

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文

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

2015 年 2 月

杉浦 行寛

Yukihiro SUGIURA

博士論文

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

2015 年 2 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

応用化学専攻 触媒化学研究

杉浦 行寛

Yukihiro SUGIURA

| | |
|---|----|
| 目次 | |
| はじめに..... | 1 |
| 第 1 章..... | 4 |
| 1.1. 緒言..... | 4 |
| 1.2. 家庭用燃料電池システム..... | 4 |
| 1.3. 家庭用燃料電池システムに用いられる水素製造技術..... | 6 |
| 1.4. 本研究の目的と本論文の構成..... | 7 |
| 1.5. 第 1 章のまとめ..... | 7 |
| 1.6. 参考文献..... | 8 |
| 図表..... | 9 |
| 第 2 章 トルエンの水蒸気改質における Ni 担持ペロブスカイト触媒の活性、耐炭素析出性、 および反応機構の解明..... | 12 |
| 2.1. 緒言..... | 12 |
| 2.2. 実験..... | 14 |
| 2.2.1. 触媒調製..... | 14 |
| 2.2.2. 活性試験..... | 14 |
| 2.2.3. 過渡応答試験..... | 15 |
| 2.2.4. キャラクターゼーション..... | 15 |
| 2.2.5. FT-IR による吸着種の観測..... | 16 |
| 2.3. 結果、および考察..... | 16 |
| 2.3.1. 各ペロブスカイト型酸化物触媒上でのトルエンの水蒸気改質の活性..... | 16 |
| 2.3.2. Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} の担持 Ni の役割と Rh 触媒との比較..... | 17 |
| 2.3.3. Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} の Sr の役割の解明..... | 18 |
| 2.3.3.1. La _{1-x} M _x AlO _{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca) の活性試験..... | 18 |
| 2.3.3.2. Ni/Sr/LaAlO ₃ の活性試験..... | 18 |
| 2.3.3.3. H ₂ ¹⁸ O を用いた過渡応答試験..... | 19 |
| 2.3.4. IR によるトルエンの熱分解の測定..... | 21 |
| 2.3.4.1. Ni 担持触媒上でのトルエンの熱分解..... | 21 |
| 2.3.4.2. H-D 交換によるピークの同定..... | 21 |
| 2.3.4.3. 触媒担体上でのトルエンの熱分解..... | 22 |
| 2.3.4.4. Ni/LSAO 上のトルエンの熱分解に対する水蒸気の影響..... | 23 |
| 2.3.5. Ni/LSAO 上への様々なプローブ分子の吸着..... | 23 |
| 2.3.6. 水蒸気改質における 3 種の反応物での触媒性能、および反応性..... | 24 |
| 2.3.7. 様々な触媒、および反応物での見かけの活性化エネルギーと格子酸素の役割 | 25 |
| 2.3.8. Ni/LSAO 上での反応物の吸着と反応機構..... | 26 |

| | |
|---|----|
| 2.3.8.1. 反応物の吸着と触媒活性の関係..... | 26 |
| 2.3.8.2. 反応物と反応中間体の吸着..... | 27 |
| 2.3.8.3. LSAO 担体の吸着サイト..... | 28 |
| 2.4. 結論..... | 28 |
| 2.5. 参考文献..... | 30 |
| 図表..... | 32 |
| 第3章 トルエンの水蒸気改質における Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} の耐酸化性..... | 66 |
| 3.1. 緒言..... | 66 |
| 3.2. 実験..... | 67 |
| 3.2.1. 触媒調製..... | 67 |
| 3.2.2. 活性試験..... | 67 |
| 3.2.3. キャラクターゼーション..... | 67 |
| 3.3. 結果、および考察..... | 68 |
| 3.3.1. Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} 、Ni/LaAlO ₃ 、および Ni/α-Al ₂ O ₃ の酸化耐性試験による活性への影響..... | 68 |
| 3.3.2. 酸化処理後の Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} 、および Ni/α-Al ₂ O ₃ の <i>in-situ</i> XAFS 解析.. | 68 |
| 3.3.3. 前処理還元後、酸化処理後、および 2 回目の還元後での Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} 、Ni/LaAlO ₃ 、および Ni/α-Al ₂ O ₃ の Ni の粒子径分布..... | 68 |
| 3.3.4. Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} 、および Ni/α-Al ₂ O ₃ の Ni の還元温度..... | 69 |
| 3.3.5. 焼成後、および酸化処理後の Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} 、および Ni/α-Al ₂ O ₃ の Ni の電子状態..... | 70 |
| 3.4. 結論..... | 71 |
| 3.5. 参考文献..... | 72 |
| 図表..... | 74 |
| 第4章 トルエンの水蒸気改質における Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} の Pt 添加効果..... | 87 |
| 4.1. 緒言..... | 87 |
| 4.2. 実験..... | 88 |
| 4.2.1. 触媒調製..... | 88 |
| 4.2.2. 活性試験..... | 88 |
| 4.2.3. キャラクターゼーション..... | 89 |
| 4.3. 結果、および考察..... | 89 |
| 4.3.1. Ni/LSAO の触媒性能への Pt 添加効果..... | 89 |
| 4.3.2. Ni の還元性に対する Pt 添加効果..... | 90 |
| 4.3.3. Pt/Ni/LSAO の表面構造..... | 91 |
| 4.4. 結論..... | 92 |
| 4.5. 参考文献..... | 94 |

| | |
|-----------------|-----|
| 図表..... | 95 |
| 第5章 結論..... | 105 |
| 5.1. 結果の概要..... | 105 |
| 5.2. 今後の課題..... | 107 |
| 謝辞..... | 109 |
| 業績リスト..... | 110 |

はじめに

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二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できることが望ましい。

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_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}(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への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 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 H_2^{18}O を用いた過渡応答測定を行った。その結果、873 K では Ni/LSAO 上でのみ ^{18}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 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。酸化耐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_2 -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_2 -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^0 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、前処理還元無しでの反応後では Ni は部分的に還元されていることが分かった。また、Pt L_3 -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。

第 1 章

1.1. 緒言

家庭用燃料電池システムは、エネファーム (ENE・FARM) という統一名称で 2009 年に市場に投入され普及段階にある。また、これに引き続き、2014 年 12 月に燃料電池自動車も市場投入され、これまで工業用の利用等に限定されていた水素をエネルギーとして日常的に利用しようとする動きが拡大しつつある。こうした現状と我が国を取り巻くエネルギー環境を踏まえ、経済産業省は、2013 年 12 月に産学官からなる「水素・燃料電池戦略協議会」を立ち上げ、今後の水素エネルギーの利用のあり方について検討を進めてきた。また、2014 年 4 月にエネルギー基本計画が閣議決定されているが、この計画の中にも「“水素社会”の実現に向けたロードマップの策定」が盛り込まれている。このような状況において、経済産業省は、2014 年 6 月 23 日に水素社会実現に向けた関係者の取り組みを示した「水素・燃料電池戦略ロードマップ」を取りまとめた[1]。これには、水素の利用面に加え、製造や輸送・貯蔵の各段階で、目指すべき目標とその実現のための産学官の取り組みについて、時間軸を明示して盛り込まれている。

「水素・燃料電池戦略ロードマップ」では、水素の利用について、技術的課題の克服や経済性の確保に要する期間の長短に着目し、以下の 3 つのフェーズに分けて取り組みを進めると定められている。

1. 家庭用燃料電池や燃料電池自動車等、足下で実現しつつある燃料電池技術の活用を拡大し、大幅な省エネの実現や世界市場の獲得を目指す。(現在～)
2. 供給側においては海外の未利用エネルギーを用いた水素供給システムを確立するとともに、需要側では水素発電の本格導入も視野に入れ、エネルギーセキュリティの向上を目指す。(2020 年代後半の実現を目指す)
3. 再生可能エネルギー等を用いた CO₂ フリーの水素供給システムの確立を目指す。(2040 年頃の実現を目指す)

現在、フェーズ 1 の段階であり、定置用燃料電池や燃料電池自動車の活用を大きく広げ、水素の利用を飛躍的に拡大させる必要がある。次に、水素の利用を拡大させるアイテムの一つである家庭用燃料電池システムの詳細について説明する。

1.2. 家庭用燃料電池システム

家庭用燃料電池システムとは、家庭で電気とお湯を供給可能なコジェネレーションシステムである。最初に原料の都市ガスや LPG から脱硫器で改質触媒の被毒物質である硫黄化合物を除去し、次に改質器での改質反応により水素を製造する。生成した水素を燃料電池に供給し、水素と空気中の酸素を電気化学的に反応させ電気を生成させる。燃料電池の出力は直流のためパワーコンディショナー (パワコン) で交流に変換し、家庭の照明、エア

コン、テレビ等の電気機器の利用に合わせて電力を供給する。燃料電池の出力を超える電気が必要なときは系統の電力でこれを補うが、平均的な家庭では使用する電気の 70%以上を補うことが可能である。また、燃料電池で発生する排熱は、水道水と熱交換し温水として貯湯ユニットに貯め、お風呂や台所の給湯として利用することができる。

エネファームの燃料電池のタイプとしては、PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell : 固体高分子形燃料電池) が、当初用いられていたが、2011 年から SOFC (Solid Oxide Fuel Cell : 固体酸化物形燃料電池) を用いた家庭用燃料電池システムが市販機として世界で初めて販売された。東日本大震災以降、分散型電源である家庭用燃料電池システムはこれまで以上に重要視されるようになり、年々販売台数が増加している状況である。

これら PEFC と SOFC のセルスタックの特徴を表 1 に示す。大きな違いとして作動温度と導電イオン種が異なることが挙げられる。SOFC セルスタックの作動温度は 700~800℃と高く導電イオン種は酸素イオンであるのに対し、PEFC セルスタックは 60~80℃で水素イオンである。このことから SOFC セルスタックは H₂ 以外にも CO を燃料として利用できるが、PEFC セルスタックは H₂ に限定される。

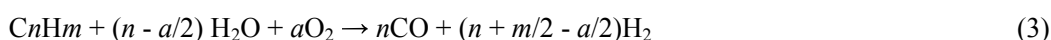
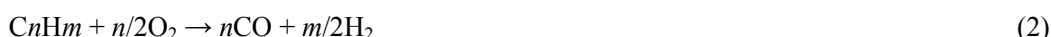
市販されている SOFC 型と PEFC 型の家庭用燃料電池システムの仕様を表 2 に示す。家庭用燃料電池システムは、上述したように電気とお湯を供給するコージェネレーションシステムであり、いずれも 87%の総合エネルギー効率が得られるが、SOFC 型は発電効率が高いことが特徴である。

両者のシステムの構成例を図 1 に示す。SOFC 型、PEFC 型ともに脱硫器や改質器等の原料処理部、セルスタック、パワコン、熱交換器、貯湯タンクから構成されるが、原料処理部の構成要素が異なる。SOFC 型は CO も燃料として利用できるため、改質器からセルスタックに改質ガスを直接供給できる。一方、PEFC 型ではアノードの電極反応を CO が阻害するため、CO を除去する必要がある。そのため改質器の後段に水性ガスシフトと選択酸化の反応器を設置し、CO を低減 (一般に 10ppm 以下) する工程が必要になる。

次に改質器への熱供給について述べる。原料に都市ガスや LPG を利用する場合、一般に改質反応には 400~700℃程度の温度が必要になる。SOFC 型、PEFC 型ともに、この反応条件は共通であるが、セルスタックの作動温度の違いから熱の供給方法が異なる。SOFC 型ではセルスタックの近傍に改質器を配置し、セルスタックの高温排熱を改質器の加熱に利用している。不足分をセルスタックの未利用改質ガス (オフガス) の燃焼熱で補完している。一方、PEFC 型ではセルスタックの作動温度が低いため、セルスタックの排熱を利用できない。また、水性ガスシフトと選択酸化が発熱反応のため、セルスタックへ供給される改質ガスの熱量が SOFC 型より小さい。同じ電力を得るため、SOFC 型は必要とする原料が PEFC 型より少なく、発電効率は SOFC 型が高くなる。[2]

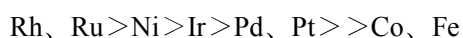
1.3. 家庭用燃料電池システムに用いられる水素製造技術

家庭用燃料電池システムにおいて水素を製造するために用いられる各種改質反応について述べる。一般的に改質反応には、水蒸気改質反応 (SR : Steam Reforming、反応(1))、部分酸化反応 (POx : Partial Oxidation、反応(2))、自己熱改質反応 (ATR : Autothermal Reforming、反応(3)) の3種類がある。炭化水素は、水蒸気、または／および酸素と反応して合成ガス (一酸化炭素、および水素) に転換された後、水性ガスシフト反応(4)、およびメタネーション反応(5)が進行する。



SR は大きな吸熱反応であり、外部からの熱供給が必要である。POx は発熱反応である。ATR は SR と POx を組み合わせた反応であり、酸素量の調整により吸熱・発熱のバランスを制御できる。一方で単位原料あたりの H₂ と CO 生成量は SR > ATR > POx となる。したがって、セルスタックの高温排熱が利用できる発電時は、SR が最も高い発電効率を期待できる。また、セルスタックの高温排熱がない起動時は、POx あるいは ATR が有効になる。実際に SOFC を用いた燃料電池システムでは、これらの改質反応が運転状況に応じて利用されている[3-8]。起動時に改質器を加熱するため専用のヒーターやバーナーなどが用いられる場合があるが[4,7]、POx あるいは ATR を効果的に利用すれば、これら加熱機器を不要にすることも可能である。

一般的に SR 触媒の活性金属はⅧ族の遷移金属が用いられ、次のような活性序列が得られている[9]。



Rh や Ru などの貴金属は、高活性であるがコストが高いため、アンモニア合成や石油精製等に用いる水素を製造するためには、安価な Ni が実用レベルで十分な活性を持っていることから広く使われている。しかし、家庭用燃料電池システムでは、エネルギー効率を上げるため低いスチーム／カーボン (S/C) 比で運転されている。S/C が低い場合、活性金属に Ni を用いると、触媒上に炭素が析出し、活性劣化、および反応管の閉塞を招く。そのため、家庭用燃料電池システムの改質触媒の活性金属には、主に Ru が用いられている。また、POx や ATR を用いるシステムでは、Ru は酸化されて揮発する可能性があるため、このようなシステムの改質触媒の活性金属には Rh が用いられている。

家庭用燃料電池システムは、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。活性金属に Ru を用いている場合は Ru が酸化

されないように排ガスラインに脱酸素機構を設けて酸素をトラップする必要がある。また、活性金属に Rh を用いた場合、Rh は耐酸化性を有するため上記のような対応を必要としない。しかし、Rh は最も高価な金属の一つとして知られている。

1.4. 本研究の目的と本論文の構成

経済産業省が提示した「水素・燃料電池戦略ロードマップ」[1]で述べられているように水素社会を実現するためには水素の利用を拡大する必要があり、定置用燃料電池や燃料電池自動車の普及を進めることが第一段階となる。そのためには、定置用燃料電池の一つである家庭用燃料電池システムのコストダウンは大きな課題である。コストダウンアイテムの中でも、現状では高価な貴金属が使用されている改質触媒をコストダウンすることは重要である。そこで、本研究では、家庭用燃料電池システムに使用可能な安価な触媒の開発を目的とした。担持金属には、安価で高活性な Ni を選択した。改質触媒のコストは、家庭用燃料電池システム全体のコストの数%であるが、Ni 触媒を適用できれば 1%以上のコスト削減が期待できる。

本論文の構成は、以下の通りである。

本論文は 5 章からなる。第 2 章では、トルエンの水蒸気改質反応において Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒の反応特性と反応機構について述べる。第 3 章では Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒の耐酸化性について、第 4 章では Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒への Pt 添加効果について述べる。最後の第 5 章では本研究の結論と今後の課題について述べる。

1.5. 第 1 章のまとめ

第 1 章では、家庭用燃料電池システムの普及が推進されている背景、このシステムの概要、さらに、このシステムの燃料電池に水素を供給するために用いられる改質触媒に求められている性能について述べた。以下、本論文では、家庭用燃料電池システムに用いることを前提に、高活性、耐コーク性、耐酸化性を有する安価な改質触媒の開発について検討を行う。

1.6. 参考文献

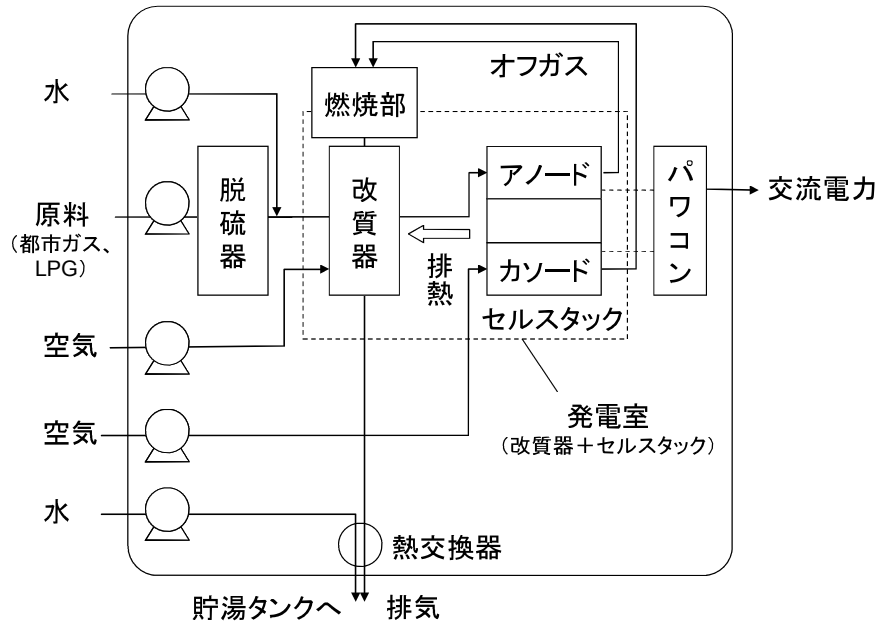
- [1] 「水素・燃料電池戦略ロードマップ」 2014.6.23, 経済産業省
- [2] 杉浦行寛, 水素エネルギーシステム, 37 (1) (2012) 16-19.
- [3] A. Mai, A. Schuler, *et al.*, ECS Transactions, 35 (1) (2011) 87-95.
- [4] K. Hayashi, E. Tohma, *et al.*, ECS Transactions, 35 (1) (2011) 121-126.
- [5] M. Bertoldi, A. Ravagni, *et al.*, ECS Transactions, 35 (1) (2011) 127-138.
- [6] R. Belitz, M. Pohl, *et al.*, ECS Transactions, 35 (1) (2011) 279-284.
- [7] R. Leah, P. Whalen, *et al.*, ECS Transactions, 35 (1) (2011) 351-367.
- [8] Sangho Yoon, Young-Sung Yoo, *et al.*, J. Power Sources, 192 (2009) 360-366.
- [9] 服部英, 多田旭男, 菊地英一, 瀬川幸一, 射水雄三, 新しい触媒化学, 三共出版, 1988, p48

表1 セルスタックの特徴（代表例）[2]

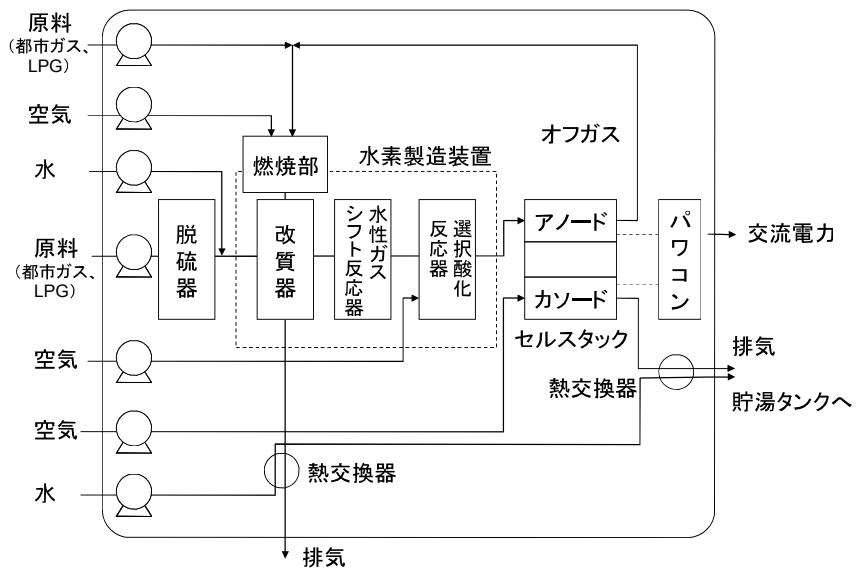
| セルスタック | SOFC | PEFC |
|--------|---|---|
| 作動温度 | 700~800℃ | 60~80℃ |
| 電解質 | 固体酸化物 | 固体高分子 |
| 導電イオン | O^{2-} | H^+ |
| 燃料 | H_2 、 CO | H_2 |
| 電極反応 | | |
| アノード | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ |
| カソード | $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ | $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$ |

表 2 SOFC 型と PEFC 型の家庭用燃料電池システムの仕様[2]

| | SOFC 型 | PEFC 型 |
|-----------------|--------|--------|
| 発電出力, kW | 0.7 | 0.7 |
| 発電効率, %LHV | 45 | 37 |
| 排熱回収効率, %LHV | 42 | 50 |
| 総合エネルギー効率, %LHV | 87 | 87 |
| 貯湯温度, °C | 70 | 60 |
| 貯湯タンク容量, L | 90 | 200 |



(a) SOFC 型燃料電池システム



(b) PEFC 型燃料電池システム

図1 燃料電池システムの構成例[2]

第2章

トルエンの水蒸気改質における Ni 担持ペロブスカイト触媒の 活性、耐炭素析出性、および反応機構の解明

2.1. 緒言

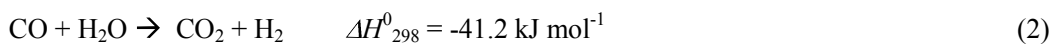
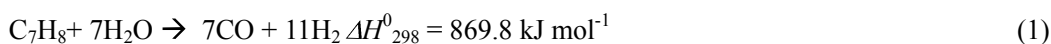
水素は石油精製やアンモニア合成、その他の重要な用途に用いられているが、現在、将来の重要な二次エネルギーの一つとして注目されている[1]。オンサイトの水素製造システムと水素の貯蔵・輸送は水素社会を実現させるための重要な課題である。燃料電池に水素を供給することを目的として、インフラが整備され供給可能な炭化水素を原料に改質反応を用いた水素製造に関する多くの研究が行われている。水素源として用いられる炭化水素には、天然ガス、LPG、ガソリン、灯油、軽油などがある。これらの炭化水素の中で灯油などの液体燃料を用いることができれば、利便性、およびコストの観点で好ましい。しかし、石油系液体燃料中には反応性が低い芳香族炭化水素が含まれており、これにより改質反応時に触媒上にコークが生成し、触媒が劣化するだけでなく、反応器が閉塞するといった問題がある。

芳香族炭化水素の水蒸気改質は多くの触媒を用いた反応系において研究されている。Rh 担持触媒は水蒸気改質において低炭素析出性などの優れた触媒性能を示す。Polychronopoulou らは[2-5]、Rh 担持 MgO 系触媒上でのフェノールの水蒸気改質を行った。Rh 担持触媒は、商業用の Ni 系触媒と比較して高い触媒性能を示した。一般的に、Rh のような貴金属触媒はコストが高く、それゆえ、低金属担持量であり、金属が高分散であることが強く求められている。Polychronopoulou らは、Rh 担持量が触媒性能に及ぼす影響についても検討した。Rh 担持量 0.1 wt% できても Rh 担持量 0.3 wt%、0.5 wt% の場合よりも高い触媒性能を示した。そして、彼らは、小さい高分散の Rh 粒子が、この反応には効果的であると結論した。Rh 担持触媒は、空気によるセルロールのガス化での合成ガスの生成においても Asadullah ら[6,7]によって検討されている。彼らは、Rh 担持触媒は、他の貴金属 (Ru、Pt、および Pd) 担持触媒と比較して優れた触媒性能を示したと報告した。

Ni [8-16]、Co[17,18]、Fe[19]を担持した触媒についても、これらの金属のコストが貴金属と比較して低いことから検討されている。これらの卑金属の内、特に Ni 担持触媒は、幅広く研究されている。Ni 担持触媒は、水蒸気改質反応において高活性を示すが、容易にコークが生成して劣化することが知られている[20,21]。それゆえ、芳香族炭化水素の水蒸気改質において、高活性かつ安定した Ni 触媒に関する多くの研究が行われている。Park ら[9]は、ベンゼンの水蒸気改質において、15 wt% Ni/CeO₂ (75%) -ZrO₂ (25%) 触媒が商業用の Ni 触媒と比較し高活性、および耐コーク性を示すことを確認した。彼らは、これらの結果は、

高い酸素の輸送能・貯蔵容量による担体の高 redox 特性に起因すると結論した。Zhang ら[10]は、ベンゼン、またはトルエンの水蒸気改質において 3.0 wt% Ni/olivine 触媒と 1.0 wt% CeO₂ を添加した 3.0 wt% Ni/olivine 触媒について検討した。Ni/olivine に CeO₂ を添加することによって、ベンゼン、またはトルエンの水蒸気改質においての触媒活性と耐コーク性が改善された。彼らは、CeO₂ を添加することによって触媒の redox 特性が改善され触媒活性と安定性が向上したと結論した。Li ら [13, 14]は、トルエンの水蒸気改質において Ni/mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) 触媒を用い、商業用 Ni/xCaO/(1-x)MgO 触媒と比較し、触媒活性と安定性が向上したことを確認した。Mayenite は構造中に移動可能な酸素種 (O₂⁻、O₂²⁻) を有し、高い redox 特性を示す。上述したように、担体の高い redox 特性は、芳香族炭化水素の水蒸気改質において Ni 触媒の高活性、および耐コーク性に対し非常に重要である。

ペロブスカイト型酸化物(ABO₃)も redox 特性を有することで知られており、格子酸素を用いた様々な反応に用いられている[22–28]。Stathopoulos ら[23]は、La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-x} 上でのメタン、および水素による deNO_x 反応を行った。XRD、および XPS の解析結果から、SrFe³⁺,⁵⁺O_{3-x} 相が観察された。彼らは、この相が、優れた酸素の可逆吸着能を示し、高い触媒特性に寄与したと報告した。Urasaki ら[24]は、様々な Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒上でのメタンの水蒸気改質を実施した。Ni/LaAlO₃ 触媒は、従来の Ni/α-Al₂O₃ 触媒と比較し、高い触媒活性と安定性を示した。彼らは、LaAlO₃ 中の格子酸素が、金属 Ni 上に吸着した CH_x 種の酸化を促進し、コーク生成が抑制されたと結論した。他の元素で A または B サイトを置換することにより、ペロブスカイト酸化物の固有の特性を改善することができる[29–33]。Nguyen ら[29]は、LaAlO₃ の格子酸素の移動性を Sr で A サイトを置換することにより改善することができ、La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ}が高い格子酸素移動性を示すことを確認した。本研究では、Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒を用いてトルエンの水蒸気改質について検討した。水蒸気改質反応は、Eq. (1)で進み、引き続いて Eq. (2)の水性ガスシフト反応 (WGS、water gas shift) が進む。



我々は、ペロブスカイト型酸化物担体の格子酸素による高触媒活性と炭素析出抑制を期待し、Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒の触媒性能を Rh 担持触媒と比較して評価した。反応への格子酸素の寄与は、H₂¹⁸O を用いた反応で確認した。また、トルエンの水蒸気改質の反応機構を解明するために、トルエン吸着 TPD (temperature programmed desorption、昇温脱離)、H-D 同位体交換、およびトルエンと水蒸気の表面反応を行い、*in situ* FT-IR を用いて Ni/LSAO 上のトルエンの吸着と分解過程について検討した。さらに、反応機構を詳細に解明するために、芳香族炭化水素、アルカン、およびナフテンを含む様々な炭化水素を反応

物として用い、活性、および格子酸素の役割について検討した。

2.2. 実験

2.2.1. 触媒調製

ペロブスカイト型酸化物と La_2O_3 は、錯体重合法を用いて調製した。金属硝酸塩（関東化学製）を純水に溶解させた溶液に、過剰のクエン酸（関東化学製）、およびエチレングリコール（関東化学製）を添加した。金属/クエン酸/エチレングリコールのモル比は、1/3/3 とした。この溶液は、水浴にて 353 K、16 時間で蒸発させた後、ホットプレートを用いて攪拌しながら乾燥させた。乾燥させた粉体は、673 K、2 時間で前焼成した後、1123 K、10 時間で本焼成した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （JRC-ALO-8）を 1573 K で 3 時間焼成して得た。ペロブスカイト型酸化物、 La_2O_3 、および Al_2O_3 に硝酸 Ni、または硝酸 Rh（関東化学製）の溶液を用いて含浸担持し、乾燥後、1073 K で 1 時間焼成した。Ni/Sr/LaAlO₃（すなわち、Sr は、ペロブスカイト型酸化物中に挿入したのではなく、ペロブスカイト型酸化物上に含浸担持したものは、Sr、Ni の順に逐次含浸して調製した。

2.2.2. 活性試験

トルエンの水蒸気改質の活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いて行った。触媒は篩を用いて 250–500 μm の範囲で整粒し、SiC で希釈した。標準の反応温度は 873 K とした。標準の供給ガス組成は $\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar} = 3:42:55 \text{ mL min}^{-1}$ (SATP)、GHSV は約 $12,000 \text{ h}^{-1}$ 、W/F = 3.4 g h mol^{-1} とした。この条件では、ガスの拡散律速を無視できることを確認した。前処理還元は、 $\text{H}_2:\text{Ar} = 5:45 \text{ mL min}^{-1}$ (SATP)、1073 K で 0.5 時間行った。生成物の生成速度は、GC-TCD、および GC-FID を用いて解析した。トルエンの転化率、生成物選択性、および水素収率は、以下に示す式で定義した。

$$\text{C}_7\text{H}_8 \text{ conversion (\%)} = \frac{r_{\text{CO}} + r_{\text{CH}_4} + r_{\text{CO}_2} + 6 \times r_{\text{C}_6\text{H}_6}}{7 \times \text{C}_7\text{H}_8 \text{ feed}} \times 100 \quad (3)$$

r : formation rate of each product

$$\text{Selectivity to product (\%)} = \frac{\text{Formation rate of each product}}{r_{\text{CO}} + r_{\text{CH}_4} + r_{\text{CO}_2} + 6 \times r_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Hydrogen yield (\%)} = \frac{r_{\text{H}_2}}{18 \times \text{C}_7\text{H}_8 \text{ feed}} \times 100 \quad (5)$$

また、トルエンの水蒸気改質の反応機構を解明するため、トルエンの代わりに C7 炭化水素として、アルカンである n -ヘプタン（関東化学製）、ナフテンであるメチルシクロヘキサ

ン（関東化学製）を用いた活性試験を実施した。

2.2.3. 過渡応答試験

過渡応答試験は、格子酸素の反応性を観察するために実施した。873 K で H_2^{18}O を用いた反応を行い、生成物を四重極質量分析計（Q-mass, HPR20 : Hiden Analytical Ltd.）で分析した。触媒量は、25 mg とし、前処理還元して用いた。実験手順は、以下に示した通りである。

(1) 反応 1

$\text{C}_7\text{H}_8:10\%\text{H}_2^{18}\text{O}$ and $90\%\text{H}_2^{16}\text{O}$ or $30\%\text{H}_2^{18}\text{O}$ and $70\%\text{H}_2^{16}\text{O}:\text{Ar}:\text{He} = 3:42:10:145 \text{ mL min}^{-1}$ (SATP) の混合ガスで 30 min 反応を行う。

(2) He パージによる表面吸着種の除去

$\text{Ar}:\text{He} = 10:190 \text{ SCCM}$ の混合ガスで 2 h パージを行う。

(3) 反応 2

$\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}:\text{He} = 3:42:10:145 \text{ mL min}^{-1}$ (SATP) の混合ガスで反応を行う。

四重極分析計の内標準ガスとして Ar を用いた。四重極分析計で検出可能な ^{18}O 種の分析は、 $m/z = 20$ (H_2^{18}O)、 30 (C^{18}O)、 46 (CO^{18}O)、 48 (C^{18}O_2) に基づいて行った。各触媒の 3 時間反応後の炭素析出量は、昇温酸化測定 (temperature programmed oxidation : TPO) を用いて CO、および CO_2 の生成量から求めた。昇温酸化測定は、供給ガス組成 $\text{O}_2/\text{N}_2 = 10/90 \text{ mL min}^{-1}$ (SATP)、昇温速度 10 K min^{-1} で行った。

2.2.4. キャラクターゼーション

触媒の構造は、XRD (RINT-2000 : (株) リガク) を用いて確認した。触媒の BET 比表面積は 77 K での窒素吸着法 (Autosorb-1 : Quantachrome Instruments) で測定した。Ni の金属表面積は、CO 吸着法 (BEL-CAT-55 : 日本ベル (株))、および STEM (HF-2210 : (株) 日立製作所) を用いて測定した。各測定において、 H_2 による前処理還元は、1073 K で 30 分実施した。

反応前後の Ni の電荷状態は、XAFS を用いて測定した。Ni K-edge での XAFS スペクトルの測定は、SPring-8 (日本) の BL14B2 で測定した。触媒は、遊星ミル (P-6 : Fritsch GmbH) を用いて粉碎し、7 mmφ ディスクに成型した。前処理は、ガス組成 $10\%\text{H}_2:90\%\text{Ar}$ 、全流量 200 mL min^{-1} (SATP)、1073 K で 30 min 実施した。測定は、透過法で実施した。XAFS データの解析は、ソフトウェア REX2000 ((株) リガク) を用いて行った。

LSAO、および LAO の表面酸素を XPS (1800 MC : ULVAC-PHI Inc.) を用いて測定した。O1s スペクトルの測定は、非単色の放射線 Mg K α を用いて実施した。束縛エネルギーは、C1s (284.8 eV) で調整した。

2.2.5. FT-IR による吸着種の観測

各温度での触媒上へのトルエンの吸着は、フーリエ変換赤外分光計 (Fourier transform infrared spectrometer : FT-IR、FT/IR-610、日本分光 (株)) で観測した。各測定手順を Fig. 1 に示す。昇温脱離時の吸着種の測定は透過法で実施した。触媒は遊星ミルを用いて粉碎し、20 mmφディスクに成型した。前処理還元は、ガス組成 10% H_2 :90% N_2 、全流量 50 mL min^{-1} (SATP)、1073 K で 30 min 実施した。前処理還元後、 N_2 中、323 K まで冷却し、バックグラウンドスペクトルを測定した。次に、供給ガスを 10 min 導入した後、 N_2 で 30 min パージし、IR スペクトルを観察した。供給ガスは、室温でバブラーを通して導入し、供給ガス流量が 2 mL min^{-1} 以内となるように希釈剤である Ar の流量を調節した。IR セルを 373、473、573、673、773、および 873 K まで昇温し、それぞれの温度で 10 min 維持した。ディスクを N_2 中で 323 K まで冷却した後、IR スペクトルを測定した (Fig. 1 中の procedure A を参照)。

トルエン由来の吸着種と水蒸気の相互作用を解明するため、トルエン吸着後、各温度にて IR セルに Ar で希釈した 3%水蒸気を導入した (Fig. 1 中の procedure C を参照)。

2.3. 結果、および考察

2.3.1. 各ペロブスカイト型酸化物触媒上でのトルエンの水蒸気改質の活性

最初に、様々なペロブスカイト型酸化物 (Ni/LaAlO₃、Ni/LaFeO₃、Ni/BaTiO₃、Ni/SrTiO₃、Ni/SrCeO₃) において、芳香族化合物のモデル化合物としてトルエンを用いた水蒸気改質を行った。反応条件は、W/F = 13.5 g h mol⁻¹、S/C = 3.0、反応温度 = 873 K とし、Ni 担持量は、10 wt%とした。これらの触媒の活性試験の結果を Table 1 に示す。これらの触媒の中では、Ni/LaAlO₃ が最も高いトルエン転化率 (81%)、水素収率 (60%) を示した。それゆえ、LaAlO₃ は、トルエンの水蒸気改質において様々なペロブスカイト型酸化物担体の中で最も適切な担体であると考えられる。

さらに、それぞれの元素やペロブスカイト型酸化物の構造の役割を明確にするために、Ni/LaAlO₃、Ni/La₂O₃、および Ni/ α -Al₂O₃ を用いて、厳しい条件 (W/F = 3.4 g h mol⁻¹、S/C = 2.0、反応温度 = 873 K、Ni 担持量 = 5 wt%) で活性試験を実施した。これらの触媒の活性試験の結果を Table 2 に示す。3 種の触媒の中では、Ni/LaAlO₃ が最も高いトルエン転化率 (25.8%)、水素収率 (27.6%) を示した。Ni/La₂O₃ においては、ベンゼン選択率が 5.3%であり、他の 2 つの触媒より高かった。すなわち、Ni/La₂O₃ では、他の 2 つの触媒と比較して、より選択的に脱アルキル化反応が進んだと考えられる。これらの結果より、ペロブスカイト型酸化物 (LaAlO₃) は、他の酸化物担体 (α -Al₂O₃、La₂O₃) と比較してトルエンの水蒸気改質による水素製造により適した担体と考えられる。

反応 180 min 後の Ni/LaAlO₃、Ni/La₂O₃、および Ni/ α -Al₂O₃ の炭素析出量を昇温酸化試験で測定した。結果を Table 2 に示す。Ni/LaAlO₃ の炭素析出量は、800 mg g cat⁻¹ であり、3 種の触媒の中で最も多かった (Ni/ α -Al₂O₃ : 431 mg g cat⁻¹、Ni/La₂O₃ : 6 mg g cat⁻¹)。Ni/LaAlO₃ は、トルエンの水蒸気改質において高い活性を示したが、炭素析出量は多かった。そこで、

La³⁺を他のカチオンで部分置換することにより、Ni/LaAlO₃のトルエンの水蒸気改質活性の向上と炭素析出の抑制を試みた。Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒において、ペロブスカイト型酸化物担体中の格子酸素は金属Ni表面の炭素析出を抑制すると知られている[24]。さらには、ペロブスカイト型酸化物中の格子酸素の移動性は、価数の異なるカチオンでペロブスカイト型酸化物中の A、または B サイトを置換することにより酸素欠陥が生成するため向上すると知られている[22, 29]。

そこで、Ni/La_{1-x}Sr_xAlO_{3-δ} (LSAO, x = 0 – 0.5) の標準条件での活性試験を実施した。これらの結果を Fig. 2、および Table 2 に示す。Sr 置換した触媒においては、トルエン転化率は、x = 0.1、0.3、0.5 の時、順に 58.5%、58.2%、52.3%であり、Ni/LaAlO₃、および Ni/α-Al₂O₃ (25.8%、6.3%)より高かった。これらの触媒の中では、Ni/LSAO (x = 0.1、0.3) は、反応 10 min 後でのトルエン転化率が最も高かった。また、180 min 間の反応中に Ni/LSAO (x = 0.1、0.3) のトルエン転化率は約 40%まで減少した。BET 比表面積は、α-Al₂O₃: 3.6 m² g⁻¹、LaAlO₃: 5.4 m² g⁻¹、LSAO (x = 0.3): 6.0 m² g⁻¹であり、Ni の平均粒子径は、Ni/α-Al₂O₃: 14.6 nm、Ni/LaAlO₃: 22.5 nm、Ni/LSAO: 8.8 nm であった。従って、Ni 粒子径と活性の関係は、確認できていなかった。恐らく Ni 粒子は、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}担体と強く相互作用していると考えられる。Sr 置換した触媒の反応 180 min 後の炭素析出量は、Table 2 に示す通り、235 mg g cat⁻¹ (x = 0.1)、57 mg g cat⁻¹ (x = 0.3)、および 52 mg g cat⁻¹ (x = 0.5) であった。La_{1-x}Sr_xAlO_{3-δ} 担体の XRD パターンを Fig. 3 に示す。x = 0.5 を除いて x = 0.1、0.3 では、ペロブスカイト型酸化物の構造が生成していた。x = 0.1 では、ペロブスカイト型酸化物の構造のみ見られたが、x = 0.3 では 2θ = 30°に複合酸化物である SrLaAlO₄の生成が見られた。また、x = 0.5 では、La₂O₃、SrLaAlO₄、SrAl₂O₄、および La(OH)₃ といった複数の酸化物の相が見られた。La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}担体では、ペロブスカイト型酸化物の生成が見られ、高いトルエン転化率と少量の析出炭素を示した。そこで、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}をトルエンの水蒸気改質に最適な触媒と考え、次に Ni 担持量を最適化した。

2.3.2. Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の担持 Ni の役割と Rh 触媒との比較

Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、トルエンの水蒸気改質において炭素析出量が少ないにもかかわらず高い活性を示した。担持 Ni の役割を明らかにし、Ni 担持量を最適化するため、様々な Ni 担持量 (1 wt%、5 wt%、10 wt%、および 15 wt%) の Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}において標準条件での活性試験を実施した。結果を Fig. 4、および Table 3 に示す。トルエン転化率の順は、5 wt% (58.2%) > 10 wt% (57.2%) > 15 wt% (42.0%) > 1 wt% (17.8%) であった。Ni 担持量 5 wt% と 10 wt%の触媒では、トルエン転化率はほとんど一緒であったが、水素収率は、Ni 担持量 5 wt%では 48.4%であり、Ni 担持量 10 wt%の 44.1%より高かった。さらには、析出炭素量は、Ni 担持量 5 wt%では 57 mg g cat⁻¹であり、Ni 担持量 10 wt%の 450 mg g cat⁻¹より少なかった。従って、高いトルエン転化率、および水素収率と、少ない析出炭素量を示した 5 wt% Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、トルエンの水蒸気改質での水素製造に最も適した触媒と考えられる。

次にトルエンの水蒸気改質において 5 wt% Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の活性を Rh 触媒 (Rh/α-Al₂O₃、Rh/LaAlO₃、および Rh/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}) と標準条件で比較した。Rh 担持量は、1 wt%とした。結果を Table 4 に示す。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、いずれの Rh 触媒よりも高いトルエン転化率と水素収率を示した。さらに、Rh 触媒の CH₄ および C₆H₆ の選択率は、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}より僅かに高かった。この結果より、Rh 触媒は、トルエンの脱アルキル化に高い活性を示すと考えられる。同様の傾向が、過去の報告に見られた。Duprez ら[34]は、Rh 触媒はトルエンからベンゼンへの水蒸気による脱アルキル化に高い選択性を示し、高分散した Rh によって脱アルキル化の選択性が向上したと報告している。Rh/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、Rh/LaAlO₃ より低いトルエン転化率と水素収率を示した。Rh 触媒においては LaAlO₃ の La サイトを Sr で置換することにより活性の向上を確認できなかった。これらの結果より、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、トルエンの水蒸気改質による水素製造において優秀な触媒と考えられる。

2.3.3. Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の Sr の役割の解明

2.3.3.1. La_{1-x}M_xAlO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca) の活性試験

これまでに述べた通り、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、他の Ni 触媒や Rh 触媒よりも水素製造において高い活性と選択性を示すことが分かった。また、Ni/LaAlO₃ よりも Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}を用いることによって、活性向上効果があることを確認した。それゆえ、置換した Sr の役割を解明するため、他の金属で置換した触媒と比較した追加の検討を行った。Ni/La_{1-x}M_xO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca) の活性試験を標準条件で実施した。結果を Table 5 に示す。Ba、または Ca の置換では、x = 0.1 より大きいとペロブスカイト型酸化物の構造の生成が見られなかったため、Ba、または Ca の La との置換率は、0.1 とした。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および Ni/La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-δ}のトルエン転化率は、順に 57.2%、56.4%とほとんど一緒であり、Ni/La_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-δ} (42.5%) より高かった。CH₄、および C₆H₆ の選択率は、Ni/La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-δ}、および Ni/La_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-δ}では同程度であり、その数値は、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}より低かった。Ni/La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-δ}の析出炭素量は、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}より多かった。高活性と耐炭素析出性の観点から、LaAlO₃ の La サイトを Sr で置換することが、Ba、または Ca で置換するよりもより効果的であると考えられる。

2.3.3.2. Ni/Sr/LaAlO₃ の活性試験

LaAlO₃ の La サイトに Sr を置換する効果を明らかにするために、逐次含浸法で Sr を 0.13 wt%、または、1.3 wt%担持させた Ni/Sr/LaAlO₃ の活性試験を標準条件で実施した。この触媒は、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の表面 Sr が反応に寄与するか確認するために準備した。La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}中の Sr 量の 1/10、または 1/100 が表面 Sr として存在すると仮定して、Ni/Sr/LaAlO₃における、それぞれの Sr 担持量を 0.13 wt%、または 1.3 wt%とした。

Ni/Sr/LaAlO₃ の活性試験の結果を Fig. 5 と Table 6 に示す。Sr を担持した 2 つの触媒のトルエン転化率 (Ni/0.13 wt%Sr/LaAlO₃ : 27.0%、Ni/1.3 wt%Sr/LaAlO₃ : 24.4%) は、反応の初

期においては、Ni/LaAlO₃のトルエン転化率(25.8%)と同程度であった。さらに、これら3つの触媒の水素収率は、Ni/0.13 wt%Sr/LaAlO₃では26.1%、Ni/1.3 wt%/LaAlO₃では24.6%、Ni/LaAlO₃では27.6%であった。Ni/LaAlO₃にSrを添加することにより活性の向上は見られなかった。しかし、Ni/0.13 wt%Sr/LaAlO₃、およびNi/1.3 wt%Sr/LaAlO₃の炭素析出量は、Table 6に示すように、順に617 mg g cat⁻¹、および260 mg g cat⁻¹であった。これらの数値は、Ni/LaAlO₃の炭素析出量800 mg g cat⁻¹より小さかった。すなわち、Srを含浸担持することにより、炭素析出量の減少は見られた。さらには、Sr担持量を増加させることにより炭素析出量は減少した。メタンのドライリフォーミング[35]や*n*-ヘプタンの水蒸気改質[36]において、触媒表面の塩基性が炭素析出を抑制することは知られている。*n*-ヘプタンの水蒸気改質においては、Zhuangらは、塩基性金属酸化物であるCeO₂を添加すると水の吸着量が増加し、触媒表面上の炭素のガス化が促進されると報告している。しかし、今回のケースでは、Srを担持したNi/Sr/LaAlO₃、およびNi/LaAlO₃では、トルエン転化率が同程度のため、吸着した水の影響があるとは言えない。表面SrがNi表面へのCH_xのようなコーク前駆体の吸着を阻害し、トルエンの転化には影響を与えていない可能性がある。

上述したように、Sr担持触媒は、Srを担持しないNi/LaAlO₃よりも炭素析出量が少なかった。しかし、これらの数値は、Srを置換したNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}(57 mg g cat⁻¹)よりも炭素析出量が多かった。それゆえ、Sr置換は、Sr担持よりもNi/LaAlO₃の炭素析出の抑制と活性向上の両方において高い促進効果があることが分かった。

2.3.3.3. H₂¹⁸Oを用いた過渡応答試験

LaAlO₃のSr置換は、トルエンの水蒸気改質活性の促進と炭素析出抑制に強い影響を与えた。ペロブスカイト型酸化物の格子酸素の移動性はSr置換によって促進されると知られている[23]。それゆえ、この反応の触媒担体中の格子酸素の役割を解明するために、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/1.3 wt%Sr/LaAlO₃、およびNi/LaAlO₃において873 KでH₂¹⁸Oを用いた過渡応答試験を実施した。以下に実験手順を示す。最初に、operation 1として、供給ガス(C₇H₈:10%H₂¹⁸O and 90%H₂¹⁶O:Ar:He = 3:42:10:145 mL min⁻¹ (SATP))を用いて30 minの反応を実施した。このステップでは、担体上、または担体中の交換可能な格子酸素を¹⁸Oで部分的に置換した。次に、表面の中間体を脱離させるためにHeパージを2時間行った。このステップでは、担体表面の¹⁸Oを含む吸着種は除去される。すなわち、格子酸素として触媒担体中にのみ¹⁸Oが存在する。最後に、operation 2として、供給ガス(C₇H₈:H₂O:Ar:He = 3:42:10:145 mL min⁻¹ (SATP))を用いて反応を行った。operation 2の最初の段階では、触媒担体中の格子酸素が反応に寄与するか確認するために、¹⁸Oを含む生成物をQ-Massを用いて観察した。

結果をFig. 6に示す。¹⁸O含有生成物(H₂¹⁸O、C¹⁸O、CO¹⁸O、およびC¹⁸O₂)は、873 Kでは、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}を用いた場合に観測された。¹⁸Oの放出量は、触媒25 mg当たり36 μmolであった。25 mgのNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}には格子酸素が346 μmol含まれる。BET表面積から

は、単層の格子酸素は、BET 表面積とペロブスカイト構造であることから 10 μmol と算出された。従って、3–4 層の格子酸素が消費されたことになる。しかし、Ni/LaAlO₃ においては、¹⁸O を含む生成物は、この温度では観察されなかった。それゆえ、LaAlO₃ 中の格子酸素は交換されず、活性酸素として作用しなかったと考えられる。Sr を担持した Ni/Sr/LaAlO₃ では、CO¹⁸O の生成のみ観察された。この結果から、表面 Sr は炭酸塩の状態で存在している可能性が考えられた。また、C¹⁸O、または H₂¹⁸O の生成が観察されなかったため、表面 Sr は、格子酸素の移動性に影響を与えなかったと考えられる。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} においては、La を Sr で置換することにより格子欠陥が生成し、結果が示すように、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} の格子酸素の移動性が向上したと考えられる。CO¹⁸O の生成速度は、C¹⁸O の生成速度より大きく、また、C¹⁸O₂ の生成は僅かであった。この現象は、トルエンの水蒸気改質中に触媒中の格子酸素の一部が消費されたことを示すと考えられる。CO¹⁸O の生成と C¹⁸O₂ の生成が僅かであったことは、次の Eqs. (6)、および (7) で説明できる。



上述したように、CO¹⁸O は、水性ガスシフト反応 (Eq. (7)) によって生成したと考えられる。一方で、Eq. (8) に示すような担体中の酸素の交換反応を考慮しなければならない。



それゆえ、この交換反応を考慮するために、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} 上で同様の H₂¹⁸O 処理 (operation 1) を行った後に供給ガス (CO₂:H₂O:Ar:He = 6:42:10:142 mL min⁻¹) を用いて、3%CO₂ 混合ガス (例えば、873 K でのトルエン水蒸気改質の定常状態での組成) に切り換えた。この結果を Fig. 7 に示す。CO¹⁸O、および H₂¹⁸O のみの生成が観測されたため、表面交換反応が進んだと考えられる。H₂¹⁸O 量は 10 μmol であり、Fig. 6 での結果と全く同じであった。しかし、CO¹⁸O 量は 15 μmol であり、Fig. 6 の 24 μmol と比較して少なかった。この結果は、Fig. 5 での CO¹⁸O は、交換反応だけでなく水性ガスシフト反応によっても生成したと考えられる。また、この条件では、C¹⁸O のシグナルは観測されなかったため、CO¹⁸O の分解の影響は無視できると考えられる。従って、C¹⁸O は格子酸素によるトルエンの水蒸気改質によって生成したと言える。

さらに、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} 上で低 S/C 条件 (0.5) で供給ガス (C₇H₈:30%H₂¹⁸O and 70%H₂¹⁶O:Ar:He = 3:42:10:145 mL min⁻¹) を用いた過渡応答試験を実施した[37]。C¹⁸O の生成は、S/C = 2.0 の場合とほとんど同じであった。しかし、CO¹⁸O の生成は、S/C = 2.0 の場合と比較して S/C = 0.5 の場合では、大幅に減少した。さらに、C¹⁸O₂ の生成は、両方の S/C

条件で観測されなかった。格子酸素による $C^{18}O$ の生成と水性ガスシフト反応による $CO^{18}O$ の生成に対しての上記の考えを強く支持する結果であった。

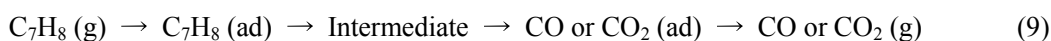
2.3.4. IR によるトルエンの熱分解の測定

2.3.4.1. Ni 担持触媒上でのトルエンの熱分解

Ni/LSAO が高性能を示した理由を解明するため、処理温度を変えて *in situ* FT-IR を測定し、Ni 担持触媒上に吸着したトルエンの熱分解を観測した。

最初に、ガス相のトルエンの IR スペクトルを測定したので、そのスペクトルを Fig. 8 に示す。2 つの特徴的な吸着種のグループが見られており、Ar-H 伸縮振動 (Ar : 芳香族環)、およびメチル基の C-H 伸縮振動に由来する $2885\sim 3070\text{ cm}^{-1}$ の範囲の region 1、芳香族環の C=C 伸縮振動に由来する 1500 、および 1600 cm^{-1} を含む region 2 が見られた。

次に 323 K から 873 K の昇温過程において、Ni/LSAO 上のトルエン由来の吸着種を観測した。その結果を Fig. 9 に示す。特に、 323 、 373 、および 473 K のスペクトルは、同じ図中に拡大して示す。 323 、 373 、および 473 K では、 1410 、 1475 、 1556 、および 1598 cm^{-1} に吸着ピークが見られた。 1598 cm^{-1} のピークは、芳香族環の振動に同定された[38–40]。このピークは、温度を上げると 573 K で消失した。同時に、 1400 、および 1475 cm^{-1} の強い吸着ピークが 573 K で見られた。 1400 cm^{-1} のピークは、 474 K 以下で見られた 1410 cm^{-1} のピークと異なると考えた。詳細は、H-D 交換の結果に基づいて次の項で述べる。また、 573 K までの昇温において、吸着したトルエンは、分解、または酸化され、Ni/LSAO 上に異なった吸着種が生成する過程が観察された。この吸着種は反応中間体と考えられる。このピークの強度は 673 K 以上に温度を上げるに従い減少した。Ni/LSAO 上で中間体が分解し、脱離したと考えられる。これらの結果より、吸着トルエンの分解は以下に示すように考えられる。



触媒活性の違いを明らかにするため、Ni/ α - Al_2O_3 、および Ni/LAO 上でのトルエンの分解について観測した。結果を Fig. 10 に示す。Ni/ α - Al_2O_3 では、極微量の吸着トルエンが見られた。芳香族環の振動と同定された 1600 cm^{-1} のピークは、Ni/LSAO と同様に Ni/LAO にも観測され、 673 K で消失した。さらに、Ni/LSAO の場合と異なり、Ni/LAO では 673 K 以上では吸着ピークは観測されなかった。これらの結果より、Ni/LAO 上の吸着トルエンは、昇温によって分解して中間体を生成することなく、単に脱離したと考えられる。

2.3.4.2. H-D 交換によるピークの同定

Ni/LSAO 上の吸着種をより詳細に同定するために、 323 K でトルエンを吸着させた後に D_2 を導入し、各温度に昇温した。吸着種での H-D 交換が進むと低波数側へのピークシフトが見られる。トルエン吸着後に D_2 を導入し、 473 K まで昇温した結果を Fig. 11 に示す。 1405

cm^{-1} のピークが 1393 cm^{-1} へ、そして 1570 cm^{-1} のピークが 1555 cm^{-1} へのピークシフトが観測された。この結果から判断すると、これらのピークは C-H 振動に由来すると考えられる。一方、 1495 cm^{-1} のピークは、ピークシフトが見られなかった。このピークは、C-C 振動と同定された [41–44]。さらに、水素化のような他の反応の可能性を確認するために、トルエン吸着後に D_2 の代わりに H_2 を導入し、473 K まで昇温した。この結果を Fig. 12 に示す。ピークシフトは見られなかったため、H-D 交換反応のみ進んだと考えられる。

トルエン吸着後に D_2 を導入し、873 K まで昇温した結果を Fig. 13 に示す。ピークシフトは見られなかったため、これらのピークは C-H 振動由来でないと考えられる。 1397 cm^{-1} のピークは、他の研究[38–41]から H 原子を含まない COO 非対称伸縮振動と同定された。また、 1478 cm^{-1} のピークは、C-C 振動と同定された。吸着したトルエンの酸化は 573 K 以上で見られたため、この温度で吸着種が変化したと考えられる。SSITKA-*operando* 実験のようなさらに詳細な解析を用いた更なる検討を行うことは重要であるが、*in situ* IR で観測可能な H-D 交換実験は、ある程度、各吸収ピークを同定することが可能である。

2.3.4.3. 触媒担体上でのトルエンの熱分解

in situ FT-IR を用いて Ni を担持しない LSAO、LAO、および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上でのトルエンの熱分解について検討した。実験手順は、Ni 担持触媒の場合と同様である。LSAO、および LAO 上へのトルエン吸着の結果を Fig. 14 に示す。Ni/LSAO の場合と同様に LSAO では 673 K 以上で強い吸収が見られた。この結果より、吸着したトルエンは LSAO 担体上で中間体に変換されたと考えられる。しかし、これらのピークの強度は 673 から 873 K への昇温によって変化しなかった。Ni/LSAO の場合は、ピーク強度は高温で減少した。担持 Ni は LSAO 担体上に生成した中間体の分解を促進し、CO、または CO_2 が生成したと考えられる。LAO 担体の場合、573 K 以下で観測された芳香族環に由来する吸着種は、673 K で消失した。また、Ni/LAO と同様に、673 K 以上ではピークは観測されなかった。従って、生成物への分解は起こらず、単に吸着トルエンが高温で脱離したと考えられる。

トルエン吸着は、LSAO、および LAO の両方で観測された。しかし、反応中間体の生成に違いが見られた。そこで、担体表面上の吸着サイトは以下のように考えた。トルエンの π 軌道中の電子は、表面金属カチオン (La^{3+} 、 Sr^{2+} 、または Al^{3+}) に供与され、トルエンの芳香族環は、強く安定化される。表面格子酸素は、H-O 結合を生成し、強くメチル基と相互作用する。Davydov ら[40]は、 TiO_2 上のトルエンについて同様の吸着サイトを示唆しており、反応中間体が生成するかどうかは、格子酸素の反応性によって決定づけられると報告している。

次に、XPS を用いて LSAO、および LAO 担体中の表面格子酸素の電子状態を測定した。これら 2 つの担体の O1s スペクトルを Fig. 15 に示す。いずれの担体にも、2 つのピークが見られた。高束縛エネルギー側のピークは、表面吸着酸素 O_{ad} と同定された。また、低束縛エネルギー側のピークは、表面格子酸素 O_{lat} と同定された[44]。格子酸素の電子状態を比較

したところ、LSAO 担体の方が、低束縛エネルギー側に O_{lat} のピークが見られた。LSAO 担体の表面格子酸素は、LAO 担体と比較して電子リッチと考えられる。この酸素は、高い求核性と吸着トルエンの酸化活性を有すると考えられる。

2.3.4.4. Ni/LSAO 上のトルエンの熱分解に対する水蒸気の影響

323 K で Ni/LSAO 上へのトルエン吸着後に水蒸気を導入し、各温度 (573 K、673 K、および 873 K) へ昇温して、この時の吸着種の変化について FT-IR を用いて検討した。測定は 2 回実施した。最初の測定では、323 K でトルエン吸着を行った後に各温度へ昇温し、この測定を 2 回実施した。2 回目の測定では、同じ手順で、水蒸気を導入して 2 回実施した。各温度で水蒸気を導入することにより、水蒸気が Ni/LSAO 上のトルエン由来の吸着種と反応するかどうか検討した。

これらの結果を Fig. 16 に示す。左側の図は水蒸気無しの結果、右側の図は水蒸気有りの結果を示す。水蒸気無しでは、各温度での 1 回目と 2 回目の測定でほとんど違いが見られなかった。従って、右図に見られたスペクトルの違いは、水蒸気導入の影響によると考えられる。573 K では水蒸気導入により吸収は急激に大きくなったが、これらのピークは 673 K での水蒸気導入無しでのピークとほとんど変わらなかった。これらの結果より、水蒸気は吸着種の酸化、または分解による生成物の生成を促進すると考えられる。また、673 K では水蒸気の導入により、スペクトルの変化は観測されなかった。この温度では、中間体は水蒸気と反応しないと考えられる。この結果は、Ni/LSAO 上でのトルエンの水蒸気改質の反応速度の水蒸気分圧依存性についての我々が別途行った研究結果によく一致する[45]。873 K では、ピーク強度は水蒸気導入により減少した。この温度では、中間体は水蒸気と反応すると考えられる。この結果より、Ni/LSAO 上でのトルエンの水蒸気改質の律速段階が 873 K で変化し、この温度では LSAO の格子酸素は反応に寄与すると考えられる。我々が別途行った研究では、律速段階はトルエンの吸着であることが分かっている[45]。

同じ実験を 873 K で Ni が担持されていない LSAO 担体で行った。この結果を Fig. 17 に示す。ピーク強度は、水蒸気の導入により減少した。しかし、減少度合いは Ni/LSAO の場合よりも小さかった。Ni は、中間体の CO、または CO_2 への酸化の活性点として作用していると考えられる。

2.3.5. Ni/LSAO 上への様々なプローブ分子の吸着

反応中間体を同定するため、Ni/LSAO 上の様々なプローブ分子の IR スペクトルを測定し、トルエンの場合と比較した。プローブ分子として、ベンゼン、*n*-ヘプタン、エチレン、およびベンズアルデヒドを用いた。

結果を Fig. 18 に示す。ベンゼンの IR スペクトルは、 1600 cm^{-1} 付近のバンドの吸収が無いことを除いて、ほとんどトルエンの場合と同じであった。本来、ベンゼンは 1600 cm^{-1} 付近の吸収は見られない。従って、吸着したベンゼンは、Ni/LSAO 上の吸着トルエンと同じ

反応中間体を経由して転化したと考えられる。この結果より、おそらくトルエンは、Ni/LSAO に平面で吸着していると考えられる。芳香族環は、上述した表面酸素と強く相互作用していると考えられる。

n-ヘプタンの IR スペクトルは、ベンゼンの場合と同じ結果であった。従って、*n*-ヘプタンはトルエン、およびベンゼンと同じ中間体を生成すると考えられる。その中間体は、芳香族環の分解により生成すると考えられる。

エチレンの IR スペクトルでは、323 K という低温でも 1465、および 1400 cm^{-1} にピークが見られた。ピーク強度は、昇温するに従い減少した。これらのピークは、573 K 以上でのトルエンの場合と似ていた。従って、Ni/LSAO 上の吸着トルエンは、C2 種へ分解されたと考えられる。ベンゼン、*n*-ヘプタン、およびエチレンで見られた吸収ピークは、トルエンと同じと考えられる。ベンズアルデヒドの IR スペクトルは、323 K では 1600、1550、および 1403 cm^{-1} の吸収バンドに見られた。1600 cm^{-1} に見られたピークは、芳香族環の C=C 伸縮振動と同定された。1550、および 1403 cm^{-1} に見られたピークは、非対称、および対称 OCO 伸縮振動と同定された[40,41]。1600、および 1550 cm^{-1} の吸収は、昇温するに従い減少し、673 K で消失した。代わりに、673 K で 1470、および 1403 cm^{-1} の吸収が増加し、これらのピーク強度は、873 K で減少した。1470 cm^{-1} のピークは、C-C 振動と同定された。また、各温度ではホルミル基の C=O 振動に由来する 1720 cm^{-1} の吸収ピークは見られなかった。ベンズアルデヒドは 573 K 以下でカルボキシル基を経由して触媒表面に吸着し、トルエン由来とは異なった吸収ピークを示したと考えられる。673 K 以上の高温では、ベンズアルデヒド、およびトルエンの IR スペクトルはほとんど同じである。この結果より、トルエンとベンズアルデヒドの中間体の構造は低温では異なり、高温では同じであると考えられた。

2.3.6. 水蒸気改質における 3 種の反応物での触媒性能、および反応性

Ni/LSAO、Ni/LAO、および Ni/ α -Al₂O₃ 上で反応物としてトルエン、メチルシクロヘキサン、または *n*-ヘプタンを含む様々な C7 炭化水素の水蒸気改質を実施した。反応 180 分後の活性試験の結果、および炭素析出量を Table 7 に示す。Ni/LSAO は全ての反応物において活性が高く、炭素析出量が少なかったが、Ni/LAO、および Ni/ α -Al₂O₃ は、いずれの反応物においても活性が低くて炭素析出量は多く、特にトルエンの場合、その傾向は顕著であった。また、アルカン、ナフテン、および芳香族化合物において活性、炭素析出量に違いが見られた。活性、および炭素析出量と触媒の構造との関係を明らかにするため、BET 比表面積、CO パルス法により Ni 分散度、および STEM により Ni 粒子径を測定した。各触媒についてこれらのキャラクターゼーションを行った結果を Table 8 に示す。LSAO 上の Ni 粒子径は、LAO、および α -Al₂O₃ の場合より小さかった。さらに、水蒸気改質反応後の Ni の粒子径を比較したところ、LSAO 上の Ni 粒子径は反応前後でほとんど変わらず維持されていたが、LAO、および α -Al₂O₃ の場合、Ni 粒子径は大きくなっており、凝集していた。これらの結果より、LSAO 担体と Ni 金属粒子の相互作用により、LSAO 上の Ni 金属は高分散で安定した

構造であると考えられる。

本章の前半の部分で述べたように、 La^{3+} を Sr^{2+} に一部置換することにより、ペロブスカイト型酸化物中の格子酸素の移動性が改善され、炭素除去能力が向上し、全ての反応物において水蒸気改質後の Ni/LSAO 上の炭素析出量が少なかったと考えられる。炭素析出速度は反応物にオレフィンや芳香族化合物を用いた場合に速くなると知られている[20,46]。しかし、Ni/LAO、および Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ においては、炭素析出量は、アルカンやナフテンの場合でさえ多かった。触媒表面上での炭化水素が分解して中間体 (C_α) を生成する速度と C_α の反応速度のバランスによって、このような結果が得られたと考えられる。

2.3.7. 様々な触媒、および反応物での見かけの活性化エネルギーと格子酸素の役割

3種の炭化水素（トルエン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン）の反応性の違いを解明するため、アルカン、ナフテン、および芳香族化合物のアレニウスプロットを作成した。反応は動力学的領域（すなわち、低転化率）で行い、反応経路を評価するために見かけの活性化エネルギーを算出した。Ni/LSAO、および Ni/LAO 上でのアルカン（*n*-ヘプタン）、ナフテン（メチルシクロヘキサン）、および芳香族化合物（トルエン）の水蒸気改質でのアレニウスプロットを Fig. 19 に示す。芳香族化合物の水蒸気改質において、見かけの活性化エネルギーは、800–1000 K の範囲で高温域と低温域で変化した[45]。Ni/LSAO では 803 K で、Ni/LAO では 936 K で見かけの活性化エネルギーは変化した。見かけの活性化エネルギーの変化は、律速段階が変化したことに起因する。反応機構は、格子酸素の移動性が改善されたことにより、低温での Langmuir–Hinshelwood (L–H) 機構から、高温では格子酸素を用いた redox 機構に変化したと考えられる[45]。律速段階を解明するため、水蒸気と芳香族化合物の分圧依存性を確認した。その結果、低温では水の活性化が L–H 機構における律速段階であり、高温では芳香族化合物の活性化が redox 機構における律速段階であることが分かった[47]。水蒸気改質は格子酸素の移動性を改善することにより促進され、高温での律速段階は芳香族化合物の吸着と分解と考えられる。高温域と低温域での見かけの活性化エネルギーの変化は、Ni/LSAO 上でのみアルカン、およびナフテンの水蒸気改質で確認され、芳香族化合物の場合と同様であった。見かけの活性化エネルギーが切り替わる温度は、アルカンで 833 K、ナフテンで 819 K、芳香族化合物で 803 K であった。反応機構の変化が Ni/LSAO の格子酸素の移動性に依存することにより、これらの温度が一致したと考えられる。また、低温において、アルカン、およびナフテンの見かけの活性化エネルギーは芳香族化合物の場合よりも小さかった。その理由は、アルカンやナフテンはトルエンより分解しやすいといった炭化水素の構造に因ると考えられる。

一方、Ni/LAO でのアレニウスプロットは、Ni/LSAO とは異なる傾向を示した。芳香族炭化水素の水蒸気改質において見かけの活性化エネルギーは 940 K 付近で変化した。アルカン、ナフテンの場合、高温域、低温域で見かけの活性化エネルギーは変化しなかった。その数値は、アルカンで 61.6 kJ mol^{-1} 、ナフテンで 52.9 kJ mol^{-1} であった。これらの数値は、

芳香族化合物の場合の高温域の 48.0 kJ mol^{-1} と低温域の 121 kJ mol^{-1} の中間の数値であった。

ペロブスカイト型酸化物の格子酸素の役割を解明するため、各炭化水素の水蒸気改質において H_2^{18}O を用いた同位体交換過渡試験によって格子酸素の移動性を確認した。Ni/LSAO、および Ni/LAO 上での定常状態同位体過渡速度論解析 (SSITKA) により、 H_2^{18}O 、 C^{18}O 、 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および C^{18}O_2 を含む ^{18}O 種の生成速度を解析した結果を、Fig. 20 (Ni/LSAO)、および Fig. 21 (Ni/LAO) に示す。これらの実験では、 ^{18}O 種の生成は、ペロブスカイト型酸化物の格子酸素に由来する。Fig. 20 において、Ni/LSAO では、これらの反応物 (アルカン、ナフテン、および芳香族化合物) においてアレニウスプロットの高温域に相当する 873 K で多量の ^{18}O 種が検出された。 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および C^{18}O の生成は、反応がペロブスカイト型酸化物の格子酸素を用いた redox 機構で進んでいることを示す。また、Ni/LSAO では、アレニウスプロットの低温域に相当する 748 K で ^{18}O の放出量が少なかった。この結果より、主な反応経路が、高温域での redox 機構から低温域での L-H 機構に変化したと考えられる。この現象は、見かけの活性化エネルギーの低温域から高温域への変化に一致した。

Fig. 21 に示すように、Ni/LAO では、トルエンの場合のみアレニウスプロットの高温に相当する 973 K で ^{18}O 種の放出は確認されたが、アルカン、およびナフテンの場合は 973 K で ^{18}O 種の放出は確認されず、また、いずれの場合もアレニウスプロットの低温に相当する 823 K で ^{18}O 種の放出は確認されなかった。芳香族化合物の場合、Ni/LAO 上では見かけの活性化エネルギーが変化するため、格子酸素の放出は、直接、反応機構に影響を与えられられる。しかし、Ni/LAO 上ではアルカン、およびナフテンの場合、 973 K 、または 823 K においても ^{18}O 種は検出されなかった。この結果より、いずれの温度においても格子酸素が反応に寄与しておらず、低温から高温への反応機構の切り替わりが無かったと考えられる。これらの現象は、反応物種と格子酸素の放出挙動の相互作用に由来すると考えられる。Ni/LAO の場合、高温での芳香族化合物の水蒸気改質には格子酸素が使用され、見かけの活性化エネルギーは、他の反応物の場合 (61.6 、 52.9 kJ mol^{-1}) より低くなる (48.0 kJ mol^{-1})。高温での芳香族化合物の場合の低い見かけの活性化エネルギーは、触媒表面上の反応物の吸着状態と、吸着物と格子酸素の相互作用に由来すると考えられる。

2.3.8. Ni/LSAO 上での反応物の吸着と反応機構

2.3.8.1. 反応物の吸着と触媒活性の関係

3 種の触媒において Ar パージによる活性の復元について検討した。その結果、Ar パージにより活性は復活したため、活性低下は不可逆ではない現象、すなわち Ni のシンタリングではなく、触媒表面上への反応物や中間体の強い吸着に由来すると考えられた。そこで、これらの触媒上への炭化水素の吸着状態について検討した。反応物の吸着状態は、高活性な Ni/LSAO の表面特性を解明するのに極めて重要である。Ni/LSAO、Ni/LAO、および Ni/ α - Al_2O_3 上への *n*-ヘプタン (アルカン)、メチルシクロヘキサン (ナフテン)、およびトルエン (芳香族化合物) の吸着について *in situ* IR を用いて検討した。反応物の吸着後、昇温・

冷却後の IR スペクトルをそれぞれ Fig. 22 (Ni/LSAO)、Fig. 23 (Ni/LAO)、および Fig. 25 (Ni/ α -Al₂O₃) に示す。Ni/LSAO の *n*-ヘプタンの TPD (Fig. 22) において 3 つのピーク (1573、1466、および 1406 cm⁻¹) が観測された。1466 cm⁻¹ のピークは C-C 振動、1406 cm⁻¹ のピークは COO 非対称伸縮振動に同定された。また、メチルシクロヘキサンの TPD において 3 つのピーク (1516、1469、および 1396 cm⁻¹)、トルエンの TPD において 2 つのピーク (1478、および 1400 cm⁻¹) が観測された。1470 cm⁻¹、1400 cm⁻¹ および近傍のピークは、全ての反応物で観測された。Ni/LAO の *n*-ヘプタンの TPD (Fig. 23) では、1556–1587 cm⁻¹、および 1348 cm⁻¹ にピークが観測された。メチルシクロヘキサンでは、1564 cm⁻¹、および 1347 cm⁻¹ と *n*-ヘプタンと同様のピークが観測された。しかし、トルエンでは、1594 cm⁻¹、1546 cm⁻¹、および 1401 cm⁻¹ にピークが観測され、他の反応物と傾向が異なった。スペクトルの違いは、反応中間体の違い、および上述した見かけの活性化エネルギーの違いに由来すると考えられる。

これらの触媒上での吸着物の安定性を IR スペクトルから判断した。Ni/LSAO (Fig. 22) では、吸着ピークは 373 K から 773 K へ昇温するに従い分子振動が活発になるにもかかわらず大きくなった。873 K への昇温後、吸収帯は小さくなったため、分子は分解し脱離したと考えられる。Ni/LAO (Fig. 23) では、*n*-ヘプタンとメチルシクロヘキサンにおいては 573 K で、トルエンでは 773 K でピークは消失した。Ni/ α -Al₂O₃ (Fig. 24) では、低温から高温にかけてピークの変化が観測されなかったため、反応物は触媒に強く吸着せず、または速やかに脱離したと考えられる。以上の結果より、反応物の触媒への吸着安定性と活性に相関性があると考えられる。この現象より、反応物と触媒担体の親和性が反応経路、および触媒活性を決める重要な役割を果たしていると考えられる。

2.3.8.2. 反応物と反応中間体の吸着

触媒上での吸着物の安定性は、上述したように炭化水素の構造と触媒担体の表面特性に依存すると考えられる。また、LSAO 担体は、様々な反応物と強い相互作用を有することが分かった。LSAO 上の吸着中間体を、*n*-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、およびトルエンを含む様々な反応物を用いて *in situ* TPD-IR により検討した。さらに、反応中間体の構造を推定するために、様々な有機化合物 (アルカン: *n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、および 2,2-ジメチルブタン、シクロアルカン: メチルシクロペンタン) を用いて LSAO 上での *in situ* TPD-IR を実施した。

LSAO 担体上での様々な炭化水素の TPD の結果を Fig. 25 に示す。脱離温度に注目すると、*n*-ヘプタンでは 873 K、*n*-ヘキサンでは 573 K であった。本実験においてペンタンは、LSAO の表面上に僅かに吸着しただけであった。これらの結果より、反応物と LSAO 表面の相互作用は、*n*-C7、C6、および C5 炭化水素の間で異なり、*n*-C7 炭化水素は LSAO 上に強く吸着するが、*n*-C5 炭化水素は吸着しなかった。この違いは、中間体の構造に由来すると考えられる。例えば、*n*-C7 炭化水素は安定な環状中間体構造に転化するが、*n*-C5 炭化水素は環

状構造に転化されない、といったことが考えられる。環化は、LSAO 担体上での直鎖のアルカンを安定化させる可能性がある。しかし、複数の分岐炭化水素である 2,2-ジメチルブタンは触媒表面との強い相互作用を示した。そこで、直鎖のアルカン、および環状アルカンの吸着を比較した。*n*-ヘプタンでは 1503、1470、および 1399 cm^{-1} にピークが見られ、メチルシクロヘキサンでは 1521、1469、および 1403 cm^{-1} と *n*-ヘプタンに近いピークが見られた。一方、*n*-ヘキサンでは 1555 cm^{-1} 、および 1340 cm^{-1} に、メチルシクロペンタンでは 1563、1400、および 1340 cm^{-1} と互いに類似したピークが見られた。これらの結果より、*n*-ヘプタンは LSAO 上に吸着して 6 員環構造で安定化され、*n*-ヘキサンは LSAO 上に吸着して 5 員環構造で安定化されていると考えられる。これらの結果より、*n*-ペンタンは炭素数の関係で不安定な 4 員環には転化されず、LSAO 表面上において 5 員環構造で安定化されるのが困難であるため、LSAO 上にほとんど吸着されなかったと考えられる。1550 cm^{-1} のピークは、ナフテン化合物に由来すると推定され、直鎖のアルカンとシクロアルカンの違いに反映されている。

2.3.8.3. LSAO 担体の吸着サイト

格子酸素の役割とペロブスカイト型酸化物中への Sr の置換の影響を明らかにするため、Sr/LAO、および事前酸化処理を実施した LSAO でのトルエン TPD-IR スペクトルを観測した (Fig. 26)。また、LSAO 担体上のトルエン吸着サイトについて検討するため、前処理還元後の LSAO と比較した (Fig. 25)。LSAO と LAO の違いには、格子欠陥の存在があり、これは正の電荷を有し、格子の歪みと表面 Sr^{2+} サイトによって電子の欠乏が引き起こされる。Sr/LAO、すなわち、LAO 上に Sr を担持した担体では、1509 cm^{-1} 、および 1393 cm^{-1} にピークが見られた。この結果は、LAO 上でのトルエン TPD-IR のピーク (Fig. 14) と異なった。Sr/LAO 上の吸着ピークは、 Sr^{2+} サイトへのトルエンの吸着に起因すると考えられる。しかし、事前酸化処理した LSAO (1073 K、30 min) 上のピークは、1521 cm^{-1} 、および 1391 cm^{-1} であった。これらのピークは、前処理還元を行った格子欠陥を有する LSAO のスペクトルとは大きく異なったが、Sr/LAO のピークとほぼ一致した。これらの結果より、トルエンの吸着サイトは、LSAO 担体上の表面 Sr^{2+} と考えられる。

2.4. 結論

芳香族化合物のモデル化合物としてトルエンを用いた水蒸気改質を実施した。Ni/LaAlO₃ は、Ni/La₂O₃、Ni/ α -Al₂O₃、およびその他のペロブスカイト型酸化物に Ni を担持した触媒より高い活性を示した。しかし、Ni/LaAlO₃ の炭素析出量は、800 mg g cat⁻¹ と多かった。LaAlO₃ の La サイトを Sr に部分置換することにより、活性が向上し、炭素析出量は減少した。Sr 置換には、活性、および炭素析出抑制に強い促進効果が見られた。しかし、Sr 含浸担持には、このような促進効果は見られなかった。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} 、Ni/Sr/LaAlO₃、および Ni/LaAlO₃ 上での H₂¹⁸O を用いた過渡応答試験では、¹⁸O 含有生成物は、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} 上

でのみ観測された。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の格子酸素が活性酸素として機能して反応を促進し、炭素析出を抑制したと考えられた。

さらに、トルエンの水蒸気改質の反応機構を詳細に解明するために、トルエン吸着 TPD、H-D 同位体交換、およびトルエンと水蒸気の表面反応を行い、*in situ* FT-IR を用いて Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 上のトルエンの吸着と熱分解過程について検討した。その結果、Ni が存在しない場合でも、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 上に中間体が生成することが分かった。中間体の酸化は Ni 金属上で進行し、水蒸気の導入によって促進された。これらの結果より、トルエンの水蒸気改質において Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ は高活性を示すと考えられる。様々なプローブ分子（ベンゼン、*n*-ヘプタン、エチレン、およびベンズアルデヒド）の吸着状態を観測することにより、トルエンは C2 種に分解され、中間体は $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 表面に生成したと考えられた。

芳香族炭化水素であるトルエンだけでなく、アルカン、およびナフテンを含む様々な炭化水素を反応物として用い、活性、および格子酸素の役割について更なる検討を実施した。 LaAlO_3 、およびアルミナと比較し、ペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ は、様々な C7 反応物（トルエン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン）の水蒸気改質において Ni 触媒の担体として、高活性、および低炭素析出といった優れた能力を示した。Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ において、アレニウスプロットは折れ曲がり、格子酸素の C7 反応物との反応への寄与により、低温と高温で見かけの活性化エネルギーと反応経路が変化した。これらの結果より、反応は redox 機構で進行し、格子酸素が活性サイトとして作用し、炭素析出が抑制されたと考えられた。しかし、Ni/ LaAlO_3 では、格子酸素の放出は芳香族化合物と他の炭化水素で明らかに異なり、反応物の構造は格子酸素の放出能力に密接な関係があると考えられた。FT-IR による解析では、C7 反応物は、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 表面の Sr^{2+} サイトに安定して吸着し、この安定性は 6 員環の生成に起因すると考えられた。

2.5. 参考文献

- [1] 「水素・燃料電池戦略ロードマップ」2014.6.23, 経済産業省
- [2] K. Polychronopoulou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 228 (2004) 417–432.
- [3] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. A: Gen.* 272 (2004) 37–52.
- [4] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 112 (2006) 86–93.
- [5] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 116 (2006) 341–347.
- [6] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Commun.* 2 (2001) 63–68.
- [7] M. Asadullah, S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, *J. Catal.* 208 (2002) 255–259.
- [8] R. Coll, J. Salvado, X. Farriol, D. Montane, *Fuel Process. Technol.* 74 (2001) 19–31.
- [9] H.J. Park, S.H. Park, J.M. Sohn, J. Park, J.-K. Jeon, S.-S. Kim, Y.-K. Park, *Biores. Technol.* 101 (2010) S101–S103.
- [10] R. Zhang, Y. Wang, R.C. Brown, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 68–77.
- [11] J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, K. Fujimoto, *Catal. Commun.* 6 (2005) 437–440.
- [12] D. Swierczynski, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 211–222.
- [13] C. Li, D. Hirabayashi, K. Suzuki, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 351–360.
- [14] C. Li, D. Hirabayashi, K. Suzuki, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 790–796.
- [15] D.N. Bangala, N. Abatzoglou, E. Chornet, *AIChE J.* 44 (1998) 927–936.
- [16] T.J. Wang, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 508–514.
- [17] T. Furusawa, A. Tsutsumi, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2005) 195–205.
- [18] M. Virginie, C. Courson, D. Niznansky, N. Chaoui, A. Kiennemann, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 90–100.
- [19] K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 241 (2006) 132–148.
- [20] D.L. Trimm, *Catal. Today* 37 (1997) 233–238.
- [21] D.L. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3–10.
- [22] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2017.
- [23] V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, T.V. Bakas, S.G. Neophytides, C.N. Costa, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2009) 1–11.
- [24] K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 23–29.
- [25] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* 26 (1986) 265–276.
- [26] D. Ferri, L. Forni, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 119–126.
- [27] S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 273–288.
- [28] X.P. Dai, Q. Wu, R.J. Li, C.C. Yu, Z.P. Hao, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25856–25862.
- [29] T.L. Nguyen, M. Dokiya, S. Wang, H. Tagawa, T. Hashimoto, *Solid State Ionics* 130 (2000)

229–241.

- [30] S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Catal. Today* 112 (2006) 99–102.
- [31] T. Nitadori, M. Misono, *J. Catal.* 93 (1985) 459–466.
- [32] T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *J. Catal.* 98 (1986) 221–228.
- [33] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 231–241.
- [34] D. Duprez, *Appl. Catal. A: Gen.* 82 (1992) 111–157.
- [35] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, *Appl. Catal. A: Gen.* 144 (1996) 111–120.
- [36] Q. Zhuang, Y. Qin, L. Chang, *Appl. Catal.* 70 (1991) 1–8.
- [37] Y. Sekine, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi, Y. Sugiura, *Appl. Catal. A: Gen.* 451 (2013) 160–167.
- [38] A.J. van Hengstrum, J. Pranger, S.M. van Hengstrum-Nijhuis, J.G. Van Ommen, P.J. Gellings, *J. Catal.* 101 (1986) 323–330.
- [39] S.F. Pavkovic, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1475–1479.
- [40] A.A. Davydov, *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 97–112.
- [41] A.E.T. Kuiper, J. Medema, J.J.G.M. van Bokhoven, *J. Catal.* 29 (1973) 40–48.
- [42] W. Wu, L. Liao, C. Lien, J. Lin, *Phys. Chem. Phys.* 3 (2001) 4456–4461.
- [43] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 263–270.
- [44] I.B. Jang, J.H. Sung, H.J. Choi, I. Chin, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3021–3024.
- [45] D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, T. Hashimoto, Y. Sugiura, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.* 453 (2013) 60–70.
- [46] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* 33 (1974) 184–201.
- [47] D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, Y. Sugiura, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.* 454–465 (2013) 78–86.
- [48] D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Tochiya, T. Hashimoto, Y. Sugiura, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.* 466 (2013) 190–197.
- [49] T. Higo, T. Hashimoto, D. Mukai, S. Nagatake, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, in press.

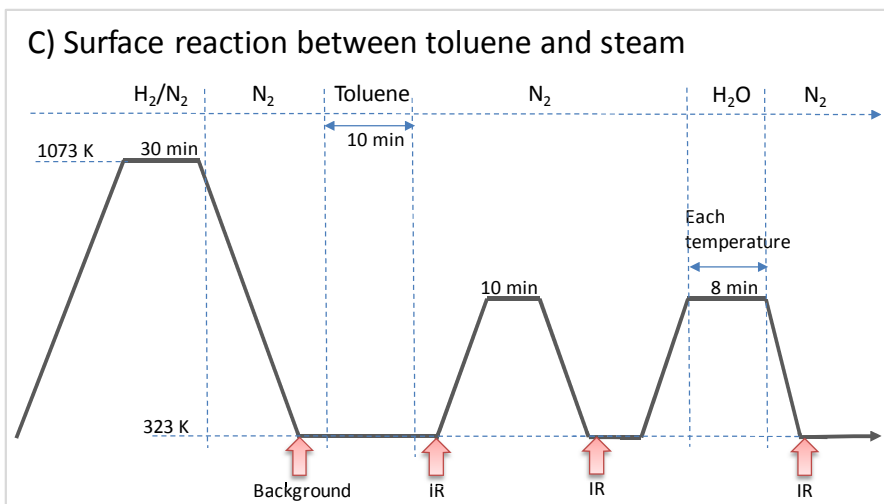
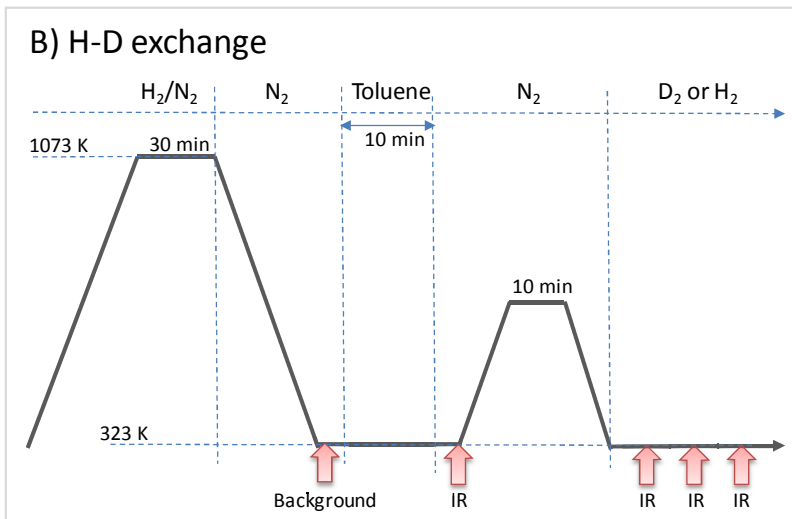
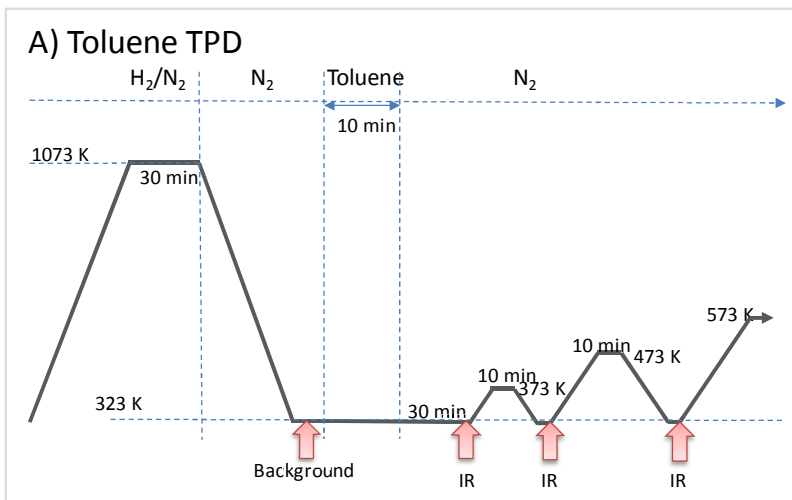


Figure. 1. Scheme for IR observation, (A) temperature programmed desorption (TPD) of toluene, (B) H-D exchange for adsorbate, (C) surface reaction between toluene and steam.[48]

Table 1

Catalytic activities of various Ni/perovskite catalysts for steam reforming of toluene: W/F = 13.5 g h mol⁻¹, S/C = 3.0, reaction temperature: 873 K, and Ni loading: 10 wt%.[37]

| Catalyst | Conversion / % | H ₂ yield / % |
|-----------------------|----------------|--------------------------|
| Ni/LaAlO ₃ | 81 | 60 |
| Ni/LaFeO ₃ | 55 | 51 |
| Ni/BaTiO ₃ | 41 | 41 |
| Ni/SrTiO ₃ | 65 | 52 |
| Ni/SrCeO ₃ | 66 | 54 |

Table 2

Catalytic activities of Ni/La_{1-x}Sr_xAlO_{3-δ} catalysts for steam reforming of toluene and the amounts of carbon deposition on these catalysts after the reaction for 180 min: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, reaction temperature: 873 K, and Ni loading: 5 wt%.[37]

| Catalyst | Conversion / % | Selectivity / % | | | | H ₂ yield / % | Amount of carbon deposition / mg g-cat ⁻¹ |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------|--|
| | | CO | CH ₄ | CO ₂ | C ₆ H ₆ | | |
| Ni/LaAlO ₃ | 25.8 | 33.8 | 0.9 | 62.9 | 2.4 | 27.6 | 800 |
| Ni/La _{0.9} Sr _{0.1} AlO _{3-δ} | 58.5 | 31.9 | 8.5 | 58.8 | 0.8 | 49.5 | 235 |
| Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 58.2 | 33.3 | 3.3 | 62.3 | 1.1 | 48.4 | 57 |
| Ni/La _{0.5} Sr _{0.5} AlO _{3-δ} | 52.3 | 32.7 | 3.6 | 63.2 | 0.5 | 46.7 | 52 |
| Ni/α-Al ₂ O ₃ | 6.3 | 44.6 | 0 | 54.5 | 0.9 | 5.6 | 431 |
| Ni/La ₂ O ₃ | 14.0 | 35.7 | 0 | 59.0 | 5.3 | 14.0 | 6 |

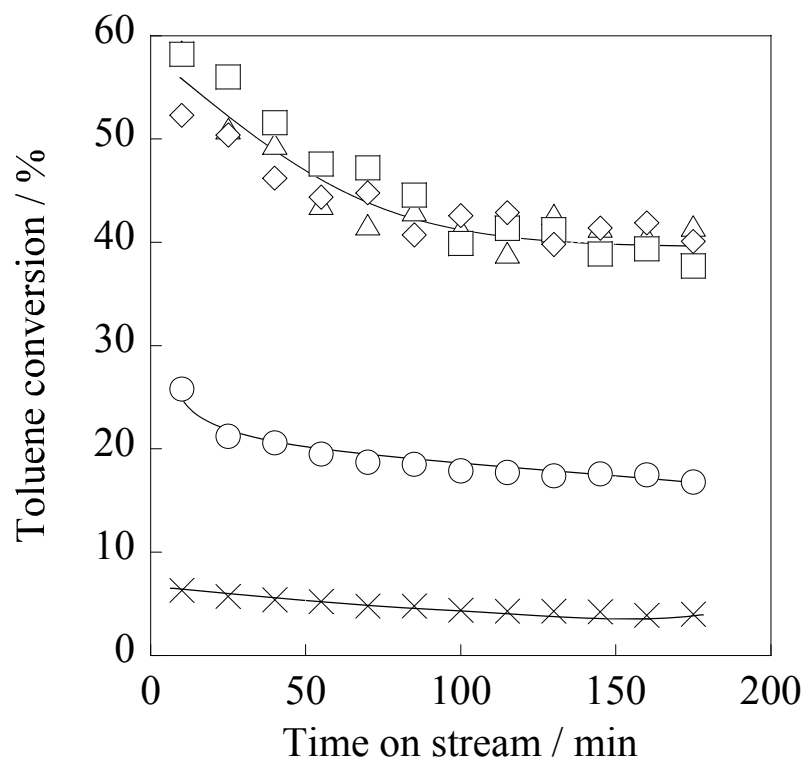


Figure 2. Toluene conversions on Ni/La_{1-x}Sr_xAlO_{3-δ} catalysts: ○ Ni/LaAlO₃, △ Ni/La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ}, □ Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}, ◇ Ni/La_{0.5}Sr_{0.5}AlO_{3-δ} and × Ni/α-Al₂O₃ as a control; W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, reaction temperature: 873 K, and Ni loading: 5 wt%.[37]

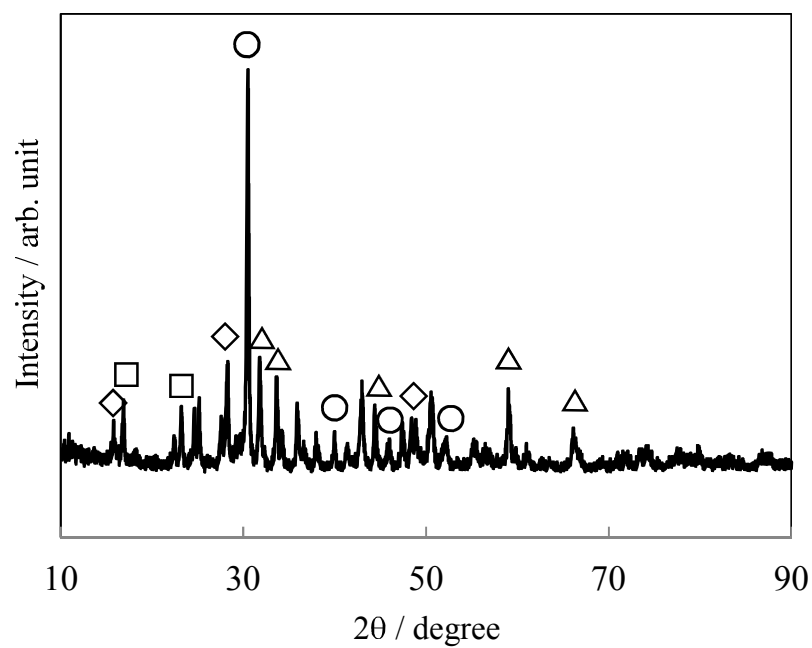
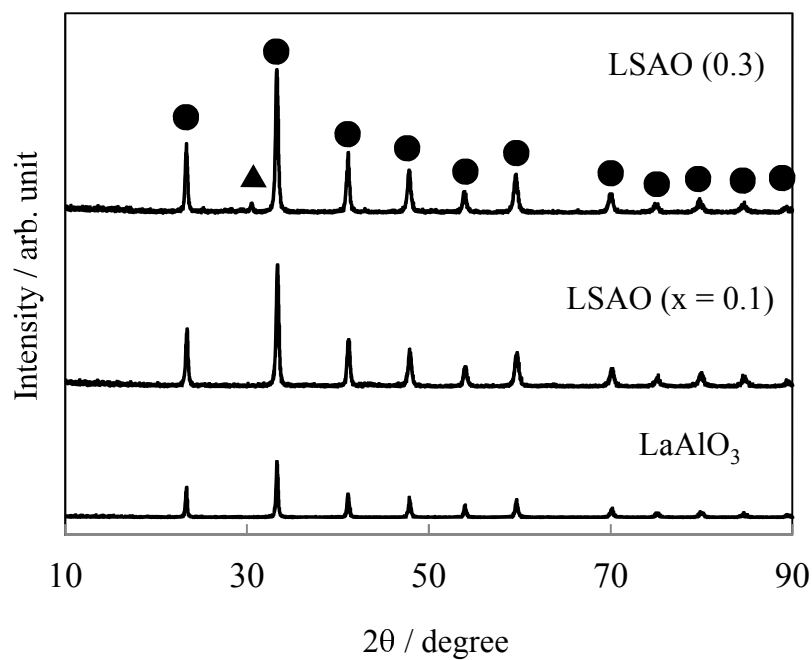


Figure 3. XRD patterns for Ni/La_{1-x}Sr_xAlO_{3-δ} catalysts; ● LaAlO₃, ▲ SrLaAlO₄ (x = 0, 0.1, 0.3):
○ La₂O₃, △ SrLaAlO₄, □ SrAl₂O₄, ◇ La(OH)₃ (x = 0.5). [37]

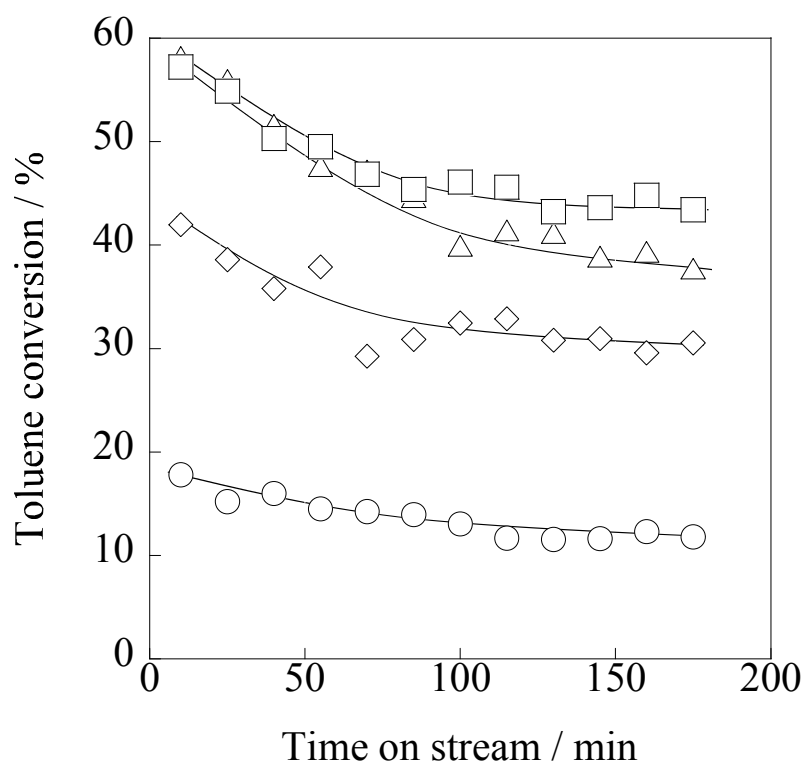


Figure 4. Toluene conversion on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalysts with different Ni loadings: ○ 1 wt%, △ 5 wt%, □ 10 wt%, and ◇ 15 wt%; W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, and reaction temperature: 873 K. [37]

Table 3

Catalytic activities of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalysts with different Ni loadings for steam reforming of toluene and the amounts of carbon deposition on these catalysts after the reaction for 180 min: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, and reaction temperature: 873 K. [37]

| Ni loading | Conversion / % | Selectivity / % | | | | H ₂ yield /% | Amount of carbon deposition / mg g-cat ⁻¹ |
|------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|--|
| | | CO | CH ₄ | CO ₂ | C ₆ H ₆ | | |
| 1 wt% | 17.8 | 37.7 | 0 | 60.2 | 2.1 | 16.2 | 5 |
| 5 wt% | 58.2 | 33.3 | 3.3 | 62.3 | 1.1 | 48.4 | 57 |
| 10 wt% | 57.2 | 31.4 | 6.1 | 60.9 | 1.6 | 44.1 | 450 |
| 15 wt% | 42.0 | 33.1 | 7.5 | 58.3 | 1.1 | 47.1 | 1000 |

Table 4 Catalytic activities of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst and Rh supported catalysts for steam reform of toluene: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, reaction temperature: 873 K, Ni loading: 5 wt%, and Rh loading: 1 wt%.[37]

| Catalyst | Conversion / % | Selectivity / % | | | | H ₂ yield / % |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------|
| | | CO | CH ₄ | CO ₂ | C ₆ H ₆ | |
| Ni/γ-Al ₂ O ₃ | 29.7 | 40.7 | 0.6 | 57.3 | 1.4 | 30.9 |
| Ni/LaAlO ₃ | 25.8 | 33.8 | 0.9 | 62.9 | 2.4 | 27.6 |
| Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 58.2 | 33.3 | 3.3 | 62.3 | 1.1 | 48.4 |
| Rh/γ-Al ₂ O ₃ | 46.7 | 46.9 | 12.9 | 37.3 | 2.9 | 40.7 |
| Rh/LaAlO ₃ | 47.0 | 37.9 | 1.6 | 57.6 | 2.9 | 44.8 |
| Rh/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 31.8 | 26.9 | 3.0 | 68.1 | 2.0 | 32.4 |

Table 5

Catalytic activities of Ni/La_{1-x}M_xAlO_{3-δ} (M = Sr, Ba or Ca) for steam reforming of toluene and the amounts of carbon deposition on these catalysts after the reaction for 180 min: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, reaction temperature: 873 K, and Ni loading: 10 wt%.[37]

| Catalyst | Conversion / % | Selectivity / % | | | | H ₂ yield /% | Amount of carbon deposition / mg g-cat ⁻¹ |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|--|
| | | CO | CH ₄ | CO ₂ | C ₆ H ₆ | | |
| Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 57.2 | 31.4 | 6.1 | 60.9 | 1.6 | 44.1 | 450 |
| Ni/La _{0.9} Ba _{0.1} AlO _{3-δ} | 56.4 | 32.4 | 4.0 | 63.5 | 0.1 | 53.2 | 693 |
| Ni/La _{0.9} Ca _{0.1} AlO _{3-δ} | 42.5 | 28.4 | 3.3 | 68.0 | 0.3 | 42.3 | n.a. |

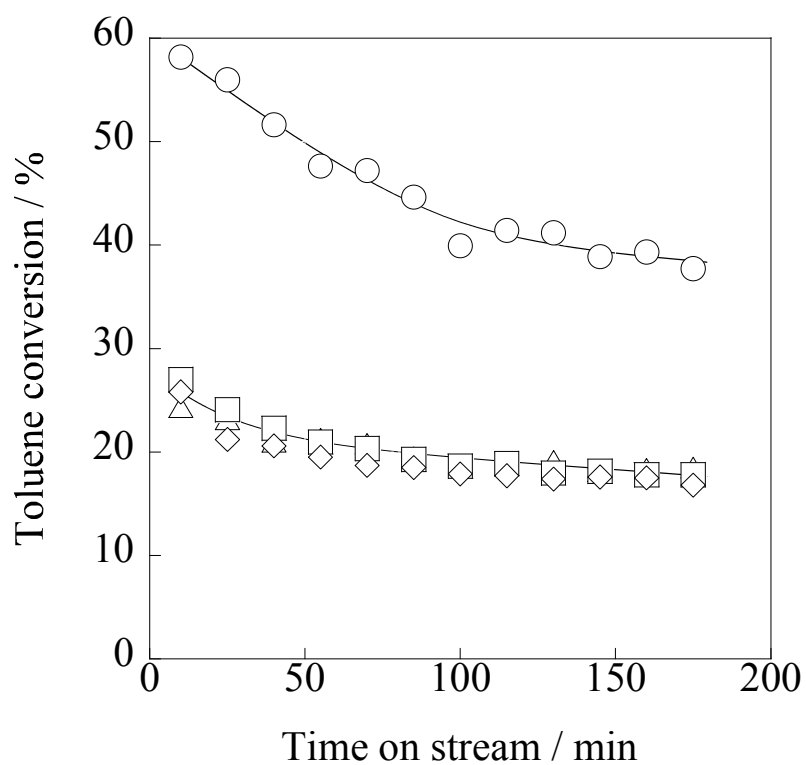


Figure 5. Toluene conversion on \circ Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}, \triangle Ni/1.3 wt%Sr/LaAlO₃, \square Ni/0.13 wt%Sr/LaAlO₃, and \diamond Ni/LaAlO₃ catalysts; W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, reaction temperature: 873 K, and Ni loading: 5 wt%.[37]

Table 6

Comparison of catalytic activities among bare Ni/LaAlO₃ catalyst, Sr-doped catalysts, and Sr-supported catalysts for steam reforming of toluene and the amounts of carbon deposition after reaction for 180 min: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, temperature: 873 K, and Ni loading: 5 wt%.[37]

| Catalyst | Conversion / % | Selectivity / % | | | | H ₂ yield / % | Amount of carbon deposition / mg g-cat ⁻¹ |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| | | CO | CH ₄ | CO ₂ | C ₆ H ₆ | | |
| Ni/LaAlO ₃ | 25.8 | 33.8 | 0.9 | 62.9 | 2.4 | 27.6 | 800 |
| Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 58.2 | 33.3 | 3.3 | 62.3 | 1.1 | 48.4 | 57 |
| Ni/0.13 wt%Sr/LaAlO ₃ | 27.0 | 29.9 | 1.1 | 67.2 | 1.8 | 26.1 | 617 |
| Ni/1.3 wt%Sr/LaAlO ₃ | 24.4 | 27.8 | 0.8 | 70.5 | 0.9 | 24.6 | 260 |

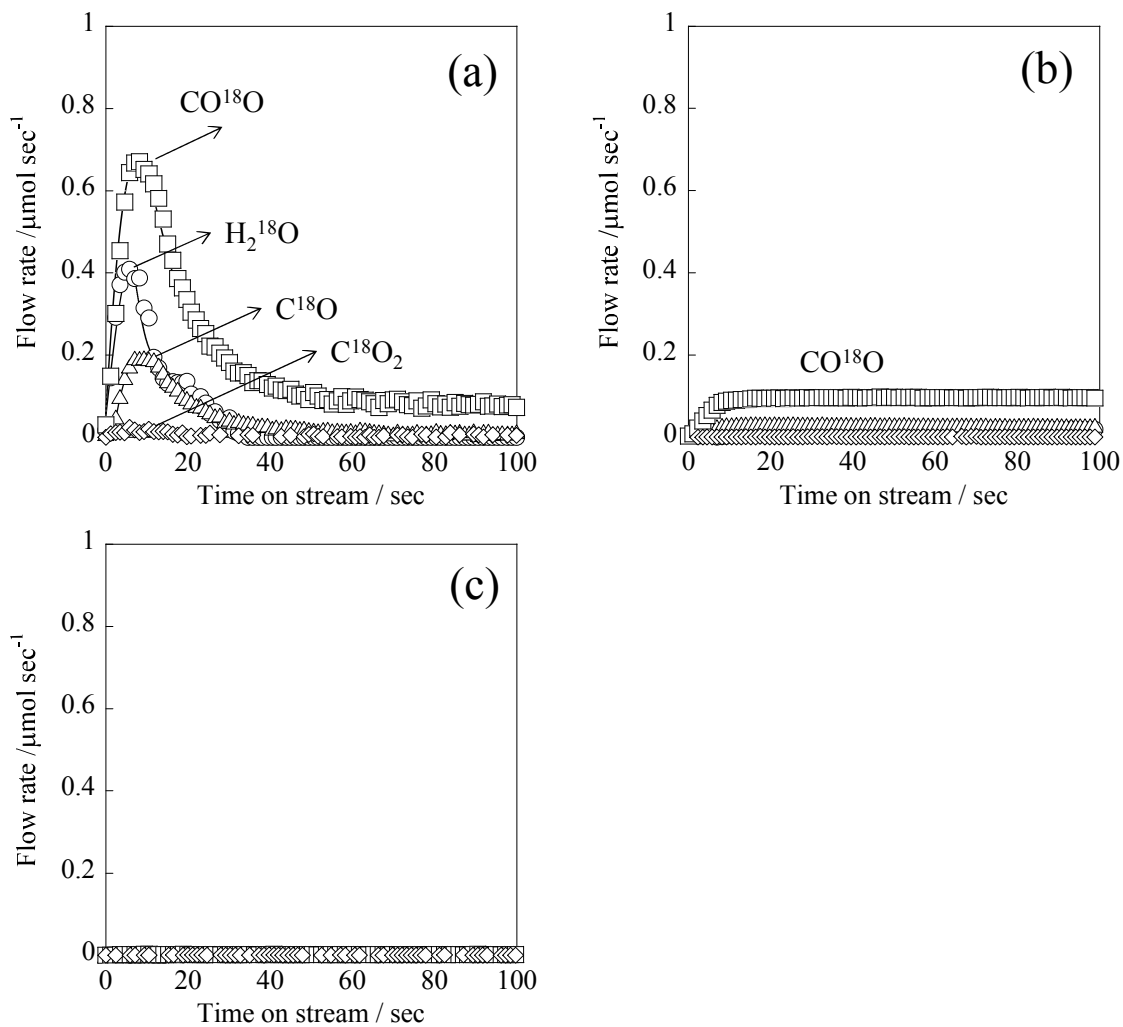


Figure 6. Formation of ^{18}O products on (a) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} , (b) Ni/Sr/LaAlO₃, and (c) Ni/LaAlO₃ at 873 K. [37]

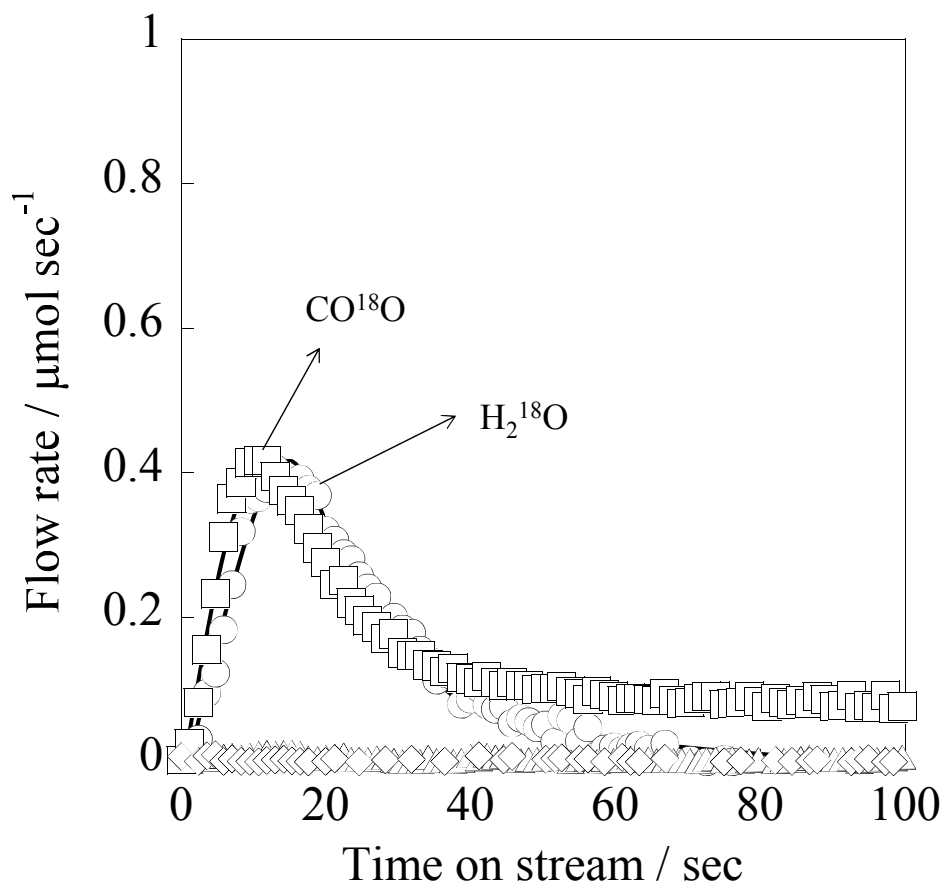


Figure 7. Formation of ^{18}O products over $\text{Ni/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ catalyst in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{He} = 6/42/10/142 \text{ mL min}^{-1}$ feed at 873 K. [37]

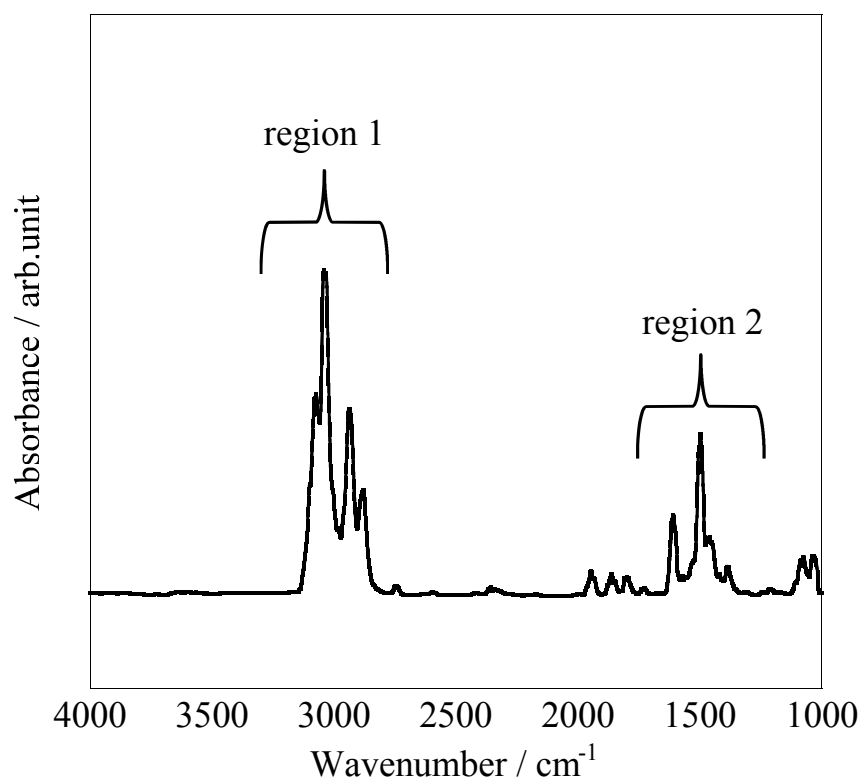


Figure 8. IR spectrum of toluene in the gas phase. [48]

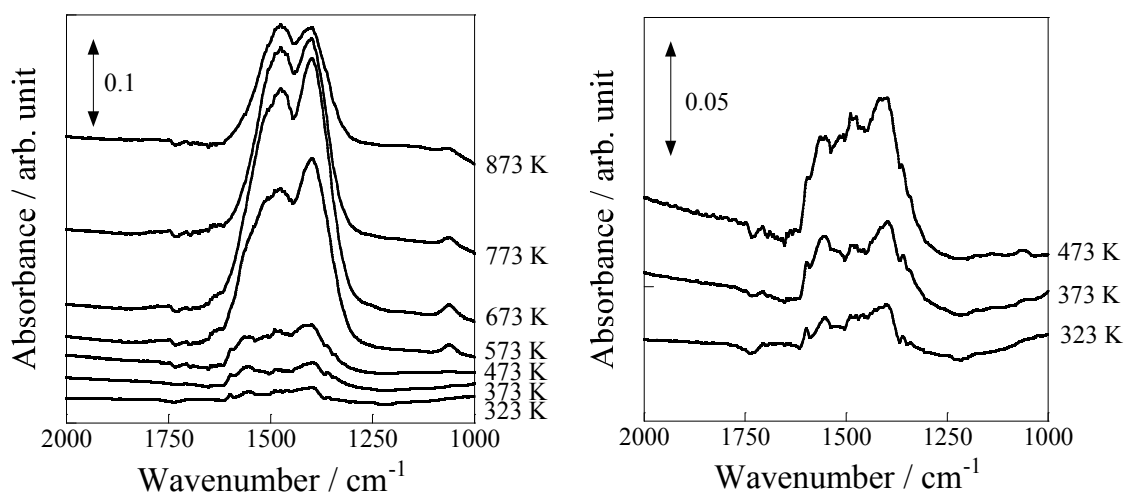


Figure 9. IR spectra during temperature programmed desorption of toluene over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and enlarged figures for at 323 K, 373 K and 473 K. [48]

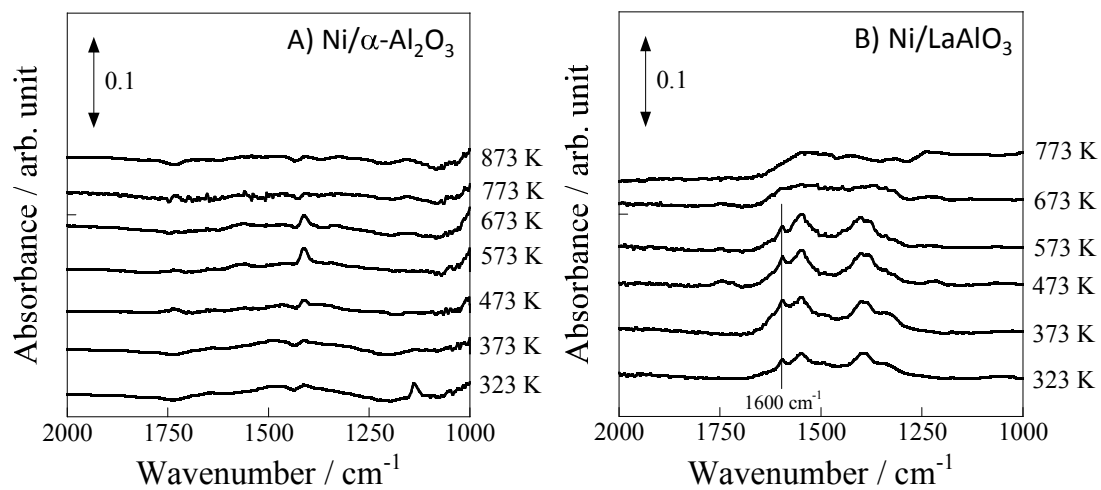


Figure 10. IR spectra during temperature programmed desorption of toluene over (A) Ni/ α -Al₂O₃ and (B) Ni/LaAlO₃. [48]

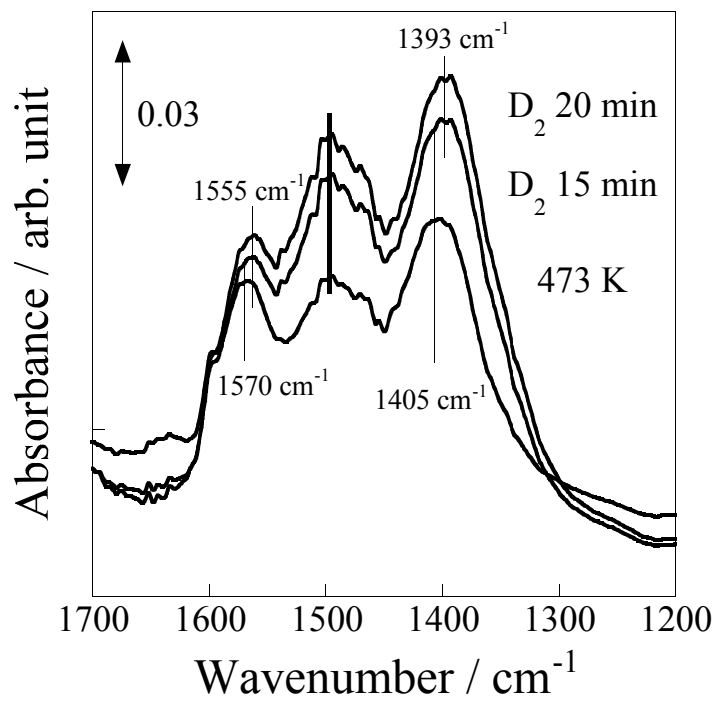


Figure 11. IR spectra after D₂ introduction to adsorbed species at 473 K on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}. [48]

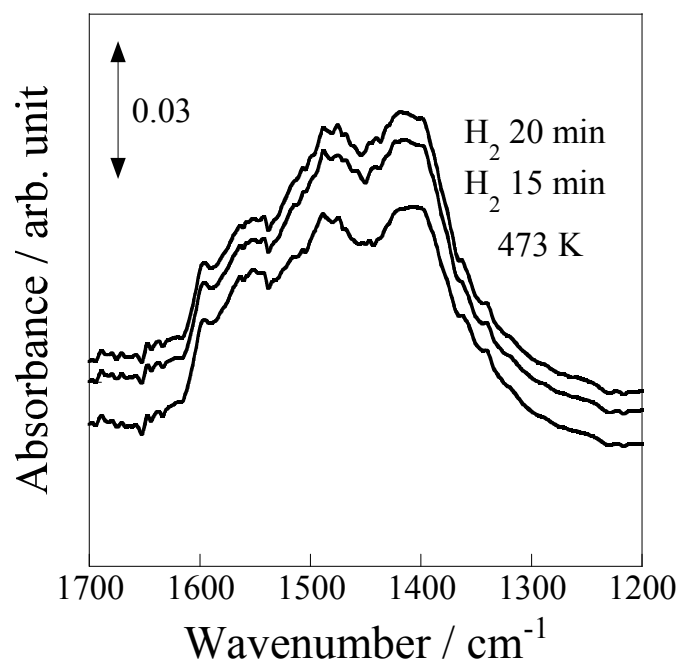


Figure 12. IR spectra after H₂ introduction to adsorbed species at 473 K on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}. [48]

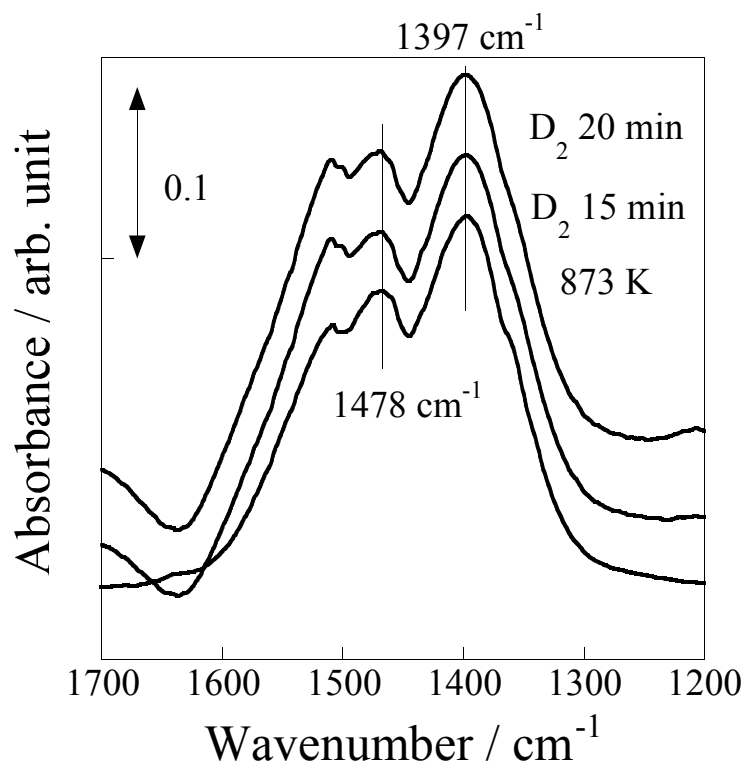


Figure 13. IR spectra after D₂ introduction to adsorbed species at 873 K on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}. [48]

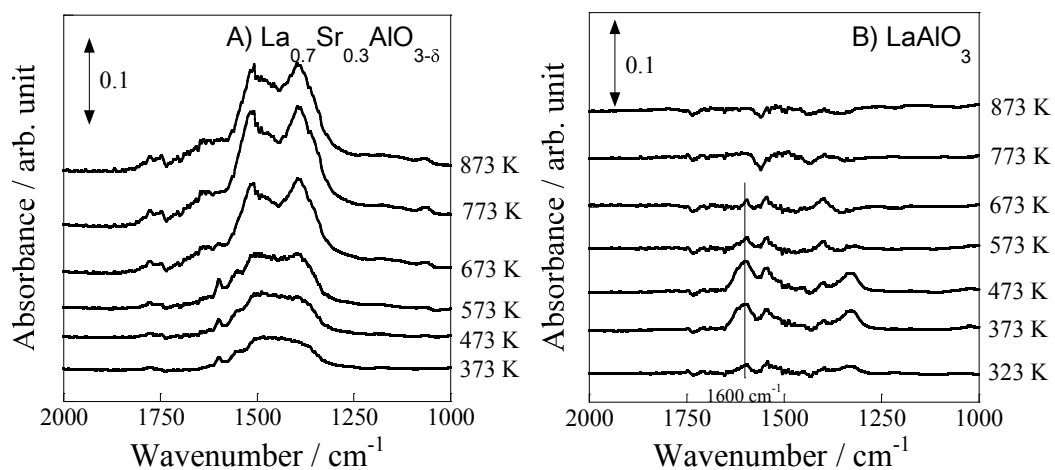


Figure 14. IR spectra during temperature programmed desorption of toluene over (A) La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and (B) LaAlO₃. [48]

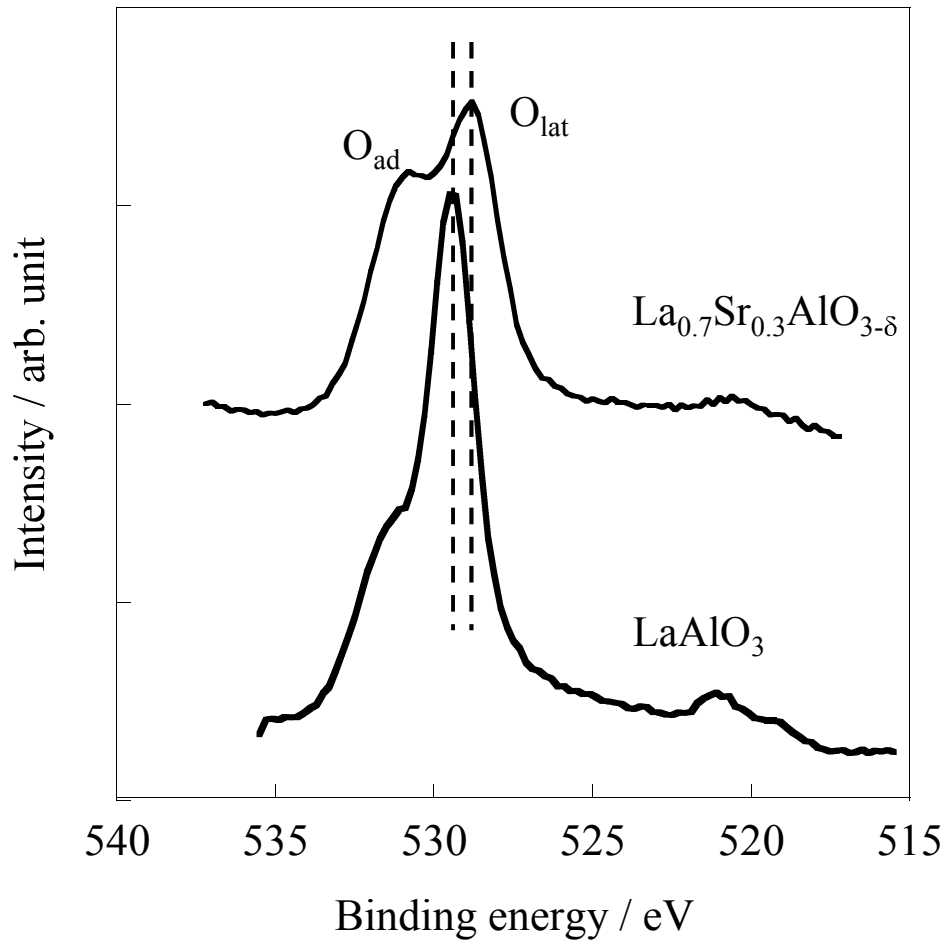


Figure 15. XPS O1s spectra for $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ and LaAlO_3 . [48]

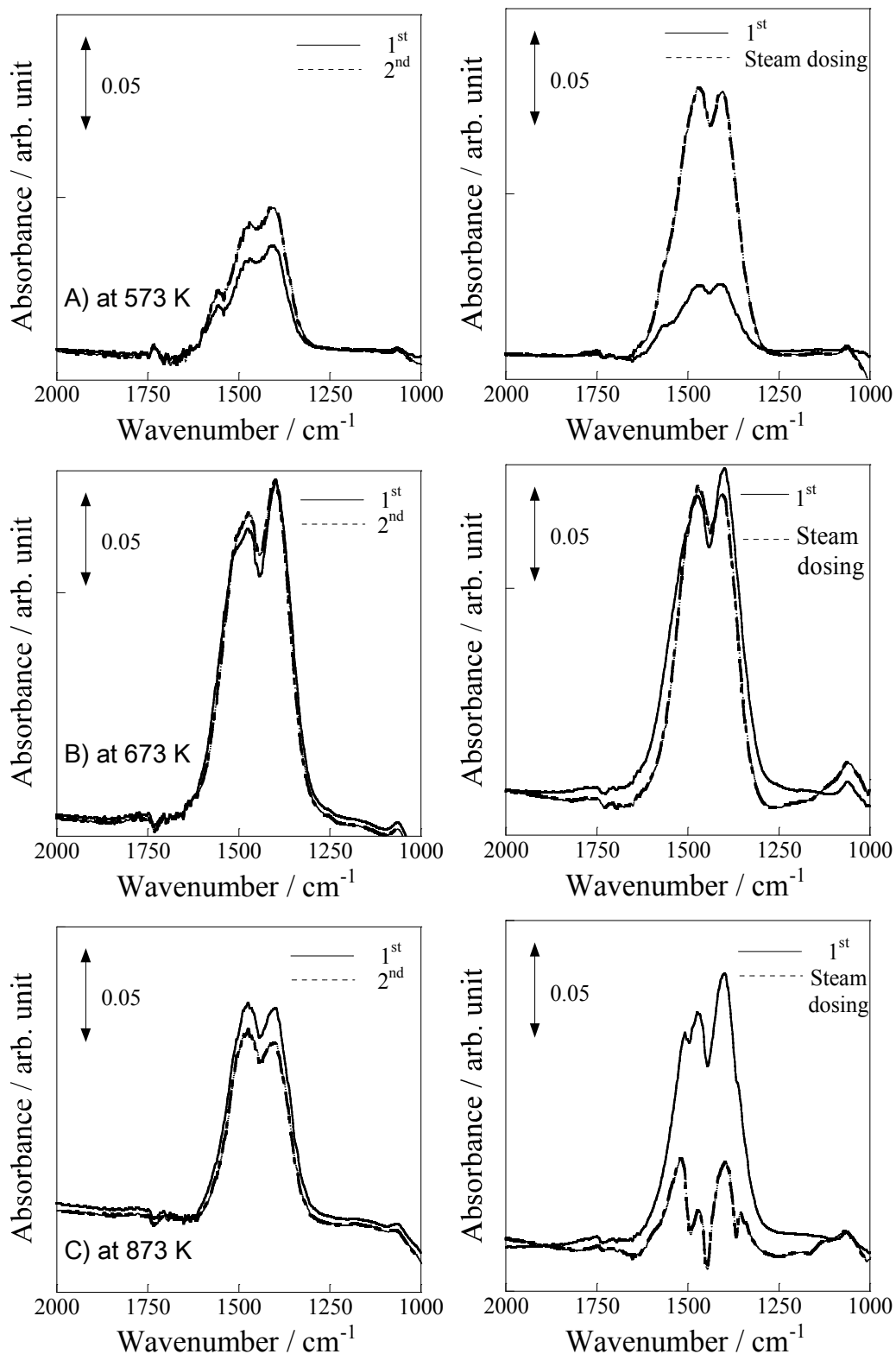


Figure 16. IR spectra after H₂O introduction to adsorbed species at each temperature on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}. [48]

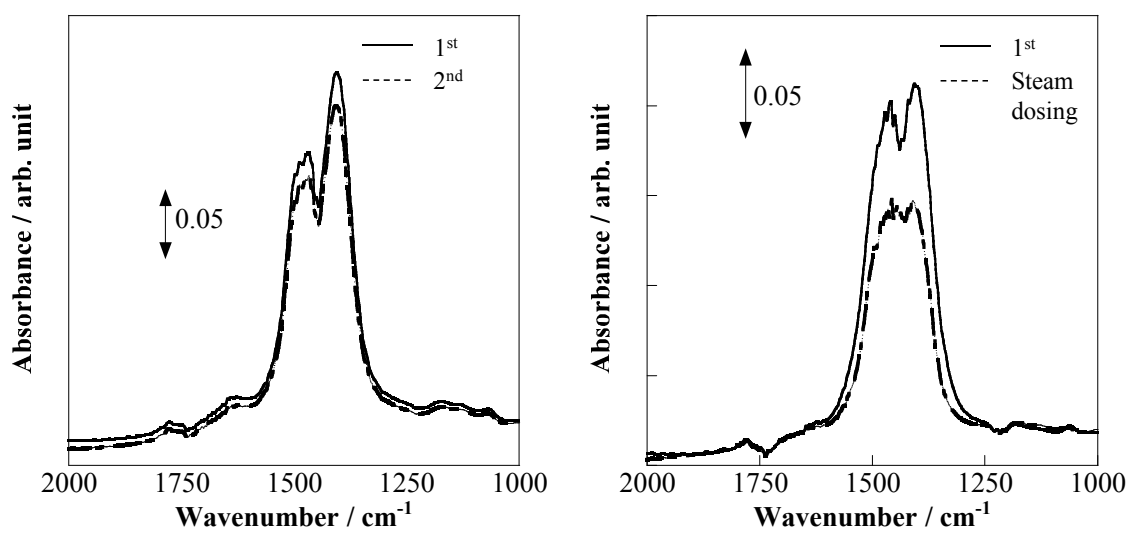


Figure 17. IR spectra after H₂O introduction to adsorbed species at 873 K on La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}. [48]

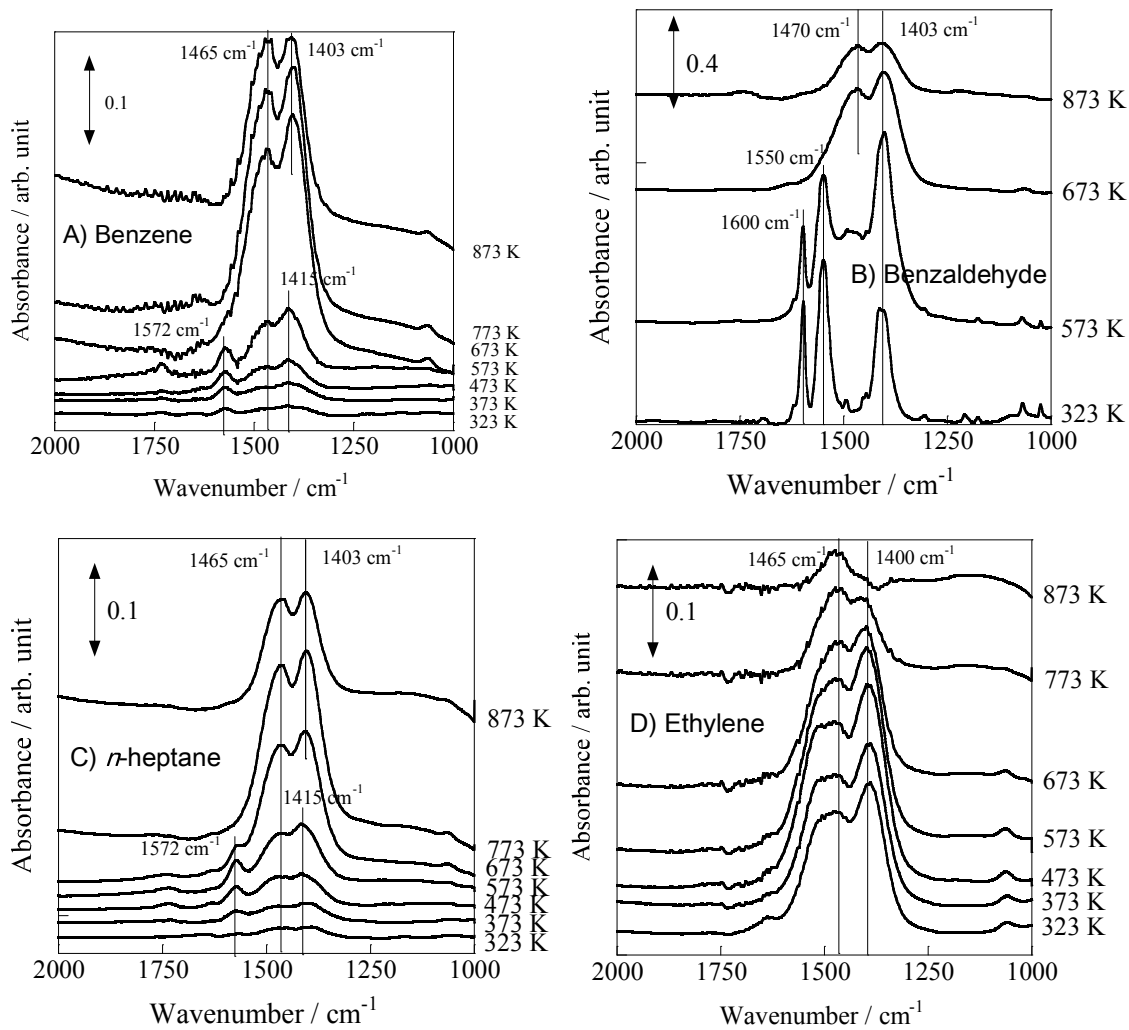


Figure 18. IR spectra during temperature programmed desorption of (A) benzene, (B) benzaldehyde, (C) *n*-heptane, (D) ethylene on Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$. [48]

Table 7

Catalytic activities of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}, Ni/LaAlO₃ and Ni/α-Al₂O₃ for steam reforming of three reactants, and the amounts of carbon deposition on these catalysts after the reaction for 180 min: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, reaction temperature: 873 K, and Ni loading: 5 wt%. [49]

| Reactant | Catalyst | Initial conversion | Selectivity | | | Amount of carbon Deposition /mg g cat ⁻¹ |
|--------------------|---|--------------------|-------------|-----------------|-----------------|---|
| | | | CO | CH ₄ | CO ₂ | |
| Heptane | Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 77.8 | 43.9 | 5.3 | 50.8 | 1 |
| | Ni/LaAlO ₃ | 50.8 | 36.4 | 2.9 | 60.6 | 324 |
| | Ni/α-Al ₂ O ₃ | 25.5 | 29.0 | 0.83 | 70.2 | 713 |
| Methyl cyclohexane | Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 76.6 | 40.8 | 7.7 | 51.5 | 6 |
| | Ni/LaAlO ₃ | 63.9 | 36.5 | 7.7 | 55.7 | 489 |
| | Ni/α-Al ₂ O ₃ | 18.1 | 34.5 | 0.39 | 65.1 | 455 |
| Toluene | Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 73.0 | 40.8 | 7.4 | 50.8 | 37 |
| | Ni/LaAlO ₃ | 35.9 | 42.1 | 0.17 | 57.7 | 278 |
| | Ni/α-Al ₂ O ₃ | 9.1 | 76.3 | 0.0 | 23.7 | 43 |

Table 8

BET specific surface area of supports, dispersion and particle size of supported Ni. [49]

| Support / catalyst | BET surface area / m ² g ⁻¹ | Ni dispersion /% | Ni mean particle size / nm |
|--|---|------------------|----------------------------|
| La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} (LSAO) | 13.4 | - | - |
| Ni/LSAO | - | 5.8 | 9 |
| LaAlO ₃ (LAO) | 6.3 | - | - |
| Ni/LAO | - | 3.0 | 22 |
| α-Al ₂ O ₃ | 3.6 | - | - |
| Ni/α-Al ₂ O ₃ | - | 2.4 | 15 |

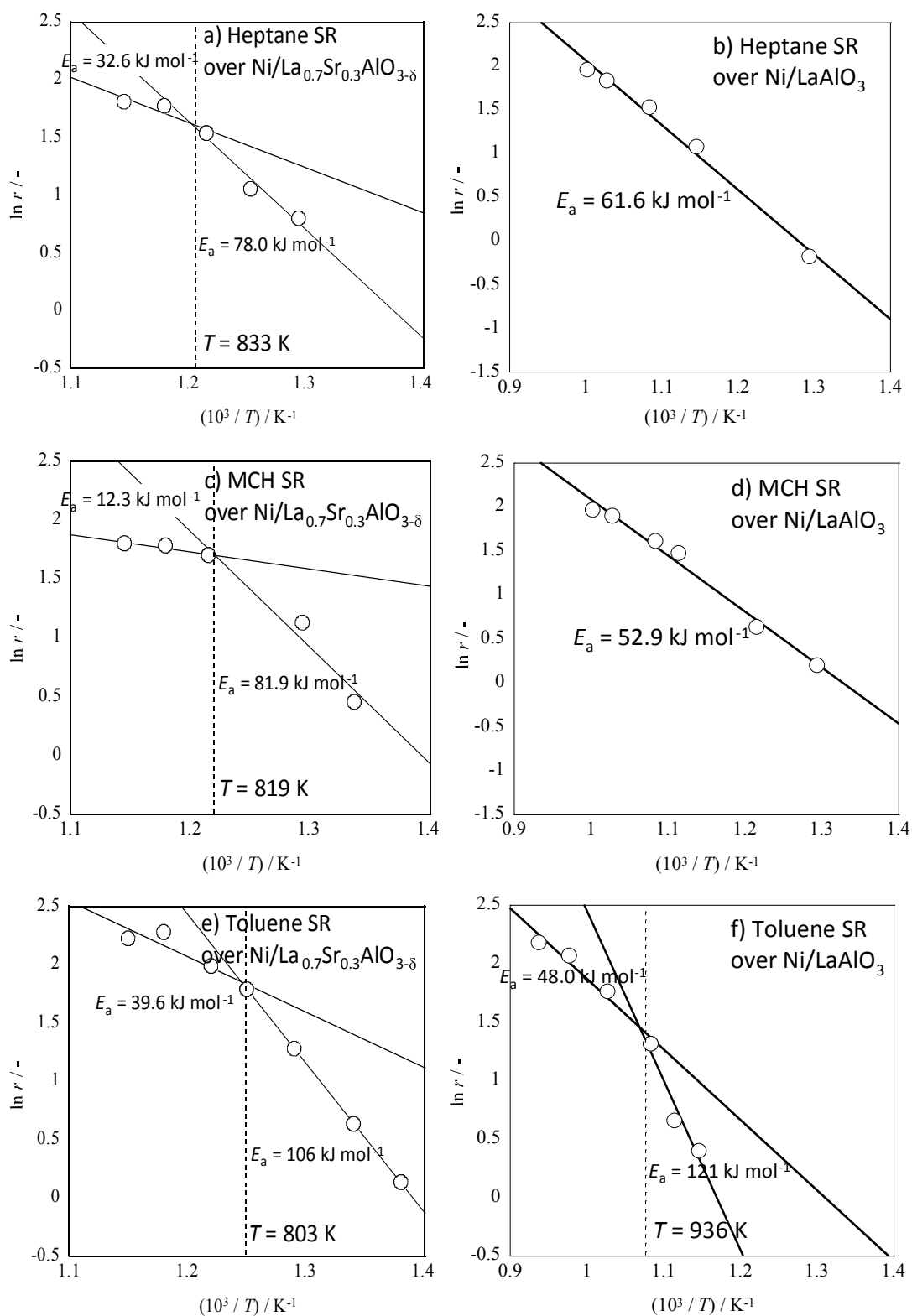


Figure 19. Arrhenius plot for *n*-heptane steam reforming over (a) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and (b) Ni/LaAlO₃, for methylcyclohexane (MCH) steam reforming over (c) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and (d) Ni/LaAlO₃, and for toluene steam reforming over (e) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and (f) Ni/LaAlO₃. [49]

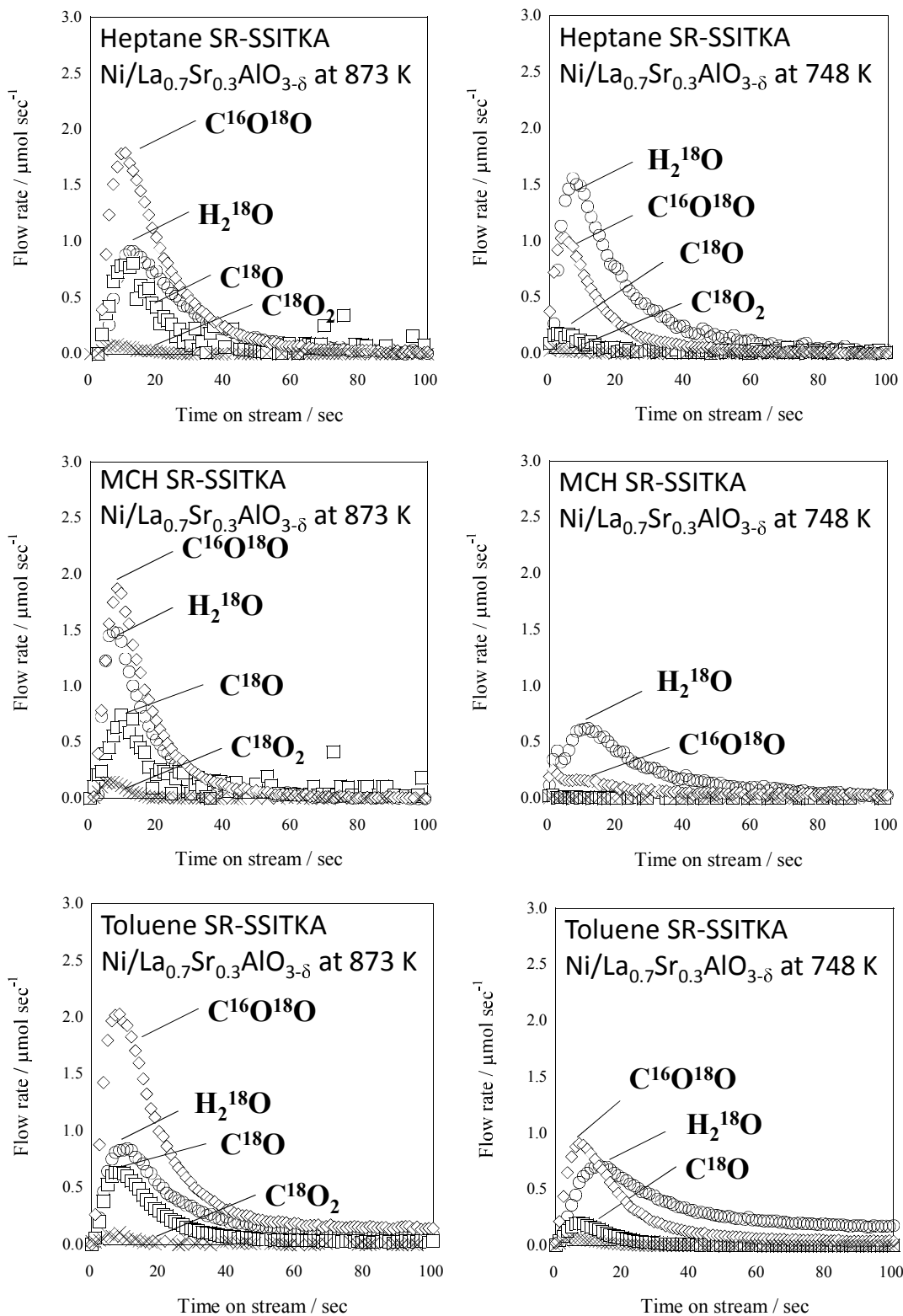


Figure 20. Formation of ^{18}O products over $\text{Ni/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ during steam reforming (SR) steady state isotope transient kinetic analyses (SSITKA) on various reactants: S/C = 2.0. [49]

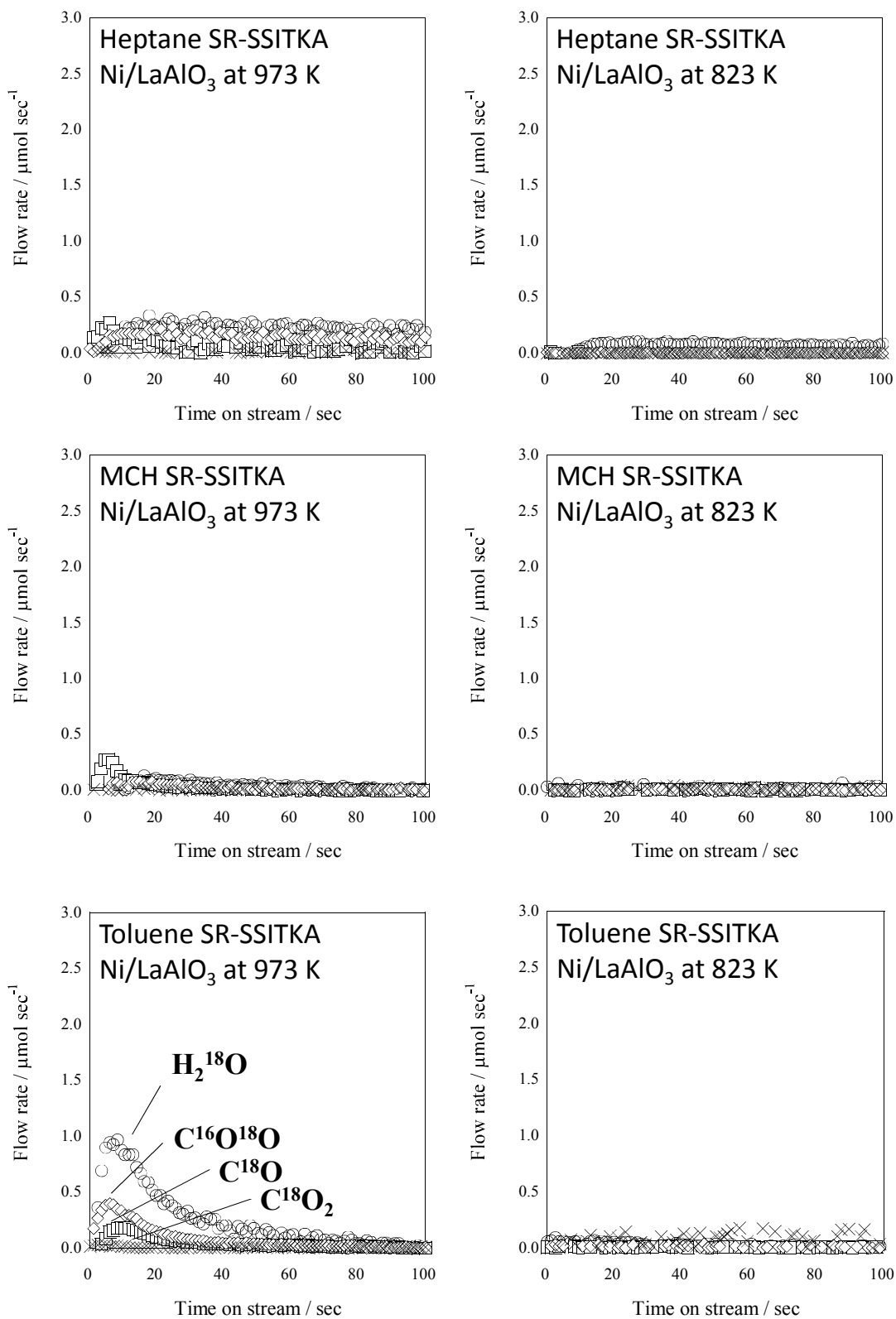


Figure 21. Formation of ^{18}O products over Ni/LaAlO₃ during steam reforming (SR) steady state isotope transient kinetic analyses (SSITKA) on various reactants: S/C = 2.0. [49]

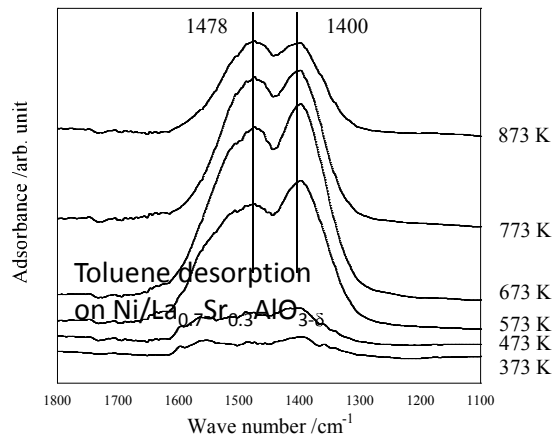
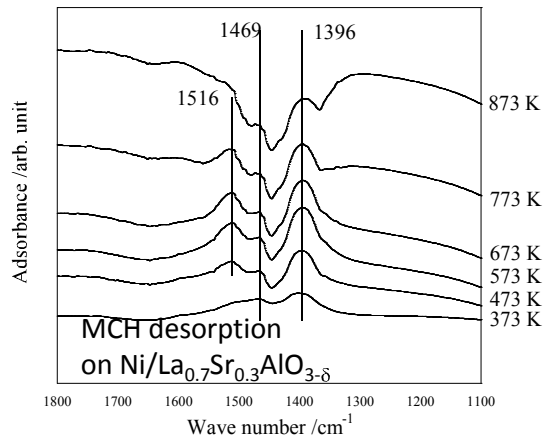
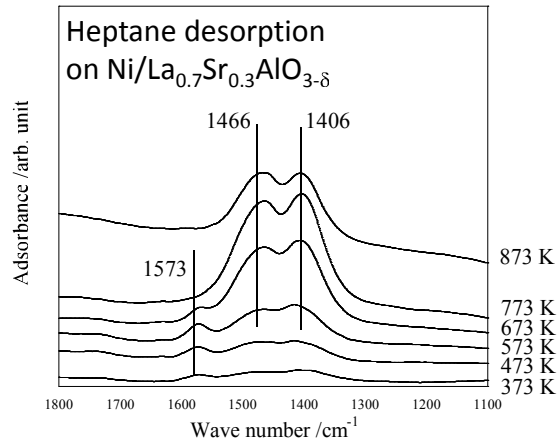


Figure 22. IR spectra during temperature programmed desorption of various reactants over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}. [49]

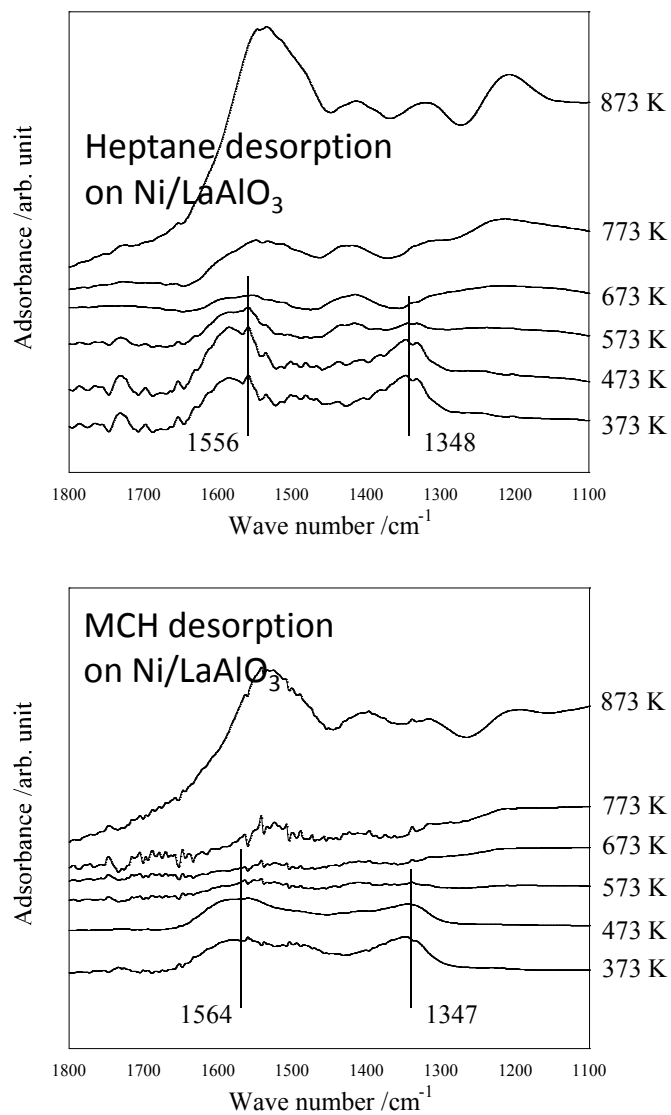


Figure 23. IR spectra during temperature programmed desorption of *n*-heptane and MCH over Ni/LaAlO₃. [49]

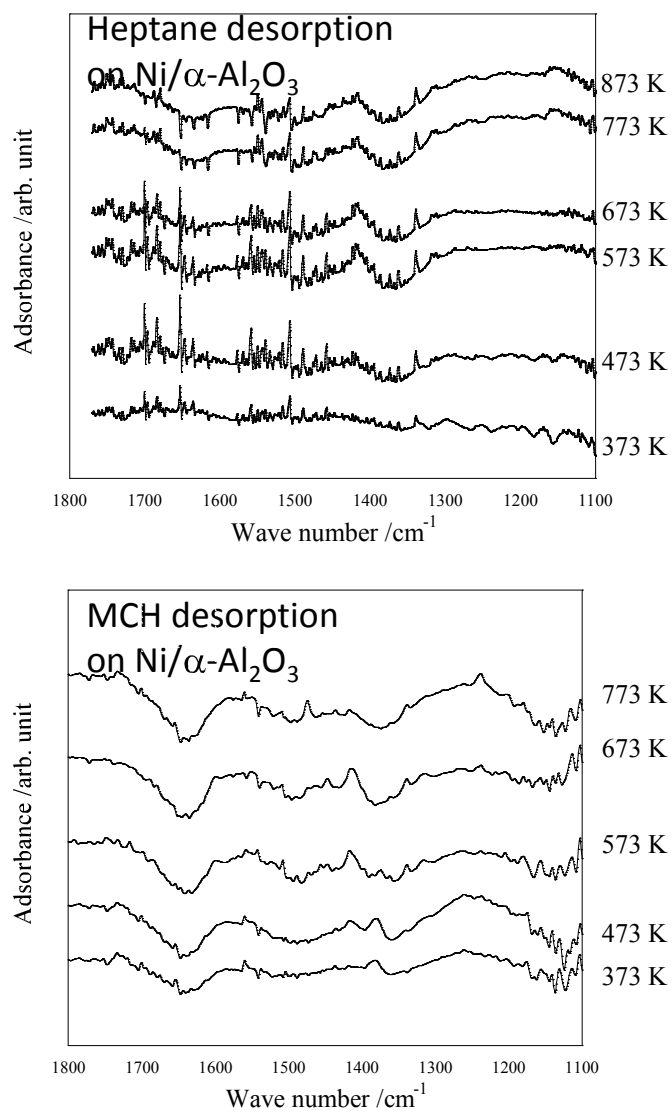


Figure 24. IR spectra during temperature programmed desorption of *n*-heptane and MCH over Ni/ α -Al₂O₃. [49]

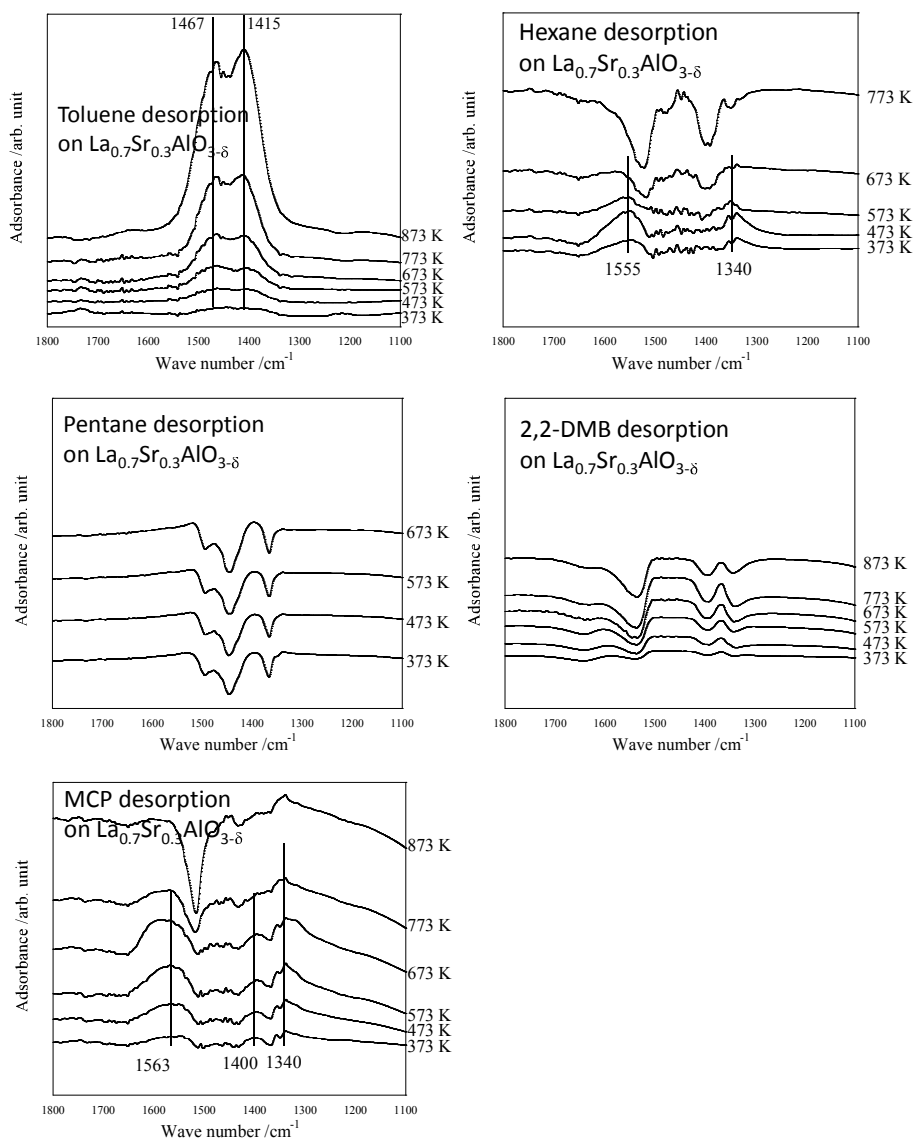


Figure 25. IR spectra during temperature programmed desorption of various reactants over bare $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$. [49]

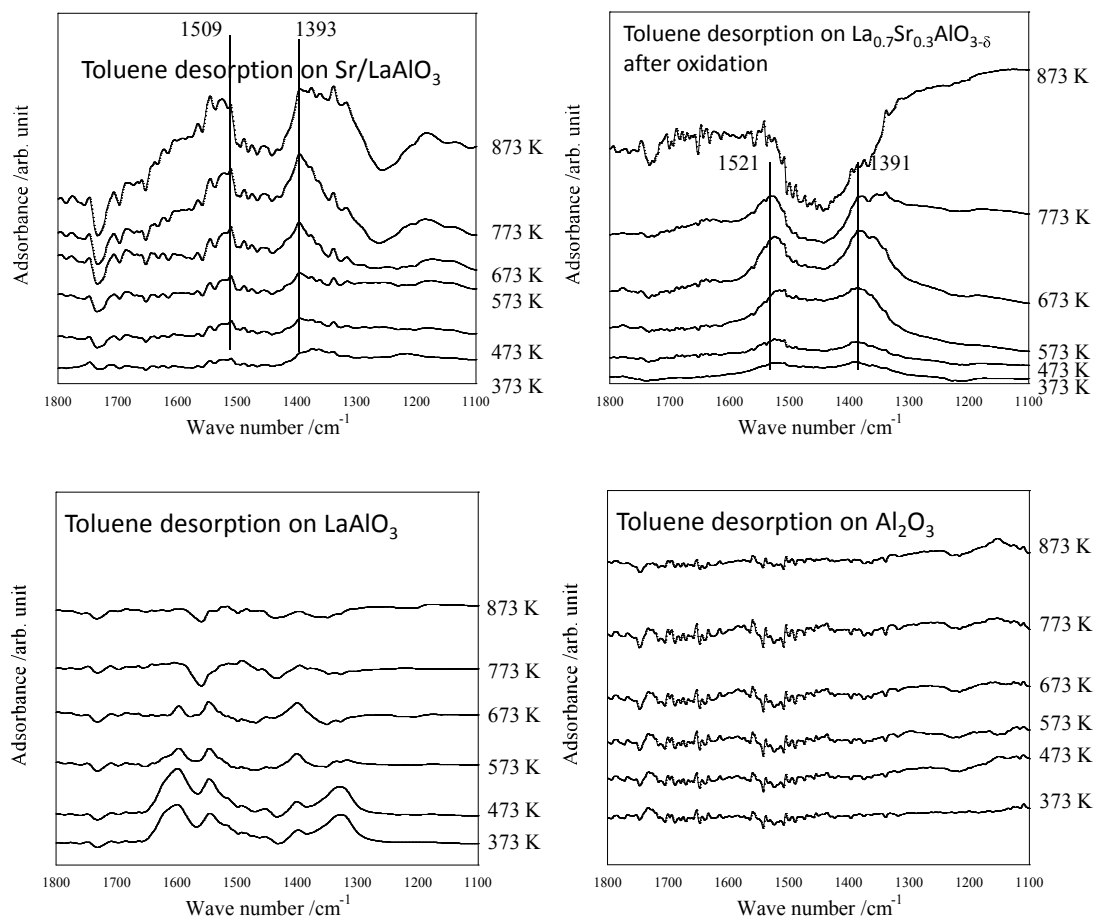


Figure 26. IR spectra during temperature programmed desorption of toluene. [49]

第3章

トルエンの水蒸気改質における Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の 耐酸化性

3.1. 緒言

我々の2章で述べた研究から、Ni/LaAlO₃は、Ni/α-Al₂O₃、またはNi/La₂O₃よりも高いトルエン転化率を示した。しかし、Ni/LaAlO₃での炭素析出量は、Ni/α-Al₂O₃より多かった。そこで、LaをSrで部分置換することにより触媒性能の向上を試みた。Ni/LaAlO₃をNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}にすることで、トルエン転化率は大幅に向上し、炭素析出量は大幅に減少した。La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の格子酸素が活性酸素として機能し、873 KではNi上の炭素種を酸化したと考えられた。この現象は、H₂¹⁸Oを用いた過渡応答試験によって証明された。

家庭用の定置式燃料電池システムでは、固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cells : PEFC) を用いたシステムではDSS運転 (Daily Start-up and Shut-down)、固体酸化物形燃料電池 (solid oxide fuel cells : SOFC) を用いたシステムでは毎月1回起動・停止する。改質器を停止させた後、改質器内は排気ラインを逆流した空気が流通する。そのため、改質器内の水蒸気改質触媒は空気に曝される。この問題があるため、水蒸気改質触媒は耐酸化性を有することが必要となる。一般的にNi触媒は空気によって容易に酸化され、これにより水蒸気改質活性を失う[1]。これまでに、Ni触媒に耐酸化性を付与するために、Ni触媒への第2金属の添加[2-7]や、担体の修飾[8,9]といった多くの研究が行われている。Tomishigeら[2-6]は、メタンの酸化的水蒸気改質においてNi触媒への貴金属 (Rh, Pt, Pd) 添加効果について活性と炭素析出の観点から検討した。彼らは、貴金属とNiの合金粒子が酸化、および炭素析出による劣化に対して高い耐性を有すると結論した。Takehiraら[8]は、Mg-Al系ハイドロタルサイトを前駆体として用いたNi触媒上でのメタンの自己熱改質 (auto-thermal reforming : ATR) について検討し、Ni/ハイドロタルサイト上のNi種は高分散であるため、酸素存在下でも安定であると結論した。

本研究では、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のロバスト性評価の一環として、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}上でのトルエンの水蒸気改質における耐酸化性について、Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃を比較対象として検討した。また、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}が耐酸化性を有する要因を解明するため、XAFS (X-ray absorption fine structure)、TEM (transmission electron microscope)、TPR (temperature programmed reduction)、およびXPS (X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて、焼成後、酸化処理後のNiの状態を解析した。

3.2. 実験

3.2.1. 触媒調製

ペロブスカイト型酸化物 (LaAlO_3 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$) は、錯体重合法で調製した。金属硝酸塩 (関東化学製) を純水に溶解させ、クエン酸 (関東化学製) とエチレングリコール (関東化学製) を添加して溶液を調製した。全金属イオン : クエン酸 : エチレングリコールのモル比は、1:3:3 とした。溶液は蒸発させてゲルを調製した。このゲルを乾燥させ、事前焼成を 673 K で 2 h 行い、本焼成を 1123 K で 10 h 実施した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-8) を 1573 K で 3 h 焼成し調製した。5 wt%Ni 触媒は、含浸担持法で調製した。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製) 溶液を用いてペロブスカイト型酸化物、および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に Ni を含浸担持した。次に 393 K で一晩乾燥させて、1073 K で 1 h 焼成した。

3.2.2. 活性試験

トルエンの水蒸気改質の活性試験は、固定床常圧流通式反応器を用いて実施した。触媒粉末を打錠成型器で圧縮して固めた後に砕いて篩を用いて 250–500 μm の範囲で整粒した。整粒した触媒は、局所過熱を避けるために SiC で希釈し、反応器に充填した。前処理還元は、水素気流中 ($\text{H}_2:\text{Ar} = 5:45 \text{ mL min}^{-1}$ (SATP)、1073 K で 0.5 h 実施した。水蒸気改質反応は、供給ガス ($\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar} = 3:42:55 \text{ mL min}^{-1}$ SATP)、S/C = 2、W/F = 3.4 g h mol^{-1} 、873 K、0.1 MPa で実施した。生成物は、熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector : TCD、GC-8A、(株) 島津製作所製)、および水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector : FID、GC-8A、(株) 島津製作所製) を備えたガスクロマトグラフを用いて解析した。活性は、以下の式で示すトルエン転化率で評価した。

$$\text{C}_7\text{H}_8 \text{ conversion (\%)} = \frac{r_{\text{CO}} + r_{\text{CH}_4} + r_{\text{CO}_2} + 6 \times r_{\text{C}_6\text{H}_6}}{7 \times \text{C}_7\text{H}_8 \text{ feed}} \times 100 \quad (1)$$

r : formation rate of each product

酸化耐性試験では、最初に標準条件で水蒸気改質反応を実施した。次に酸化処理を供給ガス ($\text{Air}/\text{Ar} = 23.8/26.2 \text{ mL min}^{-1}$ SATP)、873 K、30 min で実施し、酸化処理前後は Ar でパージした。さらに、2 回目の水蒸気改質反応を標準条件で実施して、耐酸化性を評価した。

3.2.3. キャラクターゼーション

Ni K-edge での XAFS 測定は、SPring-8 の BL14B2 で実施した。蓄積リングエネルギーは 8 GeV、標準電流は 100 mA である。各 Ni 触媒の Ni 粒子径分布は、TEM (HF-2210: Hitachi Ltd.) を用いて調べた。また、各 Ni 触媒の還元性は、TPR を水素流通下で室温から 1073 K まで昇温して行い解析した。TPR 時の各触媒の重量減少は、熱重量分析 (thermogravimetry : TG、TG-50A : (株) 島津製作所製) を用いて解析した。XPS 測定は、X 線源 Mg K α を用いた分

光計（1800MC : Ulvac-PhiInc.）で実施した。束縛エネルギー（binding energies : BE）は、C1s（284.8 eV）を基準とした。

3.3. 結果、および考察

3.3.1. Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、および Ni/α-Al₂O₃ の酸化耐性試験による活性への影響

Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、および Ni/α-Al₂O₃ についてトルエンの水蒸気改質における酸化耐性試験を実施し、担体の影響について評価した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、および Ni/α-Al₂O₃ での酸化処理前後のトルエン転化率を Fig. 1 に示す。Ni/α-Al₂O₃ は、酸化処理により水蒸気改質活性を失った。しかし、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および Ni/LaAlO₃ では、酸化処理によりトルエン転化率は低下したが、完全には水蒸気改質活性を失わなかった。Ni の状態（還元、または酸化）と活性の関係を解明するために、as made の Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} を用いて前処理還元無しでの活性試験を実施した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} の前処理還元有無でのトルエン転化率を Fig. 2 に示す。前処理還元後では、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} は水蒸気改質活性を示したが、前処理還元無しでは、活性を示さなかった。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} では、Ni 粒子を還元するための前処理還元は、水蒸気改質活性を発現させるためには必要であると考えられる。一般的に、Ni 種は、酸化されると水蒸気活性を失う[1]。従って、酸化耐性試験において、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および LaAlO₃ 上の Ni 種は、酸化処理後の水蒸気改質反応中では還元状態であったと考えられる。

3.3.2. 酸化処理後の Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および Ni/α-Al₂O₃ の *in-situ* XAFS 解析

Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} は酸化処理後でさえ水蒸気改質活性を示した。この理由を明らかにするために、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} 上の Ni の状態を α-Al₂O₃ と比較して、*in-situ* XAFS を用いて検討した。Ni の電子状態を X 線吸収端近傍構造（X-ray absorption near-edge structure : XANES）を用いて解析した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および Ni/α-Al₂O₃ の酸化処理後の Ni K-edge の *in-situ* XANES スペクトルを Fig. 3 に示す。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および Ni/α-Al₂O₃ のプロファイルは、NiO のプロファイルと類似していた。すなわち、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および α-Al₂O₃ 上の Ni は酸化されていると考えられる。La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および α-Al₂O₃ 上の Ni の状態の違いは、XANES による解析では分からなかった。

3.3.3. 前処理還元後、酸化処理後、および 2 回目の還元後での Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、および Ni/α-Al₂O₃ の Ni の粒子径分布

XANES 解析の結果では、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、および α-Al₂O₃ 上の Ni は酸化処理後に酸化されていた。我々は、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} では、トルエンや水蒸気改質反応中に生成した水素によって Ni が還元されたため、酸化処理後に水蒸気改質活性を示し、Ni/α-Al₂O₃ では、Ni の還元性が低いため水蒸気改質活性を示さなかったと推定した。また、Ni/α-Al₂O₃ が水蒸気改質活性を示さなかった理由として Ni の凝集が可能性として挙げられる。この推論に基づき、

Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃の還元後、酸化処理後、2回目の反応後の水蒸気改質活性とNi粒子径の関係について検討した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃上での酸化・還元試験の結果をFig. 4に示す。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}では、前処理還元後、および2回目の還元後では同等の活性を示した。しかし、Ni/α-Al₂O₃では、2回目の還元後では前処理還元後よりも低い活性を示した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃のTEMで測定したNiの粒子径分布と平均粒子径をFigs. 5~7、およびTable 1に示す。典型的なTEM像をFig. 8に示す。これらTEMより141~264個の粒子の粒径をカウントし求めたNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNiの平均粒子径は、前処理還元後4.1 nm、酸化処理後7.1 nm、2回目の還元後6.3 nmであった。すなわち、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNiの平均粒子径は、ほとんど変化しなかった。一方、Ni/LaAlO₃のNiの平均粒子径(カウント数159~165)は、前処理還元後15.2 nm、酸化処理後19.1 nm、2回目の還元後56.1 nm、Ni/α-Al₂O₃のNiの平均粒子径(カウント数215~428)は、前処理還元後8.1 nm、酸化処理後17.4 nm、2回目の還元後41.1 nmであった。Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃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。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}では、Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃と比較してNi粒子は高分散に維持された。これは、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}上のNi粒子の担体とのアンカーリング効果によるものと考えた。

3.3.4. Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、およびNi/α-Al₂O₃のNiの還元温度

焼成後、および酸化処理後のNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNiの状態は、酸化されていることが分かった。しかし、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、焼成後では水蒸気改質活性を示さなかったが、酸化処理後では水蒸気改質活性を示した。我々は、焼成後の前処理還元によってNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNiの還元性が変化すると推定した。そこで、焼成後、および酸化処理後のNiの還元性の違いを明らかにするため、TPRを実施した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、およびNi/α-Al₂O₃についてTPRを行った結果をFig. 9、およびTable 2に示す。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のTPRプロファイルを解析した結果、Niの還元温度は、約700 K、約1000 Kであり、還元されにくい酸化されたNiが存在することが分かった。しかし、酸化処理後の2回目のTPRの結果では、Ni還元温度は、約650 Kであった。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNi還元温度は、最初の還元、および酸化処理を行うことによって低くなった。Ni/α-Al₂O₃のTPRの結果では、最初のTPR(焼成後)の還元温度は、約660 K、2回目のTPR(酸化処理後)では約610 Kであった。最初のTPRでは、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNi還元温度は、Ni/α-Al₂O₃のNi還元温度より高かったが、2回目のTPRでは、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNi還元温度は、最初のTPRのNi還元温度よりも低く、Ni/α-Al₂O₃の2回目のTPRのNi還元温度と近かった。焼成後のNi/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のNiの粒子径分布とTPRの結果から、NiOは高分散しており、高温で還元される。これは、LaをSrで置換することによりNiと担体が強く相互作用しているためと考えられる。また、前処理還元後では、Niと担体の相互作用が弱められ、酸化処理後のNiOの還元性が向上したと考えられる。しかし、Ni種は酸化処理後、および酸化・還元処

理後でさえ、Ni と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の弱い相互作用により高分散状態で維持されている。同様の傾向が、Ni/ LaFeO_3 、および $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ においても見られ、Ni と LaFeO_3 の相互作用は、La を Ca で置換することによって影響を受けると報告されている[10-12]。一方、Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では、Ni と担体の相互作用が Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ より弱く、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の NiO は、還元、または酸化処理により容易に還元され凝集したと考えられる。

Ni と $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ が相互作用し Ni がアンカーリングされる原因は担体の表面状態に起因すると考え、 LaAlO_3 、および $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の表面組成分析を XPS によって行った結果[13]を用いて担体表面組成を解析した。酸素欠陥 δ は、 $3-2 \times [\text{O}_{\text{lat}}]/([\text{La}]+[\text{Sr}]+[\text{Al}])$ で定義した[14]。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ では、 $[\text{Sr}]/([\text{La}]+[\text{Sr}])$ は 0.54 であり、バルクの 0.30 より大きく、また、酸素欠陥 δ は 0.74 でありバルクの 0.15 より大きかった。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の表面では Sr 濃度がバルクより高く、そのため酸素欠陥が多いと考えられる。第 2 章で担体の格子酸素が反応に寄与することを述べているが、担体の極表面の格子酸素のみが機能している可能性がある。また、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の表面酸素濃度は 30.25% であり、 LaAlO_3 の 13.59% と比較して高かった。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ において La、Sr、Al、 O_{lat} で表面の電荷を算出すると大きくプラスであるため、表面酸素により電荷のバランスが取れていると考えられる。この $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ に Ni を担持した場合、Ni と表面酸素が強く相互作用して、Ni がアンカーリングされていると考えた。前処理還元により表面酸素が減少し、Ni と担体の相互作用が弱められ酸化処理後の Ni の還元性が向上し、酸化処理後でも活性を示したと考えられる (Fig. 10)。

3.3.5. 焼成後、および酸化処理後の Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 、および Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Ni の電子状態

前節で述べたように、Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ と Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では、Ni の還元性に違いが見られた。これらの違いの原因を調べるため、焼成後、および酸化処理後の Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 、および Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の Ni の電子状態を Ni $2p_{1/2}$ での XPS により測定した。Ni $2p_{3/2}$ と La $3d_{3/2}$ の束縛エネルギーが近く区別が困難であるため、Ni $2p_{1/2}$ の束縛エネルギーを用いて Ni の電子状態を解析した。Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 、および Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の焼成後、および酸化処理後の Ni $2p_{1/2}$ の XPS スペクトルを Fig. 11 に示す。Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ においては、それぞれの束縛エネルギーは、焼成後で 876.9 eV、酸化処理後で 872.5 eV であった。Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合は、束縛エネルギーは、焼成後で 873.1 eV、酸化処理後で 872.8 eV であった。これらの結果から、酸化処理前に前処理還元を行うと焼成後の Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の Ni の電荷は、焼成後、または酸化処理後の Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の同レベルまで減少した。Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の Ni は、前処理還元によって還元されやすくなったと考えられる。TPR、および XPS の測定結果から、Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ の Ni は酸化耐性試験での酸化処理後では、水蒸気改質反応中に容易に還元されると考えられる。

3.4. 結論

Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}は、液体燃料のモデル化合物としてトルエンを用いた水蒸気改質において高活性、および耐炭素析出性を示した。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}のロバスト性評価の一環として、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、Ni/LaAlO₃、およびNi/α-Al₂O₃上でのトルエンの水蒸気改質において酸化耐性試験を実施した。Ni/α-Al₂O₃は酸化処理によって水蒸気改質活性を失ったが、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、およびNi/LaAlO₃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、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、およびLaAlO₃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/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、およびNi/α-Al₂O₃の*in-situ* XAFSをNiの状態を確認するために実施した。その結果、La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}、およびα-Al₂O₃上のNiは完全に酸化されていることが分かった。次に、Ni/α-Al₂O₃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/α-Al₂O₃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。一方、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}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。これは、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}上のNi粒子と担体とのアンカーリング効果によるものと考えられた。また、TPR、およびXPS測定により、Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}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。Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}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/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}上で水蒸気改質反応が進むと考えられる。

3.5. 参考文献

- [1] Dissanayake D, Rosynek MP, Kharas KCC, Lunsford JH. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *J Catal* 1991;132:117-127.
- [2] Nurunnabi M, Mukainakano Y, Kado S, Li B, Kunimori K, Suzuki K, Fujimoto K, Tomishige K. Additive effect of noble metals on NiO-MgO solid solution in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions. *Appl Catal A : Gen* 2006;299:145-156.
- [30] Li B, Kado S, Mukainakao Y, Nurunnabi M, Miyao T, Naito S, Kunimori K, Tomishige K. Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts. *Appl Catal A: Gen* 2006;304:62-71.
- [4] Nurunnabi M, Mukainakano Y, Kado S, Miyazawa T, Okumura K, Miyao T, Naito S, Suzuki K, Fujimoto K, Kunimori K, Tomishige K. Oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions over Pd/NiO-MgO solid solution catalysts. *Appl Catal A: Gen* 2006;308:1-12.
- [5] Li B, Kado S, Mukainakao Y, Miyazawa T, Miyao T, Naito S, Okumura K, Kunimori K, Tomishige K. Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane. *J Catal* 2007;245:144-155.
- [6] Mukainakano Y, Li B, Kado S, Miyazawa T, Okumura K, Miyao T, Naito S, Kunimori K, Tomishige K. Surface modification of Ni catalysts with trace Pd and Rh for oxidative steam reforming of methane. *Appl Catal A: Gen* 2007;318:252-264.
- [7] Kim YT, Um JH, Kim SH, Lim T, Lee H. Effect of promoter on Ni/MgO catalyst in C₈H₁₈ autothermal reforming in solid oxide fuel cell system. *Appl Catal A: Gen* 2010;384:10-17.
- [8] Takehira K, Shishido T, Wang P, Kosaka T, Takaki K. Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay. *J Catal* 2004;221:43-54.
- [9] Qi A, Wang S, Fu G, Ni C, Wu D. La-Ce-Ni-O monolithic perovskite catalysts potential for gasoline autothermal reforming system. *Appl Catal A: Gen* 2005;281:233-246.
- [10] Chen SQ, Wang H, Liu Y. Perovskite La-St-Fe-O(St=Ca,Sr) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol:the effect of the A site substitution. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:7995-8005.
- [11] Chen SQ, Liu Y. LaFe_yNi_{1-y}O₃ supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4735-4746.
- [12] Chen SQ, Li YD, Liu Y, Bai X. Regenerable and durable catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5849-5856.
- [13] Mukai D, Tochiya S, Murai Y, Imori M, Hashimoto T, Sugiura Y, Sekine Y. Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst. *Appl Catal A: Gen* 2013;453:60-70.

- [14] Merino N.A., Barbero B.P., Eloy P., Cadus L.E. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. *Appl Surf Sci* 2006;253:1489-1493.
- [15] Sugiura S, Mukai D, Murai Y, Tochiya S, Sekine Y. Oxidation resistance of $\text{Ni}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon. *Int J Hydrogen Energy* 2013;308:7822-7829.

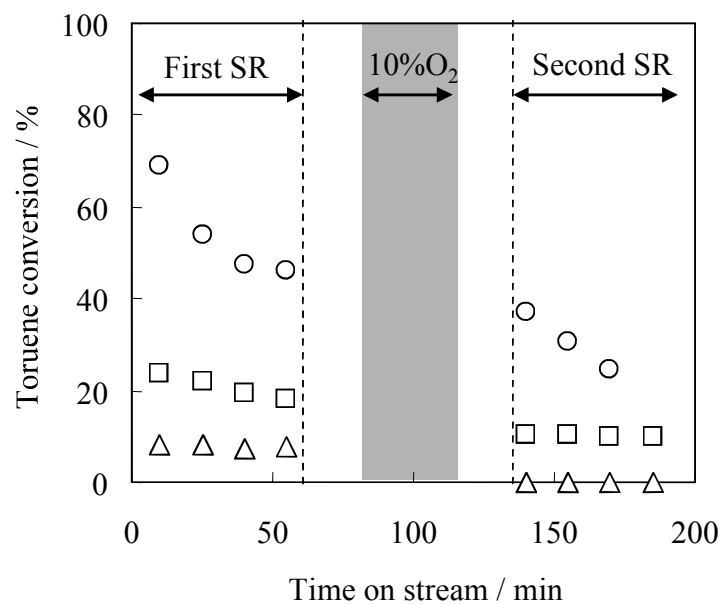


Figure 1. Effect of oxidative treatment for catalytic activities on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} (○), Ni/LaAlO₃ (□), and Ni/α-Al₂O₃ (△). Reaction conditions: W/F=3.4 g h mol⁻¹, S/C=2.0, reaction temperature: 873 K, oxidative treatment: O₂/Ar, 5/45 mL min⁻¹; temperature: 873 K. [15]

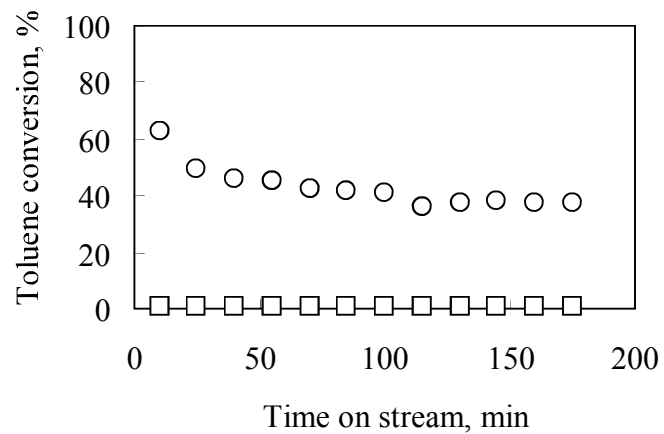


Figure 2. Effect of pre-reduction for catalytic activities on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} with pre-reduction (○), without pre-reduction (□). Reaction conditions: W/F, 3.4 g h mol⁻¹; S/C, 2.0; reaction temperature, 873 K. [15]

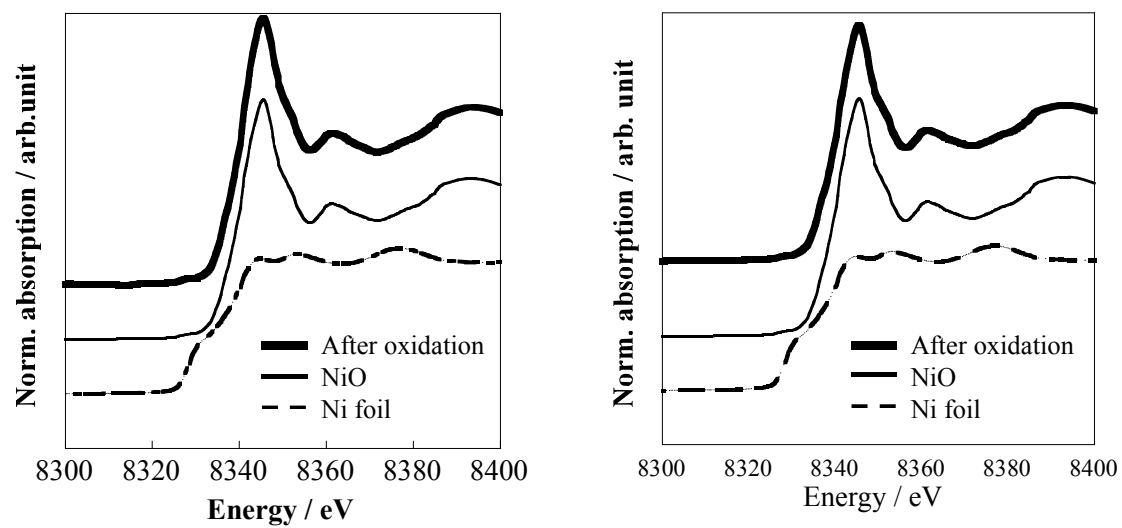


Figure 3. *in-situ* XANES spectra of Ni *K*-edge for (left) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and (right) Ni/α-Al₂O₃. [15]

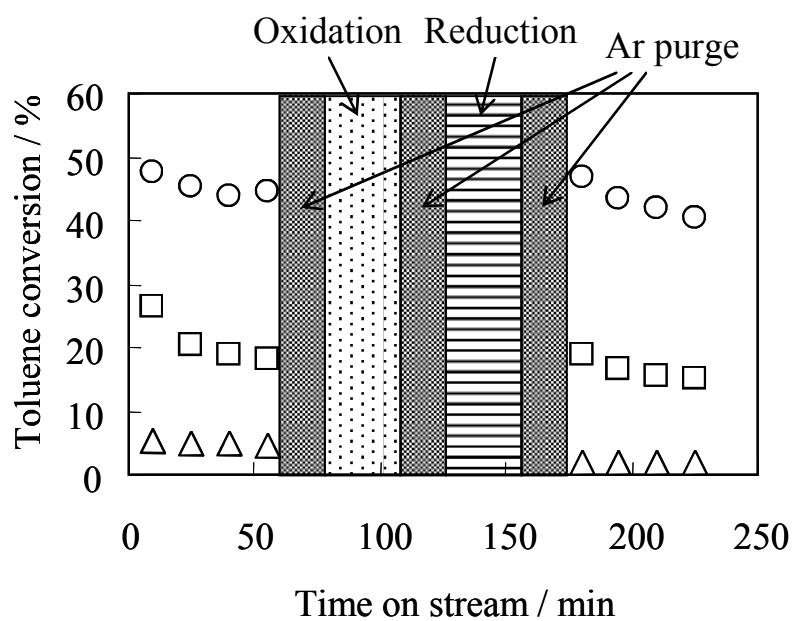


Figure 4. Effect of oxidation-reduction for catalytic activities on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3.8} (○), Ni/LaAlO₃ (□), and Ni/α-Al₂O₃ (△). Reaction conditions: W/F, 3.7 g h mol⁻¹; S/C, 2.0; reaction temperature, 873 K. Oxidation conditions: O₂/Ar, 5/45 mL min⁻¹; temperature, 873 K. Reduction conditions: H₂/Ar, 5/45 mL min⁻¹; temperature, 873 K. [15]

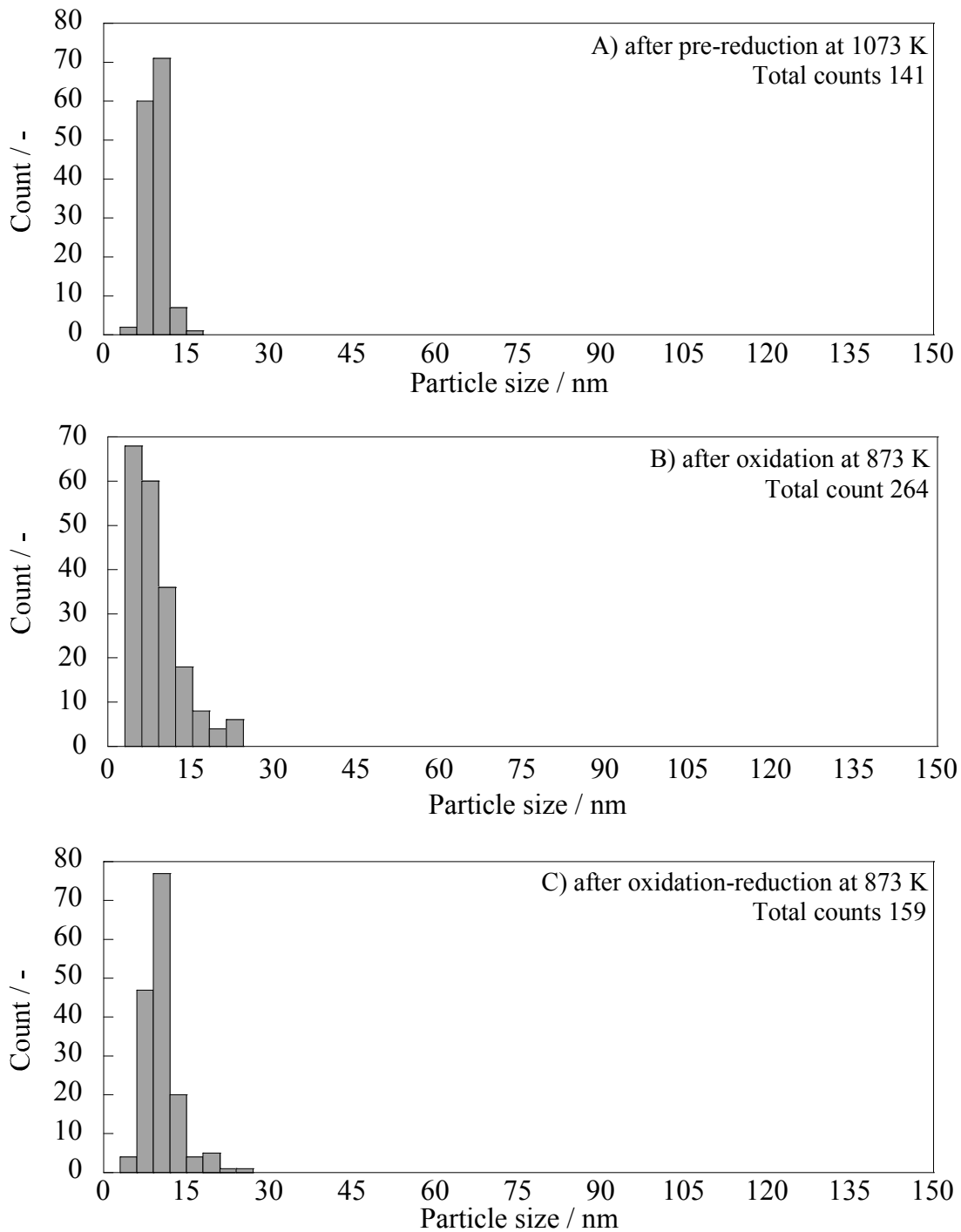


Figure 5. Particle size distribution of $\text{Ni/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ (A) after pre-reduction at 1073K, (B) after oxidation at 873K, (C) after oxidation – reduction at 873K. [15]

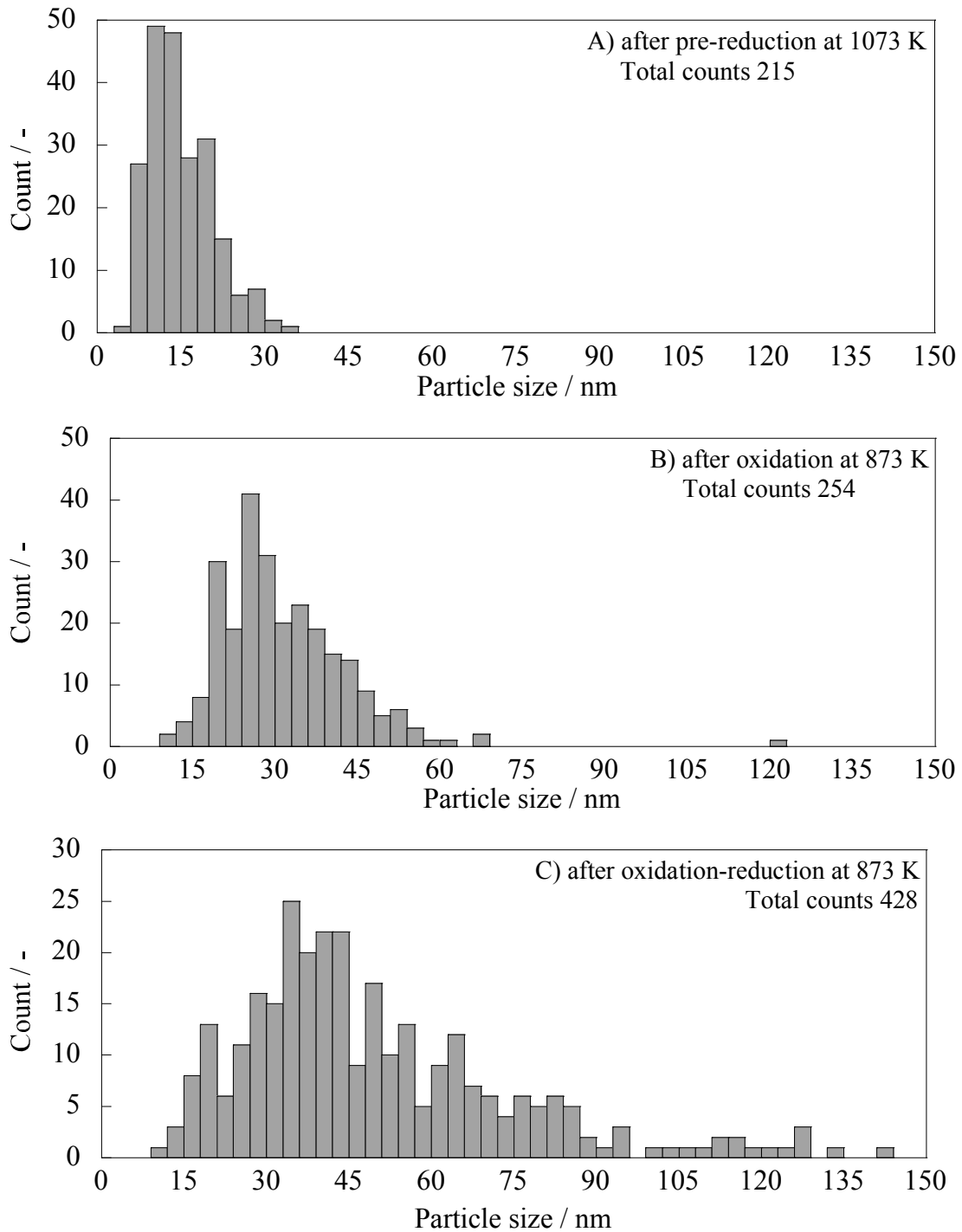


Figure 6. Particle size distribution of Ni/α-Al₂O₃ (A) after pre-reduction at 1073K, (B) after oxidation at 873K, (C) after oxidation – reduction at 873K. [15]

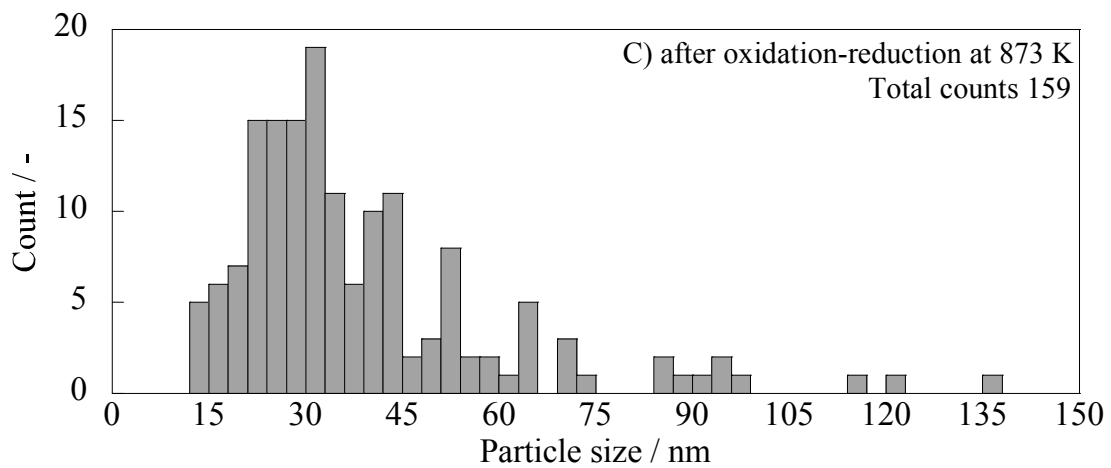
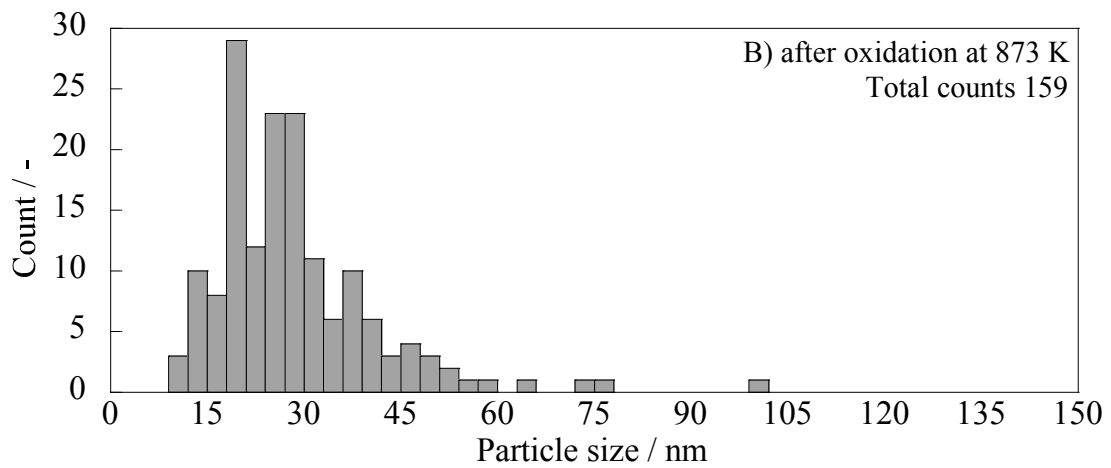
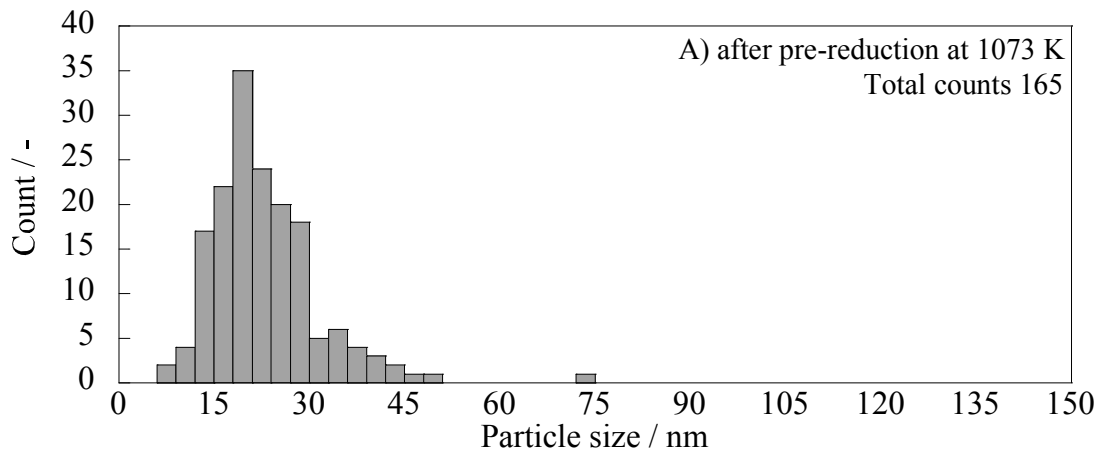
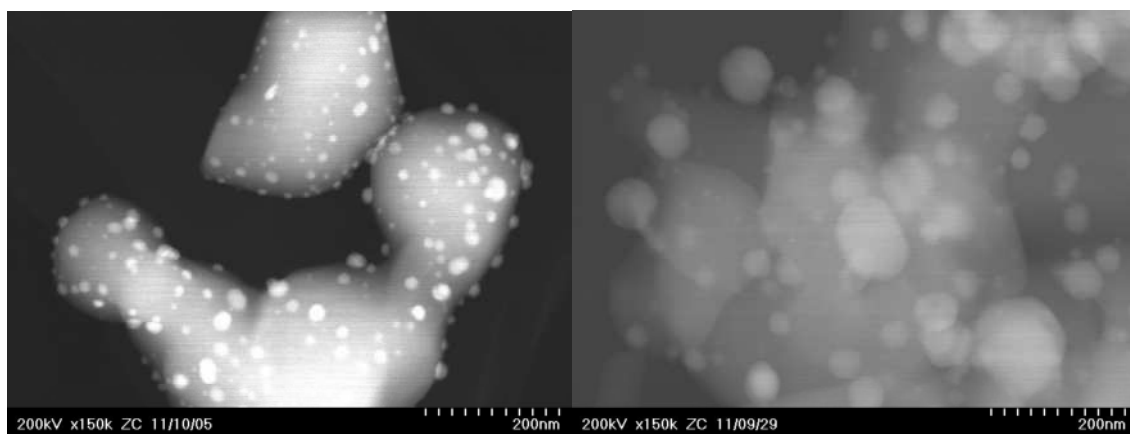


Figure 7. Particle size distribution of Ni/LaAlO₃ (A) after pre-reduction at 1073K, (B) after oxidation at 873K, (C) after oxidation – reduction at 873K. [15]

Table 1. Mean particle size of Ni over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}, Ni/LaAlO₃, and Ni/ α -Al₂O₃. [15]

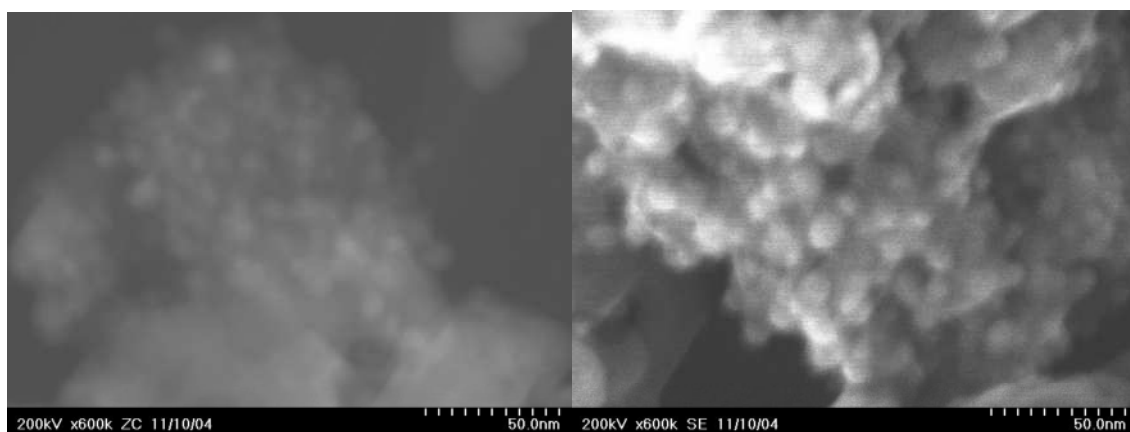
| Catalyst | Particle size of Ni / nm | | |
|---|--------------------------|-----------------|------------------------|
| | After first reduction | After oxidation | After second reduction |
| Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | 4.1 | 7.1 | 6.3 |
| Ni/LaAlO ₃ | 15.2 | 19.1 | 56.1 |
| Ni/ α -Al ₂ O ₃ | 8.1 | 17.4 | 41.1 |



Ni/ α -Al₂O₃

After reduction

After 2nd reduction



Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}

After reduction

After 2nd reduction

Figure 8. TEM photographs for Ni/ α -Al₂O₃ and Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} after 1st reduction and 2nd reduction. [15]

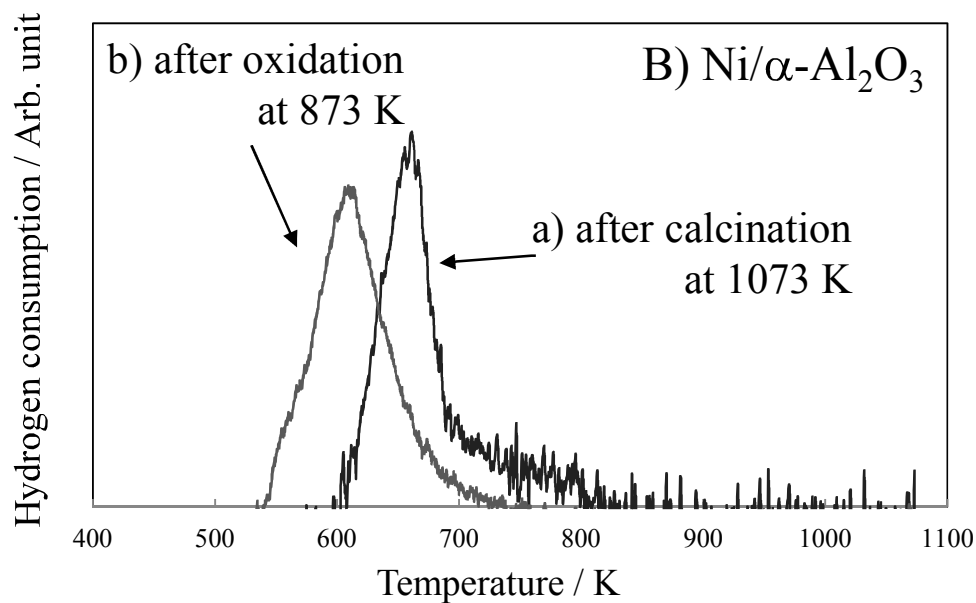
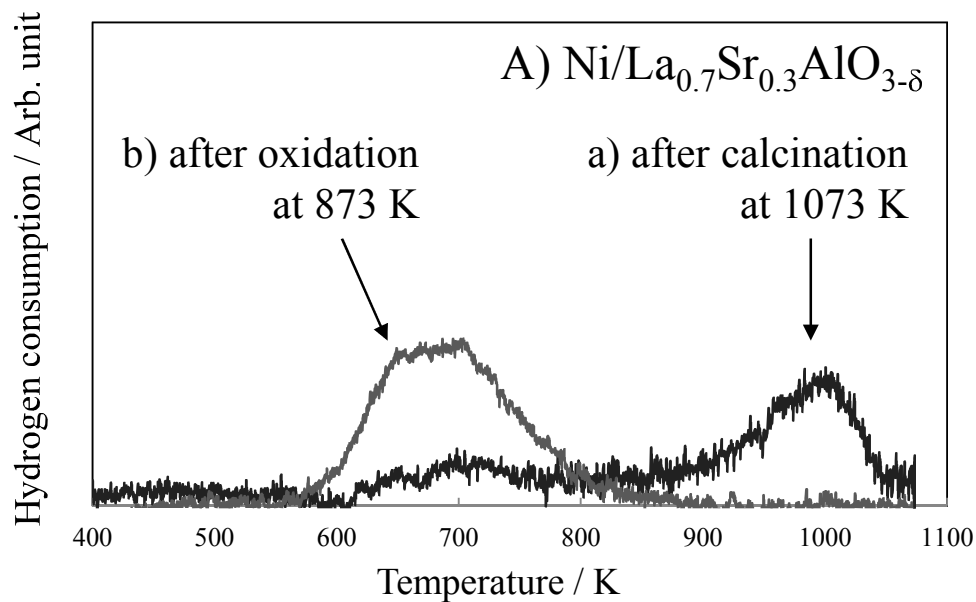
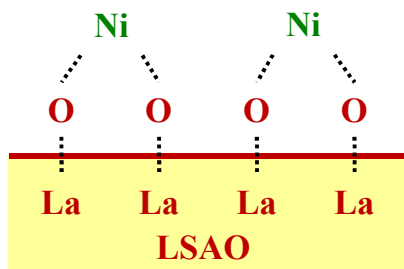


Figure 9. Temperature programmed reduction using TG for (A) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} (a) after calcination at 1073 K, (b) after oxidation at 873 K, (B) Ni/α-Al₂O₃ (a) after calcination at 1073 K, (b) after oxidation at 873 K. [15]

Table 2. Reduction temperature over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} and Ni/α-Al₂O₃ catalysts by TPR experiment. [15]

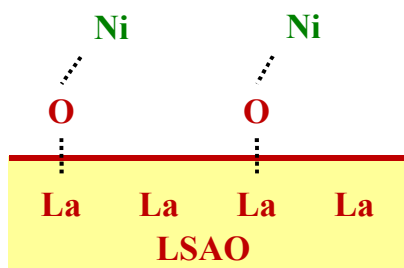
| | For as-made catalyst | After a reduction and oxidation treatment |
|---|--|---|
| Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ} | Two steps reduction 1st reduction at 700 K 2nd reduction at 1000 K | Single step reduction at 650 K |
| Ni/α-Al ₂ O ₃ | Single step reduction at 660 K | Single step reduction at 610 K |

After calcination



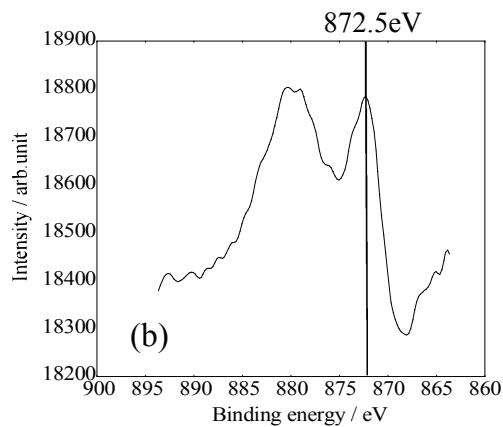
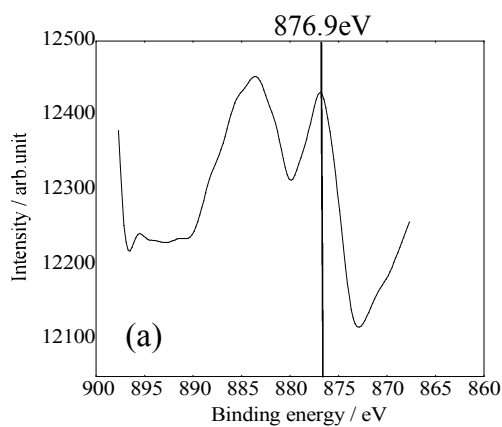
Steam reforming reaction does not proceed because Ni is not reduced under reaction atmosphere owing to the strong bond between Ni and surface oxygen of LSAO.

After pre-reduction

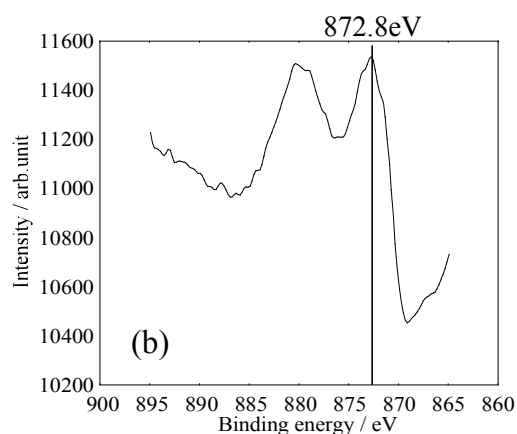
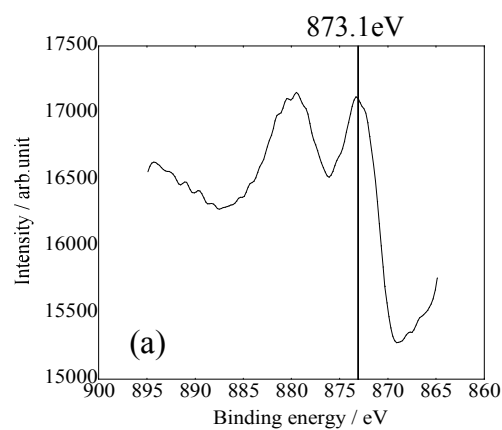


The bond between Ni and surface oxygen of LSAO weakens owing to decreasing the number of surface oxygen of LSAO during pre-reduction. Steam reforming reaction proceeds because Ni is reduced under reaction atmosphere owing to the weak bond between Ni and surface oxygen of LSAO.

Figure 10. Assumed mechanism of relationship between the oxidative state of Ni and reactivity on Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}



(A)



(B)

Figure 11. X-ray photoelectron spectra of Ni $2p_{1/2}$ for (a) after calcination at 1073 K and (b) after oxidation at 873 K. Catalyst: (A) Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3- δ} and (B) Ni/ α -Al₂O₃. [15]

第 4 章

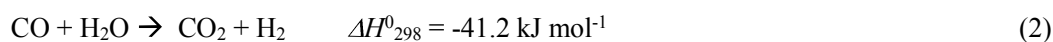
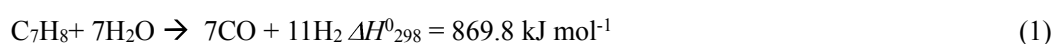
トルエンの水蒸気改質における Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ}の

Pt 添加効果

4.1. 緒言

すでに 2 章、および 3 章で述べたように Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} (Ni/LSAO) はトルエンの水蒸気改質において高い活性を示し、炭素析出量も少なかった。その機能をさらに高め、耐酸化性、および耐炭素析出性を向上させることを狙い、Ni/LSAO への Pt 修飾について検討した。通常の Ni 触媒は、水蒸気改質活性を示すためには Ni が金属状態であることが必要である。そこで、一般的に前処理還元を行った後に Ni のごく表面を酸化させて安定化してから取り扱われる。しかし、水蒸気改質反応を行った後に空気に曝されると Ni が酸化されて水蒸気改質活性を失う。しかし、第 3 章で示した通り、Ni/LSAO は、前処理還元は必要であるが、水蒸気改質後に酸化処理を行っても活性を示し、耐酸化性を有することが分かった。さらに、前処理還元を行わなくても水蒸気改質活性を示せば、高コストの還元工程を削減できるので望ましい。

本研究では、トルエンの水蒸気改質において Pt の少量添加により Ni/LSAO の触媒性能を向上させ、前処理還元無しでも水蒸気改質活性が進行するか検討した。トルエンの水蒸気改質は Eq. (1) で進み、続いて、水性ガスシフト反応 Eq. (2) が進む。



Ni 触媒を少量の Pt を含む貴金属で修飾するとメタンの水蒸気改質や酸化的水蒸気改質に効果的であると知られている[1–8]。バイメタル触媒の調製方法（逐次含浸、共含浸）は、触媒の構造、触媒活性、NiO の還元性、金属 Ni の耐酸化性に影響を及ぼす。Mukainakano ら[7]は、EXAFS を用いて α -Al₂O₃ に担持された Pd、および Ni の組成について検討した。高温還元雰囲気下では、逐次含浸法で調製した場合、バイメタル粒子の表面に分離した Pd 原子が存在した。一方、共含浸法を用いた場合、バイメタル粒子は、より近接した構造であった。共含浸法は、逐次含浸法より CN_{Pd-Ni}/(CN_{Pd-Pd} + CN_{Pd-Ni})が高かった。Tomishige ら[9]は、メタンの水蒸気改質において α -Al₂O₃ に Pt と Ni が担持されたバイメタル触媒について検討した。共含浸法で調製したバイメタル触媒は、Ni 触媒と同等の活性を示したが、逐次

含浸法で調製したバイメタル触媒は、上記の2種の触媒よりも低い活性を示した。彼らは、粒子径よりも表面組成が重要であると述べている。共含浸法で調製した触媒の表面のPtとNiはよく近接しているため、表面の主となる元素はNiである。一方、逐次含浸法で調製した触媒では、バイメタル粒子の表面にPtが分離して存在する。PtはNiより水蒸気改質活性が低いため、表面に分離したPtが原因で逐次含浸法の触媒の活性が低い可能性がある。Nishikawaら[10]は、Ni/CeO₂/Al₂O₃へのPt添加により、前処理還元無しでもバイオマスの水蒸気改質が進むことを明らかにした。Pt添加はNiの還元性を向上させ、Niはタール中の化合物により還元されたと報告している。

本論文では、Ni/ペロブスカイト型酸化物の触媒活性にPt添加が及ぼす影響について検討した。Niの還元性、Ni、およびPtの触媒構造、電子状態を、H₂-TPR、STEM-EDX、EXAFS、およびXPSを用いて評価した。

4.2. 実験

4.2.1. 触媒調製

ペロブスカイト型酸化物 La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} (LSAO) は錯体重合法を用いて調製した。5 wt%Ni/LSAO は、Ni(NO₃)₂·6H₂O (関東化学製) の溶液を用いて含浸担持し調製した。Ptは第2金属として担持した。Ni/LSAO に Pt(C₅H₇O₂)₂ (添川理化学製) のアセトン溶液を用いて含浸担持し、Pt/Ni/LSAO を得た。Pt前駆体に Pt(C₅H₇O₂)₂ を用いた理由は、例えば、H₂[PtCl₆]を用いた場合、Pt溶液は酸性であるため、担持されているNiが溶解するためである[4-7]。Pt担持後は、乾燥して、1073 K で1 h 焼成した。Pt担持量は、0.85 wt%とした。分析時の比較用に用いた 0.85 wt%Pt/LSAO は、LSAO に Pt(C₅H₇O₂)₂ (添川理化学製) のアセトン溶液を用いて含浸担持し調製した。

4.2.2. 活性試験

トルエンの水蒸気改質の活性試験は、873 K で固定床常圧流通式反応器を用いて実施した。触媒は、篩を用いて 250–500 μm の範囲で整粒し、SiC で希釈した。供給ガスは、C₇H₈:H₂O:Ar = 3%:42%:55% (全流量 100 mL min⁻¹)、GHSV は約 12,000 h⁻¹ とし、拡散律速を無視できる条件であることを予備試験で確認した。前処理還元は、H₂:Ar = 10%:90% (全流量 50 mL min⁻¹)、1073 K で 0.5 h 実施した。生成物の生成速度は、GC-TCD、および GC-FID を用いて解析した。トルエン転化率は、以下の式で定義した。

$$C_7H_8 \text{ conversion (\%)} = \frac{r_{CO} + r_{CH_4} + r_{CO_2} + 6 \times r_{C_6H_6}}{7 \times C_7H_8 \text{ feed}} \times 100 \quad (3)$$

r: formation rate of each product

各触媒の3 h 反応後の炭素析出量は、昇温酸化測定 (temperature programmed oxidation :

TPO) で生成した CO、および CO₂ を解析して求めた。供給ガスは、O₂:N₂= 10%:90% (全流量 100 mL min⁻¹)、昇温速度は 10 K min⁻¹ で実施した。

4.2.3. キャラクターゼーション

Pt/Ni/LSAO (as made、還元後、反応後) の微細構造を観察するため、SPring-8 の BL14B2 で Pt L₃-edge で *ex situ* XAFS 測定を実施した。as made の触媒は、空气中、1073 K で 1 h 焼成して得た。還元処理は、常圧固定床石英製反応器を用い、1073 K で 0.5 h 実施した。反応後サンプルを調製するためのトルエンの水蒸気改質処理は、常圧固定床石英製反応器を用い、前処理還元を行わず、873 K で 0.5 h 実施した。続いて、サンプルは、空気による酸化を避けるため窒素雰囲気下でガス遮蔽バックの中に入れた。単色の X 線ビームを出すために結晶性 Si (1 1 1) を用いた。測定は、蛍光法を用いて室温で実施した。k³-weighted EXAFS スペクトルをフーリエ変換し、3–12 Å⁻¹ の Δk を得た。フーリエ変換後に得たスペクトルは、標準サンプル (Pt 箔 : Pt-Pt 結合、Na₂Pt(OH)₆ : Pt-O 結合) を用いて適合させた。それぞれのスペクトルのカーブフィッティングは、ソフトウェア (REX2000 : リガク) を用いて実施した。Pt と Ni の合金構造の解析を実施しており、Pt-Ni 結合の理論的な数値は、FEFF8 プログラムを用いて計算した。また、Ni の XAFS 測定は、透過法を用いて実施し、Ni K-edge での XANES 領域を解析した。

Ni 触媒の還元性を H₂-TPR を用いて測定した。水素濃度 10% のガス流通下、昇温速度 10 K min⁻¹ で、室温から 1073 K まで測定し、触媒の重量変化を熱重量計 (thermogravimetry : TG、TG-50A : 島津製作所) を用いて解析した。H₂-TPR を測定する前に、触媒を不活性ガス中で 1073 K で 30 min 熱処理し、吸着水を完全に除去した。従って、触媒の重量減少は、触媒の還元のみに関与するものと推定される。水素消費量は、重量減少から算出した。50 s 前後の平均重量で処理し、プロファイルを描いた。

各触媒の Ni、または Pt の電子状態を XPS (1800 MC : ULVAC-PHI Inc.) で測定した。Ni 2p_{1/2} での測定は、Ni/LSAO (as made)、Pt/Ni/LSAO (as made)、および Ni/LSAO (還元後) について実施した。Pt 4d_{5/2} での測定は、Pt/Ni/LSAO (as made)、Pt/LSAO (as made)、および Pt/LSAO (還元後) について実施した。測定には、非単色の放射線 Mg Kα を用いた。束縛エネルギーは、C 1s (284.8 eV) で調整した。

各処理 (as made、還元後) 後の Pt/Ni/LSAO の表面構造は、STEM (HF-2210 : 日立製作所) を用いて解析した。

4.3. 結果、および考察

4.3.1. Ni/LSAO の触媒性能への Pt 添加効果

第 2 章の検討で示したように、Ni/LSAO は、担体であるペロブスカイト型酸化物の格子酸素の寄与により、Ni/LAO、および Ni/α-Al₂O₃ よりも高い活性を示した。また、Ni/LSAO は、前処理還元を行わないと全く活性を示さなかった。この結果は、反応の活性点は、金

属 Ni (Ni^0) であることを示している。

Ni/LSAO のさらなる高性能化を目指して、第 2 金属として様々な金属を添加した。その評価結果を Table 1 に示す。Cs 添加が最も活性向上効果が大きかったが、炭素析出量は $240 \text{ mg g-cat}^{-1}$ と大幅に増加した。一方、Pt 添加では活性はほとんど変化しなかったが、炭素析出量は 10 mg g-cat^{-1} と大幅に減少し、炭素析出抑制効果が見られた。Pt 添加は Ni の還元性向上も期待できるため[10]、第 2 金属に Pt を選択した。

Ni/LSAO に微量の Pt を第 2 金属として添加し、前処理還元無しで活性試験を実施した。Pt 担持量は 0.85 wt\% とし、この時の Pt/Ni モル比は 0.05 である。Ni/LSAO、および Pt/Ni/LSAO 上でのトルエンの水蒸気改質において前処理還元有り、無しでのトルエン転化率を Fig. 1 に示す。Pt/Ni/LSAO は前処理還元無しの時でさえも、前処理還元有りの時とほとんど同じ活性を示した。また、この時の活性は、前処理還元有りの Ni/LSAO と同等であった。これらの結果から、Pt 添加により、①水蒸気改質の雰囲気下で NiO は Ni^0 に即座に還元された、②Ni の電子状態が Ni^{2+} から Ni^0 へ変化した、以上の 2 つの可能性が考えられる。

また、反応後の炭素析出量は、Ni/LSAO : 57 mg g-cat^{-1} 、Pt/Ni/LSAO (前処理還元有り) : 10 mg g-cat^{-1} 、Pt/Ni/LSAO (前処理還元無し) : 8 mg g-cat^{-1} であった。Pt 添加は、Ni/LSAO の前処理還元無しでの活性を向上させると共に、耐炭素析出性も向上させた。

4.3.2. Ni の還元性に対する Pt 添加効果

Pt/Ni/LSAO は、前処理還元無しでも高い活性を示した。そこで、 H_2 -TPR、XPS、および XANES を用いて、Ni の還元性、および電荷状態について検討した。

Ni/LSAO、および Pt/Ni/LSAO について H_2 -TPR を行った。 H_2 -TPR プロファイルを Fig. 2 に示す。Ni/LSAO では、2 つの還元ピーク (700 K、および 1000 K) が見られた。低温のピークは、LSAO 担体と弱く相互作用している酸化 Ni に起因すると考えられる。一方、高温のピークは、LSAO 担体と強く相互作用している酸化 Ni に起因すると考えられる。また、水素消費量は、高温側が支配的であった。これらの結果から、Ni/LSAO は、1073 K での前処理還元が必要であり、前処理還元無しでは 873 K で反応が進まなかったと考えられる。Pt/Ni/LSAO では、2 つの還元ピーク (620 K、および 700 K) が見られた。Pt 添加により、酸化 Ni の還元温度は大幅に低下した。また、水素消費量は、低温側が支配的であった。Pt/Ni/LSAO では、反応雰囲気下 (トルエン、CO、および H_2) において Ni は容易に還元されるため、873 K の前処理還元無しで反応が進むと考えられる。この還元挙動は、前処理還元無しでの触媒性能に密接に関係していると考えられる。各触媒の測定範囲での水素消費量 (mmol g-cat^{-1}) は、次に示すとおりであり、カッコ内は理論的数値を示した。Pt/Ni/LSAO : 0.694 (0.84)、および Ni/LSAO : 0.751 (0.852)。理論値は、NiO が完全に Ni^0 に還元される水素消費量である。 H_2 -TPR において、酸化 Ni 種の 70–90% が還元されたと考えられる。

Pt/Ni/LSAO の Ni、および Pt の電荷状態について検討するため、XPS 測定を Ni $2p_{1/2}$ 、および Pt $4d_{5/2}$ で実施した。各軌道の束縛エネルギーは、C1s (284.8 eV) で調整した。Ni/LSAO

(as made)、Pt/Ni/LSAO (as made)、および Ni/LSAO (還元後) の Ni $2p_{1/2}$ を Fig. 3 に示した。Ni/LSAO (as made)、Pt/Ni/LSAO (as made) の Ni $2p_{1/2}$ の束縛エネルギーは、それぞれ 876.78 eV、873.02 eV であり、Pt 添加により Ni $2p_{1/2}$ の束縛エネルギーは低下した。さらに、Pt/Ni/LSAO (as made) の束縛エネルギーは、Ni/LSAO (還元後) の束縛エネルギー 873.90 eV に近かった。Pt 添加により Ni の電荷状態は、Ni⁰ に近くなった。Pt/LSAO (as made)、Pt/Ni/LSAO (as made)、および Pt/LSAO (還元後) の Pt $4d_{5/2}$ を Fig. 4 に示す。Pt/LSAO (as made)、Pt/LSAO (還元後) の Pt $4d_{5/2}$ の束縛エネルギーは、それぞれ 315.92 eV、315.14 eV であった。Pt/Ni/LSAO (as made) の束縛エネルギーは 316.53 eV であり、Pt/LSAO (as made) の束縛エネルギーより高かった。Pt/Ni/LSAO の Ni が近接することにより、Pt の電荷状態は、酸化状態になったと考えられる。Pt/Ni/LSAO の XPS の結果より、Pt から Ni への電子の寄与があり、Ni の電荷状態が Ni⁰ に変化したと考えられる。

Pt/Ni/LSAO の Ni の電荷状態を評価するために XANES 解析を実施した。Pt/Ni/LSAO (as made、還元後、および反応後) の XANES スペクトルを Fig. 5 に示す。各処理を行ったサンプルの Ni⁰ と NiO の比率を算出した。as made のサンプルは完全に酸化状態であった。この結果は、XPS で得た結果と異なった (XPS 測定では、Pt/Ni/LSAO における Ni は金属状態であった)。XANES 測定ではバルクの電荷状態が反映されるが、XPS 測定では表面の電荷状態が反映されるため、Ni 粒子のバルクと表面の電荷状態が異なっていると考えられる。還元後のサンプルでは、Ni⁰ の比率が大きかった (Ni⁰:NiO = 74.1:25.9)。前処理還元無しで反応後のサンプルでは、還元後のサンプルと異なり Ni は部分的に還元されていた (Ni⁰:NiO = 26.3:73.7)。すなわち、水蒸気改質反応中の還元雰囲気は、水素での還元処理と比較し還元力が弱いと考えられる。以上の結果より、Pt と Ni の界面の Ni は還元状態であり活性点として機能し、前処理還元無しでも水蒸気改質反応が開始したと考えられる。また、Ni はバルクまで完全に還元されている必要は無く、Ni 粒子の表面が部分的に還元されていれば水蒸気改質反応が継続的に進むと考えられる。

4.3.3. Pt/Ni/LSAO の表面構造

Pt/Ni/LSAO の表面構造を解析するため、STEM-EDX、および EXAFS 測定を実施した。

Pt/Ni/LSAO の表面構造を STEM-EDX で観察した。as made、前処理還元無しでの反応後、および還元後の STEM 像と Ni、および Pt の EDX マッピングを Fig. 6 に示す。as made の STEM 像では、Pt 粒子は観察されなかった。EDX マッピングでは、Pt は高分散しており、Ni 表面に局在していなかった。前処理還元無しでの反応後、および還元後においても、STEM 像では Pt 粒子は観察されず、また、EDX マッピングでは Pt 粒子と Ni 粒子の位置は完全に一致した。これらの結果から、還元雰囲気下では、添加した Pt は Ni と隣接構造を形成していると考えられる。

Pt と Ni の微細構造を解析するため、Pt/Ni/LSAO の EXAFS 測定を実施した。各処理後 (as made、還元後、前処理還元無しでの反応後) での Pt/Ni/LSAO の Pt L_3 -edge スペクトルを解

析した。フーリエ変換後の Pt L_3 -edge スペクトルを Fig. 7 に、このスペクトルをカーブフィッティング解析した結果を Table 2 に示す。標準サンプルには、Pt-Pt 結合用に Pt 箔を、Pt-O 結合用に $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ を用いた。as made では、Pt-O 結合のみ確認された。一方、還元後、および前処理還元無しでの反応後では、Pt-O 結合は見られず、Pt-Pt 結合が見られた。すなわち、Pt の状態は、金属であった。また、Pt-Pt 結合の距離は、いずれも 2.66 Å であった。これは、Pt 箔の Pt-Pt 結合の距離 2.77 Å より小さかった。Pt/Ni/LSAO の Pt の結晶構造は、Pt 箔とは異なると考えられる。さらに、還元後、および前処理還元無しでの反応後では、Pt-Ni 結合が見られた。Pt-Ni 結合の理論的な数値は、FEFF8 プログラムを用いて算出した。還元後、および前処理還元無しでの反応後の Pt-Ni 結合距離は、それぞれ 2.56 Å、および 2.53 Å であった。これらの数値は、Ni-Ni 結合距離 2.49 Å に近かった。これらの結果より、表面の Pt は Ni の結晶構造に組み込まれ、Pt と Ni の合金が生成していると考えられる。もし、Pt と Ni が合金構造として均一に混合していれば、Pt-Pt の配位数と Pt-Ni の配位数の比は、組成 (Pt/Ni モル比 : 0.05) と一致するはずである[11]。しかし、還元後の比は 0.52 (Pt-Pt : 4.12、Pt-Ni : 7.88)、前処理還元無しでの反応後の比は 2.2 (Pt-Pt : 8.08、Pt-Ni : 3.68) であり、これらの数値は理論的な数値より高かった。従って、Pt は Ni と相互作用し、Ni の表面に存在すると考えられる。雰囲気中の還元の強さによって配位数の違いが見られており、前処理還元無しでの反応後よりも還元後では、Pt は Pt と Ni の界面において Ni 粒子の中により固溶していると考えられる。同様の効果が、Pt/Ni バイメタル触媒を用いた多くの反応系で報告されている[12–14]。Pt と Ni の相互作用をより精密に解明するために、Ni K -edge での EXAFS スペクトルを評価すべきであるが、Pt/Ni モル比が非常に小さく、Ni K -edge スペクトルでは Pt-Ni 結合を観察することができなかった。

4.4. 結論

Ni/LSAO は前処理還元無しでは活性を示さなかったが、Pt を添加した Pt/Ni/LSAO では前処理還元無しでも前処理還元有りと同程度の活性を示した。また、その活性は Ni/LSAO の前処理還元有りの時と同程度であった。また、Pt 添加により、耐炭素析出性も向上した。

H_2 -TPR 測定では、Pt 添加により Ni の還元性が向上していることが分かった。また、XPS による解析により、Pt/Ni/LSAO (as made) 上の Ni の電荷状態は、 Ni^0 に非常に近く、Ni/LSAO (還元後) の Ni とほとんど同じであった。Pt/Ni/LSAO (as made) の Pt の電荷状態は、Pt/LSAO (as made) よりもより酸化状態であった。これらの結果より、Pt から Ni への電子の寄与があり、Ni の還元性が向上していると考えられた。さらに、XANES による解析により、Pt/Ni/LSAO のバルクの Ni は、as made では酸化状態であり、前処理還元無しでの反応後に Ni は部分的に還元されていることが分かった。

STEM-EDX、および EXAFS による解析により、Pt/Ni/LSAO の Pt と Ni は、近接構造であり、前処理還元無しでの反応後には Pt-Ni 合金が生成していることが明らかとなった。

以上より、 H_2 -TPR、XPS、XANES、STEM-EDX、および EXAFS の解析結果を総合して

考えると、as made の Pt と Ni の界面の Ni は金属状態であり、これが活性点として機能し、前処理還元無しでも反応が進んだと考えられる。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る (Fig. 8)。この Pt-Ni 合金化により Ni 粒子表面の Ni が希釈され、炭素析出の原因とされる Ni-Ni 結合の連続面が減少し、炭素析出が抑制されたと考えられる。

4.5. 参考文献

- [1] D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 408 (2011) 1–24.
- [2] K. Tomishige, S. Kanazawa, M. Sato, K. Ikushima, K. Kunimori, *Catal. Lett.* 84 (2002) 69–74.
- [3] K. Tomishige, S. Kanazawa, S. Ito, K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 71–82.
- [4] B. Li, S. Kado, Y. Mukainakano, M. Nurunnabi, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 304 (2006) 62–71.
- [5] Y. Mukainakano, B. Li, S. Kado, T. Miyazawa, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 318 (2007) 252–264.
- [6] Y. Mukainakano, K. Yoshida, S. Kado, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4891–4901.
- [7] Y. Mukainakano, K. Yoshida, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today* 132 (2008) 101–108.
- [8] K. Yoshida, N. Begum, S. Ito, K. Tomishige, *Appl. Catal. A: Gen.* 358 (2009) 186–192.
- [9] K. Tomishige, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 50 (2007) 287–298.
- [10] J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Nakamura, M. Asadullah, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* 9 (2008) 195–201.
- [11] B. Li, S. Kado, Y. Mukainakano, T. Miyazawa, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* 245 (2007) 144–155.
- [12] Y. Chen, O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Kaoru, *Catal. Lett.* 39 (1996) 91–95.
- [13] M. Nurunnabi, K. Fujimoto, K. Suzuki, B. Li, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Commun.* 7 (2006) 73–78.
- [14] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, L. Petrov, *Appl. Catal. A: Gen.* 323 (2007) 188–201.
- [15] D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.* 471 (2014) 157–164.

Table 1

Catalytic activities of second metal/5 wt%Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} catalysts for steam reforming of toluene and the amounts of carbon deposition on these catalysts after the reaction for 180 min: W/F = 3.4 g h mol⁻¹, S/C = 2.0, and reaction temperature: 873 K.

| Second metal | Supported amount / 10 ⁻⁴ mol g-cat ⁻¹ | Conversion / % | | Amount of carbon deposition* / mg g-cat ⁻¹ |
|--------------|---|----------------|---------|---|
| | | 10 min | 175 min | |
| Mn | 1.7 | 52 | 31 | 138 |
| Fe | 1.7 | 15 | 11 | 23 |
| Co | 1.7 | 47 | 35 | 83 |
| Cu | 1.7 | 23 | 24 | 133 |
| Zn | 1.7 | 50 | 36 | 235 |
| Ga | 1.7 | 53 | 31 | 78 |
| Mg | 0.041 | 40 | 31 | 78 |
| Sn | 0.37 | 36 | 17 | 12 |
| Cs | 0.17 | 70 | 53 | 240 |
| Bi | 0.31 | 0 | - | - |
| Pd | 0.43 | 43 | 26 | 97 |
| Pt | 0.44 | 57 | 41 | 10 |
| Au | 0.41 | 66 | 46 | 126 |

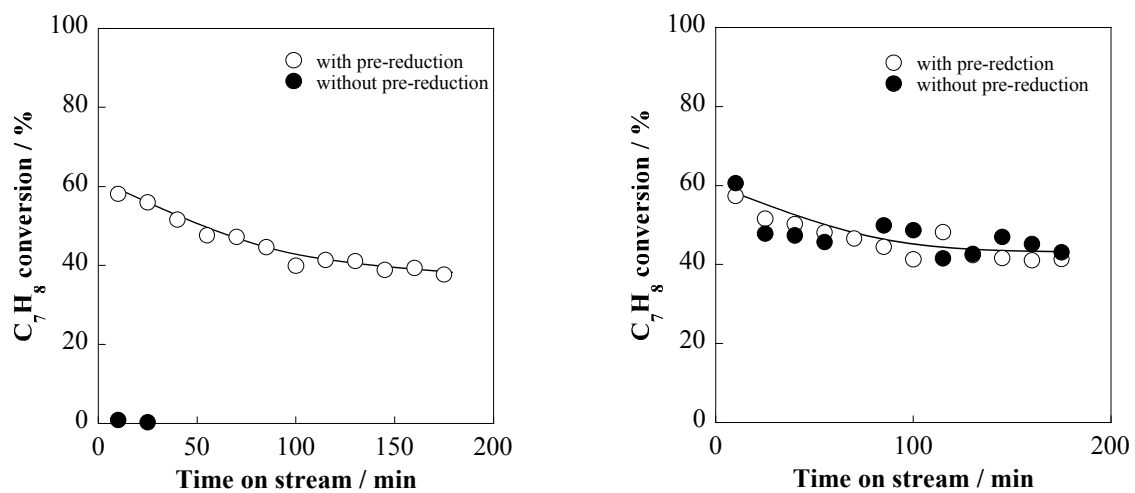


Figure 1. Toluene conversions on Ni/LSAO (left) and Pt/Ni/LSAO (right) with/without pre-reduction. [15]

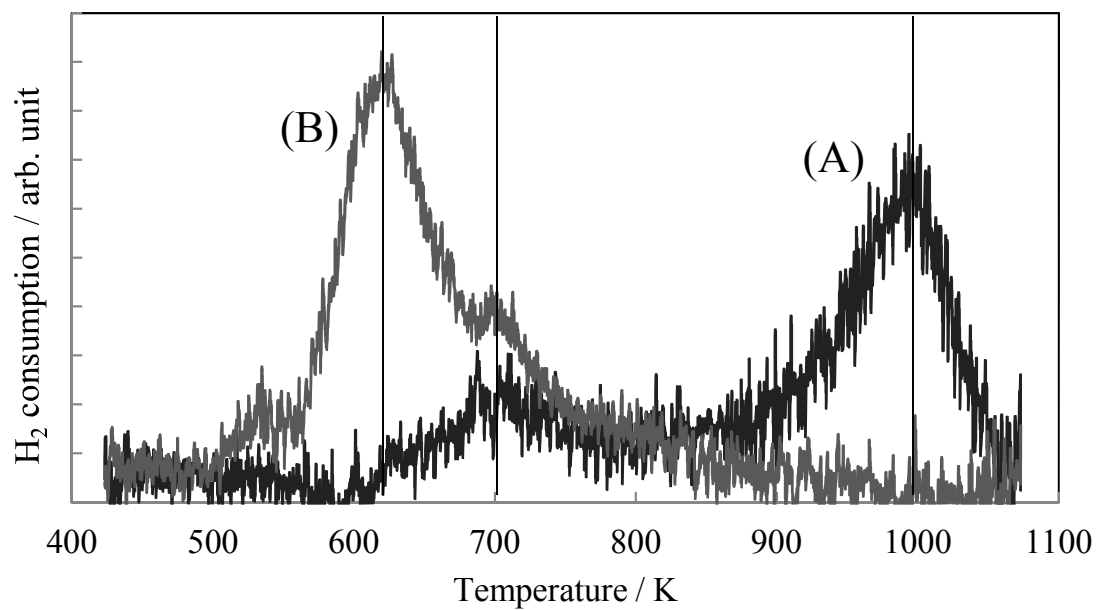


Figure 2. Temperature programmed reduction using TG for (A) Ni/LSAO, (B) Pt/Ni/LSAO after calcination at 1073 K. [15]

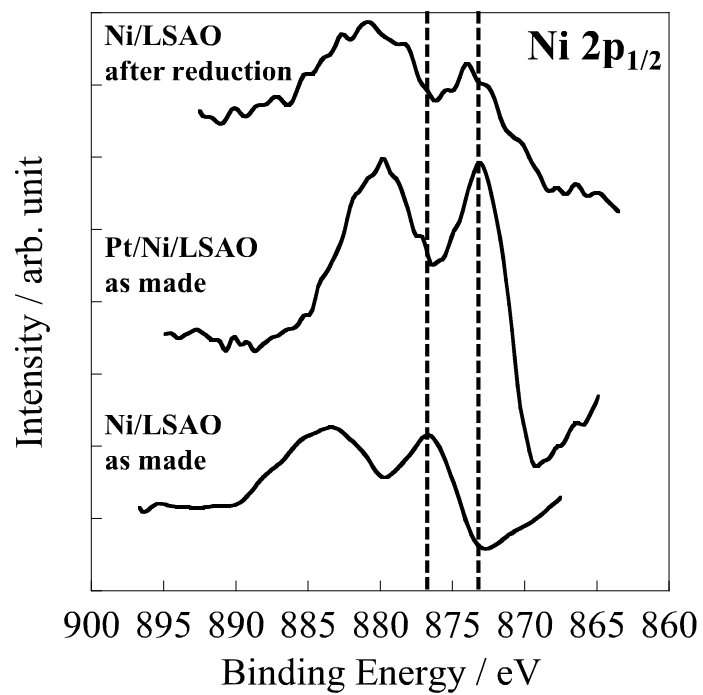


Figure 3. XPS spectra for Ni 2p_{1/2} on Ni/LSAO (as made), Pt/Ni/LSAO (as made) and Ni/LSAO (after reduction). [15]

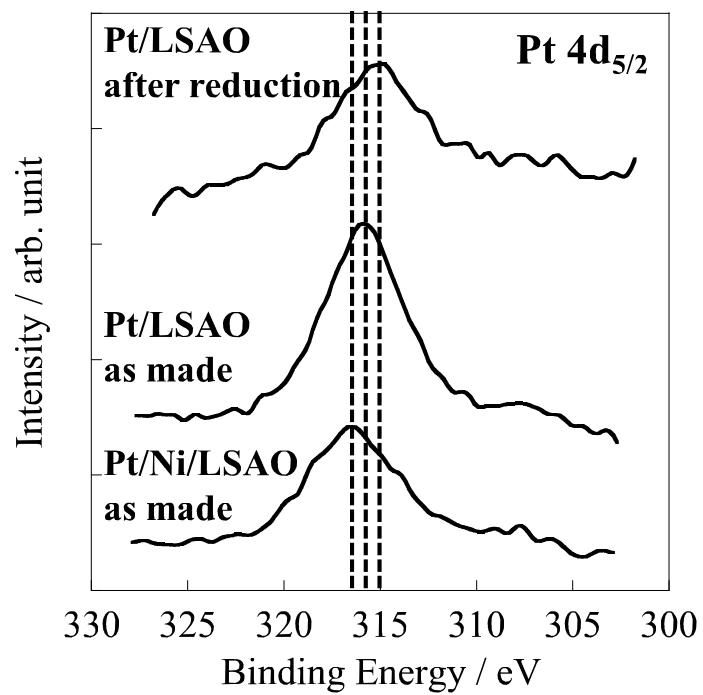


Figure 4. XPS spectra for Pt 4d_{5/2} on Pt/Ni/LSAO (as made), Pt/LSAO (as made) and Pt/LSAO (after reduction). [15]

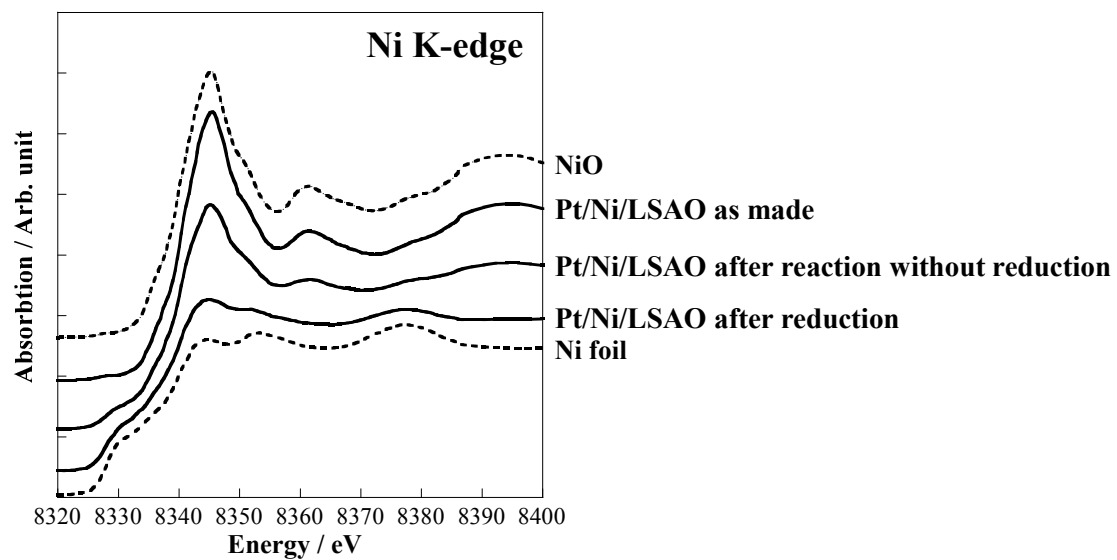


Figure 5. *ex-situ* XANES spectra of Ni *K*-edge for Pt/Ni/LSAO (as made), Pt/Ni/LSAO (after reaction without reduction), and Pt/Ni/LSAO (after reduction). [15]

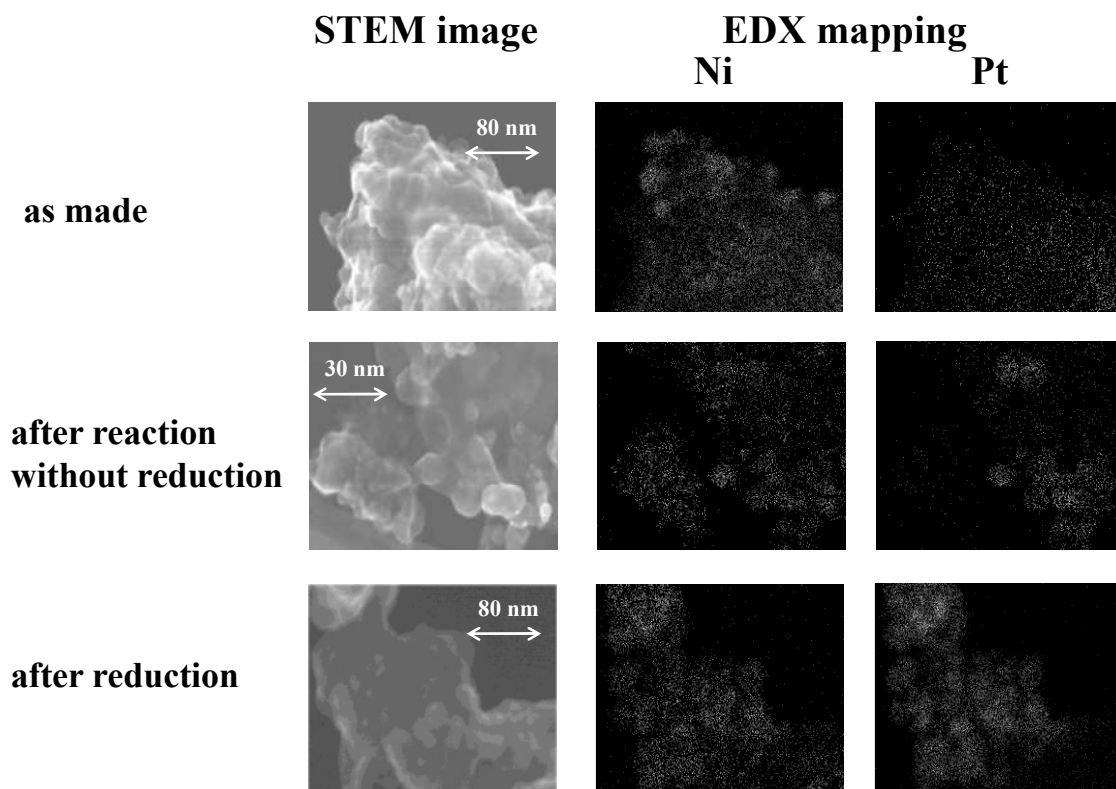


Figure 6. STEM images of Pt/Ni/LSAO (as made, after reaction without reduction, and after reduction) and EDX mappings for Pt and Ni. [15]

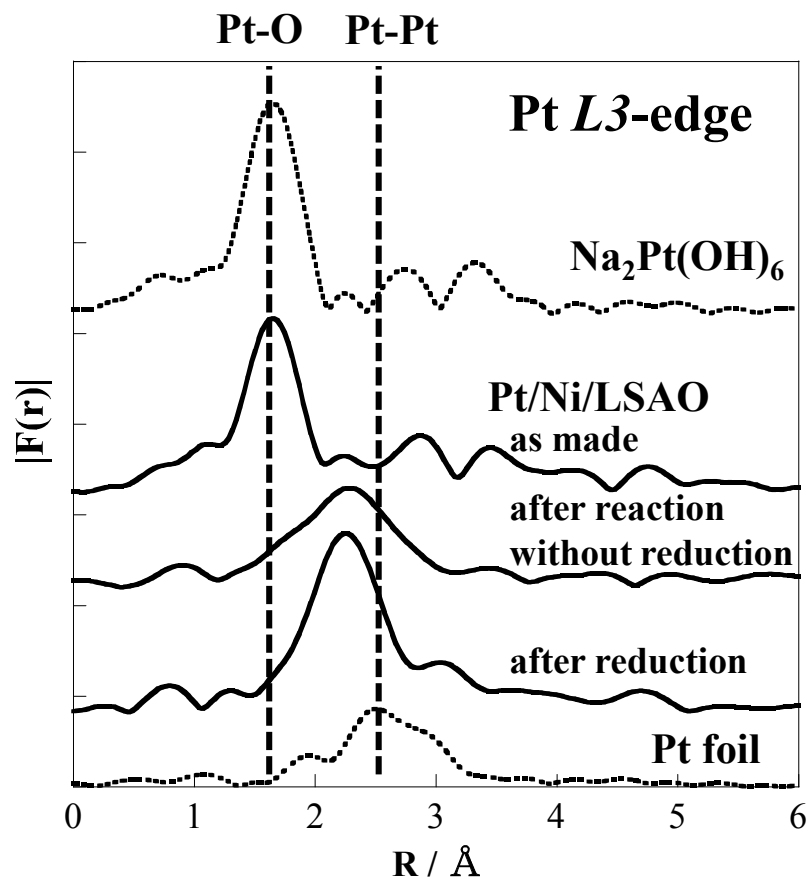


Figure 7. EXAFS spectra for Pt L_3 -edge after Fourier transformation on Pt/Ni/LSAO after each treatment. [15]

Table 2

Curve fitting parameters for EXAFS spectra on Pt/Ni/LSAO after each treatment. [15]

| Catalyst | Shell | CN | $R / \text{\AA}$ | dE / eV | $DW / \text{\AA}$ | $R_f / \%$ |
|--|-------|------|------------------|------------------|-------------------|------------|
| Pt/Ni/LSAO as made | Pt-O | 6.76 | 2.07 | -0.051 | 0.065 | 0.28 |
| Pt/Ni/LSAO after reduction | Pt-Pt | 7.19 | 2.69 | -1.12 | 0.079 | 1.47 |
| | Pt-Ni | 3.98 | 2.52 | 4.42 | 0.088 | |
| Pt/Ni/LSAO after reaction without reduction | Pt-Pt | 4.97 | 2.66 | -7.73 | 0.084 | 0.21 |
| | Pt-Ni | 5.43 | 2.54 | 6.21 | 0.095 | |
| Pt foil | Pt-Pt | 12 | 2.77 | | | |
| $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ | Pt-O | 6 | 2.06 | | | |
| Ni foil | Ni-Ni | 12 | 2.49 | | | |

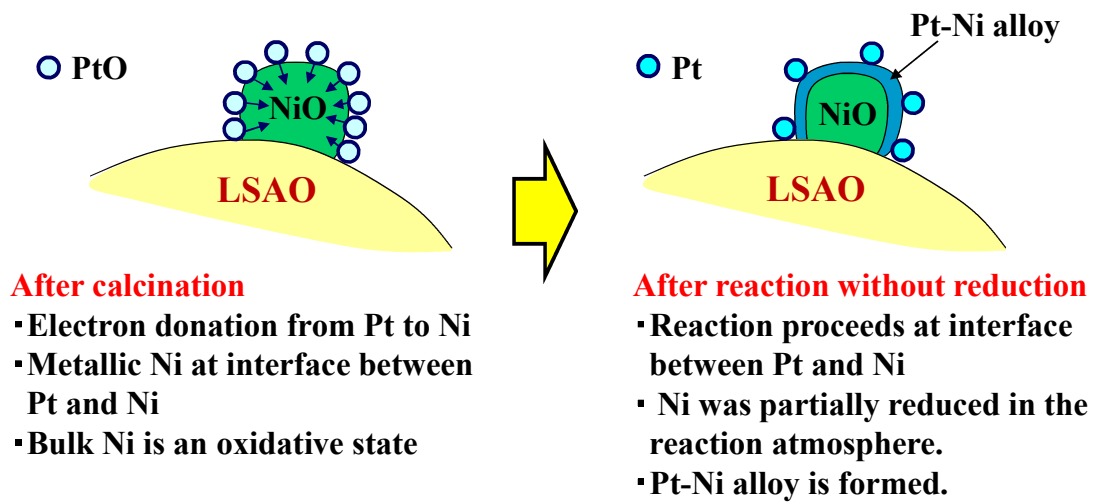


Figure 8. Structure change of Pt/Ni/LSAO during toluene steam reforming reaction

第 5 章

結論

5.1. 結果の概要

本研究の結果の概要を章ごとにまとめると以下のようなになる。

第 1 章では、水素社会の実現に向けて経済産業省は 2014 年 6 月に“水素・燃料電池戦略ロードマップ”を策定しており、この概略について述べた。次に定置用燃料電池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/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} (以下、Ni/LSAO) の反応特性と反応機構について検討した。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 LaAlO₃ (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/α-Al₂O₃ について H₂¹⁸O を用いた過渡応答測定を行った。その結果、873 K では Ni/LSAO 上でのみ ¹⁸O 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/α-Al₂O₃ 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 C₇ 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検討した。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。酸化耐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/α-Al₂O₃ 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つ

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。そこで、酸化処理後の Ni/LSAO、および Ni/ α -Al₂O₃ 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 α -Al₂O₃ 上の Ni は完全に酸化されていることが分かった。次に、Ni/ α -Al₂O₃ 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/ α -Al₂O₃ 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んだと考えられた。

第 4 章では、Ni/LSAO への第 2 金属添加効果について検討した。多くの金属の中で Pt では炭素析出抑制効果が見られたため、第 2 金属に Pt を選択し、Pt 添加効果について検討した。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。また、Pt 添加により炭素析出量も減少した。そこで、H₂-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。H₂-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、Ni⁰ 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) よりも酸化的であった。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、前処理還元無しでの反応後では Ni は部分的に還元されていることが分かった。また、Pt *L*₃-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水蒸気改質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。この Pt-Ni 合金化により Ni 粒子表面の Ni が希釈され、炭素析出の原因とされる Ni-Ni 結合の連続面が減少し、炭素析出が抑制されたと考えられた。

5.2. 今後の課題

家庭用燃料電池システム向けの安価な改質触媒を開発するために、要素技術の検討を行ったが、実用化に向けて解決すべき課題が残されている。今後、解決すべき課題は以下に示す点である。

(1) Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒の成形

要素技術検討では、ペロブスカイト型酸化物の粉末に Ni を担持し、錠剤成型器で粉末を固めて砕き、250–500 μm の範囲に整粒して触媒としている。しかし、実際に触媒として家庭用燃料電池システムで用いるためには、取扱上の問題で数 mm の成形体にする必要があり、また、使用時に粉化や割れが生じないように成形体に強度を持たせる必要がある。また、実験室ではペロブスカイト型酸化物を錯体重合法で調製しているが、本方法は量産化が困難な方法であるため、固相法や共沈法といった量産可能な方法で製造する必要がある。粉体の成形方法には、打錠成型法、転動造粒法、および押し出し成形法があり、いずれの成形方法においても粉体を固めるためのバインダー種などを検討しなければならない。また、市販のアルミナ成形体を用いれば強度を確保できるが、アルミナ上にペロブスカイト型酸化物を生成させるための条件について検討する必要がある。

(2) 実使用条件下での課題（活性、耐久性、強度、および還元）

Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒の成形体を作ることができたとしても、実験室における 250–500 μm の微粒子の触媒とは異なり、成形体では反応ガスの細孔内への拡散律速があり、成形体の外表面領域の触媒成分しか反応に寄与しないため、想定通りの活性を示すか確認する必要がある。また、要素技術検討では基本的に 600°C での評価しかしていないため、家庭用燃料電池システムの起動・停止時といった低温での活性に問題ないか確認する必要がある。耐久性も 8 万時間以上といった長期耐久性が要求される。さらには、所定の強度を持つ成形体であっても、水蒸気改質反応では高温の水蒸気雰囲気といった過酷な雰囲気に曝されるため、この雰囲気での強度を持っているか確認する必要がある。

Ni 担持ペロブスカイト型酸化物触媒は、通常の Ni 触媒よりも還元されにくいいため、高温で前処理還元する必要がある。通常の Ni 触媒は 400°C 程度で還元するため、600°C 以上で処理可能な還元炉を確保する必要がある。高温で使用可能な還元炉を確保できない場合、Pt、Rh、Pd などの貴金属を添加して前処理還元工程を省くことは可能である。この場合、貴金属を使用することになるためコストが問題になる。可能な限り微量な貴金属の添加で前処理還元工程を削除できるか検討する必要がある。本研究では、Pt 担持量 0.85 wt% で Pt 添加により前処理還元無しでも前処理還元有りの場合と同等の活性を示すことを見出したが、前処理還元工程のコストを考えると Pt 担持量は 0.1 wt% 以下にする必要がある。

以上のように、活性、耐久性、強度、および還元といった面においては、実用化のための課題は残されている。

(3) 量産化検討

(1)の成形について検討する際に、量産化可能な方法を選択していれば、量産化は可能と考えられる。最初の時点で必要な触媒量を製造する能力を有するメーカーを選択することが重要である。

以上の検討を進めることで、本触媒系（Ni/LSAO、ならびに Pt/Ni/LSAO）は、これまで改質が難しいとされてきた芳香族炭化水素を用いた場合でも炭素の析出が少なく、安定に高い活性を示し、耐酸化性を有する触媒になり得る。

謝辞

多くの方のご指導、ご鞭撻を受け賜わり、本研究を遂行することができました。ここに深く御礼申し上げます。

まず、本研究の推進、および研究内容のまとめに関し、早稲田大学先進理工学研究科 関根 泰教授には有意義かつ暖かいご指導をいただきました。ここに心から深く感謝いたします。

また、早稲田大学先進理工学研究科 菊地英一教授には修士取得までご指導いただき、博士課程においても励ましの言葉をいただきました。ここに深く感謝いたします。

博士論文公聴会にて副査を務めていただいた首都大学東京都市環境学部 宍戸哲也教授、早稲田大学先進理工学研究科 菅原義之教授、松方正彦教授には本研究に関し貴重なご意見をいただきました。ここに深く感謝いたします。

早稲田大学先進理工学研究科社会人博士課程に入学するに当たり、JX 日鉱日石エネルギー株式会社 濱田 陽 FC 開発研究所長、安斉 巖グループマネージャーに推薦していただきました。佐藤康司氏からは貴重なアドバイスをいただきました。また、久保浩一氏には実務においてご協力いただきました。ここに深く感謝いたします。

早稲田大学先進理工学研究科 関口 慶氏、細村直美氏、村井由季氏、向井大揮氏、橋本 崇氏、比護拓馬氏、栃谷 智氏、伊森雅哉氏、滝瀬賢人氏、長竹 慧氏、小河脩平助教、新井博久氏、千原崇弘氏、水野翔太氏、大島一真氏、田中芳貴氏、木村文哉氏、塩野兄鯉氏、斉藤 晃氏には、触媒調製、活性試験、およびキャラクターゼーションにご協力いただきました。感謝申し上げます。

本論文の触媒のキャラクターゼーションにおいて、XAFS 測定では SPring-8 の職員の方々（本間氏、平山氏）、XPS、XRD、FE-TEM の測定では早稲田大学物性計測センターの職員の方々には大変お世話になりました。感謝いたします。

最後に、あらゆる面で支えてくれた家族、祥子、里咲、および親、杉浦彰治、杉浦伸子、三木達也、三木敬子に心より感謝を捧げます。

2015 年 2 月

業績リスト

1. 論文

“Effect of hydrocarbon structure on steam reforming over Ni/perovskite catalyst”

J. Jpn. Petrol. Inst., in press.

Takuma Higo, Takashi Hashimoto, Daiki Mukai, Satoshi Nagatake, Shuhei Ogo, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine

“Effect of catalyst structure on steam reforming of toluene over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst”

Applied Catalysis A: General, 489, 155-161 (2015)

Kent Takise, Masaya Imori, Daiki Mukai, Shuhei Ogo, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine

“Effect of Pt addition to Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} 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

“In situ IR study for elucidating reaction mechanism of toluene steam reforming over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst”

Applied Catalysis A: General, 466, 190-197 (2013)

Daiki Mukai, Yuki Murai, Takuma Higo, Satoshi Tochiya, Takashi Hashimoto, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine

“Structure and activity of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} 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

“Oxidation resistance of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon”

International Journal of Hydrogen Energy, 308, 7822-7829 (2013)

Yukihiro Sugiura, Daiki Mukai, Yuki Murai, Satoshi Tochiya, Yasushi Sekine

“Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst”

Applied Catalysis A: General, 453, 60-70 (2013)

Daiki Mukai, Satoshi Tochiya, Yuki Murai, Masaya Imori, Takashi Hashimoto, Yukihiro Sugiura, Yasushi Sekine

“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

2. 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

“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

3. 講演

A. 口頭発表

“Oxidation resistance and effect of Pt addition to Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} for catalytic steam reforming of toluene for hydrogen production”
248th ACS National Meeting & Exposition (2014.8, San Francisco, USA)
Yukihiro Sugiura, Daiki Mukai, Masaya Imori, Takashi Hashimoto, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

“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

“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

“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) (2013.5, 東京)
杉浦 行寛, 向井 大揮, 村井 由季, 柄谷 智, 伊森 雅哉, 橋本 崇, 関根 泰

“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, 柄谷 智, 村井 由季, 伊森 雅哉, 橋本 崇, 菊地 英一, 関根 泰

B. ポスター

“Oxidation resistance and effect of Pt addition to Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} for catalytic steam reforming of toluene for hydrogen production”

248th ACS National Meeting & Exposition (2014.8, San Francisco, USA)

Yukihiro Sugiura, Daiki Mukai, Masaya Imori, Takashi Hashimoto, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

“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

4. 特許

“オートサーマルリフォーミング触媒”

杉浦行寛、関根 泰

特許第 4942718 号 (出願日 2008 年 9 月 19 日、登録日 2012 年 3 月 9 日)

“燃料電池システム”

杉浦行寛、関根 泰

特許第 5478450 号 (出願日 2010 年 9 月 28 日、登録日 2014 年 2 月 21 日)

“触媒及び改質ガスの製造方法”

杉浦行寛、関根 泰

特許第 5479307 号 (出願日 2010 年 11 月 24 日、登録日 2014 年 2 月 21 日)

“水素製造用触媒及び水素製造用触媒の製造方法”

杉浦行寛、関根 泰

特開 2014-195781 号 (出願日 2013 年 3 月 29 日)

“水素製造用触媒及び水素製造用触媒の製造方法”

杉浦行寛、関根 泰

特開 2014-195782 号 (出願日 2013 年 3 月 29 日)

触媒成形に関する出願 (公開前) 2 件