

博士論文審査報告書

論 文 題 目

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

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

申 請 者

杉浦	行寛
Yukihiro	SUGIURA

応用化学専攻 触媒化学研究

2015 年 2 月

次世代の二次エネルギーとして水素に注目が集まっている。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、その炭化水素源として都市ガスやナフサのみならず多様な燃料への展開が期待されている。本論文は、炭化水素系燃料の中でもっとも改質が難しい化合物群として知られる芳香族炭化水素の水蒸気改質に着目し、そのための高性能触媒の開発を進めたものである。水蒸気改質触媒の活性金属としては現在安価な Ni が多用されているが、芳香族炭化水素を用いた場合炭素析出が激しく反応器を閉塞しやすいことが課題として知られる。また、家庭用燃料電池システムの水蒸気改質触媒として Ni 触媒を用いる場合、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、Ni が酸化されて水蒸気改質活性を失うことが知られる。併せて、Ni 触媒は Ni を金属状態にするためにプロセスで使用する前に水素にて還元処理を行う必要があるが、そのコストが高く、還元不要な触媒が期待される。このような点を背景として、本論文では、芳香族炭化水素の水蒸気改質反応において、高活性を有する触媒を探索し、ここで見出した高性能触媒が耐炭素析出性を有すること、ならびにそのメカニズムを明らかにし（第 2 章）、さらに耐酸化性が発現することを見出しその学理を解明し（第 3 章）、さらには還元不要な特性を付与するための修飾について検討し（第 4 章）、これらを通して実用に資する Ni 触媒を開発しその学理を明らかにしたものである。

触媒の探索にあたっては、担持金属を Ni に固定し、様々なペロブスカイト型酸化物についてスクリーニングを行い、担体として LaAlO_3 （以下 LAO）の A サイトの一部を Sr で置換した $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ （以下 LSAO）を担体に用いると、触媒活性が向上し炭素析出量が減少することを見出している。その際に、担体の格子酸素が反応に寄与しているかを確認するため、各触媒の H_2^{18}O による同位体過渡応答を評価した結果、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。このことから、Ni/LSAO ではペロブスカイト担体表面の格子酸素の酸化還元により反応が促進され、炭素析出が抑制されていることを示した。詳細な反応機構を解明するため、トルエンを触媒に吸着させて昇温し IR で観察することで、Ni/LSAO 上にはトルエンは強く吸着するが、Ni/LAO や Ni/ Al_2O_3 上にトルエンはほとんど吸着しないことを見出した。Ni/LSAO 上では温度を上昇させると吸着したトルエン、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。これらの反応は、水を系内に導入するとより促進された。以上より、Ni/LSAO における高い活性と炭素析出抑制性能は、担体である LSAO への芳香環の π 電子による強い吸着と、担体表面格子酸素の、水を介した酸化還元が重要な役割を果たしていることを示した。また、原料に他の C_7 炭化水素としてメチルシクロヘキサンと n-ヘプタンを用い比較した結果、Ni/LSAO ではトルエンと同様に格子酸素の酸化還元機構により

炭素析出が抑制されたが、他の担体ではこのようなことは起こらず、反応物の構造と格子酸素放出能の間にも相関があることを見出している。

このような高性能な Ni/LSAO について、その耐酸化性についても検討している。耐酸化性試験として水蒸気改質反応後に空気により酸化処理を行った結果、Ni/Al₂O₃ は酸化処理後に水蒸気改質活性を失ったが、Ni/LSAO は高い水蒸気改質活性を維持した。Spring-8 での XANES による Ni の酸化状態の評価結果から、酸化処理後の Ni/LSAO の Ni は完全に酸化されていたが、酸化還元前後で粒子径は維持されていた。また反応ガスにより Ni/LSAO 上の Ni はすぐに還元され活性を発現した。一方、Ni/Al₂O₃ の Ni は、酸化還元により逐次的に凝集し活性を失うこと、また酸化後には還元・復元されないことを示した。

さらに、高活性・耐酸化性を有する Ni/LSAO へ、前還元処理を不要とするような第二金属添加効果を検討し、Pt を微量修飾した場合に最も高い性能を示すことを見出している。この Pt/Ni/LSAO 上の Ni の還元性や電荷状態について、XPS や H₂-TPR の評価結果から、Pt 添加により Ni の還元性が大幅に向上し、表面の Ni の電荷状態は Ni⁰ に非常に近くなり、Pt の電荷状態は、Pt/LSAO (as made) よりも酸化状態であることを示した。Pt L₃-edge の EXAFS スペクトルを解析した結果、Pt-Ni 結合が見られ、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る。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。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、これが活性点となっている。これらのことは、Pt-Ni 結合の生成と、そこでの Pt から Ni への電子の寄与による高い性能発現と考えることができ、Pt 添加により炭素析出を抑えながら高い性能を示しつつ還元が不要にできることを示した。

これらの結果を包括的に評価すると、本論文は芳香族の水蒸気改質による水素製造触媒のための高性能触媒を確立し、その炭素析出抑制特性や耐酸化性、還元特性向上の学理についてまとめたものであり、水素製造のための触媒化学において新しくかつ重要な知見といえる。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2015 年 2 月

審査員 (主査)	早稲田大学	教授	博士 (工学)	東京大学	関根 泰
	早稲田大学	教授	工学博士 (早稲田大学)		松方 正彦
	早稲田大学	教授	工学博士 (早稲田大学)		菅原 義之
	首都大学東京	教授	博士 (工学)	北海道大学	穴戸 哲也