に及ぼす効果を明確にするとともに準結晶合金の触媒材料への展開を図った。

3. 研究の方法

本研究は、研究代表者(亀岡)が研究立案・統括ならびにあらゆる実験を全て専従で行った。研究協力者(大学院学生1名、実験補助1名)には主に合金調製および触媒試料調

製を担当してもらい、なおかつ研究的な議論も含め密に連携して研究を推進した。

本研究では、主に(一部を含む)について重点的に検討を行った。

準結晶合金を触媒前駆物質として利用する。

準結晶構造の構造特異性が触媒作用に及ぼす影響を詳細に調べる。

特に、準結晶合金を触媒材料として意識した場合に有利に働く特性として、脆いこと(微粉末化が容易)、熱的に安定相であること(均一安定試料である)、触媒活性成分を含む準結晶合金(8-11族遷移金属などを含む)が多数存在することが挙げられる。ちなみに、我々の研究室は、準結晶合金に関する知識ならびに合金作製の経験が豊富なため、本研究ではこれらの知識・経験・情報を大いに活用した。

本研究で扱う準結晶合金はいずれも触媒活性金属種を含んでおり、特異な構造(準周期構造)にもかかわらず容易かつ再現性良く良質なサンプルを調製できることから、触媒特性および表面物性などを調べるのには最適な金属試料である。我々は、 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{15}$ 準結晶合金を前駆物質としてNaOH水溶液中でリーチング(Al溶出)処理したものはメタノールの水蒸気改質反応に対して従来の銅触媒よりも極めて高い触媒性能を有するという予備的知見を得ている(*Appl. Catal. A*, 384(2010) 241.)。そこで、本研究ではAl基準結晶合金を前駆物質としてリーチング処理による触媒調製を重点的に行った。

4. 研究成果

準結晶のような複雑な構造を持つ合金(3元系Al基準結晶合金: Al-X-Y)を前駆物質としてこれからAlをリーチング(溶出)する場合、従来の結晶Al基合金に比べ、準結晶合金からAlを抜取る際に生じる原子の再配列の方が非平衡相を創出する可能性が高い。つまり、準結晶では、構成原子が高い配置エントロピー状態におかれているために、Al原子が溶出した後、残された2種類の構成原子も高い配置エントロピー状態にあり、原子再配列の際に非平衡状態が形成されやすい(図1)。そのため、従来の溶解法では作製できない合金相も作製できる。そこで、リーチング後の金属X-金属Y間の相互作用の違い(非固溶、固溶体、金属間化合物)に着目して合金系を選択した。ターゲットにしたAl基準結晶合金の主なものは、非固溶系: $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{24}\text{Ir}_{16}$, $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$; 固溶体: $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$, $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}\text{Ni}_{10}$ などである。

そこで、我々は、Al-Pd-TM(TM=Ni or Co)準結晶合金を前駆物質としてNaOH水溶液でリーチング処理するとAlの選択的溶出が起こり、残されたPd-TM金属原子間で自己組織的に合金化が進行し、ナノ結晶合金粒子が形成することを見出した。Al-Pd-Ni準結晶合

金を NaOH 水溶液でリーチング処理すると Al が選択的に溶出し、母合金の構造パターンは完全に消失してブロードな fcc 構造パターンが現れた。しかも Ni の組成が大きくなるに従い回折ピークが高角度側にシフトすることがわかった。この結果から、Pd-Ni 間で結晶子サイズの小さい(ナノ結晶)固溶体が形成していることが確認できた。得られた合金に関して表面積には若干のバラツキが見られたが、リーチング処理による Al 溶出率は Pd、Ni の組成によらないこと、格子定数はほぼ Vegard 則に従っていることがわかった。以上の結果は、本研究の調製法は従来の合金ナノ粒子の調製法のように金属塩や金属錯体などを使用しないため金属・合金化において構成金属の還元特性の制約を受けないためコア-シェル型ではない均一組成のナノ結晶固溶体合金粒子が形成できることを示している。また、もう一つのポイントは、金属種の塩や保護配位子などを除去するための熱処理を必要としないため、結晶粒の成長が抑制され結晶子サイズが小さく比較的 surface area の高い合金粒子が得られることである。

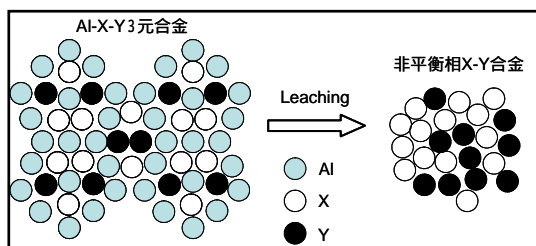


図1 非平衡相 X - Y 合金形成の概念図

一方、用いた準結晶触媒の表面状態およびその組織がどのように変化するかについて活性挙動と併せて検討した。表面状態解析には主に、XPS, AES などを用いた。また、組織観察については、触媒試料の断面サンプルをつくり、STEM, EDS, EELS など駆使して構造・元素分析を行うことで、リーチ層バルク(準結晶)間の界面を局所的に調べるとともに、それらの活性層の形成メカニズムを明らかにした。また、触媒活性評価は、銅系触媒ならびに 9 - 10 族遷移金属の特徴が現れるメタノール水蒸気改質($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$)を中心に、その関連反応($\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2 + \text{CO}$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$; $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ etc.)において、反応活性と選択性からそれらの触媒特性を調査した。

特に、触媒材料として興味深い現象として、リーチング処理した Al-Cu-Fe 系準結晶において焼成効果が見られる点である。顕著な焼成効果の見られた Na_2CO_3 処理の準結晶触媒に対し、より詳細な状態観察を行うため、触媒粒子の断面を切り出し TEM による組織観察および各領域の EDS の測定を行った。その結果、準結晶粒子表面に 3 種類の層がほぼ均一に形成していることがわかった。これらの各層は EDS の結果と対応させると、それぞ

れ準結晶バルク(QC) Al_2O_3 層(A)、Cu-Fe 酸化物と Al_2O_3 の複合層(B)、ポーラス Al_2O_3 層(C)に帰属できた。中でも活性の中心を担っているのは Cu-Fe 酸化物と Al_2O_3 の複合層(B)であると考えられる。ちなみに、焼成前のサンプルにおいてはこのような明瞭な層状を形成しない。

準結晶合金は、触媒材料としては未知数の物質・素材である。しかし、本研究において、準結晶合金を前駆物質として用いるだけでも従来の触媒調製法(含浸法、共沈法など)や通常の金属溶解法では得られないナノコンジット相や合金相が形成し新奇な複合型合金触媒調製プロセスとなりうるということがわかった。さらに、準結晶が持つ準周期構造を起源とする新たな表面物性や触媒機能が見出されれば、新しい触媒材料となりうる可能性もあり今後の展開が大いに楽しみである。また、今後、触媒材料として準結晶合金を扱うためには、触媒化学以外の結晶学、金属学、物理学、表面化学などの多方面の知識と経験が必要となる。それ故、学際的な研究テーマとして非常に面白い展開が待っていると考えられる。

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 2 件)

S. Kameoka, T. Tanabe, F. Satoh, M. Terauchi, A.P. Tsai, "Activation of Al-Cu-Fe quasicrystalline surface: fabrication of a fine nanocomposite layer with high catalytic performance", *Science and Technology of Advanced Materials*, **15** (2014) 014801.,

DOI:10.1088/1468-6996/15/1/014801.

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) pp. 6-11.

[学会発表](計 5 件)

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, 2014.3.28. 査読有

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 112 回触媒討論会, 秋田, 2013.9.18. 査読有

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, 2013.9.3. 査読有

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

ャラクタリゼーション”、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、2013.8.23. 査読有
亀岡聡、田邊豊和、蔡安邦、“金属間化合物 Al_2Au 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、2012.9.24. 査読有

〔図書〕(計 1 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、pp.207-214.

〔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

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)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔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