

氏名	たなべ とよかず		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料システム工学専攻		
学位論文題目	AlCuFe系準結晶を前駆物質とした触媒の調製とその微細組織に関する研究		
指導教員	東北大学教授 蔡安邦		
論文審査委員	主査	東北大学教授 蔡安邦	東北大学教授 早稻田 嘉夫
		東北大学教授 原 信義	

論文内容要旨

第1章 序論

準結晶は、通常の結晶やアモルファスとは異なり、並進対称性を持たない、いわゆる準周期性の長距離秩序構造を有した物質群であり、その特色として結晶にはない回転対称性を持つ。図1に精密な構造モデル[1]から得られた正20面体 AlPdMn 準結晶の五回対称面に垂直方向の原子配置を示す。原子の分布は、局所的に Al または遷移金属が偏っており、Al-rich と遷移金属-rich な原子層が存在している。このような正20面体準結晶構造は、Al が選択的に溶出する環境(選択腐食)において、特異な振る舞いを示す可能性がある。Al の選択的溶出は局所的な電気化学反応の一つであり、局所での構造及び Al 組成に強く影響されるためである。Al の選択的溶出を用いている応用例として、触媒の調製法の一つである Raney 法がある。Raney 法は、Al と触媒作用を有する Cu, Ni 等を組み合わせた Al 基合金を前駆物質とし、アルカリ溶液によって Al を選択的溶出させることで高表面積な金属微粒子を得る触媒調製法である。Tsai と Yoshimura[2]らは、Raney 法の前駆物質として AlCuFe 準結晶粉末を用い、NaOH 水溶液で Al 選択的溶出(leaching)を行うことで、メタノール水蒸気改質反応(SRM: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$) に高活性な触媒が調製されることを報告している。しかしながら、これまで

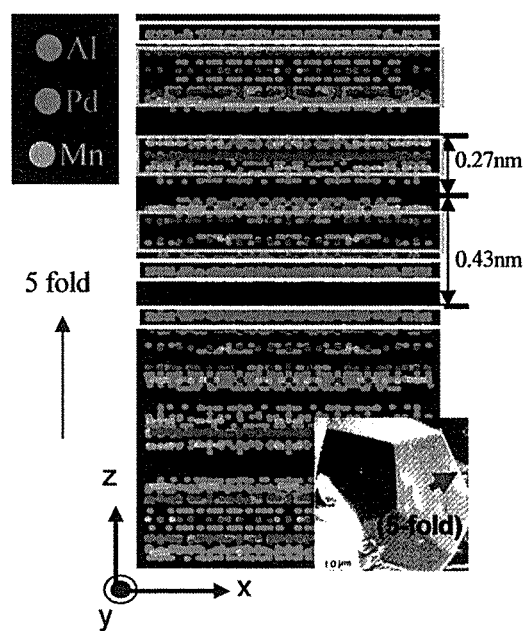


図1 構造モデルから得られる AlPdMn 準結晶の5回対称面に垂直方向の原子配置

前駆体である準結晶構造自体の役割については不明であり、leaching のメカニズムも必ずしも理解されていない。本研究では金属と触媒の研究手法を持ち寄って、AlCuFe 系準結晶を前駆体とした触媒の高活性・高耐熱性の起源を解明するとともに、準結晶の leaching 過程を通じ、合金の leaching メカニズムを解明することによって、新規金属触媒の設計・開発に指針を与えることを目的とした。

第2章 実験手法

SRM 反応は固定床流通式反応装置を用いた。構造の同定には、XRD、TEM を用いた。触媒の表面状態は、BET 比表面積、細孔分布、 N_2O 吸着、XPS、SEM 等で調査した。触媒の断面組織は、粒子の断面薄膜を作製し TEM-EDS によって観察を行った。各合金相からの Al 溶出速度は、プレート状のサンプルを用いて測定した。

第3章 AlCuFe 系準結晶及び結晶を前駆物質とした触媒の調製とメタノール水蒸気改質反応

正 20 面体準結晶相 (QC-phase: $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$) を前駆物質とした場合は、SRM において高い熱安定性を有した触媒が得られた。その要因は図 2 に示す SRM 反応前後の粒子断面組織の観察によって解明された。つまり、Al 溶出後に均一な Cu と Fe の混合微粒子層が形成され (図 2 - (a))、その箇所において反応中の Cu シンタリングが抑制されるためである (図 2 - (b))。これに対し、結晶相 (正方晶 ω -phase: $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$) を前駆物質とした場合は、SRM において熱安定性の低い触媒が調製される。その要因は、Al 溶出後に形成する触媒粒子において、粒子周縁部に Cu の濃縮した領域が存在し (図 2 - (c))、その箇所において反応中に Cu シンタリングが容易に進行するためである (図 2 - (d))。これらの結果から、準結晶を前駆物質とすることで、Cu のシンタリングが抑制される熱安定な触媒が調製されることが判明した。

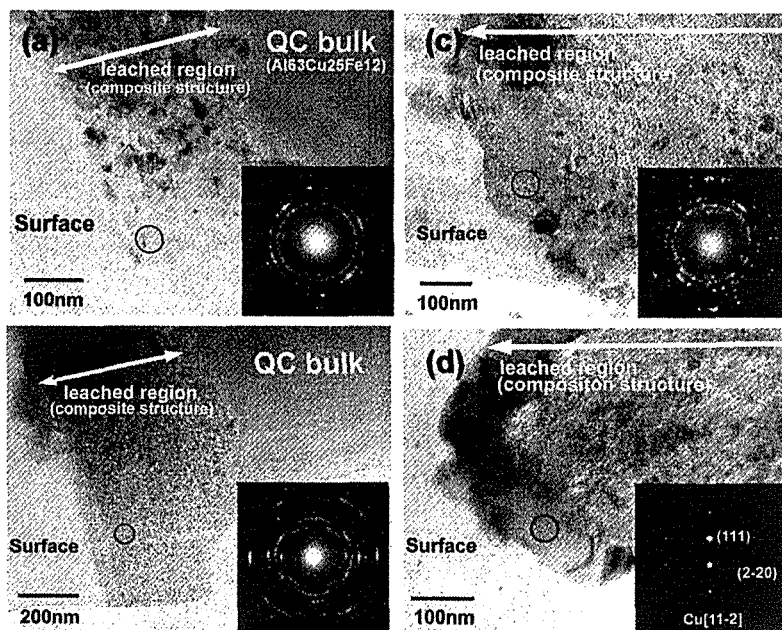


図2 SRM 反応前後の断面組織：準結晶を前駆物質とした触媒の(a)反応前と(b)反応後、結晶 (ω 相) を前駆物質とした触媒の(c)反応前と(d)反応後

第4章 Al 溶出挙動と触媒粒子の微細組織

第4章では、AlCuFe 準結晶からの Al 溶出 (leaching) 後に形成される、均一な (Cu,Fe) 混合微粒子層の形成要因を解明するため、準結晶からの Al 溶出挙動を結晶 (ω 相) の場合と同程度に制御し、Al 溶出挙動と (Cu,Fe) 混合微粒子層の均一性の関係を検討した。Al 溶出率や Al 溶出速度は leaching 溶液の温度を変化させることで制御を行った。その結果、(Cu,Fe) 混合微粒子層の均一性を支配する要因は、Al 溶出速度の違いによるものであることを明らかにした。Al 溶出が遅い場合は、均一な (Cu,Fe) 混合微粒子層が形成され、Al 溶出が速い場合は、Cu の濃縮した領域が形成され、不均一な微粒子層が形成される。準結晶を前駆物質とした場合は、準結晶構造からの Al 溶出が遅いため均一な (Cu,Fe) 混合微粒子層が形成されていることが明らかになった。

第5章 AlCuFe 準結晶構造の Al 溶出特性

第5章では、表面積の影響の少ないプレート状のサンプルを作製して、NaOH 水溶液に自然浸漬した場合の Al 溶出挙動を調べた。また、Al 溶出後のプレートサンプルの組織観察を行うことで、これまで不明であった Cu の濃縮領域の形成メカニズムについて考察した。図3に Al 溶出速度と Al 組成の相関を示す。結晶相の場合では、各プレートの Al 組成に依存して Al 溶出速度は対数直線的に速くなる。それに対し、準結晶の場合は、結晶で得られる傾向よりも Al 溶出速度が極端に遅い。図1に示すように準結晶構造中に平均組成よりも大きく遷移金属-rich な原子層が存在し、その領域で Al 溶出が律速になるためと推察する。また、Al 溶出後のプレートサンプルの組織観察の結果、結晶 (ω 相) において、未反応バルクとの界面領域に Cu の三次元的な骨格構造の形成を観察した。この Cu の骨格構造が、時間経過と共に Cu の濃縮した領域に変形していると考えられる。また、この Cu の骨格構造形成はスピノーダル分解が関連していると推察する。

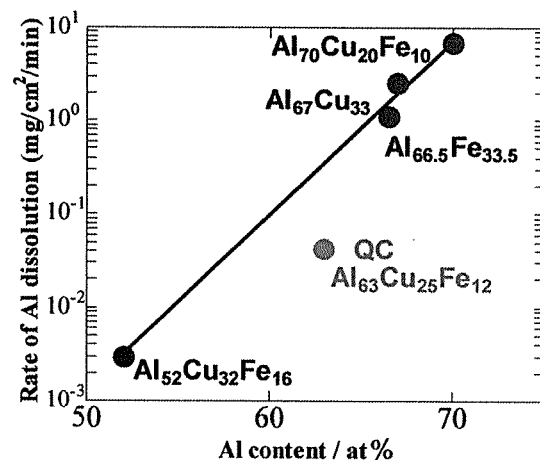


図3 プレートサンプルの Al 溶出速度と Al 組成の相関

第6章 酸化処理による活性向上

AlCuFe 準結晶を前駆物質とした触媒は、高い熱安定性を有しているが、さらなる高い触媒活性が求められている。そこで、第6章では SRM における活性向上を試み、酸化処理によって触媒活性が向上することを見出した。向上の起源を粒子断面の組織観察及び Cu-Fe/SiO₂ モデル触媒を用いて検討した。準結晶を前駆物質とした触媒を 600°C で空気焼成することで、最大の活性向上効果が得られた。粒子の組織観察及び XRD の結果から焼成後には、Cu・Fe 複合酸化物である Cu_xFe_{3-x}O₄ の形成が観察された。Cu-Fe/SiO₂ モデル触媒を用いた検討から、複合酸化物 CuFe₂O₄ の形成により、還元後に粒子径の小さな Cu 粒子が形成され、SRM に高活性を示すことが明らかになった。図4に反応前後の XRD から推察されるモデル触媒の反応中の状態を示す。モデル触媒により得られた知見から、準結晶を前駆物質とした触媒の焼成後に形成された Cu_xFe_{3-x}O₄ は、還元後に粒子径の小さな Cu 粒子の形成を担保すると推察した。

一方、結晶を前駆物質とした触媒では、焼成による明確な活性向上の効果は認められなかった。その要因は、 ω 相を前駆物質とした場合では焼成後においても粒子の周縁部に Cu が濃縮しており、粒子表面に Cu_xFe_{3-x}O₄ が殆ど露出していないためであることが判明した。

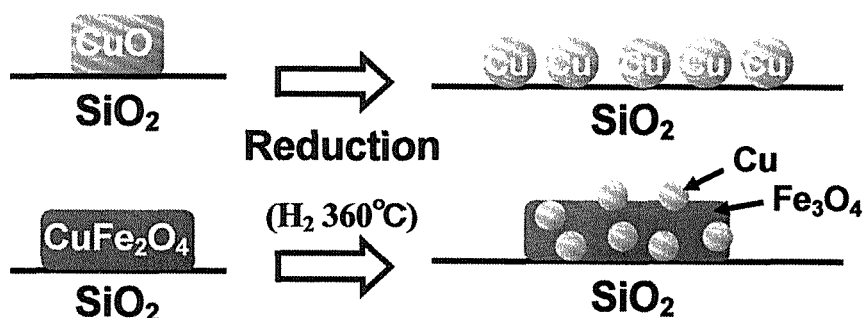


図4 CuO/SiO₂及びCuFe₂O₄/SiO₂モデル触媒の反応中の状態

第7章 総括

本研究は準結晶を前駆体とした触媒の高活性・高耐熱性の起源を、金属と触媒の研究手法を組み合わせ明らかにすることを目的とした。触媒特性、粒子の断面組織、Al 溶出挙動及び活性向上処理について検討した結果、準結晶構造からの最適な Al 溶出により、優れた触媒特性が発現していることを突き止めた。今後、本研究結果が Al 基合金を用いた触媒の設計・開発への指針となることが期待される。

参考文献

- [1] A. Yamamoto, H. Takakura, and A. P. Tsai, Phys. Rev. B, 68 (2003) 094201.
- [2] A.P. Tsai and M. Yoshimura, Appl. Catal. A, 214 (2001) 237.

論文審査結果の要旨

実用化されている触媒の主流は、金属ナノ粒子を酸化物担体上に担持させた担持系触媒で、その調製法は約半世紀にわたって共沈法や含浸法が使われている。これらの触媒は高い触媒機能を有するものの、触媒機能を担うナノ金属粒子を詳細に解析できないという大きな欠点がある。そのために、触媒設計は経験に頼って行われてきた。最近、Al-Cu-Fe 系準結晶を前駆物質として、アルカリ水溶液の浸漬プロセスを施して得た触媒が、メタノール水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$, SRM 反応) に対して、高活性・高耐熱性を示すことが発見され、新しいタイプの金属系触媒として注目されている。しかし、この物質における高い触媒機能の出現機構は不明で、詳細な検討が強く望まれている現状である。

本研究は、金属組織学および触媒化学の解析法を駆使して、準結晶を前駆体とする新物質の微細組織および触媒機能との関連性を検討し、高い触媒機能の発現機構の解明を試みたもので、全編7章よりなる。

第1章は、序論であり、本研究の背景を述べている。

第2章では、実験方法について述べている。Al-Cu-Fe 準結晶と結晶試料をアーク溶解によって作製し、均一化処理を施した後、ボールミールで粉砕、ついで NaOH 水溶液による Leaching で、試料と調整した。SRM 反応は、固定床流通式反応装置を用いた。構造の同定には、粉末 X 線回折装置と透過電子顕微鏡を用いた。触媒の表面状態に関する検討は、BET 比表面積、細孔分布、 N_2O 吸着測定および光電子分光法、走査電子顕微鏡等を行った。一方、触媒の断面組織は、粒子の断面薄膜を作製し TEM-EDS によって観察した。また、各合金の Leaching による溶出速度の精密な比較のため、プレート状試料を作製し、実験した。

第3章では、本研究で調製した準結晶を前駆物質とした触媒試料が、結晶を前駆物質とした場合に比べ高い耐熱性を示すことについて述べている。また、この特性は、透過電子顕微鏡による試料の断面観察により、準結晶を前駆物質とした試料では、leaching 後に準結晶の周縁部の触媒層において、Cu と Fe からなる均一な微粒子層が形成されることで、Cu のシンタリングが抑制されることに起因することを明らかにしている。

第4章では、leaching における Al の溶出挙動と微細組織との関係の検討結果について述べ、Al の溶出が遅い場合は、均一な (Cu,Fe) 混合微粒子層の形成、Al 溶出速度が早い場合は、Cu が濃縮した領域が形成されて不均一な微粒子層が形成されることを明らかにしている。準結晶を前駆物質とした場合は、Al の溶出が遅く均一な混合微粒子層が形成されるという新しい知見を得ている。

第5章では、Al の溶出特性と準結晶構造との関連について述べている。Al-Cu-Fe 合金の結晶における Al 溶出速度は Al の濃度に依存して対数直線的に速くなるが、準結晶における Al 溶出速度は結晶の示す直線関係より下回ること、この極端に Al の溶出速度が遅いことは、準結晶の構造的特徴に由来することを明らかにした。

第6章では、準結晶を前駆物質とした触媒の触媒活性と耐熱性が、600°Cの空気焼成により複合酸化物である $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の形成を伴うことで向上する新たな知見について述べている。さらに Cu-Fe/SiO₂ モデル触媒を用いた検討結果に基づいて、複合酸化物 CuFe_2O_4 の形成により、還元後に粒子径の小さな Cu 粒子が形成され、高い SRM 活性を示すこと、Cu-Fe 間の非固溶効果が高い耐熱性をもたらすことなどを明らかにしている。

第7章では、総括であり、本研究で得られた成果を要約している。

以上、要する本論文は、Al-Cu-Fe 準結晶を前駆物質とする触媒の高活性・高耐熱性の起源は、準結晶の特殊な構造と複合酸化物の形成に由来することを明らかにし、合金の構造と金属元素間の相関を考慮する触媒設計に新たな指針を与えたものであり、金属工学、材料システム工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。