

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6447996号
(P6447996)

(45) 発行日 平成31年1月9日 (2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日 (2018.12.14)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 23/78 (2006.01)	B O 1 J 23/78 M
B O 1 J 37/34 (2006.01)	B O 1 J 37/34
C O 1 B 3/22 (2006.01)	C O 1 B 3/22 A
C O 1 B 3/38 (2006.01)	C O 1 B 3/38

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-22565 (P2015-22565)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成27年2月6日 (2015.2.6)		国立研究開発法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2016-144779 (P2016-144779A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成28年8月12日 (2016.8.12)	(72) 発明者	許 亜
審査請求日	平成30年1月15日 (2018.1.15)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	三谷 晴香
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	出村 雅彦
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	平野 敏幸
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N i 基金属間化合物を含む触媒、その製造方法、および、それを用いた水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N i 基金属間化合物を含む触媒であって、
前記 N i 基金属間化合物は、N i と F e と M との合金（ただし、M は、B e 、M g 、C a 、S r および B a からなる群から少なくとも1つ選択される周期表第2族元素である）であり、

メタノールまたは炭化水素を分解して水素を生成する水素化触媒である、触媒。

【請求項2】

前記 N i と F e と M との合金は、前記 M が添加された N i ₃ F e を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

前記 M は、少なくとも M g を含む、請求項1に記載の触媒。

【請求項4】

前記 M の添加量は、5原子%以上15原子%以下である、請求項2に記載の触媒。

【請求項5】

前記 N i 基金属間化合物は、組成式 N i _a F e _b M _c （ただし、a、b および c は原子組成比であり、a + b + c = 1 である）で表され、

0 . 7 0 a 0 . 8 0
0 . 1 0 b 0 . 2 0
0 . 0 5 c 0 . 1 5

を満たす、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 6】

前記 Ni 基金属間化合物は、粒径 1 nm 以上 200 nm 以下の範囲を有するナノ粒子からなる、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 7】

前記ナノ粒子の BET 比表面積は、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である、請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

前記 Ni 基金属間化合物は、厚さ 10 μm 以上 50 μm 以下の範囲を有する箔からなる、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の Ni 基金属間化合物を含む触媒を製造する方法であって、

高周波熱プラズマを用いて、Ni、Fe および M (ただし、M は、Be、Mg、Ca、Sr および Ba からなる群から少なくとも 1 つ選択される周期表第 2 族元素である) を含有する原料を溶融し、蒸発させるステップと、

前記蒸発させるステップで得た蒸発した原料を冷却するステップとを包含する、方法。

【請求項 10】

前記原料を蒸発させるステップおよび前記原料を冷却するステップは、還元ガス雰囲気下で行う、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記還元ガス雰囲気は、水素雰囲気である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

水素を製造する方法であって、

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の Ni 基金属間化合物を含む触媒を用いて、メタノールまたは炭化水素を分解するステップを包含する、方法。

【請求項 13】

前記メタノールまたは炭化水素を分解するステップは、200 以上 900 以下で行われる、請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Ni 基金属間化合物を含む触媒、その製造方法、および、それを用いた水素の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、水素は燃焼すると水しか発生せず、地球環境の保全という観点からクリーンなエネルギー媒体として期待されており、特に燃料電池の燃料として注目されている。このような燃料用の水素の製造方法の一つとして、触媒を用いたメタノールの改質反応により製造する方法がある。メタノールは、そのものがバイオマス燃料等として利用可能とされているが、このメタノールの改質反応による水素生成がエネルギー効率の観点からも注目されている。

【0003】

メタノールの改質反応において利用される触媒として、最近、 Ni_3Fe 箔が有効であることが報告されている (例えば、非特許文献 1 を参照。)。しかしながら、 Ni_3Fe 箔は炭素析出が起こりやすいことが分かり、触媒活性の劣化が懸念されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

【非特許文献1】Y. Xu, Materials Science Forum, Vols. 706-709, 2012, pp. 1052-1057

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、本発明の課題は、触媒活性および安定性に優れ、かつ、耐炭素析出性を有する触媒、その製造方法、および、それを使った水素を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

本発明によるNi基金属間化合物を含む触媒は、前記Ni基金属間化合物が、NiとFeとMとの合金（ただし、Mは、Be、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群から少なくとも1つ選択される周期表第2族元素である）であり、これにより上記課題を解決する。

前記NiとFeとMとの合金は、前記Mが添加されたNi₃Feを含んでもよい。

前記Mは、少なくともMgを含んでもよい。

前記Mの添加量は、5原子%以上15原子%以下であってもよい。

前記Ni基金属間化合物は、組成式Ni_aFe_bM_c（ただし、a、bおよびcは原子組成比であり、a + b + c = 1である）で表され、

0.63 a 0.96

20

0.04 b 0.37

0.01 c 0.15

を満たしてもよい。

前記a、bおよびcは、

0.70 a 0.80

0.10 b 0.20

0.05 c 0.15

を満たしてもよい。

前記Ni基金属間化合物は、粒径1nm以上200nm以下の範囲を有するナノ粒子からなってもよい。

30

前記ナノ粒子のBET比表面積は、1m²/g以上であってもよい。

前記Ni基金属間化合物は、厚さ10μm以上50μm以下の範囲を有する箔からなってもよい。

メタノールまたは炭化水素を分解して水素を生成する水素化触媒であってもよい。

本発明による上記Ni基金属間化合物を含む触媒を製造する方法は、高周波熱プラズマを用いて、Ni、FeおよびM（ただし、Mは、Be、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群から少なくとも1つ選択される周期表第2族元素である）を含有する原料を溶融し、蒸発させるステップと、前記蒸発するステップで得た蒸発した原料を冷却するステップとを包含し、これにより上記課題を解決する。

前記原料を溶融し、蒸発させるステップおよび前記原料を冷却するステップは、還元ガス雰囲気で行ってもよい。

40

前記還元ガス雰囲気は、水素雰囲気であってもよい。

本発明による水素を製造する方法は、上記Ni基金属間化合物を含む触媒を用いて、メタノールまたは炭化水素を分解するステップを包含し、これにより上記課題を解決する。

前記メタノールまたは炭化水素を分解するステップは、200以上900以下で行われてもよい。

【発明の効果】

【0007】

本発明による触媒は、NiとFeとM（ただし、Mは、Be、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群から少なくとも1つ選択される周期表第2族元素である）との合金である

50

Ni基金属間化合物を含み、これにより、触媒活性および安定性に優れ、耐炭素析出性を有する。より具体的には、NiとFeとMとの合金はNi₃Feを含み、これにより、酸化が生じにくく、高い安定性を有した、触媒活性を示す。さらに、Ni₃FeがMを含有することにより、耐炭素析出性が顕著に向上し得るので、触媒の劣化が抑制され、触媒活性をさらに向上させることができる。

【0008】

本発明による触媒を製造する方法は、高周波熱プラズマ法を用いるので、高効率に所望の粒径を有する粒子状のNi基金属間化合物を含む触媒を製造することができる。

【0009】

本発明による水素を製造する方法は、上述の酸化が生じにくく、高い安定性および耐炭素析出性を有し、優れた触媒活性を示す触媒を用いるので、高効率に安定して水素を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】高周波熱プラズマ発生装置の模式図

【図2】本発明の触媒の製造工程を示すフローチャート

【図3】水素発生装置の模式図

【図4】実施例1の試料のXRDパターン(A)と比較例2の試料のXRDパターン(B)とを示す図

【図5】実施例1の試料のTEM観察の結果を示す図

【図6】比較例2の試料のTEM観察の結果を示す図

【図7】触媒反応装置の模式図

【図8】メタノール分解反応後の実施例1および比較例2の試料のXRDパターンを示す図

【図9】実施例1および比較例2の試料によるメタノール分解反応におけるメタノール転化率の温度依存性を示す図

【図10】実施例1および比較例2の試料による673Kのメタノール分解反応におけるメタノール転化率の反応時間依存性を示す図

【図11】実施例1および比較例2の試料による673Kのメタノール分解反応におけるガス生成速度の時間依存性を示す図

【図12】673Kで6時間メタノール分解反応後の実施例1および比較例2の試料のTGプロファイルを示す図

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

【0012】

(実施の形態1)

実施の形態1では、本発明の触媒およびその製造方法について詳述する。

【0013】

本発明の触媒は、Ni基金属間化合物を主成分として含む。主成分として含有する量は、少なくとも触媒活性が得られる程度であればよいが、具体的には、Ni基金属化合物を10質量%以上含有することが好ましい。10質量%未満では十分な触媒活性が得られない場合がある。なお、本発明の触媒は、Ni基金属間化合物以外にも加熱により蒸発する有機溶剤等を含んでもよい。これにより、Ni基金属間化合物がナノ粒子の場合には、用途に応じて塗布等によって触媒を付与することができる。あるいは、本発明のNi基金属間化合物は、アルミナ(Al₂O₃)、シリカ(SiO₂)等の酸化物の担体と混ぜて使用することもできる。

【0014】

本発明の触媒において、Ni基金属間化合物は、Ni(ニッケル)とFe(鉄)とMと

10

20

30

40

50

の合金（ただし、Mは、Be、Mg、Ca、SrおよびBaからなる群から少なくとも1つ選択される周期表第2族元素である）である。これにより、触媒活性および安定性に優れ、耐炭素析出性を有する。

【0015】

好ましくは、NiとFeとMとの合金は、Mが添加されたNi₃Feを含む。Ni₃Feは、酸化を生じにくく、高い安定性を有しており、触媒活性を示す。さらに、Ni₃FeがMを含有することにより、耐炭素析出性が顕著に向上し、これにより、触媒の劣化が抑制され、触媒活性がさらに向上し得る。

【0016】

好ましくは、Mは、少なくともMgを含む。少なくともMgを含めば、耐炭素析出特性を確実に向上させることができる。MはMg単独であってもよい。

10

【0017】

Mの添加量は、好ましくは、5原子%以上15原子%以下である。Mの添加量が5原子%未満の場合には、耐炭素析出性の向上が見られない場合がある。Mの添加量が15原子%を超えると、Ni₃Feの結晶構造が維持できず、異なる結晶になる恐れがある。

【0018】

好ましくは、Ni基金属間化合物は、組成式Ni_aFe_bM_c（ただし、a、bおよびcは原子組成比であり、a + b + c = 1である）で表され、

0.63 a 0.96

0.04 b 0.37

0.01 c 0.15

20

を満たす。これにより、NiとFeとMとの合金が得られるので、触媒活性および安定性に優れ、耐炭素析出性を有する触媒を提供できる。

【0019】

より好ましくは、a、bおよびcは、

0.70 a 0.80

0.10 b 0.20

0.05 c 0.15

を満たす。これにより、Mが添加されたNi₃Feを含むNiとFeとMとの合金が確実に得られるので、触媒活性および安定性に優れ、高い耐炭素析出性を有する触媒を提供できる。

30

【0020】

Ni基金属間化合物は、好ましくは、粒径1nm以上200nm以下の範囲を有するナノ粒子からなる。これにより、比表面積が大きくなるので、高い触媒活性が得られる。

【0021】

より好ましくは、ナノ粒子のBET比表面積は、1m²/g以上である。これにより、さらに高い触媒活性が得られる。さらに好ましくは、ナノ粒子のBET比表面積は、6m²/g以上である。これにより、高い触媒活性が確実に得られる。

【0022】

なお、Ni基金属間化合物は、必ずしも、ナノ粒子である必要はない。例えば、本発明の触媒をプレート型触媒として使用する場合には、Ni基金属間化合物は、箔であってもよい。この場合、厚さ10μm以上50μm以下を有する箔が加工や取扱いの容易性の観点から好ましい。

40

【0023】

本発明の触媒は、メタノールを分解して水素を生成する水素化触媒に利用されるが、これに限らない。例えば、メタノールに代えて、メタン等の炭化水素と水蒸気とを反応させて、メタン等の炭化水素を分解して水素（炭化水素の水蒸気改質とも呼ぶ）を生成する水素化触媒に用いても同様の効果が得られる。

【0024】

次に、本発明の触媒の例示的な製造方法として高周波熱プラズマを用いた製造方法を図

50

1 および図 2 を参照して説明する。

【 0 0 2 5 】

図 1 は、高周波熱プラズマ発生装置の模式図である。

図 2 は、本発明の触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【 0 0 2 6 】

本発明の触媒は、例えば、図 1 に示す高周波熱プラズマ発生装置 1 0 0 を用いて製造される。高周波熱プラズマ発生装置 1 0 0 は、少なくとも、原料が供給されるプラズマ発生チャンバ 1 1 0 と、プラズマ発生チャンバ 1 1 0 で蒸発した原料を冷却する冷却チャンバ 1 2 0 とを備え、冷却チャンバ 1 2 0 を経て得られた粒子状の生成物が回収される。プラズマ発生チャンバ 1 1 0 は、コイルに接続された高周波電源 1 3 0 を備えており、これにより高周波熱プラズマ（単にプラズマと称する）1 4 0 を発生する。

10

【 0 0 2 7 】

ステップ S 2 1 0 : 高周波熱プラズマ 1 4 0 を用いて、N i、F e および M（ただし、M は、B e、M g、C a、S r および B a からなる群から少なくとも 1 つ選択される周期表第 2 族元素である）を含有する原料を溶融し、蒸発させる。原料は、N i 粉末、F e 粉末、M 粉末、あるいは、これらを含有する合金、化合物等であり得る。

【 0 0 2 8 】

具体的には、図 1 の高周波熱プラズマ発生装置 1 0 0 において、原料をプラズマ発生チャンバ 1 1 0 に供給し、発生したプラズマ 1 4 0 を作用させればよい。プラズマ 1 4 0 内は、1 0 0 0 以上 1 5 0 0 0 以下の温度を有しており、原料は、瞬時に、溶融し、蒸発する。その結果、N i、F e および M は、互いに反応し得る。

20

【 0 0 2 9 】

好ましくは、原料の溶融および蒸発は、還元ガス雰囲気下で行われ、プラズマ発生チャンバ 1 1 0 内は、還元ガス雰囲気となるように制御される。還元ガス雰囲気とは、水素、一酸化炭素、硫化水素、二酸化硫黄等任意であるが、取扱い易さから水素雰囲気が好ましい。これにより、原料が酸化することない。

【 0 0 3 0 】

ステップ S 2 2 0 : 蒸発するステップで得た蒸発した原料を高速冷却する。高速冷却により、N i、F e および M は、M が添加された N i₃ F e 相で安定化し、ナノ粒子状となる。

30

【 0 0 3 1 】

具体的には、図 1 の冷却チャンバ 1 2 0 において A r、N₂ 等の冷却ガスにより急速に冷却される。冷却温度は、好ましくは、2 0 以上 5 0 0 以下の範囲である。

【 0 0 3 2 】

ここでも、好ましくは、原料の冷却は、還元ガス雰囲気下で行われ、冷却チャンバ 1 2 0 内は、プラズマ発生チャンバ 1 1 0 内と同様の還元ガス雰囲気となるように制御される。還元性ガス雰囲気は、水素雰囲気が好ましい。これにより、原料が酸化されことなく、M が添加された N i₃ F e が得られる。

【 0 0 3 3 】

このようにして得られた粒子は、回収される。なお、回収時に、フィルタや分級機を用いて、粒径を制御してもよい。

40

【 0 0 3 4 】

高周波熱プラズマを用いれば、高効率に所望の粒径を有する粒子状の N i 基金属間化合物を含む触媒を製造することができるので好ましい。しかしながら、本発明の触媒の形状は粒子に限定されない。本発明の触媒が箔または薄膜である場合、熱間圧延、冷間圧延法、物理的 / 化学的気相成長法等を用いて製造してもよい。例えば、N i と F e と M g（7 5 原子 % N i - 1 5 原子 % F e - 1 0 原子 % M）の多結晶板を、厚さ 1 0 μ m 以上 5 0 μ m 以下となるように、熱間圧延および冷間圧延法を用いて製造され得る。

【 0 0 3 5 】

（実施の形態 2）

50

実施の形態 2 では、本発明の触媒を用いた水素を製造する方法を図 3 を参照して説明する。

【0036】

図 3 は、水素発生装置の模式図である。

【0037】

図 3 の水素発生装置 300 は、固定床流通式触媒反応装置の一例であり、水素を発生させるための原料となるガスまたは液体の原料供給源 310 と、これら原料を蒸発させるエバポレータ 320 と、蒸発した原料を反応させる反応炉 330 と、反応炉 330 内に設置された本発明の触媒 340 と、反応炉 330 を加熱するヒータ 350 とを備える。

【0038】

原料供給源 310 は、ポンプ等を介して接続されたメタノール等の液体供給源 360、および/または、フローメータ等を介して接続されたメタン等の炭化水素ガス、水素ガス、窒素ガス等のガス供給源 370 をさらに備え得る。なお、液体供給源 360 およびガス供給源 370 は、それぞれの種類に応じて複数であってもよい。

【0039】

反応炉 330 は、蒸発した原料と反応し得ない任意の炉を用いることができるが、例示的には石英管であり得る。本発明の触媒 340 は、実施の形態 1 で詳述した触媒である。ヒータ 350 は、例えば 1000 まで加熱可能な任意のヒータを採用できるが、例示的には電気炉であり得る。

【0040】

また、エバポレータ 320 と反応炉 330 とは、パイプラインで接続されるが、ヒータを備えたパイプラインであることが好ましい。これにより、蒸発した原料を安定して反応炉 330 に供給できる。

【0041】

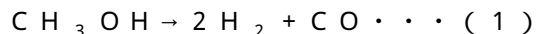
図 3 の水素発生装置 300 を採用すれば、本発明の触媒を用いて、メタノールまたは炭化水素を分解し、水素を発生させることができる。メタノールまたは炭化水素の分解は、200 以上 900 以下で行われる。これにより、分解反応を促進し、水素が発生する。好ましくは、メタノールまたは炭化水素の分解は、400 以上 800 以下で行われる。これにより、分解反応が確実に促進し、水素が効率的に発生する。例えば、メタノールの分解の場合、400 以上 600 以下で行うのが好ましい。これにより、水素の発生が促進され得る。

【0042】

本発明の触媒を用いて水素を製造するメカニズムを説明する。

【0043】

例えば、式(1)に示すように、メタノールから水素を製造できる。



式(1)は、メタノールの分解反応である。具体的には、水素発生装置 300 において、液体供給源 360 からメタノールが供給され、ガス供給源 370 から窒素ガスが供給され、窒素ガスとともにメタノールがエバポレータ 320、次いで、反応炉 330 へと導入される。反応炉 330 において、ヒータ 350 の加熱を行い、本発明の触媒 340 により上記式(1)の反応が進み、水素が製造される。

【0044】

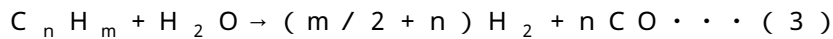
例えば、式(2)に示すように、メタノールから水素を製造できる。



式(2)は、メタノールの水蒸気改質反応と呼ばれ、メタノールが分解され、水素が生成する。具体的には、水素発生装置 300 において、液体供給源 360 からメタノールおよび水(スチームであってもよい)が供給され、ガス供給源 370 から窒素ガスが供給され、窒素ガスとともにメタノールおよび水がエバポレータ 320、次いで、反応炉 330 へと導入される。反応炉 330 において、ヒータ 350 の加熱を行い、本発明の触媒 340 により上記式(2)の反応が進み、水素が製造される。

【 0 0 4 5 】

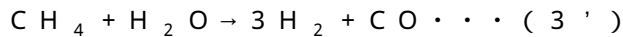
例えば、式 (3) に示すように、炭化水素から水素を製造できる。



ここで、 n は 1 以上の自然数であり、 m は 2 以上の自然数であり、 $C_n H_m$ は、アルカン、アルケンおよびアルキンからなる群から選択される炭化水素である。

【 0 0 4 6 】

簡単のため、炭化水素として $n = 1$ および $m = 4$ であるメタン ($C H_4$) から水素を製造する場合を説明する。この場合、式 (3) は次のようになる。



【 0 0 4 7 】

式 (3) および式 (3') は、炭化水素の水蒸気改質と呼ばれ、炭化水素が分解され、水素が生成する。具体的には、水素発生装置 3 0 0 において、液体供給源 3 6 0 から水 (スチームであってもよい) が供給され、ガス供給源 3 7 0 からメタンガスが供給され、メタンガスおよび水がエバポレータ 3 2 0、次いで、反応炉 3 3 0 へと導入される。反応炉 3 3 0 において、ヒータ 3 5 0 の加熱を行い、本発明の触媒 3 4 0 により上記式 (3') の反応が進み、水素が製造される。

【 0 0 4 8 】

いずれの反応においても、上述したように、反応は 2 0 0 以上 9 0 0 以下、好ましくは、4 0 0 以上 8 0 0 以下の温度で行われる。これにより、分解反応を促進し、水素を製造する。

【 0 0 4 9 】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

【 実施例 】

【 0 0 5 0 】

[実施例 1]

実施例 1 では、 $N i$ と $F e$ と M (ただし、 M は、 $B e$ 、 $M g$ 、 $C a$ 、 $S r$ および $B a$ からなる群から少なくとも 1 つ選択される周期表第 2 族元素である) との合金として、 $N i$ と $F e$ と $M g$ との合金からなる、ナノ粒子状の $N i$ 基金属間化合物を含む触媒を、図 1 の高周波熱プラズマ発生装置 1 0 0 を用いて、図 2 のフローチャートにしたがって製造した。

【 0 0 5 1 】

原料は、 $N i$ 粉末 (純度 9 9 . 9 w t % 以上、粒径 2 ~ 3 μm 、(株) 高純度化学製)、 $F e$ 粉末 (純度 9 9 . 9 w t % 以上、粒径 3 ~ 5 μm 、(株) 高純度化学製)、および、 $M g$ 粉末 (純度 9 9 . 5 w t % 以上、粒径 1 8 0 μm 以下、(株) 高純度化学製) を用いた。これら原料を表 1 に示す混合比で混合した。設計組成は、 $N i_{0.75} F e_{0.15} M g_{0.1}$ であった。

【 0 0 5 2 】

混合した原料を、プラズマ発生チャンバ 1 1 0 に供給し、プラズマ 1 4 0 を作用させ、熔融し、蒸発させた (図 2 のステップ S 2 1 0)。ここでプラズマ 1 4 0 内の温度は、1 0 0 0 0 以上であった。熔融および蒸発は、還元ガス雰囲気として水素ガス雰囲気下で行われた。

【 0 0 5 3 】

次いで、熔融および蒸発した原料を冷却チャンバ 1 2 0 にて冷却した (図 2 のステップ S 2 2 0)。冷却温度は、5 0 0 以下であった。ここでも、冷却は、還元ガス雰囲気として水素ガス雰囲気下で行われた。

【 0 0 5 4 】

このようにして得られた粒子を回収し、粉末 X 線回折 (X R D) 測定による構造解析、透過電子顕微鏡 (T E M) による観察、蛍光 X 線による組成分析、B E T 比表面積測定、触媒特性評価、および、熱重量分析 (T G) 測定を行った。これらの結果を図 4、図 5、

10

20

30

40

50

図 7 ~ 図 1 1、図 1 2、および、表 2 ~ 表 4 に示し、後述する。

【 0 0 5 5 】

[比較例 2]

比較例 2 では、M を含まない以外は、実施例 1 と同様の手順により、N i と F e との合金からなる、ナノ粒子状の N i 基金属間化合物を含む触媒を製造した。N i 粉末および F e 粉末の原料を表 1 に示す混合比で混合した。設計組成は、 $Ni_{0.75}Fe_{0.25}$ であった。

【 0 0 5 6 】

このようにして得られた粒子を回収し、実施例 1 と同様に、X R D、T E M、組成分析、B E T 比表面積測定、触媒特性評価、および、T G 測定を行った。これらの結果を図 4、図 6、図 7 ~ 図 1 1、図 1 2、および、表 2 ~ 表 4 に示し、後述する。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	原料の混合比（重量%）			原料の混合比（原子%）			設計組成
	N i 粉末	F e 粉末	M g 粉末	N i 粉末	F e 粉末	M g 粉末	
実施例 1	80.29	15.28	4.43	75	15	10	$Ni_{0.75}Fe_{0.15}Mg_{0.1}$
比較例 2	75.92	24.08	—	75	25	—	$Ni_{0.75}Fe_{0.25}$

表1:実施例1および比較例2の原料の混合比および設計組成

【 0 0 5 8 】

図 4 は、実施例 1 の試料の X R D パターン（A）と比較例 2 の試料の X R D パターン（B）とを示す図である。

【 0 0 5 9 】

図 4 によれば、いずれの X R D パターンも、 Ni_3Fe の J C P D S カード（P D F # 3 8 - 0 4 1 9）に記載の回折パターンに一致し、不純物相や第二相を示す回折ピークはなかった。このことから、実施例 1 および比較例 2 の試料は、いずれも、 Ni_3Fe 単相からなることを確認した。

【 0 0 6 0 】

図 5 は、実施例 1 の試料の T E M 観察の結果を示す図である。

図 6 は、比較例 2 の試料の T E M 観察の結果を示す図である。

【 0 0 6 1 】

図 5 および図 6 から、実施例 1 および比較例 2 の試料は、いずれも、球状であり、粒径 1 n m 以上 2 0 0 n m 以下のナノ粒子であることを確認した。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

	組成分析の結果（重量%）			組成式	主相
	N i	F e	M g		
実施例 1	79.2	16.3	4.5	$Ni_{0.74}Fe_{0.16}Mg_{0.1}$	Ni_3Fe
比較例 2	75.0	25.0	—	$Ni_{0.74}Fe_{0.26}$	Ni_3Fe

表2:実施例1および比較例2の蛍光X線による組成分析の結果

【 0 0 6 3 】

表 2 の蛍光 X 線による組成分析の結果および図 4（A）の X R D パターンから、実施例 1 の試料は、M g が添加された Ni_3Fe 相が主相であることが分かった。また、実施例 1 および比較例 2 の試料の組成は、それぞれの設計組成に一致することを確認した。

【 0 0 6 4 】

以上の結果から、図 1 の高周波熱プラズマ発生装置を用い、図 2 のフローチャートにしたがった本発明の製造方法により、N i と F e と M g との合金である、ナノ粒子からなる N i 基金属間化合物であり、具体的には、M g が添加された Ni_3Fe ナノ粒子が製造されることが分かった。また、M g の添加量は、5 原子% 以上 1 5 原子% 以下であることを

確認した。

【0065】

なお、MgがNi₃Fe相に固溶したことから、同様の性質を有し、同族元素であるBe、Ca、SrおよびBaについても、Mgに代えてNi₃Fe相に固溶することが示唆される。

【0066】

また、Ni基金属間化合物は、組成式Ni_aFe_bM_c（ただし、a、bおよびcは原子組成比であり、a + b + c = 1である）で表され、0.70 ≤ a ≤ 0.80、0 ≤ b ≤ 0.20、および、0 ≤ c ≤ 0.15を満たすことを確認した。

【0067】

次に、触媒特性評価について詳述する。図7の触媒反応装置を用いて、触媒特性を評価した。触媒特性評価は、上述の式(1)のメタノールの分解反応により行った。

【0068】

図7は、触媒反応装置の模式図である。

【0069】

図7の触媒反応装置は、図3の触媒発生装置300を実験用に改変した装置である。図7の触媒反応装置において、液体供給源360は、メタノールの液体ラインであり、ガス供給源370は、水素ガスおよび窒素ガスのラインにそれぞれ接続された。図7の触媒340として実施例1および比較例2の試料（各10mg）を、反応炉330として内径8mmの石英管に詰めた。この際、試料は、反応炉330内で上下に10mmの厚さを有する石英ウールで固定された。反応炉330は、電気炉であるヒータ350で所定の温度まで加熱された。温度制御は、試料に接触する熱電対（図示せず）により行った。さらに、図7の触媒反応装置には、図3の触媒発生装置300に加えて、原料の変化量を測定するべく秤量計710が液体供給源360下に配置されるとともに、生成ガスの組成および生成量を測定するべく反応炉330の下部にガスクロマトグラフィ720および冷却装置730を介して流量計740が接続された。

【0070】

実施例1および比較例2のそれぞれの試料に対して、反応開始前に、500℃でガス供給源370から水素と窒素との混合ガス（H₂ 30ml/分 + N₂ 5ml/分）を反応炉330に導入し、1時間、還元処理をした。次いで、ガス供給源370から窒素ガス（N₂ 30ml/分）を導入し、反応炉330を所定の反応開始温度に維持し、液体供給源360からメタノール（0.05ml/分）を、窒素キャリアガス（30ml/分）とともに反応炉330へ導入した。メタノールの分解反応による触媒特性を昇温実験および等温実験により評価した。

【0071】

昇温実験では、513K（240℃）から793K（520℃）までの温度範囲において、40Kごとに30分間保持し、各温度で安定させた後、ガスクロマトグラフィ720により生成ガスの組成を測定し、流量計740により生成ガスのガス流量を測定した。

【0072】

等温実験では、673K（400℃）、713K（440℃）および793K（520℃）の各温度において、30分間隔で最大6時間まで、ガスクロマトグラフィ720により生成ガスの組成を測定し、流量計740により生成ガスのガス流量を測定した。さらに、各等温実験後の実施例1および比較例2の試料についてXRD、BET比表面積測定を行った。

【0073】

図8は、メタノール分解反応後の実施例1および比較例2の試料のXRDパターンを示す図である。

【0074】

図8(A)は、実施例1の試料のメタノール分解反応前のXRDパターンであり、図8(B)は、実施例1の試料のメタノール分解反応（6時間@400℃）後のXRDパター

10

20

30

40

50

ンを示す。同様に、図 8 (C) は、比較例 2 の試料のメタノール分解反応前の X R D パターンであり、図 8 (D) は、比較例 2 の試料のメタノール分解反応 (6 時間 @ 4 0 0) 後の X R D パターンを示す。なお、図 8 (A) および (C) の X R D パターンは、図 4 (A) および (B) のそれと同一である。

【 0 0 7 5 】

図 8 (B) の X R D パターンは、図 8 (A) のそれに一致しており、実施例 1 の試料の Ni_3Fe 相は、メタノール分解反応中、ならびに、メタノール分解反応後も安定であることが分かった。図 8 (C) および図 8 (D) の X R D パターンも同様であった。また、図示しないが、実施例 1 の試料は、7 1 3 K (4 4 0) および 7 9 3 K (5 2 0) におけるメタノール分解反応においても同様の結果が得られた。以上の結果から、 Ni_3Fe は、酸化しにくく、高い安定性を有しており、触媒として好適であることが示唆される。

10

【 0 0 7 6 】

【表 3】

		メタノール分解条件	実施例1 (Ni-Fe-Mg)	比較例2 (Ni-Fe)
BET比表面積 (m^2/g)	メタノール分解前	—	6.4	5.7
	メタノール分解後	673K、6h	72.4	128
		713K、6h	60.2	80.7

表3: 実施例1および比較例2のメタノール分解前後におけるBET比表面積の変化

20

【 0 0 7 7 】

窒素ガス吸着により B E T 比表面積を測定した。表 3 の B E T 比表面積の結果から、実施例 1 の試料の比表面積は、メタノール分解反応前は、 $1 m^2 / g$ 以上であり、具体的には $6 m^2 / g$ 以上であることが分かった。メタノール分解反応後の実施例 1 および比較例 2 の試料の比表面積は、いずれも、メタノール分解反応前のそれらに比べて増加したが、実施例 1 の試料の増加割合は、比較例 2 のそれよりも小さかった。メタノール分解反応による比表面積の増加は、炭素析出によるものと考えられる。このことから、実施例 1 の試料は、比較例 2 の試料に比べて、耐炭素析出性に優れることが示唆される。以上の結果から、添加された M (ここでは M g) は、耐炭素析出性を向上させ得ることが示唆される。表 3 には示さないが、メタノール分解条件が 7 9 3 K 、 6 時間の試料についても同様の傾向を示した。

30

【 0 0 7 8 】

図 9 は、実施例 1 および比較例 2 の試料によるメタノール分解反応におけるメタノール転化率の温度依存性を示す図である。

【 0 0 7 9 】

各温度におけるメタノール転化率は、次の式により算出した。

メタノール転化率 (%) = { (供給メタノール - 残留メタノール) / 供給メタノール } × 1 0 0

【 0 0 8 0 】

図 9 によれば、実施例 1 および比較例 2 の試料は、いずれも、温度の上昇に伴い、メタノール転化率が上昇し、メタノールを分解する触媒として機能することを示した。詳細には、実施例 1 の試料は、比較例 2 の試料に比べて、いずれの温度 (例えば 2 0 0 以上 6 0 0 以下) においても、メタノール転化率に優れており、好ましくは、4 0 0 以上 6 0 0 以下の温度において、メタノール転化率 7 5 % 以上となった。以上の結果から、 Ni と Fe と Mg との合金である、少なくとも Mg が添加された Ni_3Fe は、メタノールを分解し水素を生成する触媒として好適であることが分かった。また、同様の反応とされるメタン等の水蒸気改質用の触媒としても有効であることが示唆される。

40

【 0 0 8 1 】

図 1 0 は、実施例 1 および比較例 2 の試料による 6 7 3 K のメタノール分解反応におけるメタノール転化率の反応時間依存性を示す図である。

50

【 0 0 8 2 】

図 1 0 によれば、実施例 1 の試料は、比較例 2 の試料に比べて、いずれの時間においても 6 5 % 以上のメタノール転化率を有しており、驚くべきことに、そのメタノール転化率は、反応時間が長くなっても低下しないことが分かった。図示しないが、反応温度 7 1 3 K、7 9 3 K においても同様の結果であった。

【 0 0 8 3 】

なお、ガスクロマトグラフィ 7 2 0 (図 7) による生成ガスの組成分析の結果、実施例 1 および比較例 2 の試料により、メタノールが分解されて水素 (H_2) ガスおよび一酸化炭素 (CO) ガスが生成されたことを確認した。また、メタン (CH_4) および二酸化炭素 (CO_2) 等の副生成物は検出されなかった。次に、流量計 7 4 0 (図 7) による生成

10

【 0 0 8 4 】

図 1 1 は、実施例 1 および比較例 2 の試料による 6 7 3 K のメタノール分解反応におけるガス生成速度の時間依存性を示す図である。

【 0 0 8 5 】

図 1 1 (A) および (B) は、それぞれ、 H_2 ガスおよび CO ガスの生成速度であり、それぞれの生成速度の値は、表 3 の B E T 比表面積の値 (メタノール分解反応前の値) で規格化されている。

【 0 0 8 6 】

図 1 1 によれば、実施例 1 の試料は、比較例 2 の試料に比べて、いずれの時間においても高い生成速度を有しており、驚くべきことに、その生成速度は、反応時間が長くなっても低下しないことが分かった。なお、反応中の H_2 および CO の生成速度は、2 : 1 に相当し、実施例 1 の試料は、メタノールの分解反応に高い選択性を示すことが分かった。以上の結果から、Ni と Fe と Mg との合金である、少なくとも Mg が添加された Ni_3Fe は、メタノールを分解し水素を生成する触媒として好適であり、Mg の添加により触媒活性が劇的に向上することが分かった。

20

【 0 0 8 7 】

次に、熱重量分析 (T G) 測定による反応中の炭素析出量の評価について詳述する。

【 0 0 8 8 】

6 7 3 K で 6 時間メタノール分解反応を行った実施例 1 および比較例 2 の試料について、空気雰囲気中室温から 9 0 0 まで昇温し、熱重量の変化を測定した。結果を図 1 2 に示す。また、得られた最終質量減少率の結果を表 4 に示す。

30

【 0 0 8 9 】

図 1 2 は、6 7 3 K で 6 時間メタノール分解反応後の実施例 1 および比較例 2 の試料の T G プロファイルを示す図である。

【 0 0 9 0 】

いずれの試料でも 4 5 0 ~ 6 0 0 の温度範囲で試料の重量は急速に減少しているが、実施例 1 の試料の減少率は、比較例 2 のそれよりも顕著に小さいことが分かった。

【 0 0 9 1 】

【 表 4 】

40

	メタノール分解反応条件	実施例 1 (Ni-Fe-Mg)	比較例 2 (Ni-Fe)
質量減少率 (wt%)	673K、6時間	17.5	46.5

表 4 : メタノール分解後の実施例 1 および比較例 2 の試料における
熱重量分析 (TG) 測定で得た質量減少率

【 0 0 9 2 】

表 4 によれば、メタノール分解反応後、実施例 1 の試料の質量減少率は 2 5 w t % 以下 (詳細には、1 7 . 5 w t %) であり、比較例 2 の試料の質量減少率は 4 6 . 5 w t % であった。実施例 1 の試料の質量減少率は、比較例 2 の試料それに比べて、顕著に小さいこ

50

とが分かった。質量減少分は、T G 測定の加熱により燃焼された炭素量に比例することから、実施例 1 の試料は、比較例 2 の試料に比べて炭素析出量が少ないことが分かった。

【 0 0 9 3 】

さらに、再度表 3 を参照すると、メタノール分解反応による、実施例 1 の試料の比表面積の増加割合は、比較例 2 の試料のそれに比べて小さいことが分かる。このことは、B E T 比表面積の増加は、炭素析出によることと関連しており、表 4 の結果と同様に、実施例 1 の試料は、耐炭素析出性に優れることが確認された。

【 0 0 9 4 】

以上の結果から、N i と F e と M g との合金である、少なくとも M g が添加された N i₃ F e は、メタノールを分解し水素を生成する触媒として好適であり、M g の添加により耐炭素析出性が向上し、触媒活性が劇的に向上することが確認された。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 5 】

本発明の触媒を用いれば、耐炭素析出性に優れ、高効率で水素を生成できるので、車両用燃料電池、携帯電話用燃料電池、携帯 P C 用燃料電池、家庭用定置型燃料電池、水素ステーション等へ水素燃料を供給する水素生成装置に適用される。

【符号の説明】

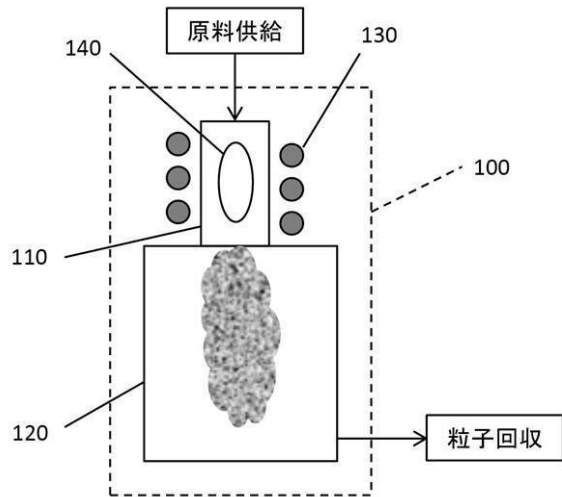
【 0 0 9 6 】

- 1 0 0 高周波熱プラズマ発生装置
- 1 1 0 プラズマ発生チャンバ
- 1 2 0 冷却チャンバ
- 1 3 0 高周波電源
- 1 4 0 プラズマ
- 3 0 0 水素発生装置
- 3 1 0 原料供給源
- 3 2 0 エバポレータ
- 3 3 0 反応炉
- 3 4 0 触媒
- 3 5 0 ヒータ
- 3 6 0 液体供給源
- 3 7 0 ガス供給源
- 7 1 0 秤量計
- 7 2 0 ガスクロマトグラフィ
- 7 3 0 冷却装置
- 7 4 0 流量計

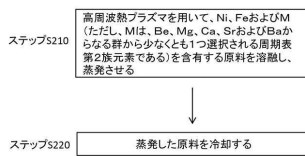
20

30

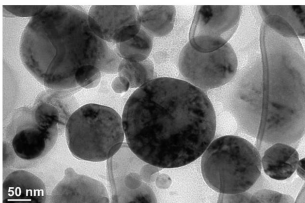
【図 1】



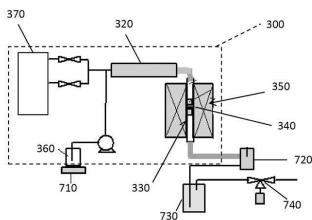
【図 2】



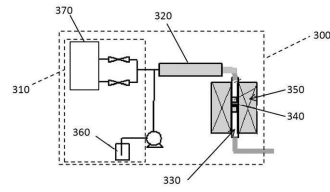
【図 6】



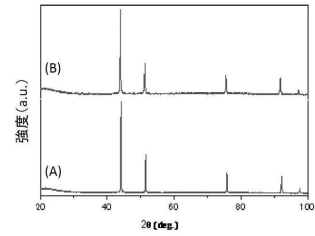
【図 7】



【図 3】



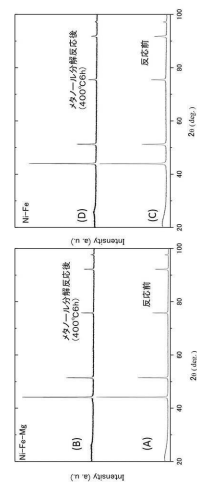
【図 4】



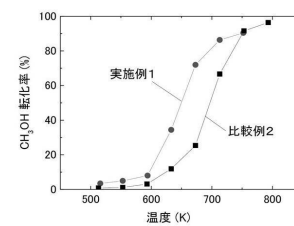
【図 5】



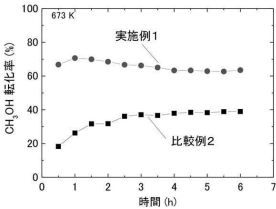
【図 8】



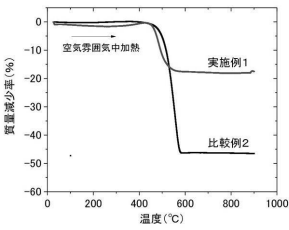
【図 9】



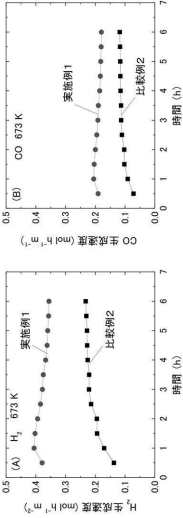
【図 10】



【図 12】



【図 11】



フロントページの続き

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平06-277515(JP,A)
特開2013-220403(JP,A)
特開2003-212501(JP,A)
MIRHOSEINI, F. et al., Gas phase synthesis of Ni₃Fe nanoparticles by magnesium reduction of metal chlorides, Powder Technology, 2012年, Vol. 228, p. 158-162

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
C01B 3/00-6/34
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)
CAplus/REGISTRY(STN)