

# 博士論文概要

## 論文題目

芳香族炭化水素からの水素製造における Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒の活性、耐酸化性、および構造に関する研究

**Catalytic activity, oxidation resistance, and structure of perovskite-supported Ni catalysts for hydrogen production from aromatic hydrocarbon**

申請者

杉浦	行寛
Yukihiro	SUGIURA

応用化学専攻 触媒化学研究

2014 年 11 月

水素は、燃料電池自動車や家庭用燃料電池システムなどの燃料電池に用いられる重要な 2 次エネルギーであり、将来、その需要は益々増加すると考えられている。現在、水素は主に炭化水素の水蒸気改質によって製造されており、炭化水素源として都市ガスや LPG だけでなく、ガソリン、灯油などの液体燃料にも適用できることは利便性、コストの点で望ましい。そこで、石油系液体燃料利用の観点から、芳香族炭化水素の水蒸気改質に着目した。水蒸気改質触媒の活性金属には、Rh、Ru などの貴金属と卑金属の Ni が挙げられるが、Ni が安価で高活性であるため広く用いられている。しかし、Ni を活性金属に用いた場合、原料に芳香族を用いると炭素析出による活性劣化が問題となるため、高活性でありながら耐炭素析出性を有することが望ましい。また、家庭用燃料電池システムの水蒸気改質触媒として用いる場合、システム停止時に排気ラインから空気が改質器まで逆流して水蒸気改質触媒は空気に曝されてしまう。Ni 触媒は、水蒸気改質活性を発現するためには Ni が金属 (0 価) 状態である必要があるが、空気に曝されると Ni が酸化されて水蒸気改質活性を失ってしまう。従って、家庭用燃料電池システムに Ni 触媒を用いる場合は、耐酸化性を有する必要がある。さらには、Ni 触媒は Ni を金属状態にするために使用前に還元処理を行う必要があるが、水素による還元工程のコストが高いため、この還元処理を行わずに使用することが望ましい。

このような背景のもと、本論文では、芳香族炭化水素の水蒸気改質反応において、高活性、耐炭素析出性、および耐酸化性を有し、さらには、還元処理無しで使用することが可能な Ni 触媒の開発を目指した。芳香族炭化水素のモデル化合物としてはトルエンを選択した。最初に、担体として格子酸素の移動性を有するペロブスカイト型酸化物に着目した。ペロブスカイト型酸化物の格子酸素が活性酸素種として機能し、活性と耐炭素析出性が共に向上することを期待した。

本論文は、5 章から構成されており、第 1 章は序論、第 2 章では Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> (以下、LSAO) のトルエンの水蒸気改質反応での反応特性と反応機構について述べた。第 3 章では Ni/LSAO の耐酸化性について、第 4 章では Ni/LSAO へ Pt 添加効果について述べた。第 5 章では以上の成果を取りまとめ将来展望について述べた。本論文では、トルエンの水蒸気改質反応において Ni ペロブスカイト触媒の高活性、耐炭素析出性、耐酸化性、および還元処理無しでの活性発現性と、これらの特性を有する作用機構について申請者の考え方と実験結果をまとめた。各章の概要は、以下の通りである。

第 1 章では、水素社会の今後の展望について述べ、次に燃料電池を用いた分散型電源での一つである家庭用燃料電池システムについて概説し、家庭用燃料電池システムの水蒸気改質触媒として求められる性能を整理し、本論文の目的とするところを明記した。

第 2 章では、トルエンの水蒸気改質反応における Ni/LSAO の反応特性と反応

機構について記述した。様々な Ni/ペロブスカイト型酸化物についてスクリーニングを行った結果、担体に  $\text{LaAlO}_3$  (以下、LAO) を用いると高い活性を示した。さらに、LAO の A サイトの一部を Sr で置換した LSAO を担体に用いると活性が向上し炭素析出量が減少した。そこで、格子酸素が反応に寄与しているか確認するため、Ni/LSAO、Ni/LAO、および Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  について  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  を用いた過渡応答測定を行った。その結果、873K では Ni/LSAO 上でのみ  $^{18}\text{O}$  を含む水蒸気改質反応による生成物が観察されたため、Ni/LSAO では担体の格子酸素の redox により反応が促進され、炭素析出が抑制されていると考えられた。さらに、Ni/LSAO 上でのトルエンの水蒸気改質反応の詳細な反応機構を解明するため、トルエン吸着 TPD を行い、Ni/LSAO 上でのトルエン由来の吸着種の挙動を FT-IR を用いて観測した。Ni/LSAO ではトルエン由来の吸着ピークが見られ、Ni/LSAO 上にはトルエンは強く吸着するが、Ni/LAO や Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上にトルエンはほとんど吸着しないことが分かった。また、Ni/LSAO 上では温度上昇により、吸着トルエン、またはトルエン由来の吸着種の分解、酸化が進行し、生成した吸着中間体は高温で脱離した。また、これらの反応は、水導入により促進されることが分かった。以上より、Ni/LSAO の反応性の高さの要因として、担体 LSAO 上にトルエンが強く吸着することと、水の存在により吸着トルエンの分解・酸化と吸着中間体の反応・脱離が促進することが示唆された。また、原料にトルエンの他の  $\text{C}_7$  炭化水素としてメチルシクロヘキサンと n-ヘプタンについて評価した。その結果、Ni/LSAO ではトルエンと同様に格子酸素の redox 機構により炭素析出が抑制されることが分かった。しかし、Ni/LAO では格子酸素の放出能にトルエンと他の炭化水素で違いが見られ、反応物の構造と格子酸素放出能に密接な関係があることが分かった。

第 3 章では、Ni/LSAO の耐酸化性について記述した。家庭用燃料電池システムの改質触媒として使用するには、耐酸化性を有することが必要であるため酸化耐性試験を実施した。耐酸化性試験として水蒸気改質反応後に酸化処理を行った結果、Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は酸化処理によって水蒸気改質活性を失ったが、Ni/LSAO、および Ni/LAO は水蒸気改質活性を失わなかった。酸化耐性試験において、LSAO、および LAO 上の Ni は、水蒸気改質反応中は還元状態であると考えられた。さらに、酸化処理後の Ni/LSAO、および Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の Ni の状態を確認するため、in-situ XAFS を実施した。その結果、LSAO、および  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  上の Ni は完全に酸化されていることが分かった。次に、Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  では酸化処理後に改質活性を失う理由を明らかにするために、Ni の粒子径分布を測定した。Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の Ni の平均粒子径は、酸化処理、または還元処理により増加した。しかし、Ni/LSAO の Ni の平均粒子径は、酸化処理、または還元処理によりほとんど変化しなかった。また、

TPR、および XPS 測定により、Ni/LSAO の Ni は、前処理還元により還元されやすい状態になっていることが分かった。以上より、Ni/LSAO の Ni は、酸化処理により凝集せず、酸化処理後の 2 回目の水蒸気改質中にトルエン、または水素等の生成ガスによって容易に還元されるため、酸化処理後においても Ni/LSAO 上で水蒸気改質反応が進むと考えられた。

第 4 章では、Ni/LSAO への Pt 添加効果について記述した。Ni/LSAO は前処理還元を行わないと水蒸気改質活性を示さなかったが、Pt/Ni/LSAO は前処理還元を行わなくても還元処理を行った時と同程度の水蒸気改質活性を示した。そこで、H<sub>2</sub>-TPR、XPS 測定により Pt/Ni/LSAO の Ni の還元性や電荷状態について検討した。H<sub>2</sub>-TPR の結果、Pt 添加により Ni の還元性が大幅に向上していることが分かった。また、XPS の結果では、Pt/Ni/LSAO (as made) 上の表面の Ni の電荷状態は、Ni<sup>0</sup> に非常に近く、Ni/LSAO (還元後) の Ni とほとんど同じであった。一方、Pt/Ni/LSAO (as made) の Pt の電荷状態は、Pt/LSAO (as made) よりも酸化状態であった。これらの結果より、Pt から Ni への電子の寄与があり、Pt 添加により Ni の還元性が向上したと考えられた。また、XPS による表面元素組成を測定した結果、Pt は Ni の表面に存在すると考えられた。さらに、Pt/Ni/LSAO の XAFS 測定により Ni、および Pt の微細構造について検討した。Pt/Ni/LSAO の Ni *K*-edge の XANES スペクトルを解析した結果、Pt/Ni/LSAO のバルクの Ni は、as made では酸化状態であり、前処理還元無しの反応後では Ni は部分的に還元されていることが分かった。また、Pt *L*<sub>3</sub>-edge の EXAFS スペクトルを解析した結果では、as made では酸化状態であり、前処理還元無しでの反応後では金属状態であって、さらに Pt-Ni 結合が見られた。Pt-Ni 結合距離は、Pt-Pt 結合距離よりも小さく Ni-Ni 結合距離と近かったため、Pt は Ni の構造に取り込まれ、Pt-Ni 合金が形成していると考えられた。以上の結果より、Pt/Ni/LSAO では、バルクの Ni は酸化状態であるが、Pt から Ni への電子の寄与により Pt と Ni の界面の Ni は金属状態であり活性点として機能し、前処理還元を行わない場合でも反応が進行したと考えられた。また、反応中に Ni は部分的に還元され、Ni 粒子の表面に Pt-Ni 合金が生成したと考えられた。

第 5 章では、芳香族炭化水素の水蒸気改質反応において Ni ペロブスカイト触媒の高活性、耐炭素析出性、耐酸化性、および前処理還元無しでの活性発現性と、これらの特性を有する作用機構について明らかにした本研究を基にして、その位置付けと将来展望について言及した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 杉浦 行寛 印

(2015年2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	1. (報文) “Effect of hydrocarbon structure on steam reforming over Ni/perovskite catalyst” Journal of Japan Petroleum Institute, 58(2), 86-96 (2015) Takuma Higo, Takashi Hashimoto, Daiki Mukai, Satoshi Nagatake, Shuhei Ogo, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine
	2. (報文) “Effect of catalyst structure on steam reforming of toluene over Ni/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3-δ</sub> catalyst”, Applied Catalysis A: General, 489, 155-161 (2015) Kento Takise, Masaya Imori, Daiki Mukai, Shuhei Ogo, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine
	3. (報文) “Effect of Pt addition to Ni/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3-δ</sub> catalyst on steam reforming of toluene for hydrogen production”, Applied Catalysis A: General, 471, 157-164 (2014) Daiki Mukai, Yuki Murai, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine
○	4. (報文) “In situ IR study for elucidating reaction mechanism of toluene steam reforming over Ni/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3-δ</sub> catalyst”, Applied Catalysis A: General, 466, 190-197 (2013) Daiki Mukai, Yuki Murai, Takuma Higo, Satoshi Tochiya, Takashi Hashimoto, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine
	5. (報文) “Structure and activity of Ni/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3-δ</sub> catalyst for hydrogen production by steam reforming of toluene”, Applied Catalysis A: General, 464-465, 78-86 (2013) Daiki Mukai, Satoshi Tochiya, Yuki Murai, Masaya Imori, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine
○	6. (報文) “Oxidation resistance of Ni/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3-δ</sub> catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon”, Journal of Hydrogen Energy, 308, 7822-7829 (2013) Yukihiro Sugiura, Daiki Mukai, Yuki Murai, Satoshi Tochiya, Yasushi Sekine
	7. (報文) “Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> AlO <sub>3-δ</sub> catalyst”, Applied Catalysis A: General, 453, 60-70 (2013) Daiki Mukai, Satoshi Tochiya, Yuki Murai, Masaya Imoria, Takashi Hashimoto, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine
○	8. (報文) “Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts”, Applied Catalysis A: General, 451, 160-167 (2013) Yasushi Sekine, Daiki Mukai, Yuki Murai, Satoshi Tochiya, Yoshiyuki Izutsu, Kei Sekiguchi, Naomi Hosomura, Hirohisa Arai, Eiichi Kikuchi, Yukihiro Sugiura

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
2. 講演 (口頭発表)	<p>9. (総説) “非在来型触媒反応での水素製造” 日本エネルギー学会誌, 92 (11), 1028-1033 (2013) 杉浦 行寛、大島 一真、向井 大揮、小河 脩平、関根 泰</p> <p>10. (総説) “SOFC 型家庭用燃料電池システムにおける改質技術”, 水素エネルギーシステム, 37 (1), 16-19 (2012) 杉浦 行寛</p> <p>1. “Oxidation resistance and effect of Pt addition to Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> for catalytic steam reforming of toluene for hydrogen production” 248<sup>th</sup> ACS National Meeting &amp; Exposition (2014.8, San Francisco, USA) Yukihiro Sugiura, Daiki Mukai, Masaya Imori, Takashi Hashimoto, Shuheii Ogo, Yasushi Sekine</p> <p>2. “Ni/ペロブスカイト触媒を用いた芳香族炭化水素の水蒸気改質” 石油学会 第 43 回石油・石油化学討論会(2013.11, 北九州) 杉浦 行寛, 向井 大揮, 伊森 雅哉, 比護 拓馬, 小河 脩平, 関根 泰</p> <p>3. “Ni/ペロブスカイト触媒による芳香族炭化水素の水蒸気改質における白金添加効果” 触媒学会 第 112 回触媒討論会(2013.9, 秋田) 杉浦 行寛, 向井 大揮, 村井 由季, 比護 拓馬, 小河 脩平, 関根 泰</p> <p>4. “Ni/ペロブスカイト触媒を用いた芳香族炭化水素の水蒸気改質” 石油学会 第 56 回年会 (第 62 回研究発表会) 杉浦 行寛, 向井 大揮, 村井 由季, 栃谷 智, 伊森 雅哉, 橋本 崇, 関根 泰</p> <p>5. “Ni/ペロブスカイト触媒を用いた芳香族水蒸気改質における触媒の酸化耐性” 石油学会 第 42 回石油・石油化学討論会(2012.10, 秋田) 杉浦 行寛, 向井 大揮, 栃谷 智, 村井 由季, 伊森 雅哉, 橋本 崇, 菊地 英一, 関根 泰</p>
(ポスター)	<p>1. “Oxidation resistance and effect of Pt addition to Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> for catalytic steam reforming of toluene for hydrogen production” 248<sup>th</sup> ACS National Meeting &amp; Exposition (2014.8, San Francisco, USA) Yukihiro Sugiura, Daiki Mukai, Masaya Imori, Takashi Hashimoto, Shuheii Ogo, Yasushi Sekine</p> <p>2. “芳香族炭化水素の水蒸気改質における Ni/ペロブスカイト触媒の担体の役割” 触媒学会 第 113 回討論会(2014.3, 豊橋) 杉浦 行寛, 伊森 雅哉, 向井 大揮, 小河 脩平, 関根 泰</p>