

エタノール水蒸気改質による
水素生成用触媒の開発および特性評価

Development and property evaluation of catalysts
for hydrogen production via steam reforming of ethanol

2015 年 7 月

博士（工学）

佐伯 貴紀

豊橋技術科学大学

機能材料工学専攻	学籍番号	119201	指導 教員	水嶋 生智
申請者 氏名	佐伯 貴紀			角田 範義

論文要旨 (博士)

論文題目	エタノール水蒸気改質による水素生成用触媒の開発および特性評価
------	--------------------------------

(要旨 1,200 字程度)

現在、石油や天然ガスなどの化石燃料が世界中で大量に使用されているが、枯渇や環境破壊などの問題が指摘されている。水素はクリーンな代替エネルギー源であるが、主に化石燃料から製造されているため、根本的な解決策になっておらず、他の製造法が望まれている。最近、再生可能で環境に優しい資源としてバイオマスエタノールが注目されている。そこで本研究では、エタノール水蒸気改質 (SRE) による水素製造用の固体触媒の研究開発を行った。

第 3 章では、SRE における触媒担体と活性金属の効果を調べた。CeO₂ 上に担持した Ni は、他の金属酸化物上よりも容易に還元され、より低温で水素を生成し始めた。また、Ni/CeO₂ は 673 K で高い活性を維持し、炭素析出も抑制されたことから、CeO₂ を担体として用いることとした。Ni/CeO₂ と比較して、Fe/CeO₂ や Mn/CeO₂ は低活性であり、Co/CeO₂ は 673 K ではやや劣るものの、873 K では同等の水素収率を示した。Cu/CeO₂ はより低温で触媒活性を示すが、炭素析出により徐々に劣化した。したがって、Ni/CeO₂ は高活性と高安定性を兼ね備えた触媒であると結論される。また、Ni/CeO₂ と Cu/CeO₂ を物理混合すると活性が向上したことから、Ni と Cu の相乗効果の可能性が示された。

第 4 章では、還元特性、結晶構造、および触媒性能に対する CeO₂ 担持二元金属 Ni-Cu、Co-Cu、および Ni-Fe 触媒の相乗効果を検討した。二元金属触媒は単一金属触媒よりも低温で還元されて合金微結晶を生成した。高活性な Ni や Co と低活性な Cu を組み合わせた Ni-Cu/CeO₂ と Co-Cu/CeO₂ は、673 K において高い H₂ 収率、CO₂ 収率を示し、炭素析出も抑制した。一方、Ni と不活性な Fe との組み合わせ (Ni-Fe/CeO₂) では、反応温度 873 K で NiFe 合金が形成され、高い H₂ 収率と炭素析出抑制を示した。これらの結果は高活性な金属と低活性な金属の合金化が有効であることを示唆している。

第 5 章では、CeO₂ 担持 Ni-Cu 触媒の Ni:Cu 比と金属担持量の効果を調査した。Ni/CeO₂ や Cu/CeO₂ と比較して、Ni-Cu/CeO₂ はより低温で還元されて NiCu 合金粒子を形成した。反応温度 673 K において、Ni/CeO₂ は高い H₂ 収率を示したが、同時に大量の CH₄ と析出炭素を生成した。これらの不要副生成物は Ni の一部を Cu で置換することにより抑制され、両金属濃度が 5wt% のとき最高 H₂ 収率と高い炭素析出抑制効果を示した。同じ組成の物理混合触媒では H₂ 収率が低く、炭素析出が多いことから、合金化が触媒特性改善の重要な因子であることが明らかとなった。

第 6 章では、CeO₂ 担持 Ni-Fe 触媒の組成の影響を検討した。Fe/CeO₂ に比べて、Ni-Fe/CeO₂ 中の Fe 酸化物は低温で還元されて NiFe 合金を形成した。873 K での SRE 反応において、5wt% Ni - 5wt% Fe/CeO₂ が最も高い H₂ 収率と高い炭素析出抑制効果を示した。反応温度を下げると、NiFe 合金の一部が分解し、触媒活性が大きく低下したことから、安定して高活性を得るには合金構造の維持が重要であることが示された。

以上の結果は、金属の組み合わせが触媒の還元特性と SRE における低温活性の改善に有効であることを明示しており、燃料電池自動車用の低温 SRE による車上水素生成システム実現の可能性を示している。

Department	Department of Functional Materials Engineering	ID	119201
Name	Takanori Saeki		

Supervisor	Takanori Mizushima Noriyoshi Kakuta
------------	--

A b s t r a c t

Title	Development and property evaluation of catalysts for hydrogen production via steam reforming of ethanol
-------	---

(800 words)

Large quantities of fossil fuels such as petroleum and natural gas are consumed in the world today. However, resource depletion and the negative impact of their use on the environment are significant issues. Hydrogen is an alternative clean energy source but its usage is not an ultimate solution because hydrogen is mainly produced from the fossil fuels; therefore, other manufacturing approaches are desired. Recently, biomass ethanol has attracted attention as a renewable and environmentally-friendly resource. In this thesis, the solid catalysts for hydrogen production via steam reforming of ethanol (SRE) were investigated.

In Chapter 3, dependence of SRE on the metal oxide support and first row transition metal catalyst was investigated. Ni supported on CeO₂ was more easily reduced and began to produce hydrogen at a lower temperature than Ni supported on ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, and MgO. Ni/CeO₂ also maintained a high activity at 673 K and inhibited carbon deposition. Therefore, CeO₂ was adopted as the catalytic support. Compared with Ni/CeO₂, Fe/CeO₂ and Mn/CeO₂ were less active. Contrarily, Co/CeO₂ was slightly less active at 673 K, but exhibited a comparable hydrogen yield at 873 K. The Cu/CeO₂ system was reduced more readily and produced hydrogen at a lower temperature, but its activity gradually deteriorated by carbon deposition. Thus it was concluded that Ni/CeO₂ exhibited the best combination of a high catalytic activity and a long stability at 673 K. It was also found that the physically-mixed catalyst of Ni/CeO₂ and Cu/CeO₂ showed a higher catalytic activity than did the monometallic catalysts, indicating a synergistic effect of Ni and Cu on SRE.

In Chapter 4, the synergistic effects of CeO₂-supported bimetallic Ni-Cu, Co-Cu, and Ni-Fe catalysts on the reduction properties, crystal structure, and catalytic performance during SRE were investigated. Both metals in the bimetallic catalysts were reduced at lower temperatures than were the metals in the associated monometallic catalysts, and they formed alloy crystallites. The combination of catalytically-active Ni and Co with less-active Cu (Ni-Cu/CeO₂ and Co-Cu/CeO₂) resulted in increases in H₂ and CO₂ yields and inhibition of carbon deposition during reactions at 673 K. On the other hand, the incorporation of Ni with inactive Fe (Ni-Fe/CeO₂) showed a lower activity than did Ni/CeO₂ at 673 K but exhibited a higher H₂ yield and higher resistance to carbon deposition at 873 K, in which case NiFe alloys were formed. These results indicate the advantages of alloying a catalytically active metal with a less active metal during SRE.

In Chapter 5, the effects of the Ni:Cu ratio and metal loading in CeO₂-supported bimetallic Ni-Cu catalysts on their reduction behavior and catalytic performance during SRE were investigated. Compared with monometallic Ni and Cu catalysts, both the NiO and CuO phases in the bimetallic catalysts were reduced at lower temperatures to form fine NiCu alloy crystallites. At a reaction temperature of 673 K, Ni/CeO₂ exhibited a higher H₂ yield than Cu/CeO₂ but also produced a large quantity of CH₄ and carbon deposits. The undesired byproducts were significantly inhibited by replacing a portion of the Ni with Cu. The highest H₂ yield and excellent carbon inhibition were achieved when the content of each metal was 5 wt%. Notably, a physical mixture of Ni/CeO₂ and Cu/CeO₂ with the same metal contents exhibited a lower H₂ yield and heavy carbon deposition, indicating that alloying is a key factor for synergistic improvement of the catalytic properties.

In Chapter 6, the compositional effects of CeO₂-supported Ni-Fe catalysts on their reduction behavior and catalytic performance for SRE. Compared with Fe/CeO₂, the Fe oxides in Ni-Fe/CeO₂ were reduced at lower temperatures to form NiFe alloy crystallites. The 5wt% Ni - 5wt% Fe/CeO₂ catalyst exhibited the highest H₂ yield and the high resistance to carbon deposition during SRE at 873 K. Lowering the reaction temperature resulted in a partial decomposition of the NiFe alloys and a significant decrease in the catalytic activity, indicating that the conservation of the alloy structures is critical for the stable high catalytic activity.

The above results clearly demonstrate the effectiveness of the combination of metals for improvement in the reduction property and low-temperature catalytic activity for SRE, which indicates the feasibility of on-board hydrogen production systems via lower-temperature SRE for fuel cell vehicles.

目次

第 1 章 緒論

1.1 背景	...1
1.2 メタンおよびメタノールの水蒸気改質反応による水素製造プロセス	...3
1.3 エタノール水蒸気改質反応プロセスおよび改質用触媒	...5
1.4 本研究の目的	...7
1.5 本論文の概要	...8
References	...11

第 2 章 触媒調製および評価方法

2.1 担持単一金属触媒および二元金属触媒の調製	...14
2.2 触媒特性評価	...15
2.3 エタノール水蒸気改質における触媒活性評価	...16
References	...17

第 3 章 エタノール水蒸気改質における担体および遷移金属の影響

3.1 緒言	...18
3.2 実験	...19
3.3 結果および考察	...21
3.4 結論	...30
Figures and Tables	...31
Referenes	...50

第 4 章 CeO_2 担持二元金属触媒における共存効果

4.1 緒言	...52
4.2 実験	...53
4.3 結果および考察	...55
4.4 結論	...61
Figures and Tables	...62
Referenes	...76

第 5 章 CeO_2 担持 Ni-Cu 触媒の共存効果

5.1 緒言	...78
--------	-------

5.2 実験	...79
5.3 結果および考察	...81
5.4 結論	...89
Figures and Tables	...91
Referenes	...109
第 6 章 CeO ₂ 担持 Ni-Fe 触媒の共存効果	
6.1 緒言	...111
6.2 実験	...112
6.3 結果および考察	...113
6.4 結論	...119
Figures and Tables	...120
Referenes	...135
第 7 章 総括	...137
謝辞	...140

第 1 章 緒論

1.1 背景

石油や天然ガスなどの多量の化石燃料が世界中で消費されている¹⁾⁻³⁾。世界の一次エネルギー消費量は現在も経済の成長と共に、特に開発途上国にて増加し続けている。Fig.1-1 に世界のエネルギー源別消費量の推移を、Fig.1-2 に一次エネルギーの国内供給推移を示す。世界的に化石燃料に強く依存しており、現在でもその消費量は増加していることがわかる。また、国内においても化石燃料は大量に消費され、現在も一次エネルギーのうち 8 割以上を占める。一方で、化石燃料は、以前から枯渇や環境破壊などの問題を指摘されており^{4),5)}、環境負荷の小さい代替エネルギーの開発が強く望まれている。

近年、水素はクリーンな次世代エネルギーとして大きく注目されている⁶⁾⁻⁹⁾。また、アンモニアの原料や還元剤として工業的に広く利用されている重要な化学製品でもあり¹⁰⁾、将来は燃料電池等の燃料としての需要の大幅な拡大が期待されている^{11),12)}。水素は、一般的に炭化水素類から、水蒸気改質や部分酸化反応、またはオートサーマル法、等により製造される¹³⁾⁻²²⁾。これらのうちで最も効率が良い水蒸気改質は、現在の主要な水素製造プロセスとなっている。しかし、原料として使用される炭化水素類のほとんどが化石燃料由来のものであり、根本的な解決にはなっていない。そこで、代替原料として、再生可能なバイオマスエタノールが注目されている²³⁾⁻²⁷⁾。バイオマスエタノールは、サトウキビやトウモロコシなどのバイオマスを発酵・蒸留して得られる。バイオマスエタノールはメタノールよりも毒性が低く、運搬や使用時の安全性が高いという特性を持つ。さらに、大気中の正味の二酸化炭素量を増加させない（カーボンニュートラル）という利点も挙げられる²⁸⁾⁻³⁰⁾。そこで、本研究ではエタノールの水蒸気改質反応を用いた水素製造法に注目した。この手法は広く研究されているが、未だに触媒技術は確立されていない。よって、エタノール水蒸気改質用の水素製造触媒の開発設計と、触媒活性能および特性評価を行うことを本研究の目的とした。

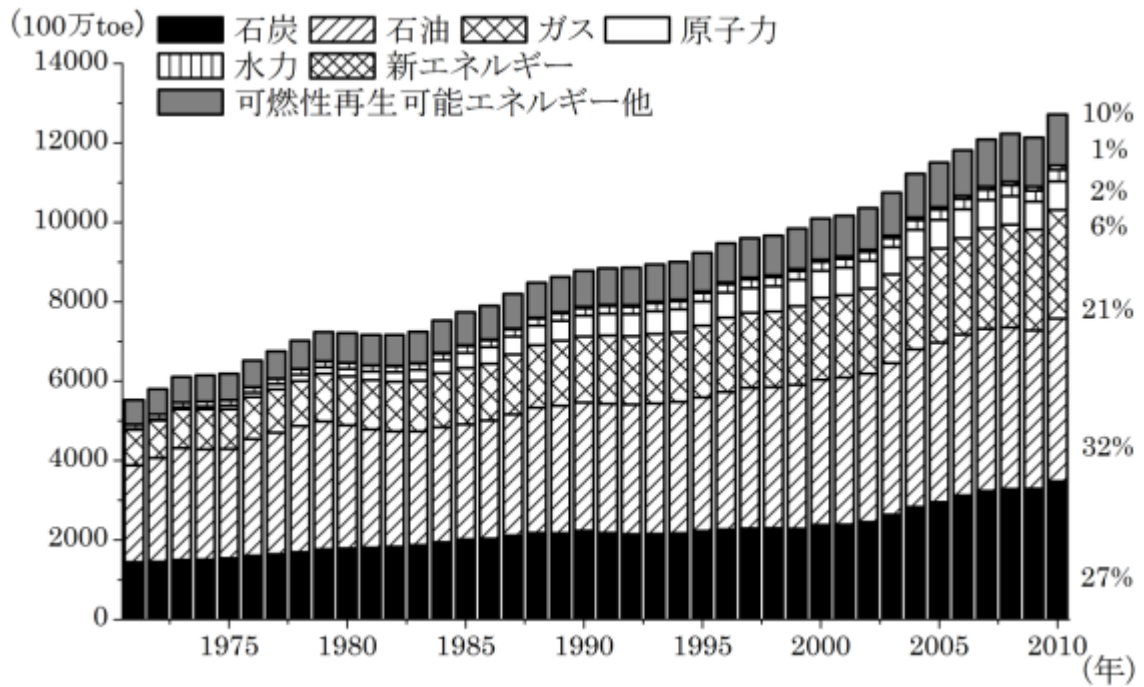


Fig. 1-1 世界のエネルギー消費量の推移 (エネルギー源別, 一次エネルギー)
 (注)toe は tonne of oil equivalent の略であり原油換算トンを示す
 (出所)IEA, Energy Balance 2013 をもとに作成
 経済産業省 (2014)「エネルギー白書 2014」より抜粋

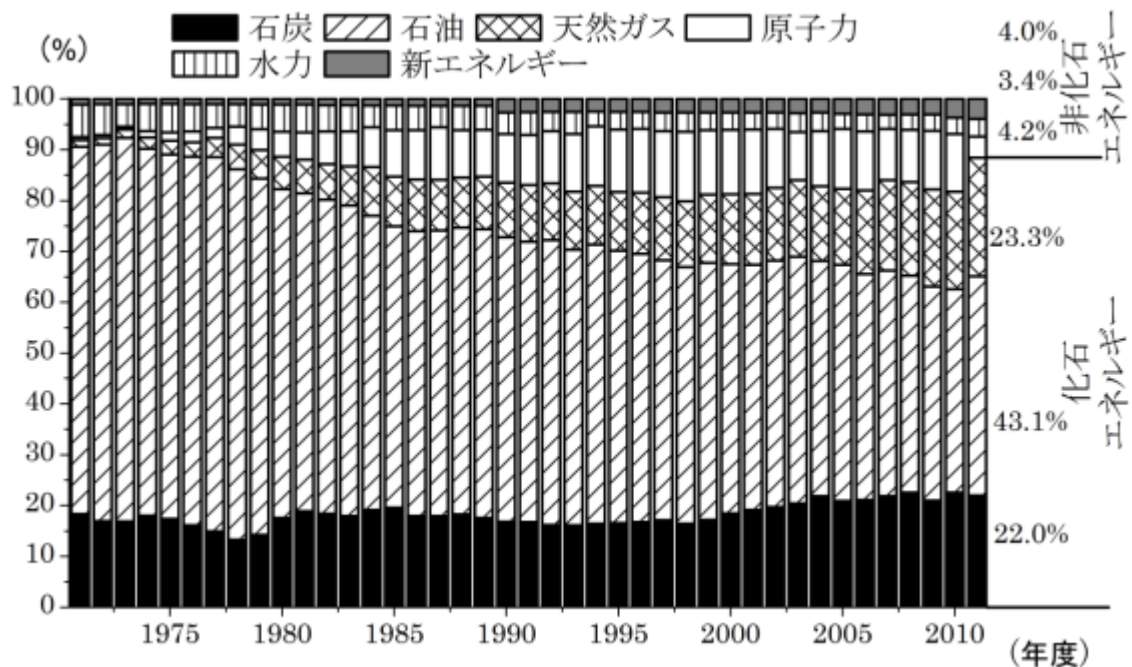
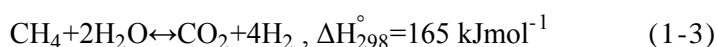
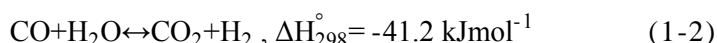
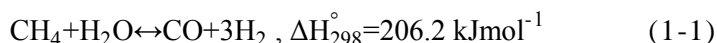


Fig. 1-2 一次エネルギー国内供給の推移
 (注)「総合エネルギー統計」では, 1990 年度以降, 数値について算出方法が変更されている.
 (出所)資源エネルギー庁「総合エネルギー統計」をもとに作成
 経済産業省 (2014)「エネルギー白書 2014」より抜粋

1.2 メタンおよびメタノールの水蒸気改質反応による水素製造プロセス

Table 1-1 に水素製造プロセスを示す。現在，水素生成法として，水の電気分解，部分酸化および水蒸気改質が研究されている³¹⁾⁻³³⁾。特に，炭化水素や石炭およびアルコール類と水蒸気を反応させ水素を得る水蒸気改質反応が有用といわれている。工業的に，水素はメタンの水蒸気改質によって生成されている。Fig.1-3 に水素製造用水蒸気改質のプロセス³⁴⁾を示し，以下にメタン水蒸気改質のプロセス式を示す。

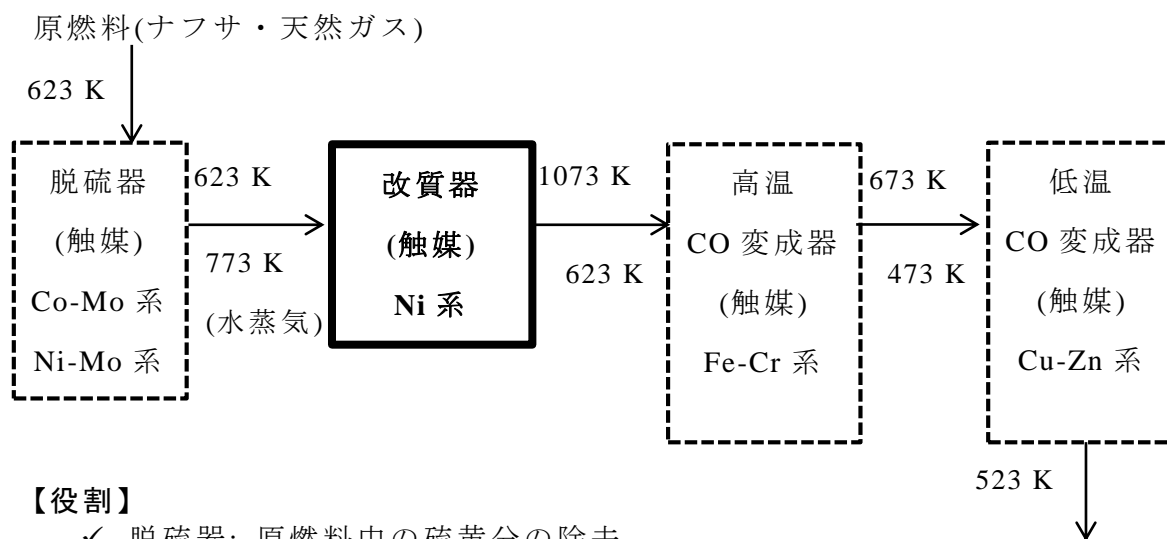


水蒸気改質反応は非常に大きな吸熱反応である。Ayabe ら多くの研究者^{35),36)}は，メタン水蒸気改質反応では 973-1173 K の高い温度領域で触媒を作動させる必要があると提唱した。さらに，Ni 触媒はメタン分解反応や Boudouard 反応による多量の炭素析出が問題とされている。即ちこの反応は，高温作動が必要であり，かつ，炭素析出を抑制して触媒を長寿命化するために量論比以上の多量の水蒸気の供給を必要とする，エネルギー多消費型プロセスといえる。この反応には遷移金属や貴金属(Rh, Pt など)が高い触媒活性を有することが知られており，工業的には実用レベルで十分な活性を持つ廉価な Ni が広く用いられている。また，担体としては，耐熱性に優れた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ などが用いられる。

メタン同様にメタノール水蒸気改質反応も以前から広く研究されている³⁷⁻⁴⁰⁾。遷移金属触媒を用いる場合，副生成物の CO を多く生成し，CO₂ 選択性は 40-60%程度といわれている。Easwar らは⁴⁰⁾，Pd や Cu 触媒がメタノール水蒸気改質反応において高い水素生成を示したと報告した。しかしながら，改質効率の向上を目指した継続的な触媒技術の開発が不可欠である。

Table 1-1 既存の水素製造プロセス(化石燃料由来)³⁴⁾

方法	原料	エネルギー
水蒸気改質	天然ガス, LPG・ナフサ	熱
部分酸化	LPG・ナフサ, 原油, 石炭	
接触改質	LPG・ナフサ	
コークス炉ガス	石炭	
電気分解	水	電力



【役割】

- ✓ 脱硫器: 原燃料中の硫黄分の除去
- ✓ 改質器: 原燃料と水蒸気を反応させ、水素を生成
- ✓ CO 変成器: 改質ガス中の CO 濃度を低減

Fig. 1-3 水素製造用水蒸気改質プロセスのフロー³⁴⁾

1.3 エタノール水蒸気改質反応プロセスおよび改質用触媒

前述したように，保存や輸送が容易，かつメタノールよりも低毒性な水素源として注目されたのがエタノールである．さらに，再生可能資源のバイオマスエタノールはデンプン，砂糖または農作物などの発酵によって生成でき，高い水素含有量を持つ．Fig.1-4 にバイオマスエタノールの生産量推移および Table 1-2 に原料農産物を示す．また，バイオマスエタノールを用いた改質反応によって生成される CO₂ は，再びバイオマスの成長に利用されるため，大気中の正味の CO₂ 量を増加させないカーボンニュートラルという利点を持つ．

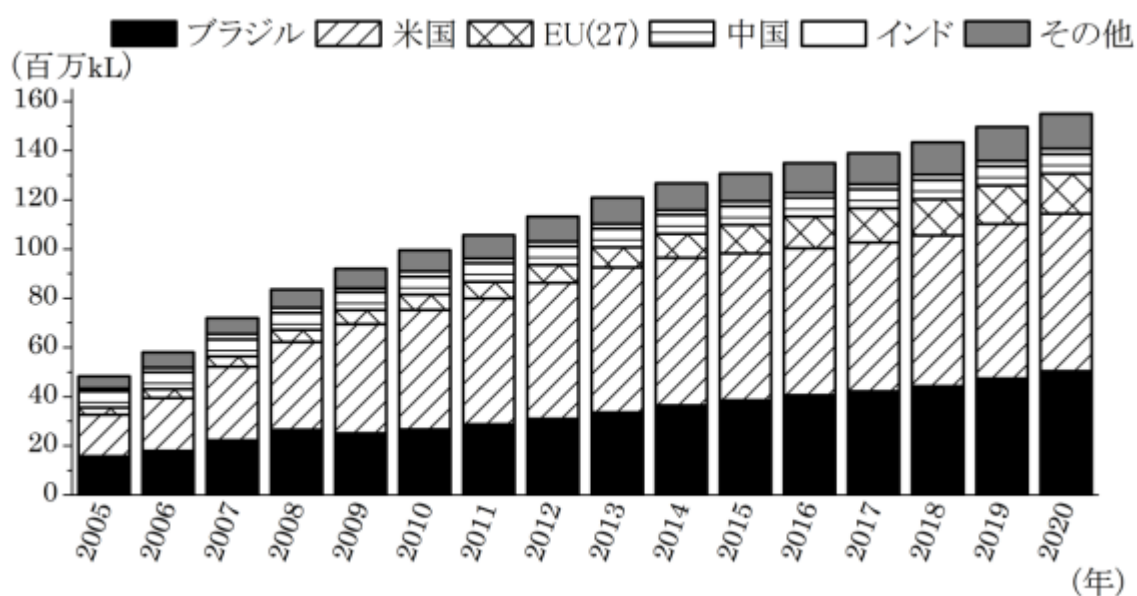
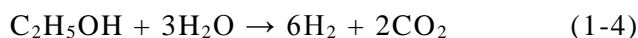


Fig. 1-4 バイオマスエタノールの生産量推移と見通し¹⁰⁾
資料:OECD-FAO 「Agricultural Outlook 2010-2019」を基に農林水産省で作成 の一部抜粋

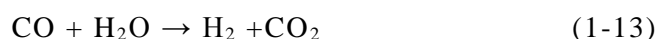
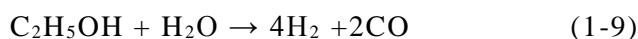
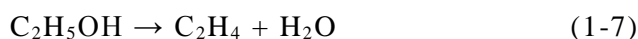
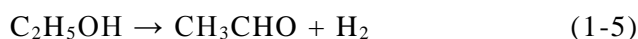
Table 1-2 バイオ燃料の原産国と農産物¹⁰⁾

国・地域	主な原料農産物等
ブラジル	さとうきび
米国	とうもろこし，ソルガム
EU(27)	フランス:てんさい，小麦 スウェーデン:小麦，木材
中国	とうもろこし，小麦，キャッサバ
インド	糖蜜(サトウキビ)

メタンやメタノールの水蒸気改質反応同様に，エタノール水蒸気改質反応も多くの注目を集めている⁴¹⁾。エタノール水蒸気改質反応の理想反応式を以下に示す。



しかし，炭素数が 1 つ多いことにもなつて，この反応にはメタノール水蒸気改質反応よりも多くの副反応が存在する。以下に副反応を示す。



脱水素反応(式 1-5)によって生成するアルデヒドは発癌物質である。脱水反応(式 1-7)で生成するエチレンは多くの炭素生成を引き起こすといわれている。他の炭素析出要因として，メタンの分解(式 1-11)や Boudouard 反応(式 1-12)が挙げられる。さらに，CO を抑制してより多くの水素および CO₂ を選択的に生成するためには，水性ガスシフト反応(式 1-13)に高活性を示す触媒が望まれている。

エタノール水蒸気改質反応用の触媒は，担体として，Al₂O₃，La₂O₃，ZnO，ZrO₂，MgO，Y₂O₃ また CeO₂ などが報告されている⁴¹⁾⁻⁵⁴⁾。また，触媒金属として，遷移金属(Co，Ni，Cu)や貴金属(Pd，Pt，Ru，Rh，Ir)が高い活性を示すと報告されている⁵⁵⁾⁻⁶¹⁾。一般的に Co が最も高く，次いで Ni>Rh>Pt,Ru,Cu といわれている。この反応ではエタノール中の C-C 結合の開裂が必要であるため，メタノール水蒸気改質反応に高い活性を示した Cu 触媒はその能力が乏しいと報告されている。高い触媒活性を有し，かつ，比較的廉価な Ni 触媒⁴¹⁾⁻⁶¹⁾は最も有望なエタノール水蒸気改質反応触媒として広範囲に研究されている。しかし，非常に多くの炭素を生成するため，その解決策として，担体による高い金属分散性や助触媒の添加による検討が重要視されている。Sun ら⁶²⁾はエタノール水蒸気改質において Ni/Al₂O₃ が Ni/Y₂O₃ や Ni/La₂O₃ よりも活性が低いと報告した。Alberton ら⁴⁴⁾も，γ-Al₂O₃ 担持 Ni 触媒はα-Al₂O₃ 担持触媒よりも高い水素生成活性を示すと提唱

した。しかしながら、 CH_4/O_2 混合ガスでの前処理は、通常の水素還元処理よりも $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の安定性を顕著に向上させた。安定性の向上は CH_4/O_2 反応中のカーボンフィラメント上の Ni 粒子の移動に起因していた。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ への金属添加の影響は Sanchez-Sanchez ら⁴⁵⁾によって実験された。彼らは Mg 添加 Al_2O_3 担持 Ni 触媒が弱い酸強度によって高い改質能力を示し、 Ni の分散性を強化したと報告した。さらに彼らは、 Ce や Zr の添加は Ni-Ce および Ni-Zr 界面により水吸着/脱離を促進し触媒活性を向上することを発見した。そしてさらに、 La や Ce の添加は Ni 表面への繊維状炭素析出物の形成を抑制することも彼らは明らかにした。さらに、二元金属の効果も Ni-Cu ⁶³⁾⁻⁶⁷⁾、 Ni-Co ^{67),68)}、 Ni-Fe ^{69),70)} および Ni-Pt ⁷¹⁾⁻⁷³⁾ を検討されている。Wang⁶⁵⁾ らは Ni 触媒が顕著な炭素析出によって重大な活性低下を示す一方で、無担持の Ni-Cu 触媒は安定した性能を示すと見出した。析出炭素の減少はペロブスカイト型 LaFeO_3 担持 Co-Ni においても報告された⁶⁹⁾。Shi ら⁷⁰⁾ は $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 担持 Ni-Fe 二元金属触媒が十分に分散された Ni 、 Fe および $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$ に一因し単一触媒よりも高い活性を示したと提唱した。Moraes ら⁷⁴⁾ は Ni/CeO_2 触媒の活性低下はニッケルカーバイドの生成が一因とし、その生成を Pt 付加によって軽減できると述べた。しかしながら、活性金属サイトの析出物による被毒や、活性金属種自身の凝集肥大化による触媒安定性の低下に対する触媒設計は依然として解決していない。

1.4 本研究の目的

エタノール水蒸気改質反応において、多くの研究者が活性金属種や触媒担体を比較検討している。しかしながら、高い H_2 生成能力を持続する安定した触媒の設計開発は現在も盛んに研究されている。そこで、本研究はエタノール水蒸気改質用触媒の設計開発を目的とする。エタノール水蒸気改質反応に適した触媒を提唱するだけでなく、触媒作用の発現メカニズムや触媒構造特性についても検討する。本研究における達成課題は、エタノール水蒸気改質反応の低エネルギー化、高 H_2 選択性および析出炭素抑制を同時に実現する触媒である。

初めに、本研究はエタノール水蒸気改質反応に対する、触媒担体上の金属種依存性および担体効果について基礎的評価を検討した。検討に用いる触媒は担持 Ni 触媒 (Ni/CeO_2 , Ni/SiO_2 , Ni/ZrO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO) および CeO_2 担持第一遷移金属触媒

(Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Cu/CeO₂, Fe/CeO₂, Mn/CeO₂)とした。また、2種類の触媒を物理混合した触媒についても同様に研究した。

続いて、エタノール水蒸気改質反応に対する、単一金属触媒と二元金属触媒を比較し触媒活性に与える影響を検討した。具体的には、2種類の金属の組み合わせ(NiとCu, NiとFeおよびCoとCu)に注目し、単一金属触媒および物理混合触媒と比較して、共存させたCeO₂担持二元金属触媒の水蒸気改質における共存効果を検討した。

さらに、エタノール水蒸気改質反応に対する、二元金属触媒の触媒活性への担持量や金属比の影響を検討した。具体的には、Ni-Cu二元金属触媒及びNi-Fe二元金属触媒の構造や還元特性と触媒活性の関連性について、活性金属種の構造と共存効果より検討した。

1.5 本論文の概要

本論文は全7章より構成されている。

第1章「緒論」では、本研究の背景としての再生可能資源であるバイオマスエタノールを原料とした水素製造の社会的な意義を述べた。エタノールから水素を効率よく得るための触媒技術の概要及び課題について説明し、本研究の意義と目的を明らかにした。

第2章「触媒調製および評価方法」では、本研究で使用した担持単一金属触媒および二元金属触媒の調製法、特性評価および触媒反応試験の実験方法について記載した。

第3章「エタノール水蒸気改質における担体および遷移金属の影響」では低温エタノール水蒸気改質反応における触媒金属と担体の適切な組み合わせを検討した。初めに、最適な担体を決定するため、種々の酸化物を担体とする担持Ni触媒(Ni/CeO₂, Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO)について、結晶構造、還元特性、触媒活性および析出炭素を検討した。それらの結果は、担体としてCeO₂が低い温度で触媒活性を提供し、炭素析出を妨げることを示した。次に、担体をCeO₂に統一した担持第一遷移金属触媒(Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Cu/CeO₂, Fe/CeO₂, Mn/CeO₂)を用いてエタノール水蒸気改質に対する金属の影響を検討した。触媒の活性や安定性は遷移金属の還元特性や析出炭素の性質に強く依存することを明らかにした。また、Ni/CeO₂とCu/CeO₂を物理的に混合することにより、単一金属触媒よりも水素生成量は向上し、炭素析出物による反応性の低下を抑制することを明らかにした。即ち、エタノール水蒸気改質反応における二

種の金属の共存効果は明らかにされた。

第4章「CeO₂担持二元金属触媒における共存効果」では、2種類の金属の組み合わせに注目し、CeO₂担持二元金属(Ni-Cu, Ni-Fe, および Co-Cu)触媒について水蒸気改質における金属共存効果を検討した。Ni-Fe や Ni-Cu の組み合わせは CH₄ の生成を抑制し、選択的に H₂ を生成した。最も高い H₂ 収率は 673 K 反応では Ni-Cu 二元金属触媒, 873 K 反応では Ni-Fe 二元金属触媒にてそれぞれ得られた。また, 単一金属触媒に比べて析出炭素量も大幅に減少することが確認された。これらの改善には合金の形成が大きく貢献していること, また, 活性金属の複合化は還元温度の低温化ももたらすことが明らかとなった。

第5章「CeO₂担持 Ni-Cu 触媒の共存効果」では、二元金属触媒の活性向上のメカニズムを解明するため、Ni-Cu 二元金属触媒の Ni/Cu 比および担持量が還元特性や結晶構造、触媒特性に及ぼす影響を検討した。Ni と Cu を組み合わせることで、両金属は単一金属系よりも低温で還元された。673 K 以上で還元した Ni-Cu 触媒の XRD パターンでは、Ni(111)や Cu(111)とは異なる位置にピークが観察され、NiCu 合金の形成が確認された。In-situ XAFS や昇温還元法から、二元金属触媒中の Ni と Cu は、単一金属触媒よりも、それぞれ、50-100 K および 20-50 K も低温域で還元され、その過程において NiCu 合金が形成されることが確認された。673 K におけるエタノール水蒸気改質反応にて、Ni/Cu=1(重量比)の Ni-Cu 触媒は、Ni 触媒に比べて CH₄ 生成量を 1/6 以下に抑制し、H₂ 収率と CO₂ 収率を大幅に増加させた。特にこの触媒の H₂ 収率は Ni/CeO₂ より 20% 以上向上し、70% にも到達した。さらに、主に Ni 上で生成される炭素は、Cu との共存により大幅に抑制された。反応後の触媒でも合金の形成が確認され、これが触媒活性の向上および炭素析出の抑制の一因となったと考えられる。

第6章「CeO₂担持 Ni-Fe 触媒の共存効果」では、Ni-Fe 二元金属触媒上でのエタノール水蒸気改質反応における Ni/Fe 比および担持量の活性への影響を検討した。CeO₂ に担持した 5 wt% Ni - 5wt% Fe 触媒は、673 K では 10wt% Ni/CeO₂ 触媒よりも低活性であった。しかし、873 K では単一金属触媒や他の組成を有する二元金属触媒よりも高い H₂ 収率を示すとともに、CH₄ 生成や炭素析出に対する強い抑制効果を示した。触媒中の活性種は 673 K では十分に還元されないが、反応温度 873 K では大部分が還元されて Ni/Fe = 1 の組成を有する微細な NiFe 合金が形成されることが確認された。このような合金粒子が優れた触媒性能の一因であった。この NiFe 合金は 873 K 反応中は安定

に存在するが，反応温度を 773 K に下げると，合金から Fe の一部が徐々に抜け出して Fe₃O₄ を形成し，それとともに活性が低下した．すなわち，高い触媒性能を維持するためには，微細な NiFe 合金の安定性の向上が重要であることが明らかとなった．

第 7 章「総括」では，本研究のまとめを行い，総合的な考察を加えた上で今後の展望を述べた．

Reference

- 1) M. Momirlan, T.N. Veziroglu, *Int.J.Hydrogen Energy.*,**30**, 795(2005).
- 2) 経済産業省編 (2014) 『エネルギー白書』
- 3) 経済産業省編 (2013) 『エネルギー白書』
- 4) 国土交通省編 (2007) 『IPCC 第4次評価報告書』
- 5) 国土交通省編 (2013) 『IPCC 第5次評価報告書』
- 6) 亀山秀雄, 化学工学, 68-166 (2003).
- 7) エネルギー, 資源学会編, エネルギー・資源ハンドブック, オーム社, (1997).
- 8) 地球環境工学ハンドブック, オーム社, (1993).
- 9) エヌ・ティー・エス, 水素エネルギー最先端技術, (1995).
- 10) Vicente J.,Montero C., Ereña J., Miren J., Bilbao J., Gayubo G., *Int.J. Hydrogen Energ .*, **39**, 12586-12596(2014)
- 11) Vaidya P.D., Rodrigues A.E., *Chem. Eng. J.*, **117**, 39-49(2006).
- 12) Snytnikov P.V., Badmaev S.D., *Int.J. Hydrogen Energy.*,**37**, 16388-16396(2012).
- 13) Chin Y.H., King D.L., Roh H.S., Wang Y., Heald S.M., *J Catal.*, **244**, 153–162 (2006).
- 14) Avci A.K., Önsan Z.I., Trimm D.L., *Appl.Catal.A*, **216**, 243-256(2001).
- 15) Avci A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., *Appl..Catal.A*, **258**, 235–40(2004).
- 16) Avci A.K., Trimm D.L., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., *Catal.Lett.*, **88**, 17–22(2003).
- 17) Borowiecki T., Grzegorzczak W., Denis A., Golebiowski A., *Catal.Lett.*, **79**, 119–124(2002).
- 18) Kepinski L., Stasinska B., Borowiecki T., *Carbon*, **38**, 1845–1856(2000).
- 19) Sehested J., *Catal Today.*, **111**, 103–110 (2006).
- 20) Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C., *Catal Rev.*, **46** , 53–110(2004).
- 21) Wang X., Gorte R.J., *Catal Lett.*, **73**,15–19(2001).
- 22) Wang X, Gorte R.J., *Appl.Catal.A*, **224** , 209–218(2002).
- 23) 農林水産省 (2013) 『食料・農業・農村白書』
- 24) Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Catal. Today*, **75**, 145–155(2002).
- 25) Ye J.L., Wang Y.Q., Liu Y., Wang H., *Int.J.Hydrogen Energy.*, **33**, 6602-6611(2008).
- 26) Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Catal. Today*, **75**, 145–155(2002).
- 27) Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S., *Energ. Fuel*, **19**, 2098–2106(2005).
- 28) Ni M., Leung D.Y.C. and M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **32**, 3238–3247(2007).

- 29) Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E.. *Catal. Today*, **75**, 145–155(2002).
- 30) Liguras D.K., Goundani K., Verykios X.E., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **29**,419–427(2004).
- 31) Snytnikov P.V., Badmaev S.D., *Int.J. Hydrogen Energ.*,**37**, 16388-96(2012)
- 32) Rezaei M., Meshkani F., *Int.J. Hydrogen Energy* ., **36**, 11712-11717 (2011)
- 33) Kudo A., *Int.J. Hydrogen Energy* .,**31**, 197-202(2006)
- 34) 岡田 治, “燃料電池における燃料改質装置の実用化技術”.水素利用技術集成-製造・貯蔵・エネルギー利用. エヌ・ティー・エス, 2003, p.487-504
- 35) Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., *Appl.Catal.A:Gen*, **241**, 261-269(2003).
- 36) Matsumura Y., Nakamori T., *Appl.Catal.A :Gen.*, **258**, 107-114(2004).
- 37) Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J.K., *Adv. Catal.*, **47**, 65-139 (2002).
- 38) Huang Y.H., Wang S.F., Tsai A.P., Kameoka S., *Ceram. Int.*, **40**, 4541–4551 (2014)
- 39) Jones, S.D., Hagelin-Weaver H.E., *Appl.Catal.B: Env.*, **90**, 195-204(2009).
- 40) Pérez-Hernández R., Gutiérrez-Martínez A., Gutiérrez-Wing C.E., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **32**, 2888- 2894 (2007).
- 41) Palmeri N., Chiodo V., Freni S., Frusteri F., Bart J.C.J., Cavallaro S., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **33**, 6627-6634(2008).
- 42) Comas J., Marino F., Laborde M., Amadeo N., *Chem. Eng. J.*, **98**, 61-68 (2004).
- 43) Akande A.J., Aboudheir A., Idem R.O., Dalai A.K., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **31**, 1707-1715 (2006).
- 44) Alberton A.L., Souza M.M.V.M., Schmal M., *Catal Today* **123**,257-264(2007).
- 45) Sanchez-Sanchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G.. *Catal.Today*, **129**, 336-345(2007):.
- 46) Wu C.F, Williams P.T., *Appl.Catal.B.*,**102**, 251-259(2011).
- 47) Freni S., Cavallaro S., Mondello N., Spadaro L., Frusteri F., *Catal Commun.*, **4**, 259-68(2003).
- 48) Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Bonura G., Cavallaro S., *J. Power Sources*, **132**, 139-144(2004).
- 49) Srinivas D., Satyanarayana C.V.V., Potdar H.S., Ratnasamy P., *Appl.Catal.A*, **246**, 323-234 (2003).
- 50) Wang H., Zhang L., Yuan M., Xu T., Liu Y., *J Rare Earths*, **30**, 670-675(2012).
- 51) Nichele V., Signoretto M., Menegazzo F., Rossetti I., Cruciani G., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **39**,

- 4252-4258(2014).
- 52) Sahoo D.R., Vajpai S., Patel S., Pant K.K., *Chem. Eng. J.*, **125**, 139-147(2007).
- 53) Casanovas A., Roig M., de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., *Int.J.Hydrogen Energy.*, **35**, 7690-7698(2010).
- 54) Lucredio A.F., Bellido J.D.A., Zawadzki A., Assaf E.M., *Fuel*, **90**, 1424-1430(2011).
- 55) Vaidya P.D., Rodrigues A.E., *Chem Eng J.*, **117**, 39-49(2006).
- 56) Cavallaro S., Chiodo V., Vita A., Freni S., *J Power Sources.*, **123**, 10-6(2003).
- 57) Basagiannis A.C., Panagiotopoulou P., Verykios X.E., *Top Catal.*, **51**, 2-12(2008).
- 58) Fatsikostas A.N., Verykios X.E., *J Catal.*, **225**, 439-452(2004).
- 59) De Rogatis L., Montini T., Lorenzuti B., Fornasiero P., *Energy Environ Sci.*, **1**, 501-509(2008).
- 60) Hung C.C., Chen S.L., Liao Y.K., Chen C.H., Wang J.H., *Int.J.Hydrogen Energy.*, **37**, 4955-4966(2012).
- 61) Liguras D.K., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Appl.Catal.B :Env.*, **43**, 345-354(2003).
- 62) Sun J., Qiu X.P., Wu F., Zhu W.T., *Int.J.Hydrogen Energy.*, **30**, 437(2005).
- 63) Vizcaíno A.J., Carrero A., Calles J.A., *Int. J. Hydrogen Energy.*, **32**, 1450–1461(2007).
- 64) Furtado A.C., Alonso C.G., Cantão M.P., Fernandes-Machado N.R.C., *Int. J. Hydrogen Energy.*, **34**, 7189–7196(2009).
- 65) Wang. F, Li Y., Cai W., Zhan E., Mu X., Shen W., *Catal. Today*, **146**, 31–36(2009).
- 66) Chen L., Lin S.D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**, 639–649(2011).
- 67) Zhang L., Liu J., Li W., Guo C., Zhang J., *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 55–65(2009).
- 68) Chen L., Choong C.K.S., Zhong Z., Huang L., Wang Z., Lin J., *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37**, 16321–16332(2012).
- 69) Wang Z., Wang C., Chen S., Liu Y., *Int. J. Hydrogen Energy.*, **39**, 5644–5652(2014).
- 70) Shi Q., Peng Z., Chen W., Zhang N., *J. Rare Earths*, **29**, 861–865(2011).
- 71) Paz da Fiuza R., Aurélio da Silva M., J.S. Boaventura, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **35**, 11216–11228(2010).
- 72) Soyak-Baltacıoğlu F., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., *Catal. Today*, **138**, 183–186(2008).
- 73) Örucü E., Gökallıler F., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., *Catal. Lett.*, **120**, 198–203(2008).
- 74) Moraes T.S., Neto R.C.R., Ribeiro M.C., Mattos L.V., Kourtelesis M., Ladas S., Verykios X., Noronha F.B., *Catal. Today*, **242**, 35–49(2015).

第 2 章 触媒調製および評価方法

2.1 担持単一金属触媒および二元金属触媒の調製

担体が異なる5種類の担持Ni触媒 (Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂, Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO) と, Ni/CeO₂に加えて4種類のCeO₂担持第一遷移金属触媒 (Co/CeO₂, Cu/CeO₂, Fe/CeO₂, Mn/CeO₂), 計9種類の単一金属触媒を調製した. CeO₂は尿素を用いた沈殿法¹⁾によって得た. 蒸留水500 mLにNi(NO₃)₃・6H₂O (Kishida Chemicals) 11.9 gと尿素 50 gを溶解し, 24 時間363 K攪拌した. その後, ろ過および蒸留水にて洗浄し, 383 Kにて12時間乾燥したのち, 773 Kにて5時間焼成した. 残りの担体は市販品(ZrO₂: WAKO Pure Chemical Industries, SiO₂: Nippon Aerosil, γ -Al₂O₃: Nippon Light Metal, MgO: Kishida Chemicals)を用いた. 遷移金属の前駆体は市販品のNi(NO₃)₃・6H₂O, Co(NO₃)₂・6H₂O, Cu(NO₃)₂・3H₂O, Fe(NO₃)₃・9H₂O, およびMn(NO₃)₂・6H₂Oを用いた. それぞれの触媒は金属硝酸塩水溶液を担体粉末に含浸し, 蒸発乾固して調製した. 触媒の金属担持量は10wt%に統一した.

単一金属触媒に対する二元金属触媒の有効性を検討するため, CeO₂担持二元遷移金属触媒(Ni-Cu/CeO₂, Co-Cu/CeO₂, Ni-Fe/CeO₂)を調製した. 活性金属前駆体およびCeO₂担体は上述のものを用いた. 二種の金属硝酸塩を含む混合水溶液をCeO₂粉末に共含浸し, 蒸発乾固して調製した. 触媒の全金属担持量は10wt%, 金属重量比は1に統一した.

また, Ni-Cu二元金属触媒におけるNi/Cu組成比や担持量の影響を検討するため, 全金属担持量が10wt%, Ni/Cu重量比が4, 1および1/4のCeO₂担持Ni-Cu触媒, およびNi/Cu重量比が1, 金属担持量が10wt%, 15wt%および20wt%のCeO₂担持Ni-Cu触媒を調製した. 同様に, Ni-Fe二元金属触媒におけるNi/Fe組成比や担持量の影響を検討するため, 金属担持量が10wt%, Ni/Fe重量比が3および1のCeO₂担持Ni-Fe触媒, およびNi/Fe重量比が1, 金属担持量が10wt%および20wt%のCeO₂担持Ni-Fe触媒を調製した.

含浸法により得られた粉末は383 Kで12時間乾燥し, その後, 773 Kにて3時間焼成して触媒とした. さらに, 二種の金属の共存効果および二種金属の共担持の効果と比較するため, Ni/CeO₂とCu/CeO₂, およびNi/CeO₂とFe/CeO₂をそれぞれ乳鉢にて攪拌混合して物理混合触媒とした.

2.2 触媒特性評価

本研究で用いた触媒はX線回折(XRD), BET表面積, 昇温還元法(Temperature-programmed reduction: TPR), 熱重量測定(TG), および電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)にて特性評価を行った. さらにNi/CeO₂, Cu/CeO₂, Fe/CeO₂, Ni-Cu/CeO₂およびNi-Fe/CeO₂はX線吸収微細構造(XAFS)解析も行った.

XRDパターンは管電圧40 kV, 管電流20 mAで運転したRigaku RINT2000, または管電圧40 kV, 管電流40 mAで運転したRigaku Ultima IVにより測定した. いずれもNiフィルターを通じて得たCuK_α($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)を用いた. 還元した触媒については, 再酸化を防止するため, 流動パラフィンでコーティングした試料を使用した.

XAFS解析は知の拠点あいち(Aichi Science and Technology Foundation.)のあいちシンクロトロン光センターのビームラインBL5S1(光源は, 蓄積電子エネルギー1.2 GeV, 蓄積電流300mA以上, 周長72mの電子蓄積リング)にて測定した. 還元したパラフィン被覆サンプルは, 粉末セルロースと混合しディスク状にした後, 室温で測定(transmission mode)した. また, Ni₅Cu₅, Ni₁₀およびCu₁₀の還元中の構造変化を明らかにするため, NiとCuのK-edgeにおけるXAFS解析も同設備にて実施した. 触媒は粉末状の窒化ホウ素と混合しディスク状にした後, カプトンウィンドウを備えたin-situ XAFSセルに設置した. XAFS走査は, 4%のH₂/Ar流通下で昇温し繰り返し測定した. EXAFSデータ分析はIFEFFIT/DemeterソフトをパッケージしたAthenaとArtemisを用いた²⁾. 原子間距離や配位数など構造パラメータは理論計算プログラムFEFF6³⁾を用いカーブフィッティングによって推定した.

比表面積は, ガラス真空ラインを用いて測定した液体窒素温度における窒素吸着量から, BET理論により算出した. TPRは10 vol% H₂/Ar混合ガス中でサンプルを10 K/minにて昇温し行った. 触媒の水素消費挙動はガスクロマトグラフィー(GC-8AIT)によって測定した. 反応中に触媒上に析出した炭素の量や燃焼特性はTG測定(Rigaku TG8120 Thermo Plus Evo)を用いて評価した. 触媒は空気流通下にて10 K/minで昇温した. 炭素量はTGプロファイルの重量減少がすべて析出炭素の燃焼に起因したと仮定し算出した. また, 析出炭素は電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800)を用いて加速電圧10 kVにて観察した.

2.3 エタノール水蒸気改質における触媒活性評価

触媒活性は二種類の反応で評価した。昇温水蒸気改質反応 (temperature-programed Steam Reforming of Ethanol : TP-SRE) は 30 分につき 50 K ずつ段階的に昇温しながら反応温度領域 473~873 K で実行した。定温水蒸気改質反応 (Steam Reforming of Ethanol: SRE) は反応温度を 673 K および 873 K 一定で 9 時間行った。整粒した未還元触媒 0.2 g を石英製反応器 (外径 10 mm, 内径 8 mm, 長さ 50cm) に詰め、固定床流通式にて触媒活性試験は実行した。触媒の還元前処理は触媒誘導期を短縮するのみで、定常状態の SRE にはほとんど影響を与えないため省略した。改質反応用の原料混合液の水/エタノールモル比を 3:1 とした。混合溶液は反応管上部にて揮発させた後に、N₂ キャリアガス (30 ml/min) とともに触媒層へ 0.03 ml/min にて供給した。ガス生成物はコールドトラップにて液体成分を除去した後に、シリンジにて 0.3 ml 採取しガスクロマトグラフ (GC-8AIT) を用いて分析した。H₂ の分析には N₂ をキャリアガスとした Molecular Sieve 13X カラム (4m), C1-gas 成分 (CO, CO₂, CH₄) の分析には He をキャリアガスとした Active carbon カラム (3m) を用いた。

生成ガスの収率 $Y(\text{H}_2)$ および $Y(\text{C1})$ は理想 SRE 反応式 (式 1-4) を用いて以下の式より算出した。

$$Y(\text{H}_2)(\%) = \frac{F(\text{H}_2)}{6 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (2-1)$$

$$Y(\text{C1})(\%) = \frac{F(\text{C1})}{2 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (2-2)$$

計算はすべてモル量にて行った。 $Y(\text{H}_2)$ は H₂ 収率、 $Y(\text{C1})$ は CO₂, CO または CH₄ 収率とした。 $F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ は供給したエタノール量、 $F(\text{H}_2)$ は H₂, $F(\text{C1})$ は CO₂, CO または CH₄ の生成量とした。

References

- 1) Cai W., Wang F., Zhan E., Van Veen A.C., Mirodatos C., Shen W., *J.Catal.*, **257**, 96–107(2008).
- 2) Ravel B., Newville M., *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537–541 (2005).
- 3) Rehr J.J., Albers R.C., *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621–654(2000).

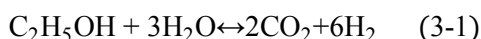
第 3 章

エタノール水蒸気改質における担体および遷移金属の影響

3.1 緒言

水素の需要は、近い将来、燃料電池の普及とともに急激に増加するといわれている。現在では、水素は主に天然ガスや石油などの化石燃料の水蒸気改質によって生産されている。しかしながら、この技術には、温室効果ガスであるCO₂の排出や資源減少などの環境問題を引き起こすという懸念材料がある。近年、バイオマスエタノールは水素生成における代替資源として多くの注目を集めた¹⁾⁻³⁾。バイオマスエタノールは容易に砂糖やでんぷんおよびセルロースなどの有機物の発酵により作ることができる。また、水素製造時に排出されるCO₂はバイオマスの成長に再利用される。そのため、バイオマスエタノールは再生可能で、かつ、環境に優しい燃料といわれている。

エタノール水蒸気改質反応(steam reforming of ethanol, 以後 SRE と略す)は



バイオマスエタノールから水素を生成する最も有望な方法である²⁾⁻⁷⁾。この反応はC-C結合の開裂を含むため、メタノール変換燃料電池で使われているメタノール水蒸気改質反応(steam reforming of methanol 以後 SRMと略す)とは大きく異なる特徴がある。Cu系触媒はSRMにおいて優れた触媒であるが⁸⁾⁻¹⁰⁾、この触媒はC-C結合の開裂能が弱く、SREでは比較的不活性である。さらにSREにおける反応経路はより複雑で、多くの副反応が起こるといわれている⁸⁾。文献によると^{2),3),5),11)-18)}、Co, Ni, Pd, Rh, PtはSERにおいて触媒活性を示す。特にCoやNiは高い触媒活性と金属種のなかで比較的廉価なため広範囲に研究されている。一方で、CoやNiの触媒活性と安定性が担体に非常に依存していることはよく知られている^{3),13),15),19)-21)}。Sunら¹³⁾はSREにおいてNi/Al₂O₃がNi/Y₂O₃やNi/La₂O₃よりも活性が低いと報告した。Albertonら¹⁹⁾も、γ-Al₂O₃担持Ni触媒はα-Al₂O₃担持触媒よりも高い水素生成活性を示すと提唱した。しかしながら、CH₄/O₂混合ガスによる前処理は、通常の水素還元前処理と比較して、Ni/α-Al₂O₃の安定性を顕著に向上させた。安定性の向上はCH₄/O₂反応中のカーボンフィラメント上のNi粒子の移動に起因していた。SREにおけるNi/Al₂O₃への金属添加の影響はSanchez-Sanchezら²⁰⁾によって実験された。彼らはMg添加Al₂O₃担持Ni触媒が弱い酸強度によって高い改質能力を示し、Niの分散性を強化したと報告した。さらに彼らは、CeやZrの添加はNi-Ceおよ

びNi-Zr界面により水吸着/脱離を促進し触媒活性を向上することを発見した。そしてさらに、LaやCeの添加はNi表面への繊維状炭素析出物の形成を抑制することも彼らは明らかにした。

本研究の主目的は低温 SRE における触媒金属構成および担体の適切な組み合わせを決定することである。初めに、最適な担体を決定するため、担体が異なる 5 種類の担持 Ni 触媒(Ni/CeO₂, Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO)の結晶構造や還元特性、SRE における触媒活性および析出炭素の特性を検討した。それらの結果は、担体として CeO₂ が低い温度で触媒活性を提供し、炭素析出を妨げることを示した。次に、担体を CeO₂ に固定し、触媒活性成分が異なる 5 種類の担持第一遷移金属触媒(Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Cu/CeO₂, Fe/CeO₂, Mn/CeO₂)を用いて SRE に対する触媒活性を検討した。

3.2 実験

3.2.1 触媒調製

この研究において、9種類の担持触媒(Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂, Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO, Co/CeO₂, Cu/CeO₂, Fe/CeO₂, およびMn/CeO₂)を調製した。CeO₂は尿素を用いた沈殿法によって得た²²⁾。蒸留水500 mLにNi(NO₃)₃・6H₂O (Kishida Chemicals) 11.9 gと尿素 50 gを溶解し、24 時間363 K攪拌した。その後、ろ過および蒸留水にて洗浄し、383 Kにて12時間乾燥した。そして、得られた沈殿物は773 Kにて5時間焼成した。残りの担体は市販品(ZrO₂: WAKO Pure Chemical Industries, SiO₂: Nippon Aerosil, γ -Al₂O₃: Nippon Light Metal, MgO: Kishida Chemicals)を用いた。担体のBET表面積はTable 3-1に記載した。遷移金属の前駆体は市販品のNi(NO₃)₃・6H₂O, Co(NO₃)₂・6H₂O, Cu(NO₃)₂・3H₂O, Fe(NO₃)₃・9H₂O, およびMn(NO₃)₂・6H₂Oを用いた。

それぞれの触媒は金属硝酸塩水溶液を担体粉末に含浸し、蒸発乾固して調製した。各得られた粉末は、383 Kで12時間乾燥し、その後、773 Kにて3時間焼成した。全ての触媒金属担持量は10wt%に統一した。

3.2.2 特性評価

X線回折(XRD)パターンは、管電圧40 kV, 管電流20 mAで発生し、Niフィルターを通じて得られたCuK α ($\lambda=1.5418$ Å)を用いて粉末X線回折装置 (Rigaku RINT2000) により測定した。比表面積は、ガラス真空ラインを用いて測定した液体窒素温度における窒

素吸着量から，BET理論により算出した．昇温還元法(TPR)は10 vol% H₂/Ar混合ガス中でサンプルを10 K/minにて昇温し行った．触媒の水素消費挙動はガスクロマトグラフィー(GC-8AIT)によって測定した．反応中に触媒上に析出した炭素の量や燃焼特性は熱重量測定(TG, Rigaku TG8120 Thermo Plus Evo)を用いて評価した．触媒は空気流通下にて10 K/minで昇温した．炭素量はTGプロファイルの重量減少がすべて析出炭素の燃焼に起因したと仮定し算出した．析出炭素はさらに電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800)を用いて観察した．

3.2.3 活性試験

触媒活性は二種類の反応で評価した．昇温水蒸気改質反応(temperature prograded SRE: TP-SRE)は30分につき50 Kずつ段階的に昇温しながら反応温度領域473~873 Kで実行した．定温SREは反応温度を673 Kおよび873 K一定で9時間行った．それぞれの反応において，未還元触媒0.2 gを石英製反応器(i.d. 8 mm)に詰めた．還元前処理は触媒誘導期を短縮するのみで，定常状態のSREにはほとんど影響を与えないため省略した．改質反応用の混合液の水/エタノールモル比は3:1とした．混合溶液は反応管上部にて揮発させた後に，N₂キャリアガス(30 mL/min)とともに触媒層へ30 μl/minにて供給した．ガス生成物はコールドトラップにて液体成分を除去した後に2つのガスクロマトグラフ(GC-8AIT)を用いて分析した．H₂の分析にはN₂をキャリアガスとしたMolecular Sieve 13Xカラム(4m)，C1-gas成分(CO, CO₂, CH₄)の分析にはHeをキャリアガスとしたActive carbonカラム(3m)を用いた．生成ガスの収率Y(H₂)およびY(C1)は理想SRE反応式(式3-1)を用いて以下の式より算出した．

$$Y(\text{H}_2)(\%) = \frac{F(\text{H}_2)}{6 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (3-2)$$

$$Y(\text{C1})(\%) = \frac{F(\text{C1})}{2 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (3-3)$$

この計算はすべてモル量にて行った．Y(H₂)はH₂収率，Y(C1)はCO₂，COまたはCH₄収率とした．F(C₂H₅OH)は供給したエタノール量，F(H₂)はH₂，F(C1)はCO₂，COまたはCH₄の各生成量とした．

3.3 結果及び考察

3.3.1 担持Ni触媒における担体効果

3.3.1.1 SRE前の担持Ni触媒の特性評価

Fig.3-1に担持Ni触媒のXRDパターンを示す。すべての触媒のXRDパターンは担体の回折ピークを示した。また、各触媒担体は異なったNiの分散性を示した。担体のピークの他に、Ni/MgO以外の触媒では $2\theta = 43.3^\circ$ にNiOの回折ピークが観察された。さらに、Ni/CeO₂、Ni/ZrO₂およびNi/SiO₂は $2\theta = 37.3^\circ$ および 62.9° にもNiO回折ピークを示した。これらNiO回折ピークを示した触媒において、最も弱いNiOピークをNi/Al₂O₃が示した。一方、Ni/SiO₂は最も強いNiOピークを示した。この結果より、Ni/Al₂O₃中のNiOの分散性は高かったと考えられた。

Table 3-1に担持Ni触媒のBET表面積を示す。金属を担持すると、各触媒の表面積は担体の表面積より変化した。担体が高表面積を有したNi/SiO₂やNi/Al₂O₃では、担体の表面積より約30%低下した。一方で担体が低表面積であったNi/ZrO₂やNi/MgOの表面積はNiを担持することで増加した。特に、Ni/MgOはMgO粉末に比べて6倍の表面積を示した。

Fig.3-2に担持Ni触媒および参照としてNiO粉末のTPRスペクトルを示す。無担持のNiOは673 K付近にてNiへ還元されるのに対し、担持Ni触媒中のNiの還元温度は担体に依存していることがわかる。Ni/CeO₂は無担持のNiOより100 K低い温度域に還元ピークを示した。一方で、ZrO₂やSiO₂担体のNiO主還元ピークは、無担持のNiOの還元ピークとほぼ一致した。しかしながら、Ni/SiO₂では900 Kを超えてもH₂消費挙動を示した。この高温域以上でのピークは、表面Niケイ酸塩からのNi²⁺イオンの還元起因するものと考えられる²³⁾。これら触媒と比較してNi/Al₂O₃やNi/MgOでは、NiOの還元ピークが無担持のNiOより200 K高い温度域に示した。Ni/Al₂O₃において観察された845 Kのブロードピークと1030 Kのショルダーピークは、文献によると²⁰⁾Al₂O₃担体とNiOの弱いインターラクション、NiAl₂O₄相にそれぞれ起因した。一方で、Ni/MgOではNi担持後に著しい表面積の増加とNiピークの欠如がXRDパターンより得られた。そのため、この触媒の還元特性はより深層部のMgOの位置にあるNi²⁺イオン(即ちNiO-MgO固溶体²⁴⁾⁻²⁶⁾の還元に一因すると推察した。

3.3.1.2 担持Ni触媒上での昇温SRE(TP-SRE)

Fig.3-3に各触媒のTP-SRE結果をH₂、CO₂、COおよびCH₄収率ごとにそれぞれ示す。

触媒担体によって、反応の開始温度は異なった。また、触媒担体によって炭素ガス選択率も異なった。各触媒反応の生成物のなかで、 H_2 は最も低温域にて検出された。 H_2 を生成した後に、各触媒はいずれかの炭素ガス成分を生成した。

523 Kまでの反応温度領域では、すべての触媒は活性を示さなかった。反応温度の上昇にともない触媒活性は向上した。 Ni/CeO_2 は573 Kで H_2 を生成し始め、623 Kでは CO_2 の生成も確認された。反応温度673 Kでは、 H_2 の生成は Ni/ZrO_2 、 Ni/SiO_2 および Ni/Al_2O_3 でも観察された。同温度において、 Ni/CeO_2 は H_2 収率40%、 CO_2 収率25%を示し、 CO と CH_4 の生成も確認された。 Ni/MgO は反応開始に最も高い温度（723 K以上）を要した。723 Kにて、 Ni/CeO_2 は H_2 収率54%、 CO_2 収率38%、 CO 収率11%、 CH_4 収率37%を示したが、 Ni/ZrO_2 や Ni/SiO_2 の炭素ガス収率は Ni/CeO_2 よりも20%程低く、 Ni/Al_2O_3 では炭素ガスがほとんど検出されなかった。各触媒の反応開始温度、特に H_2 の生成開始温度は、TPR(Fig. 3-2)における NiO 還元ピークの順とほぼ一致することから、担持された金属種の還元が触媒活性に影響を与えるものと考えられる。すなわち、触媒金属の還元状態に影響を与えた担体は、重要な反応パラメータであると結論できる。

炭素ガス成分のうち、 CH_4 の生成は H_2 収率を低下させるだけでなく、その分解により炭素析出をもたらす原因の一つでもあるため、これを抑制することは重要である。反応温度領域にて、 Ni/CeO_2 、 Ni/ZrO_2 および Ni/SiO_2 は高い CH_4 収率を示した。最高 CH_4 収率は、 Ni/SiO_2 では723 Kにおいて37%、 Ni/CeO_2 と Ni/ZrO_2 では773 Kにおいてそれぞれ45%、53%にも達した。一方で、 Ni/Al_2O_3 や Ni/MgO の CH_4 収率は10%未満であった。高い CH_4 収率を示した Ni/CeO_2 、 Ni/ZrO_2 および Ni/SiO_2 は、XRDにて NiO の回折ピークを示したのに対し、 Ni/Al_2O_3 や Ni/MgO では確認できなかったことから、 CH_4 収率は担持された Ni の分散性に依存し、すなわち、より小さい Ni 粒子の形成が CH_4 生成の抑制につながると推察された。以上の検討結果より、担体が Ni の分散性を向上させることは、触媒反応における CH_4 を抑制し、選択的に H_2 を生成する一因と示唆された。

3.3.1.3 担持Ni触媒上での定温SRE

Fig.3-4に担持Ni触媒活性について673 K定温および873 K定温SREの9時間後の活性結果を示す。TP-SRE同様、各触媒の主なガス生成物は H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 であった。

673 Kにて、 Ni/CeO_2 、 Ni/ZrO_2 および Ni/SiO_2 は Ni/Al_2O_3 や Ni/MgO よりも高い活性を示した。 Ni/CeO_2 、 Ni/ZrO_2 および Ni/SiO_2 は H_2 収率46%、42%、46%をそれぞれ示した。

Ni/MgOでは、H₂収率は24%とNi/CeO₂などと比べて低かった。Ni/Al₂O₃では、H₂収率は4%とNi/MgOよりもさらに低かった。また、673 Kにて、Ni/CeO₂などの触媒は炭素ガス成分(CO₂, CO, CH₄)を生成したが、Ni/Al₂O₃やNi/MgOはほとんど生成しなかった。さらに、TP-SRE同様、Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂およびNi/SiO₂は高いCH₄収率を示した。担持Ni触媒における、SREの異なる活性値はTP-SREにて得た結果と一致した。よって、活性の違いは、担体に依存したNiの還元状態が一因と考えられた。

反応温度を873 Kに上げると、生成物収率、特にH₂収率は673 Kよりも向上した。特に、673 KでH₂収率が低かったNi/Al₂O₃やNi/MgOの活性は大きく増加し、すべての触媒でH₂およびC-gas収率がともに70%以上に達し、担体による明確な差異は認められなかった。これらの結果より、873 Kでは673 KよりもNiの還元が進行したため、すべての触媒の活性が向上したと考えられた。この傾向はTP-SREの結果とも一致した。また、873 KにおけるNi/Al₂O₃やNi/MgOのH₂収率は、TP-SREでは30%だったのに対し、定温SREでは70%以上にも達したという結果は、反応中に徐々にNiの還元が進行したことによるものと推察される。また、873 Kでは担持Ni触媒が同等な活性を示したため、触媒活性が担体に影響されないと推察された。よって、Ni金属への活性化が触媒反応の発現因子と考えられた。

3.3.1.4 定温SRE後の担持Ni触媒の特性評価

Fig.3-1に担持Ni触媒の定温反応後のXRDパターンを示す。673 K反応後のNi/CeO₂, Ni/ZrO₂およびNi/SiO₂では、NiOの回折ピーク強度は減少し、Ni/CeO₂では弱い金属Niピーク(44.5°)が観察されたことから、反応中に触媒が還元されたことが確認された。一方、673 Kではほとんど触媒活性を示さなかったNi/Al₂O₃のXRDパターンは焼成後と同様であった。固溶体を形成したNi/MgOでは、焼成後の回折ピークよりも反応後の回折ピークは高角度側へシフトした。一方、873 K反応後のNi/CeO₂, Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃では、金属Niによる明確なピークが観察された。Ni/ZrO₂では、担体によるピークと金属Niによるピークが重複するため、金属Ni粒子の生成を確認することはできなかったが、NiO由来のピークが消失したことから、他の触媒と同様に、反応中にNiの還元が進行したと推察された。一方で、Ni/MgOでは、明確なNiピークは得られなかったが、873 K反応後に観察されたピークは673 K反応後よりもさらに高角度側へシフトし、TPRでも水素の消費が認められたことから、一部のNiが還元されたと推察される。

SREにおける触媒反応はNiの還元特性と強い相関関係にあることから、反応により生成したH₂によって還元された金属Niが活性種として作用していると考えられる。

金属Niの回折ピークに加えて、673および873K反応後のNi/SiO₂や873K反応後のNi/ZrO₂とNi/Al₂O₃では26.0°付近に新たなXRDピークが出現した。これは黒鉛に帰属されることから、反応中に黒鉛状炭素が形成されたことが示唆された。

SRE後の触媒表面をFE-SEMを用いて観察したところ（Fig.3-5）、繊維状炭素の析出が確認された。また、反応後の触媒の表面上に生成した炭素量はTGを用いて測定した。Fig.3-6に673K反応後および873K反応後の担持Ni触媒に析出した炭素の燃焼にともなう重量減少を示す。また、Table 3-1に重量減少より算出した析出炭素量を示す。673Kで低活性であったNi/Al₂O₃やNi/MgOへの炭素析出は少なかった。比較的高活性であった他の3つの触媒を比べると、Ni/CeO₂の炭素析出量はNi/ZrO₂やNi/SiO₂の1/3以下であり、CeO₂担体は炭素の析出を抑制する効果があることがわかった。

反応温度を873Kに上げたところ、すべての触媒の炭素析出量は増加した。特に、Ni/ZrO₂やNi/SiO₂の炭素析出量は40%増加した。また、Ni/CeO₂でも析出量は20%増加した。さらに、873K反応後のNi/Al₂O₃の炭素析出量はNi/CeO₂と同等であった。反応温度873Kでは、Ni/MgOが炭素の析出を最も抑制した。SRE反応での活性値やTG結果より、CeO₂やMgOは炭素の生成を抑制したと考えられた。一方で、Ni/ZrO₂やNi/SiO₂における、多くの析出炭素はNiの低い分散性が一因と考えられた。反応後のXRDパターンより、これらの触媒はNi/CeO₂やNi/Al₂O₃よりもNi回折ピーク強度が強く、Niピークはシャープだった。これらの結果より、析出物の抑制に担体は効果を示したと考えられた。

担持Ni触媒では、炭素析出量が担体によって異なるだけでなく、炭素析出物の着火温度にも違いがみられた。673Kで比較的高い活性を示したNi/CeO₂、Ni/ZrO₂およびNi/SiO₂はいずれも600K付近に主重量減少を示し、これらの触媒は類似した炭素種を生成したと推察される。しかしながら、873K反応後の触媒では、主着火温度が673Kよりも高温域に観察され、873Kで生成した炭素は673よりも難燃焼性であることが確認された。

3.1で記述したように、本研究は低温度域での高活性SRE触媒の開発が目的である。以上の検討結果より、Niへの還元を低温化し、より低い温度域で高い活性を示し、さらに析出炭素量の比較的少なかったCeO₂担体を以降の研究で使用する事とした。

3.3.2 CeO₂担持第一遷移金属触媒

3.3.2.1 SRE 前の CeO₂ 担持遷移金属触媒の特性評価

Fig.3-7 に CeO₂ 担持遷移金属触媒の XRD パターンを示す。これらの触媒では、担体の CeO₂ ピーク ($2\theta = 28.6, 33.1, 47.5, 56.4^\circ$) と金属酸化物ピークがそれぞれ観察された。しかし、Mn/CeO₂ は金属酸化物ピークを示さなかった。Fe/CeO₂ では、他の触媒異なり、CeO₂ ピークは約 0.2° 高角度側へシフトしたことから、CeO₂ へ Fe が部分的に固溶したと考えられる。3.3.1.1 で述べたように、Ni/CeO₂ 中には NiO 粒子が形成された。Co/CeO₂ は $2\theta = 36.8^\circ$ に Co₃O₄ の回折ピークを示した。Cu/CeO₂ では $2\theta = 35.6, 38.6^\circ$ に CuO ピークが観察された。Fe10 は $2\theta = 35.7^\circ$ に α -Fe₂O₃ 回折ピークを示した。

Table 3-2 に各触媒の BET 表面積を示す。触媒の表面積は Co/CeO₂ が最大を示し、Co>Ni>Mn>Cu>Fe の順で低下した。よって、担持する金属種によって CeO₂ への分散性が異なることが考えられた。特に Fe/CeO₂ では、XRD により CeO₂ への Fe の固溶が示されたことから、これが低表面積の要因であると推察される。

Fig.3-8 に CeO₂ 担持遷移金属触媒の還元スペクトルを示す。全ての触媒において金属種の還元ピークが観察された。Co/CeO₂ では、540 K と 594 K に還元ピークが観察された。それらは Co³⁺ から Co²⁺ および Co²⁺ から Co⁰ にそれぞれ帰属される。Cu/CeO₂ は、今回検討したすべての触媒において最も低温域の 474 K 以下に還元ピークを示した。Mn/CeO₂ は Co/CeO₂ と同じ温度領域に還元ピークを示した。これらの触媒では、750 K 以上の高温域にて CeO₂ の還元ピークが観察された。一方で、Fe/CeO₂ では Fe の還元ピークが CeO₂ の還元ピークに含まれたと考えられる。無担持の α -Fe₂O₃ を同様に TPR 測定した結果、550 および 600 K にて Fe の還元ピークが観察されたことから、Fe/CeO₂ における 660 および 760 K のピークが Fe の還元ピークに相当すると推察された。XRD や BET の結果より、Fe の CeO₂ への固溶を一因として、Fe/CeO₂ の還元ピークは高温化したと考えられた^{27~29)}。よって、CeO₂ に Ni を担持すると還元温度は低温化したか、Fe を担持すると高温化した。そのため、還元温度は金属種に依存するだけでなく、金属と担体の相互作用にも影響されたと考えられる。

3.3.2.2 CeO₂ 担持遷移金属触媒上での昇温 SRE(TP-SRE)

Fig.3-9 に CeO₂ 担持遷移金属触媒の TP-SRE 結果を H₂, CO₂, CO および CH₄ 収率ごとに示す。H₂ の生成開始温度は金属種によって異なった。また、金属種によって、C-gas

選択率が異なり，特に CH_4 収率が異なった． Cu/CeO_2 では，すべての触媒において最も低温域の 523 K にて H_2 の生成が観察された．他の触媒は 623 K 以上の温度領域にて H_2 の生成を示した．Ni 触媒における担体効果の傾向と同様に， CeO_2 担持触媒においても触媒金属の還元温度と H_2 の生成開始温度は一致した．また，高温域ほど高い活性を示した．873 K にて， Ni/CeO_2 や Co/CeO_2 は 60% 以上の H_2 収率を示した．一方で， Cu/CeO_2 ， Fe/CeO_2 および Mn/CeO_2 は 40% 程度の H_2 収率であった．

C-gas 収率では，金属種によって生成する C-gas の選択率が異なった． Ni/CeO_2 や Co/CeO_2 は CO_2 収率に対して高い CO 収率を示した．一方で，他の触媒は選択的に CO_2 を生成した．さらに CH_4 収率では， Ni/CeO_2 のみ高い収率を示した．

以上のように，反応開始温度は金属種の還元特性に依存し，また，金属種によって特に C-gas 選択率が大きく異なることがわかった．

3.3.2.3 CeO_2 担持遷移金属触媒上での定温 SRE

Fig.3-10 に CeO_2 担持触媒の 673 K および 873 K 定温 SRE の 9 時間後の活性結果を示す．TP-SRE で示されたように，触媒活性は金属種によって大きく異なった．TP-SRE では高温域ほど触媒活性は向上したが，873 K における Cu/CeO_2 ， Fe/CeO_2 ，および Mn/CeO_2 の活性は 673 K よりも低下した．

673 K において， Ni/CeO_2 が最も高い活性を示した(詳細は 3.3.1.3 に記述した)．また， Co/CeO_2 や Cu/CeO_2 は H_2 収率 37%，33% をそれぞれ示した．C-gas 収率においても Ni/CeO_2 が最も高く，次に， Co/CeO_2 や Cu/CeO_2 が C-gas 収率 30%，20% をそれぞれ示した． Co/CeO_2 では， Ni/CeO_2 よりも CH_4 および CO の収率が低く，高い CO_2 選択率を示した． Cu/CeO_2 では， CH_4 と CO の生成は確認されず， CO_2 のみを生成した．Cu 触媒は一般的に C-C 結合の開裂よりも C-OH や C-H の結合開裂に活性を示すため^{8)~10)}， Ni/CeO_2 や Co/CeO_2 と異なった C-gas 選択性を示したと考えられる．すなわち，エタノールの脱水素反応や脱水反応が SRE 中に行われたと推察された．一方，673 K における Fe/CeO_2 や Mn/CeO_2 の活性は低く， H_2 および C-gas 収率はどちらも 10% 未満だった．これらの触媒では，反応条件にて活性種の還元が進行しなかったことが低活性の一因と考えられる．

873 K において， Co/CeO_2 の H_2 および C-gas 収率は，673 K に比べて，2 倍以上も向上し， Ni/CeO_2 とほぼ同じ触媒特性を示した．これは多くの文献^{19)~21)}と一致している．

一方で, Cu/CeO_2 は 673 K よりも H_2 収率, C-gas 収率がともに減少し, Fe/CeO_2 や Mn/CeO_2 は 673 K と同様に低活性であった. これらの触媒は, 反応初期には H_2 収率, C-gas 収率ともに 50%以上を示したが, 時間経過とともに触媒の活性は低下した. 触媒を還元処理した後に 873 K 反応を行っても, これらの触媒では同様な活性の低下を示した. したがって, これらの結果より, Cu/CeO_2 などの触媒の活性低下は, 活性種が析出物によって被毒されたことが原因と考えられる. また, 反応中活性種の還元状態が維持できなかったことも活性低下の一因と推察される. 以上の結果より, 金属種は触媒活性や生成物選択性だけでなく, 安定性にも影響を与えることが示唆された.

3.3.2.4 定温 SRE 後の CeO_2 担持遷移金属触媒の特性評価

Fig.3-7 中に CeO_2 担持遷移金属触媒の定温反応後の XRD パターンを示す. Ni/CeO_2 同様に, Co/CeO_2 は反応中に還元され, 金属 Co による回折ピークが $2\theta=44.2^\circ$ に観察された. 673 K では $2\theta=36.5, 42.3^\circ$ の CoO 回折ピークも観察されたが, 873 K ではこれらは消失し, 金属 Co の回折ピークのみを示した. Ni 同様に, 活性種の Co の還元が進行することで, 触媒活性は向上したと考えられる.

Fe/CeO_2 や Mn/CeO_2 では 673 K および 873 K どちらの反応温度でも金属 Fe や金属 Mn のピークは観察されず, Fe/CeO_2 は $2\theta=35.5, 43.1^\circ$ に Fe_3O_4 の回折ピーク, Mn/CeO_2 は $2\theta=34.9, 40.6^\circ$ に MnO の回折ピークをそれぞれ示した. これらの金属酸化物ピークの強度は反応温度とともに増加したことから酸化物粒子が成長したことがわかる. 上述のように, これらの触媒は 873 K における初期反応段階では 50%以上の H_2 および C-gas 収率を示したことから, 一部は金属状態まで還元されたと推察されるが, その還元状態を維持できなかったことがその後の失活の一因と考えられる. 一方, 反応後の Cu/CeO_2 はいずれの反応温度においても $2\theta=43.2^\circ$ に金属 Cu による回折ピークを示したことから, 反応中 Cu 活性種の還元状態は維持されていたと考えられる. したがって, 873 K における Cu/CeO_2 の著しい失活は, 還元状態の変化によるものではなく, 炭素析出物によるものと考えられる.

Fig.3-11 に, 673 K および 873 K 反応後の CeO_2 担持遷移金属触媒に析出した炭素の燃焼にともなう重量減少の様子を示す. また, Table 3-2 に重量減少より算出した炭素析出物量を示す. 673 K 反応後において, Co/CeO_2 は Ni/CeO_2 と同程度の析出物を生成した. 一方で, Cu/CeO_2 の析出物量は Ni/CeO_2 の 1/4 程度であった. すなわち, 金属種

は C-gas 選択性だけでなく、析出物量にも影響したことが確認された。

873 K 反応後の TG プロファイルでは、重量減少量だけでなく、重量減少の開始温度、すなわち炭素析出物の着火温度にも金属種による明確な違いが観測された。Ni/CeO₂ や Co/CeO₂ では析出物の着火温度は 600 K 以上であったのに対し、Cu/CeO₂、Fe/CeO₂ および Mn/CeO₂ は 473 K 付近に着火点を示した。この結果から、Ni や Co 上の析出物と Cu、Fe および Mn 上の析出物は性質が大きく異なることが推察される。FE-SEM による観察(Fig.3-12)により、Ni や Co は繊維状炭素析出物を生成したことが確認されたが、他の触媒では明確な析出物を観察することはできなかった。Cu/CeO₂、Fe/CeO₂ および Mn/CeO₂ 上の炭素析出物の着火温度はほぼ同じであることから、これらの析出物は類似しており、これらによる活性種の被毒が失活の一因^{30)~32)}と推察される。

3.3.3 Ni/CeO₂ および Cu/CeO₂ による触媒再生試験

上述のように、金属種によって反応中の失活の様子が異なり、触媒失活の主な原因は析出物による活性種の被毒であることが示された。析出物の活性への影響をさらに詳しく検討するため、触媒再生試験を行った。この試験は、以下の反応を連続して行った。初めに、873 K で 5 時間の SRE 連続試験を行った（以下、SRE-1 とした）。その後、同温度で 1 時間、反応器へ空気を供給して析出物を燃焼、除去した。そして、再度 5 時間 SRE 反応を行った（以下、SRE-2 とした）。これらの試験を、析出物による失活が観察された Cu/CeO₂、および比較として Ni/CeO₂ について行った。

Fig.3-13 に各触媒の生成物収率の経時変化を示す。Ni/CeO₂ は SRE-1 において安定した活性を示し、再生後の SRE-2 でも同等の活性を維持した。一方、Cu/CeO₂ の SRE1 における H₂ 収率は、開始時には 50% を超えたが、5 時間後では 30% まで減少した。C-gas 収率も同様に 70% から 1/2 以下に減少した。Cu/CeO₂ の活性は析出物を除去すると回復したが、SRE-2 の間に活性は再び低下した。以上の検討結果から、873 K 定温 SRE 中の Cu 触媒の活性低下は炭素析出物による被毒が主因であることが明らかになった。

3.3.4 物理混合触媒

これまでの検討結果より、触媒の活性、選択性、安定性および炭素析出物の特性は金属種に強く依存し、特に Cu はわずかな炭素析出によって著しく失活することが示唆された。そこで、金属種の組み合わせによる触媒活性への影響を検討するため、Ni/CeO₂

と Cu/CeO₂, および, Ni/CeO₂ と Fe/CeO₂ をそれぞれ重量比 1:1 で混合した物理混合触媒(それぞれ<Ni+Cu>/CeO₂, <Ni+Fe>/CeO₂ と表記する)について 673 K および 873 K にて SRE 反応を行った. 比較のため, Ni/CeO₂ と Ni/Al₂O₃ を混合した触媒(Ni/<CO+AO>)についても試験を行った. Fig.3-14 にその結果を示す.

673 K において, Ni10 に比べて<Ni+Cu>/CeO₂ は CH₄ 生成を抑制し, Ni/CeO₂ や Cu/CeO₂ よりも高い H₂ 収率(57%)を示した. Ni/CeO₂ を上流に, Cu/CeO₂ を下流に配置したときも同様な効果が示された. これらの結果は, Ni と Cu を組み合わせた触媒が有効であることを示唆している. この効果は, Ni によるエタノールの C-C 結合の開裂能と, Cu の C-OH 結合や C-H 結合への活性の相互作用が一因と考えられる. Cu はメタノール水蒸気改質触媒として用いられるように^{8)~10)}, C1 種に高い活性を示すといわれている. よって, エタノールの C-C 結合が Ni によって開裂すると Cu の触媒効果は向上し, これによって<Ni+Cu>/CeO₂ の高活性が得られたものと推察される.

873 K では, すべての混合触媒の活性は 673 K よりも向上した. <Ni+Cu>/CeO₂ では H₂ 収率と C-gas 収率それぞれ 90% の高い活性を示した. さらに, <Ni+Cu>/CeO₂ や <Ni+Fe>/CeO₂ は高い活性を示しただけではなく, Cu/CeO₂ や Fe/CeO₂ のように失活しなかった. この結果より, Ni と Cu や Fe を組み合わせると失活の要因である析出物を抑制したことが考えられた. よって, これらの金属の組み合わせは SRE 反応に対して有効であると結論できる.

物理混合触媒は高いガス生成能力を示したが, 同時に多くの炭素も生成した. Fig.3-15 に反応後の物理混合触媒の FE-SEM 画像を, Fig.3-16 に TG プロファイルを, Table 3-3 に TG プロファイルから見積もった炭素析出量を示す. Ni/CeO₂ と比較して, 673 K 反応後の<Ni+Fe>/CeO₂ は, 活性は低かったが同等な炭素を析出した. また, <Ni+Cu>/CeO₂ は Ni/CeO₂ より多くの炭素を析出した. さらに, 873 K 反応後の物理混合触媒上には, 673 K よりも多くの炭素析出が認められた. Ni/CeO₂ と比較して<Ni+Cu>/CeO₂ や<Ni+Fe>/CeO₂ は 2 倍以上の炭素の析出を示した.

これらの結果より, 物理混合触媒は 2 種の金属が存在することで, SRE 反応に対する活性は向上し, ガス成分の生成は増加したが, 同時に炭素の析出も増加することが明らかとなった. これらの触媒では比較的 CH₄ 収率は低かったため, CH₄ 分解反応や, また, 炭素を生成する他の反応が起こったことが考えられた. 混合によって多くの炭素を生成した要因は解明できなかったが, Cu/CeO₂ や Fe/CeO₂ の失活を引き起こす析出

物は抑制できた．よって，Ni と他の遷移金属を組み合わせることは有効な SRE 活性向上の手法と考えられる．

3-4 結論

検討結果より，活性種の還元は SRE 反応における触媒活性発現の一因であった．Ni を活性種とした場合，担体は Ni の還元温度に影響を与えた．これは，反応温度 673 K において， CeO_2 ， ZrO_2 および SiO_2 担体は比較的高い活性を示したが， Al_2O_3 や MgO 担体は低活性となる要因であった．873 K ではすべての担持 Ni 触媒は高い活性を示した．検討した担体において，特に CeO_2 は，NiO の還元を促進し，また，炭素の生成を抑制したことから， CeO_2 が最適な担体であると結論した．

活性種が異なる種々の CeO_2 担持遷移金属触媒を検討した結果，金属種は反応開始温度や生成物選択性に影響した．検討範囲では，Co は Ni 同等の活性を示したが，Cu，Fe，Mn は低活性であった．さらに，873 K 反応では，これらの金属種は析出物によって被毒され，失活した．そこで，簡易的に 2 種の金属を混合したところ SRE 活性は向上し，二種活性種の共存効果が認められた．さらに，Ni と Cu や Fe を組み合わせると，活性低下の要因となった析出物も抑制された．

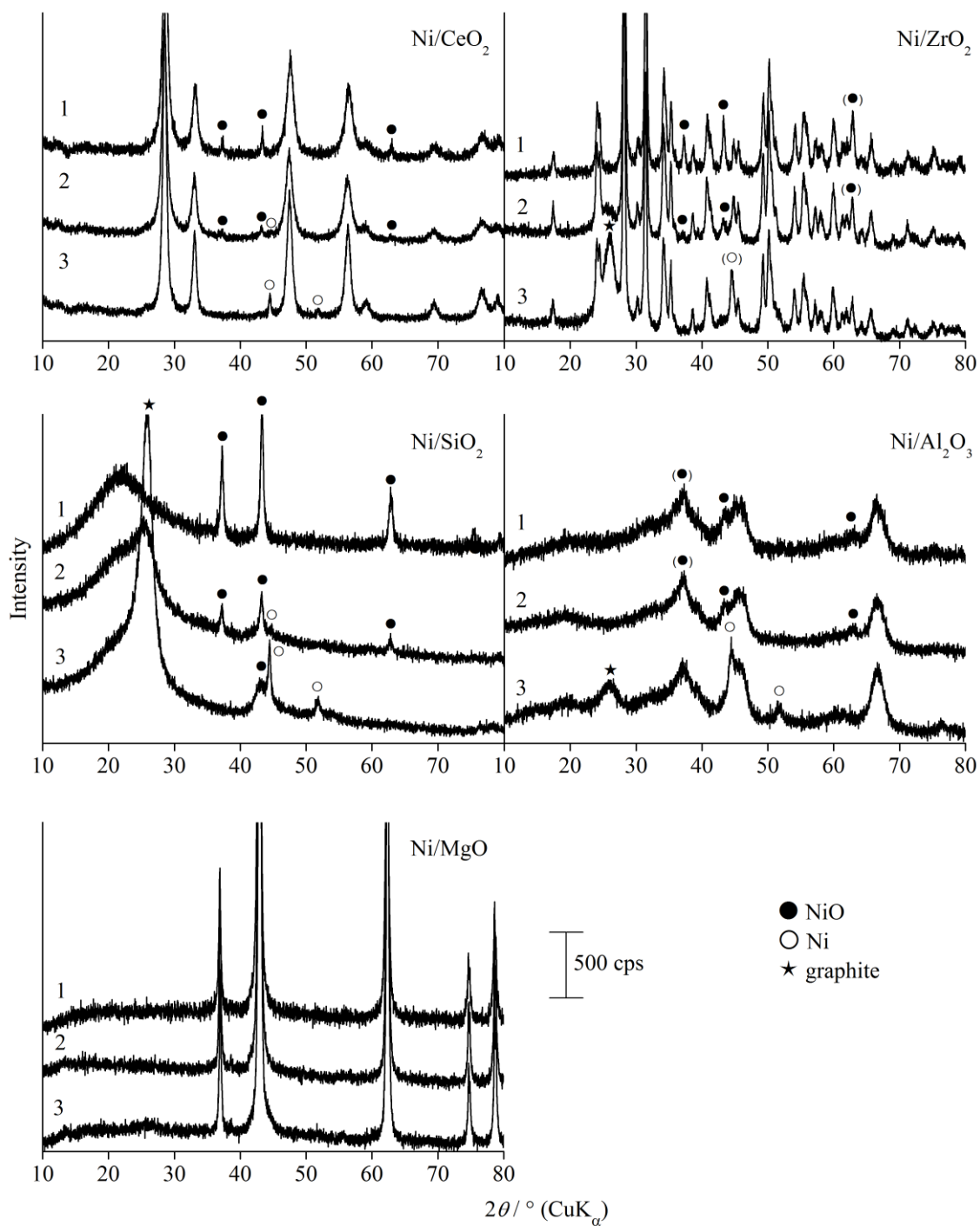


Fig.3-1 担持 Ni 触媒の反応前および反応後の XRD パターン
 (1)反応前, (2)673 K 9 時間 SRE 後, (3)873 K 9 時間 SRE 後
 () つきのマークは担体の XRD ピークと重複する Ni または NiO ピーク

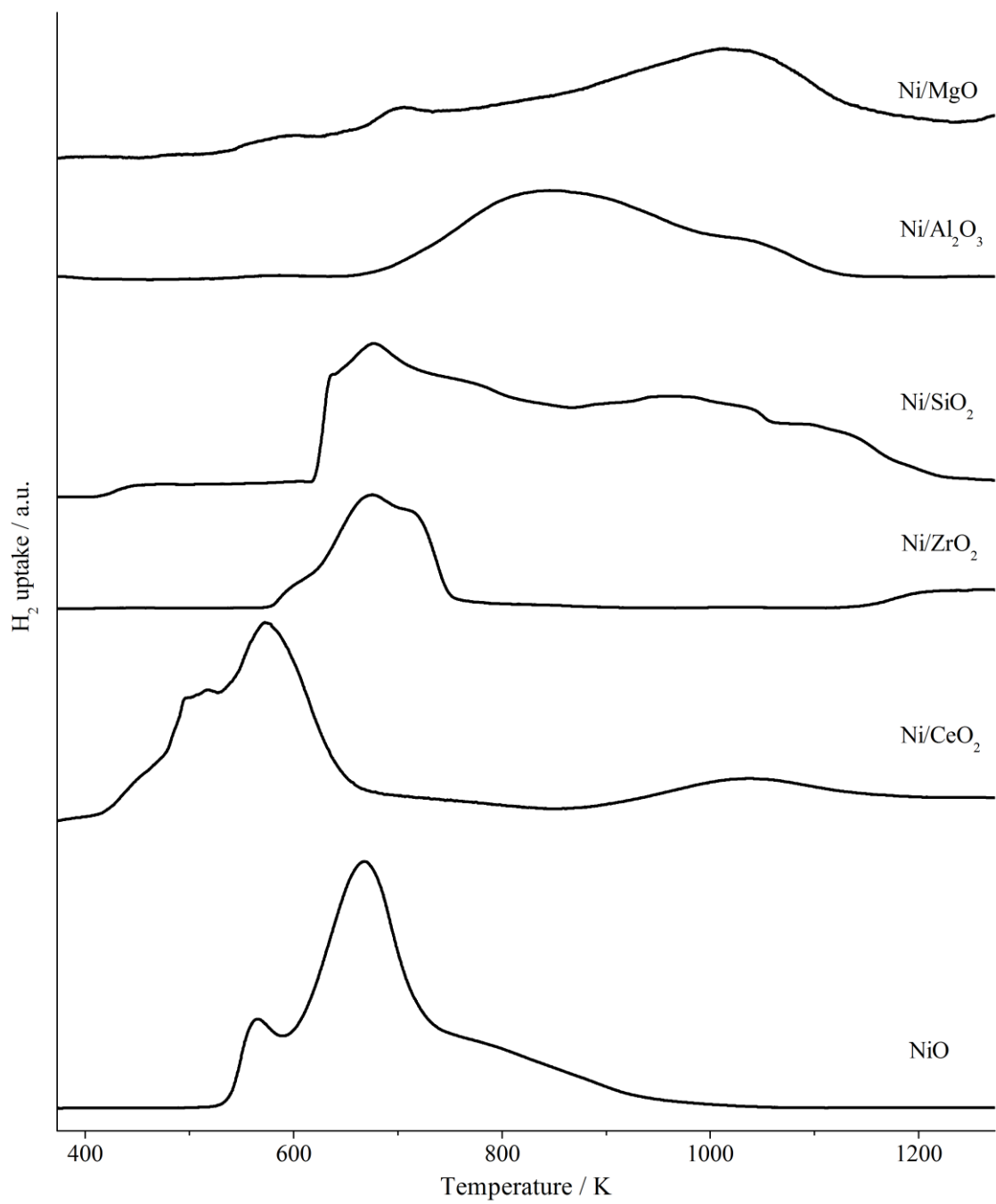


Fig.3-2 担持 Ni 触媒および NiO 粉末の TPR

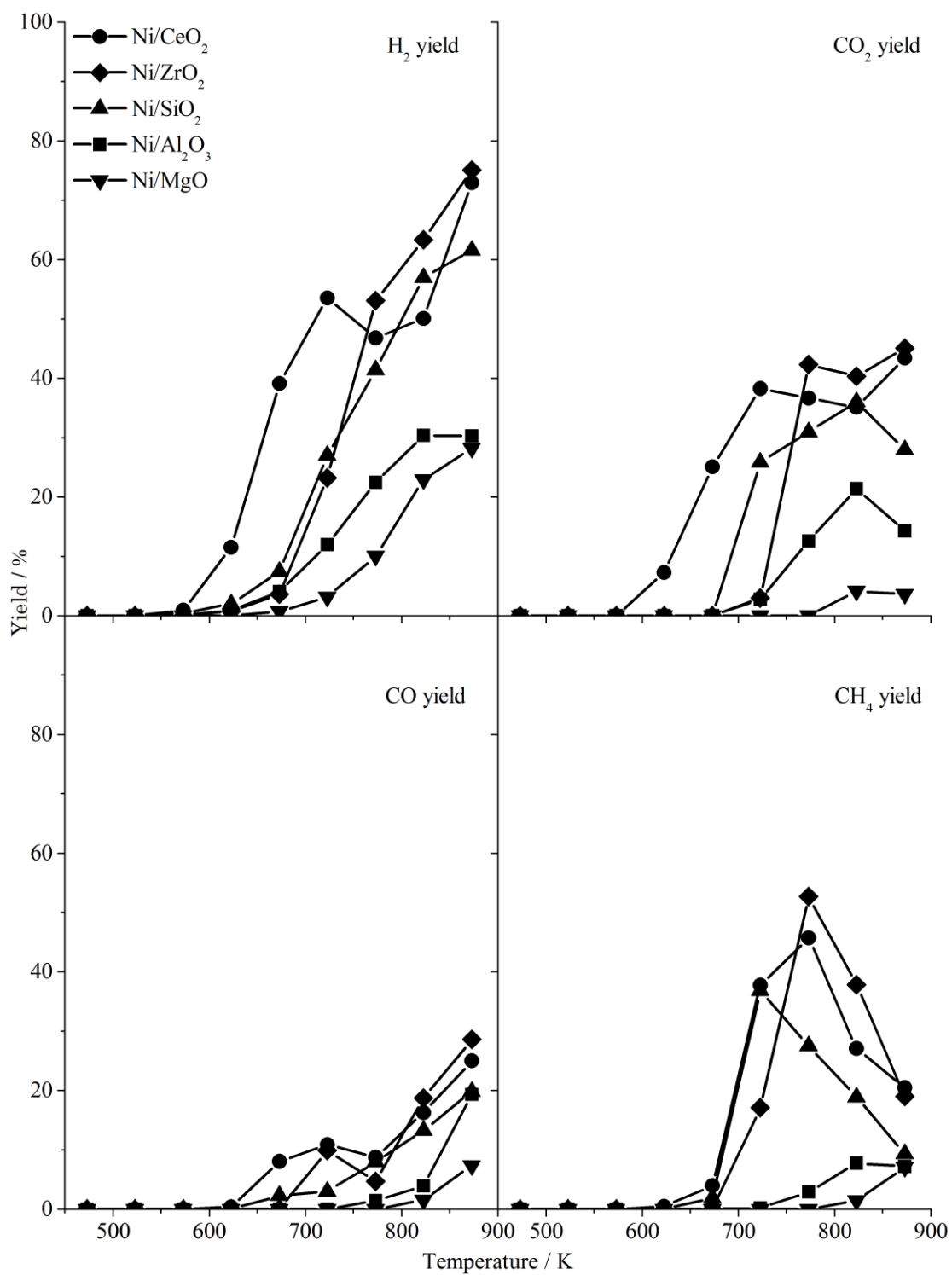


Fig.3-3 担持 Ni 触媒上での昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における生成物収率

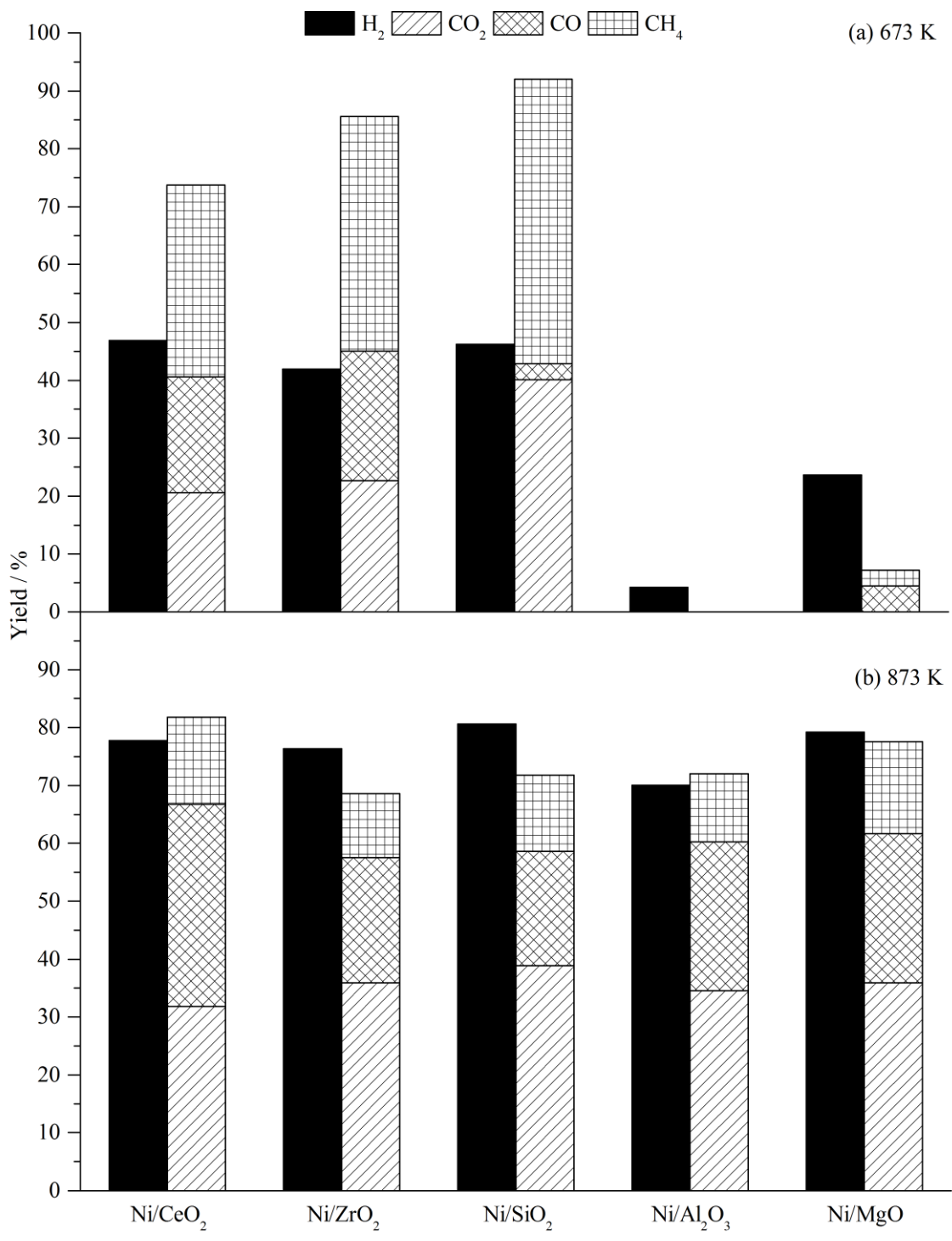


Fig.3-4 担持 Ni 触媒上での(a)673 K および(b)873 K における水蒸気改質反応(SRE)の 9 時間後の生成物収率

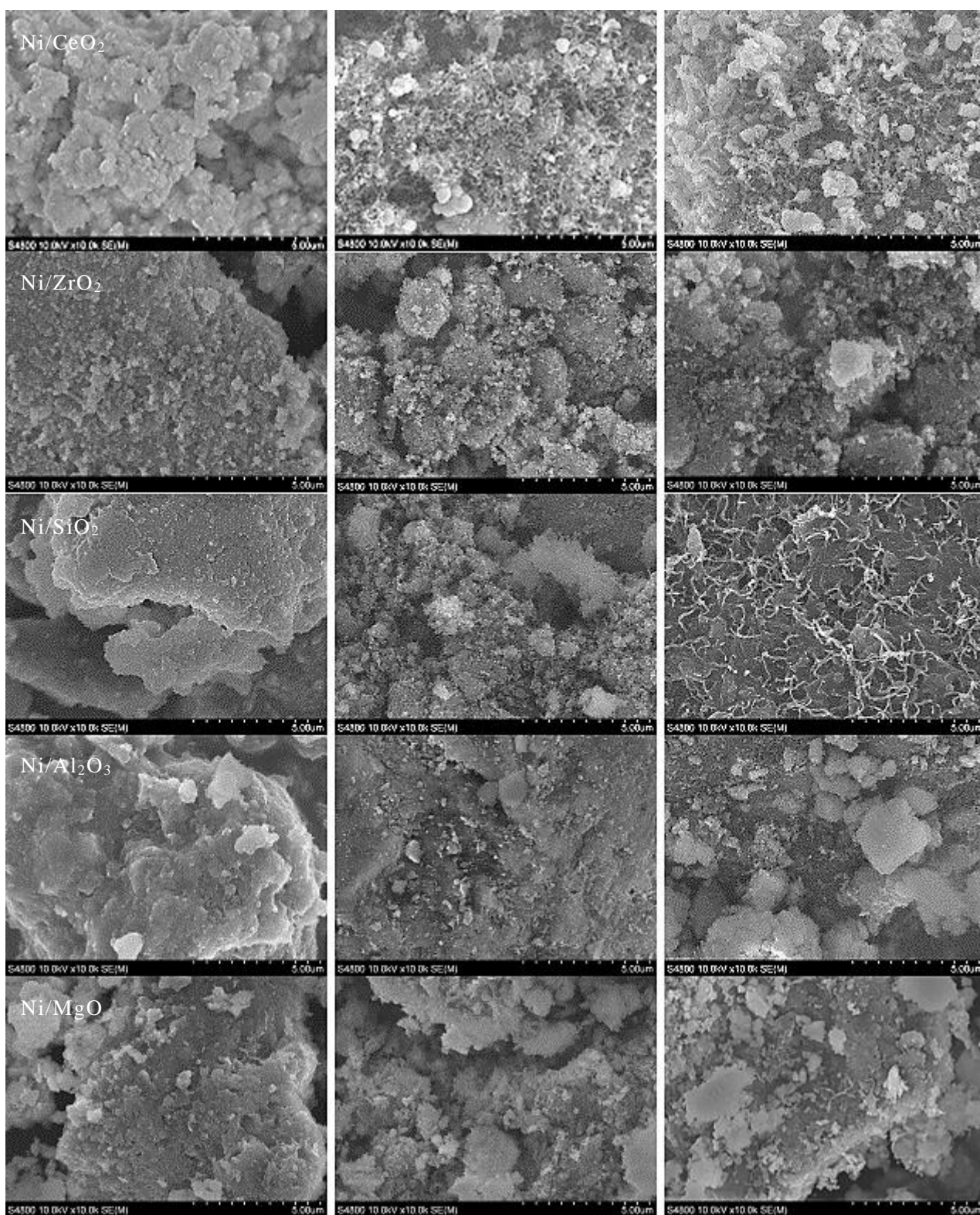


Fig.3-5 反応前および反応後の担持 Ni 触媒の FE-SEM 画像
 (左)反応前, (中)673 K 9 時間 SRE 後, (右)873 K 9 時間 SRE 後

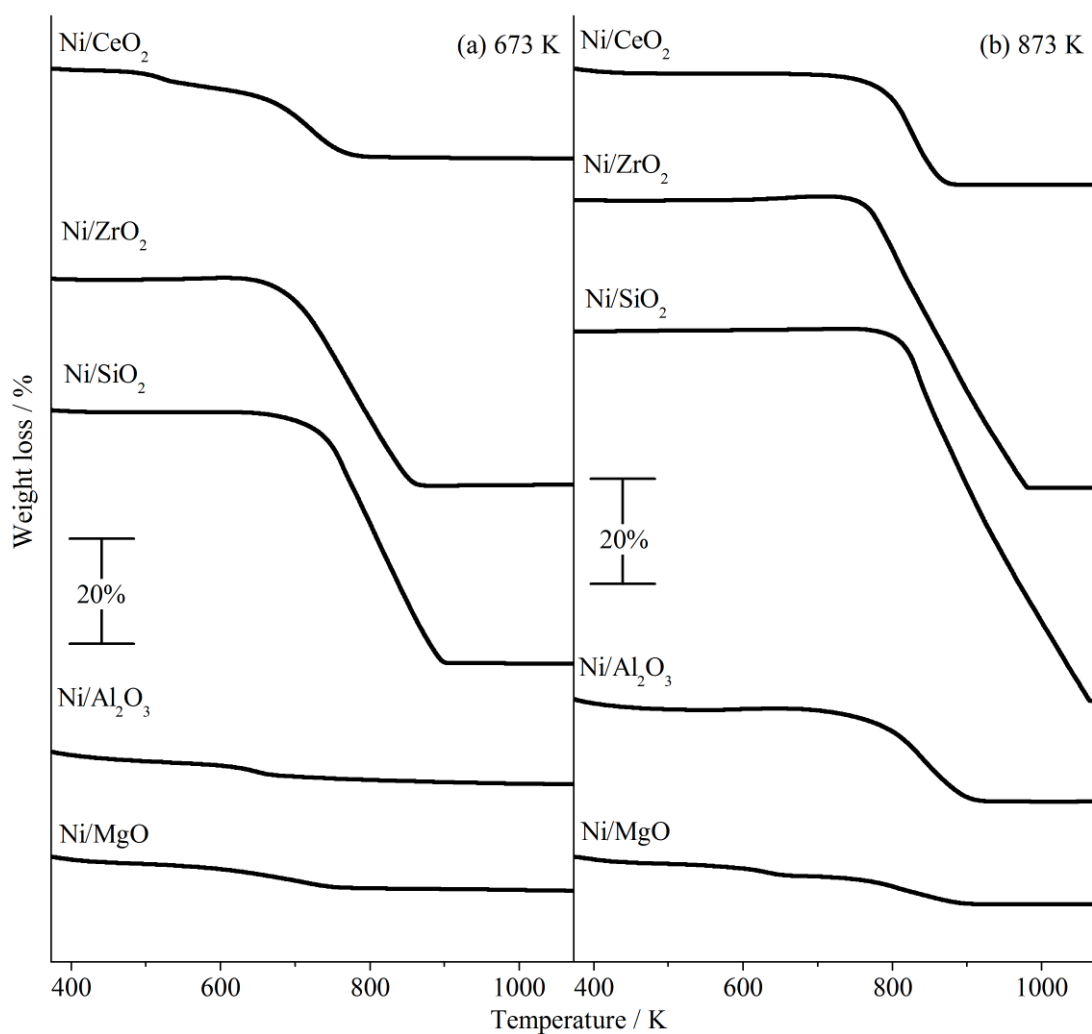


Fig.3-6 反応後の担持 Ni 触媒の TG プロファイル
 (a)673 K および(b)873 K, 9 時間 SRE 後

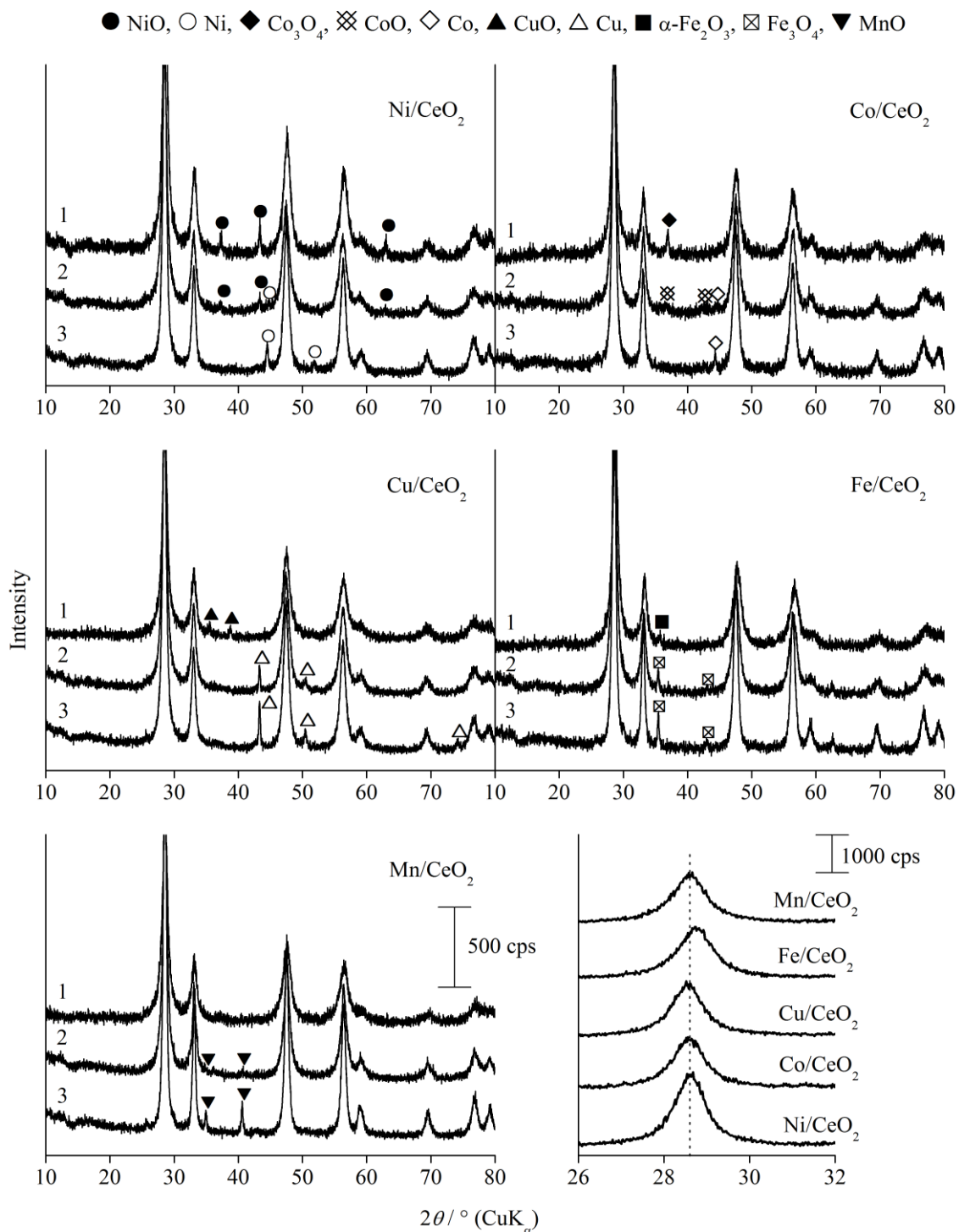


Fig.3-7 CeO₂担持遷移金属触媒の反応前および反応後の XRD パターン
 (1)反応前, (2)673 K 9 時間 SRE 後, (3)873 K 9 時間 SRE 後
 右下の XRD パターンは反応前触媒の拡大図

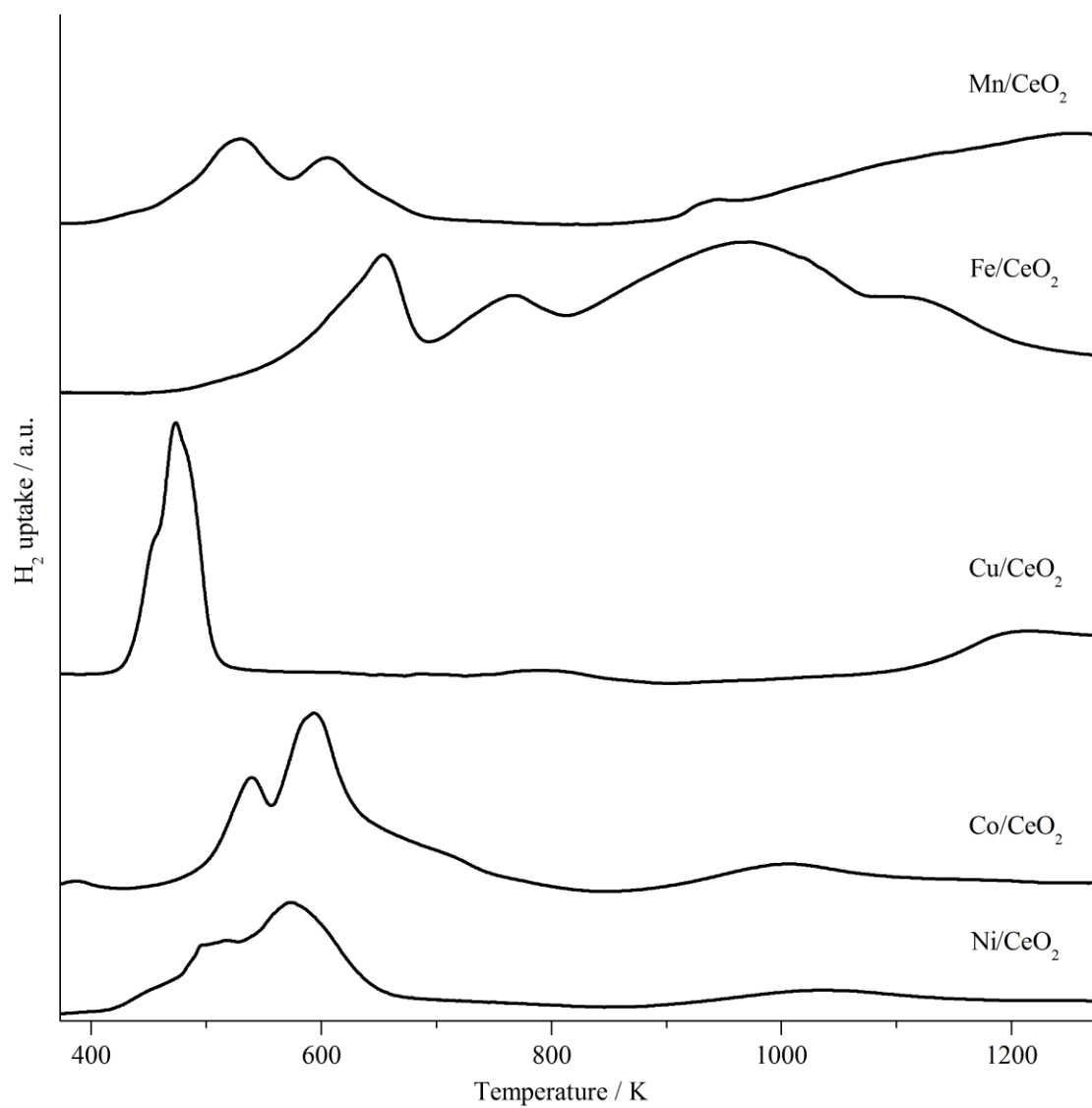


Fig.3-8 CeO₂担持遷移金属触媒の TPR

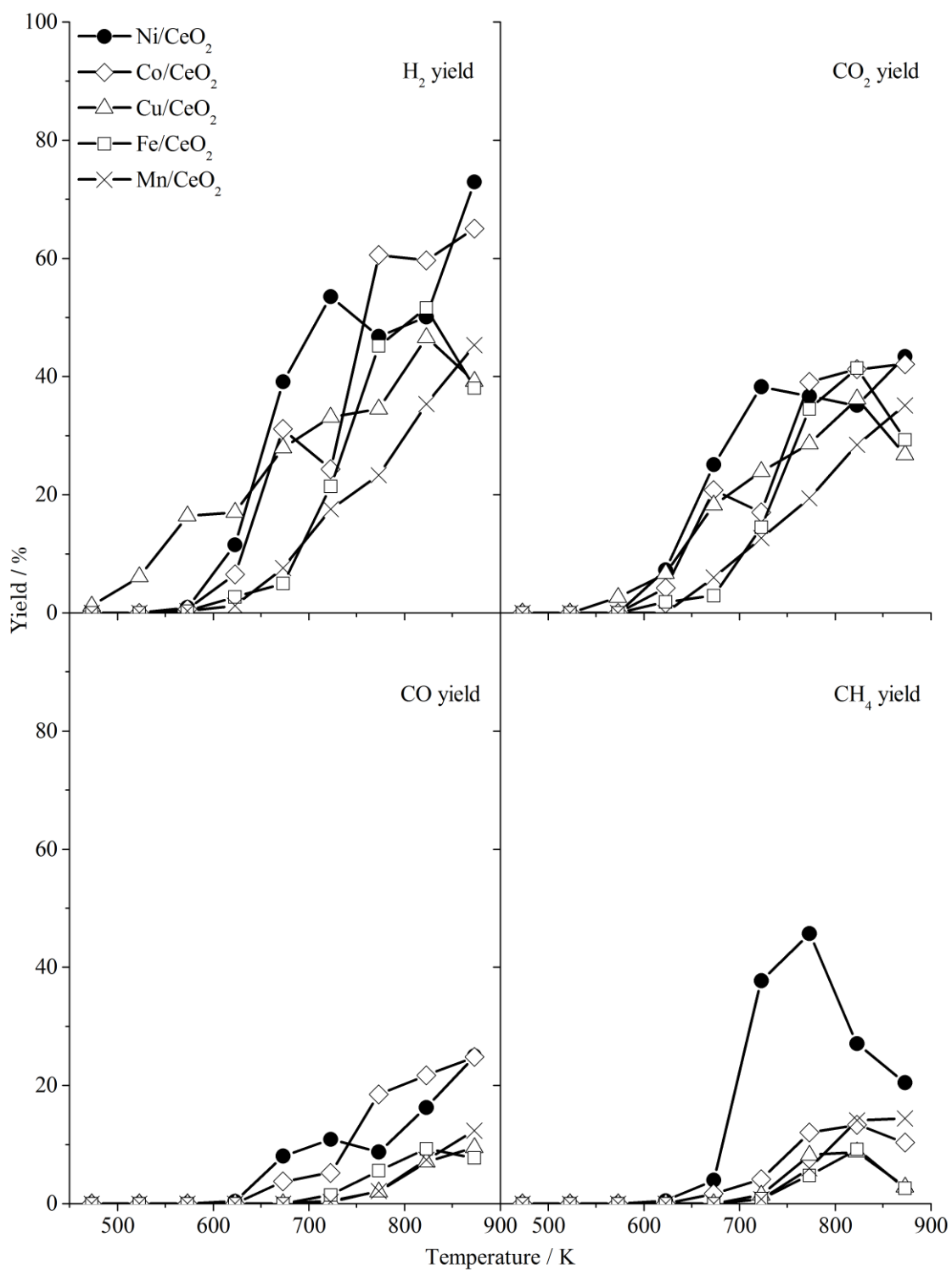


Fig.3-9 CeO₂ 担持遷移金属触媒上での昇温水蒸気改質反応 (TP-SRE) における生成物収率

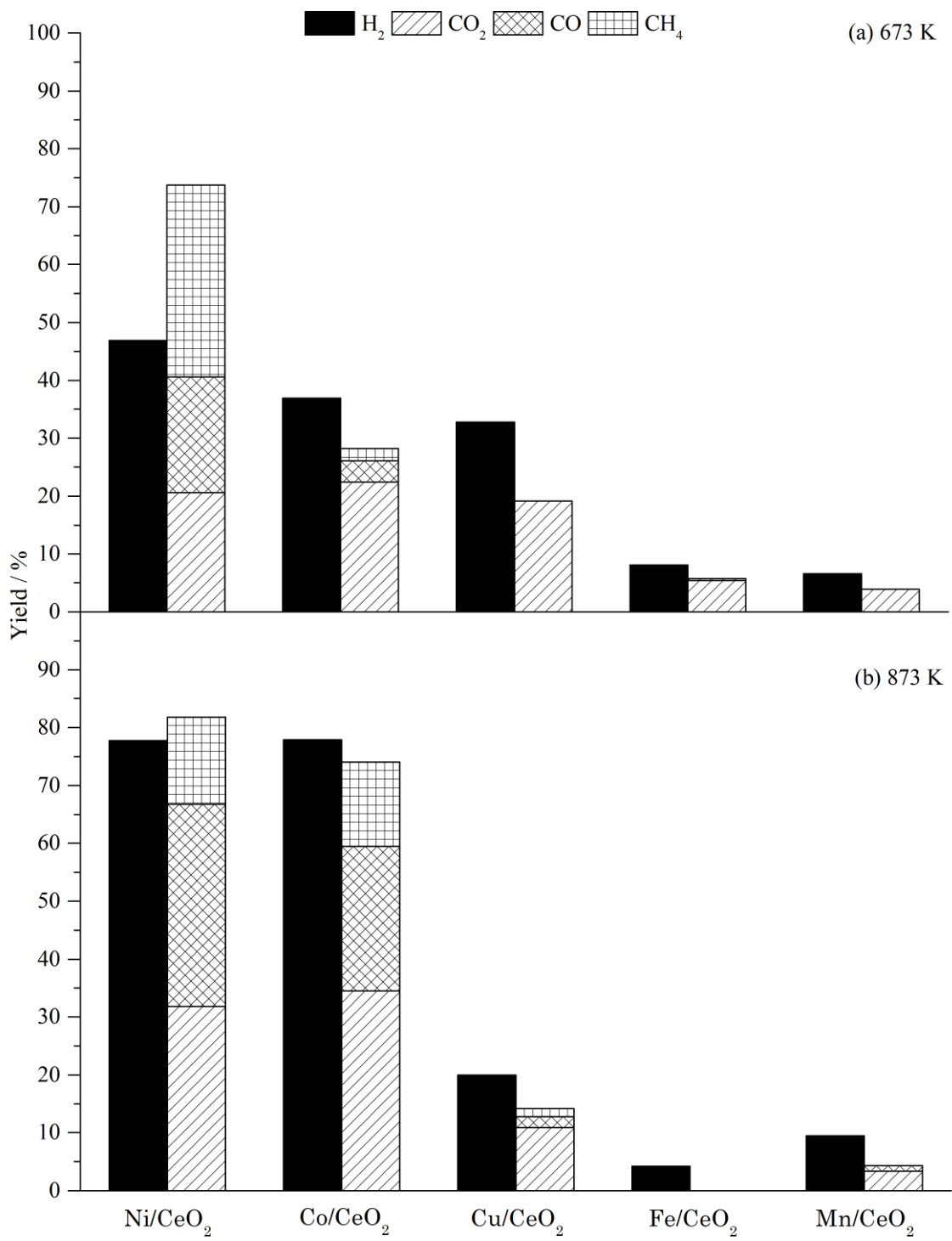


Fig.3-10 CeO₂担持遷移金属触媒上での(a)673 Kおよび(b)873 Kにおける水蒸気改質反応(SRE)の9時間後の生成物収率

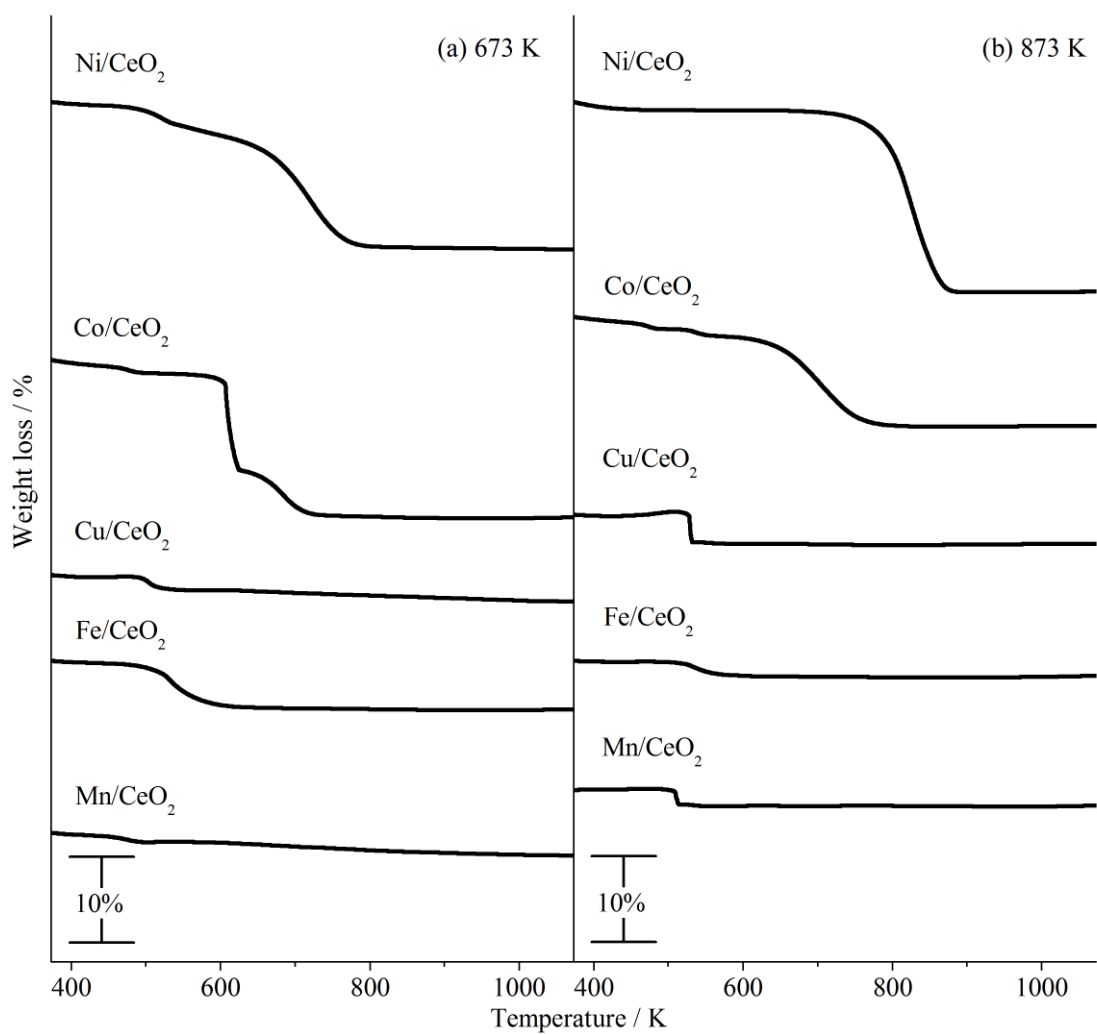


Fig.3-11 反応後の CeO₂担持遷移金属触媒の TG プロファイル
 (a)673 K および(b)873 K 一定, 9 時間水蒸気改質(SRE)9 時間反応

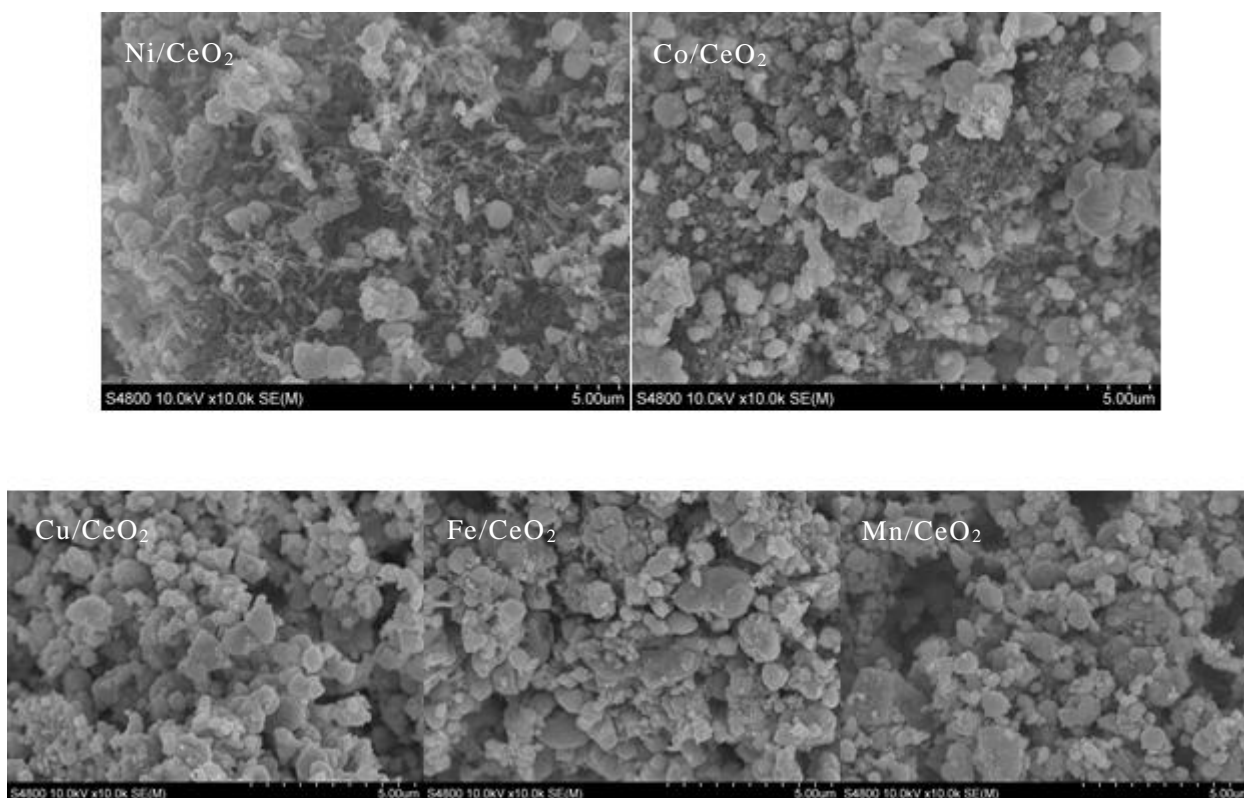


Fig.3-12 反応後(873 K)の CeO₂担持遷移金属触媒の FE-SEM 画像

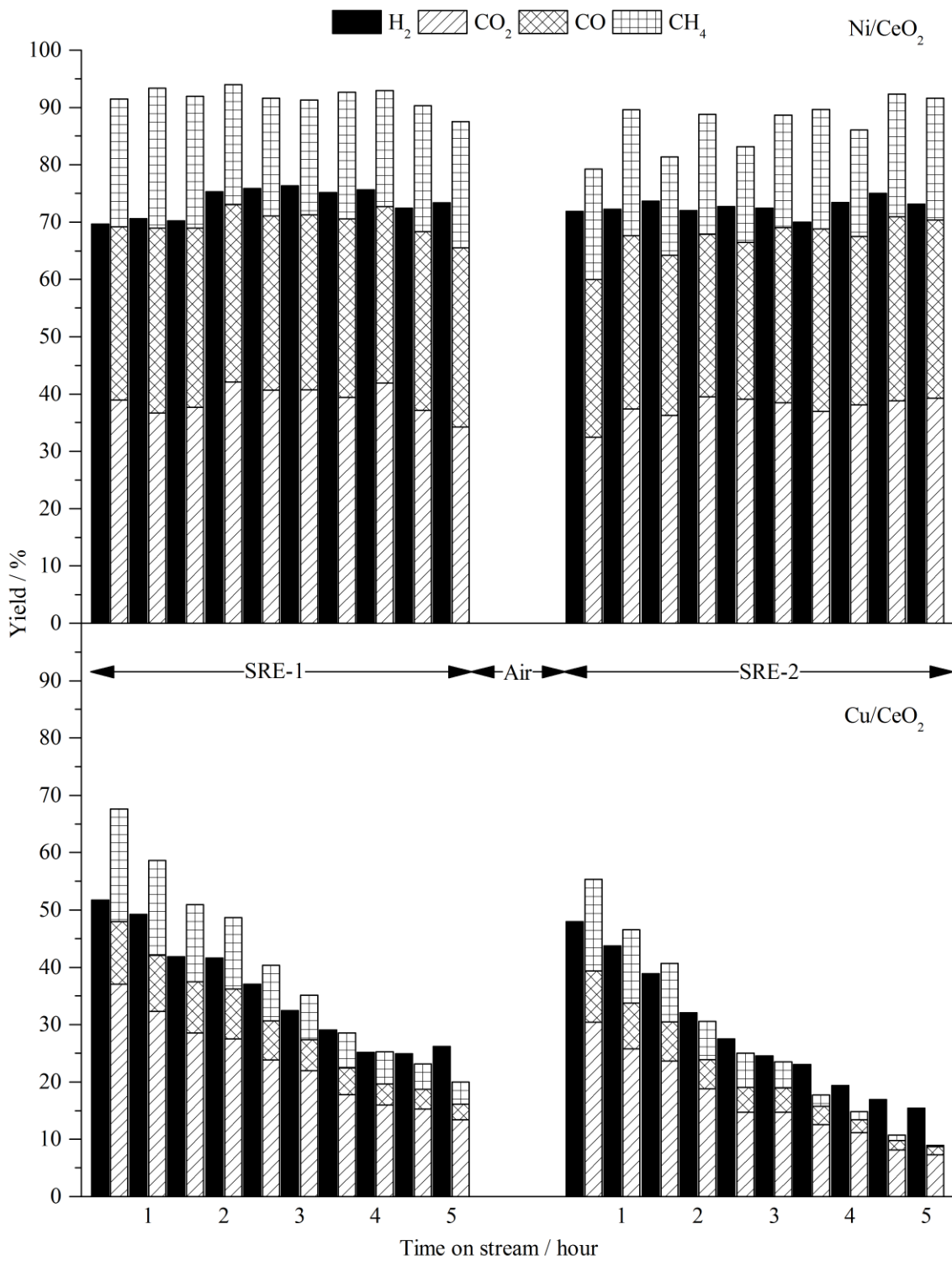


Fig.3-13 Ni/CeO₂ および Cu/CeO₂ 上の 873 K での SRE 収率の経時変化と空気による炭素析出物の燃焼・除去の影響

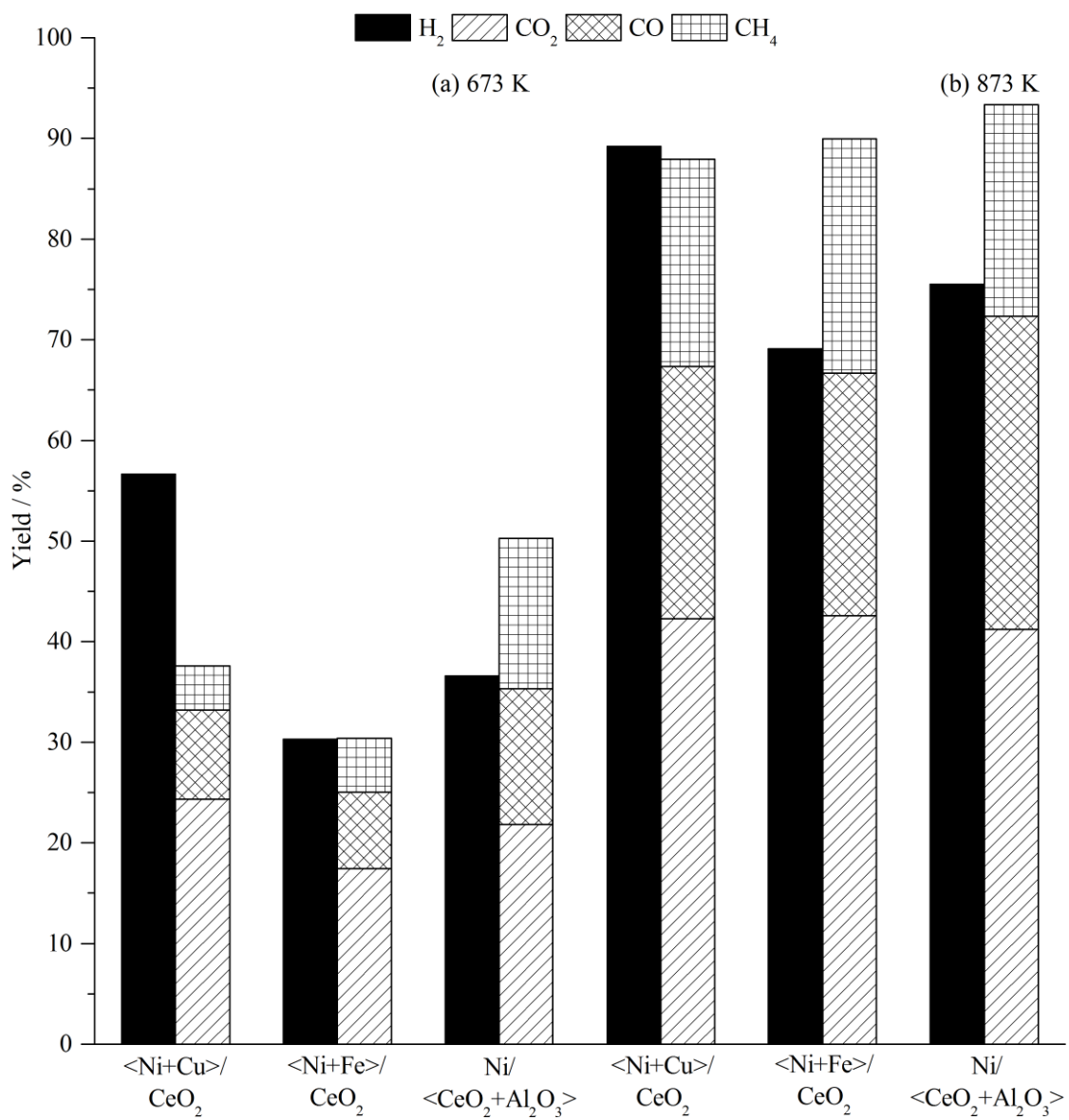


Fig.3-14 物理混合触媒上での (a)673 K および(b)873 K における水蒸気改質反応(SRE)の9時間後の生成物収率

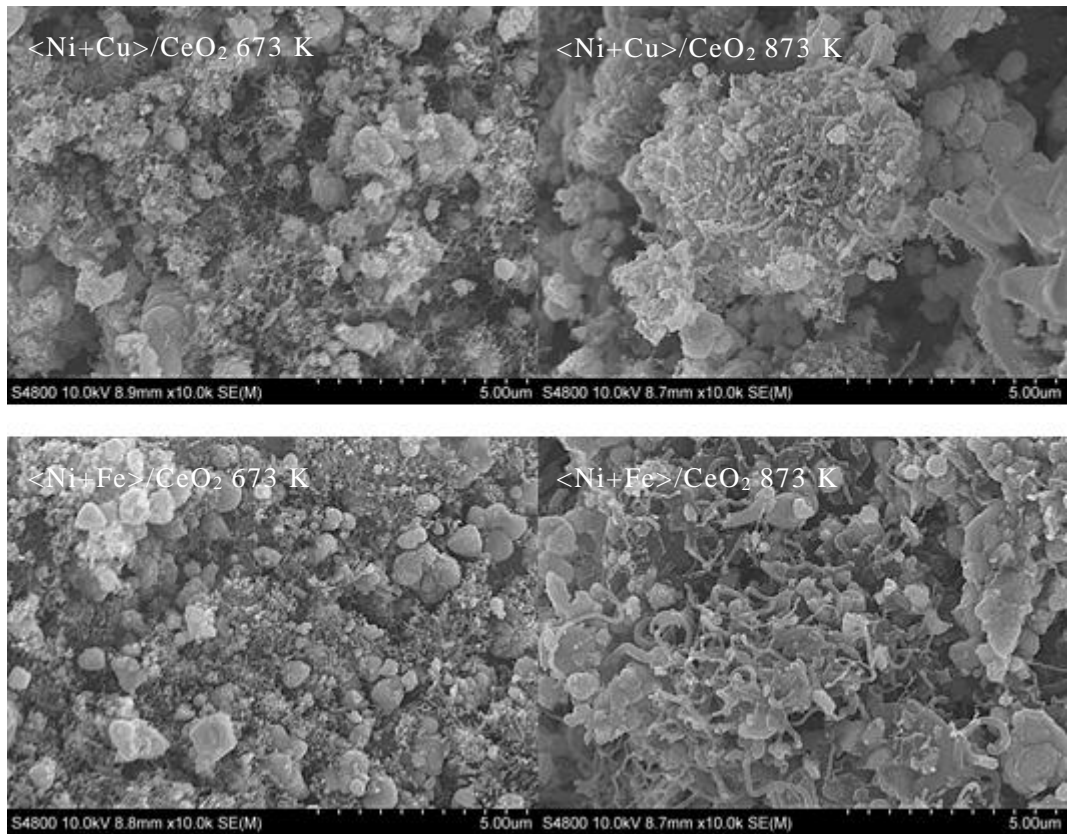


Fig.3-15 反応後の2種金属含有物理混合触媒のFE-SEM画像

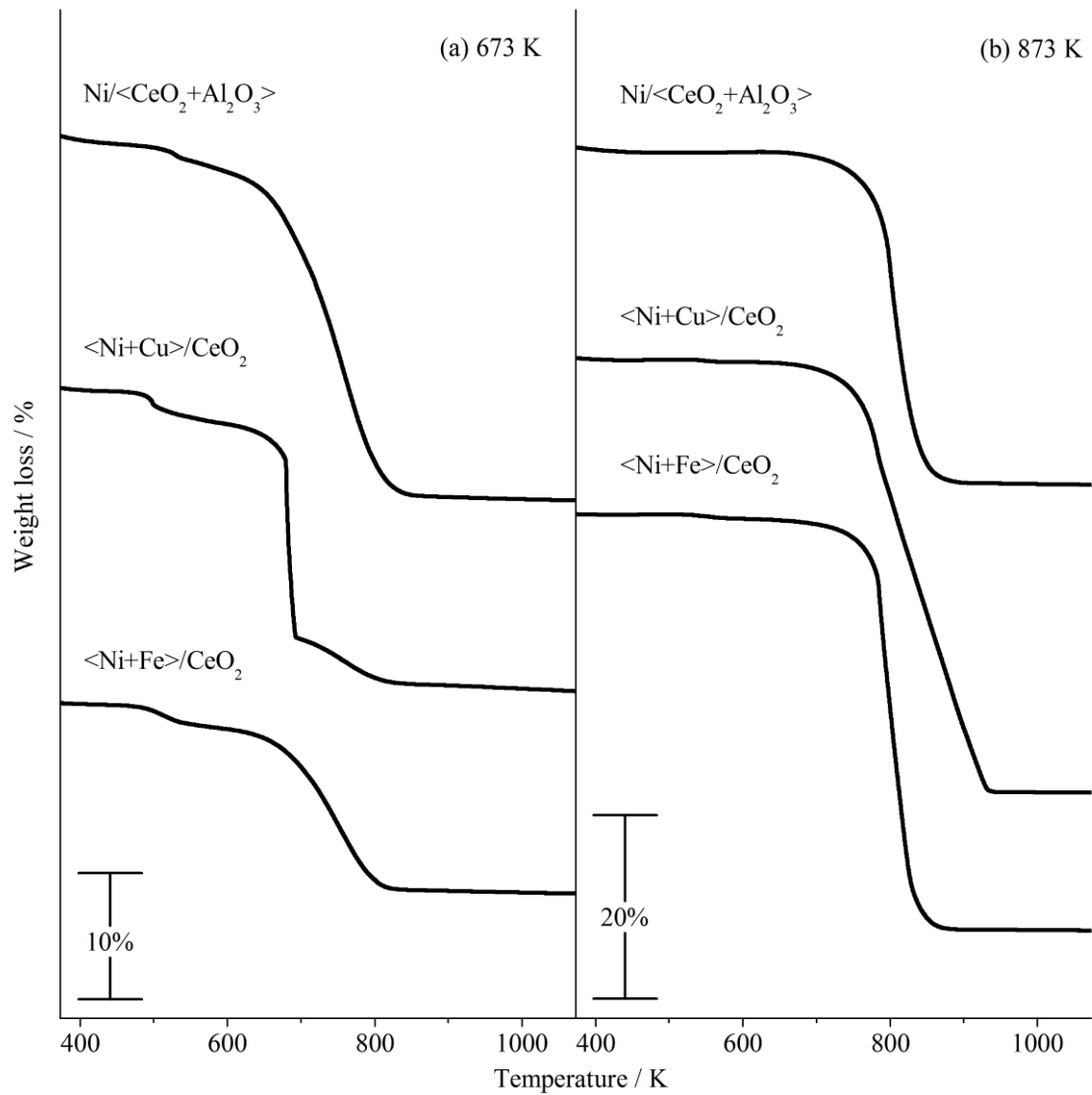


Fig.3-16 反応後の物理混合触媒の TG プロファイル
 (a)673 K および(b)873 K 一定, 9 時間水蒸気改質(SRE)9 時間反応

Table3-1 担体および担持 Ni 触媒の BET 表面積と、
9 時間の 673 および 873 K の SRE 後に触媒に析出した炭素量

Support	Surface area [m ² g ⁻¹]		Carbon deposit [g g-cat ⁻¹]	
	Unloaded	Ni-loaded	SRE at 673 K	SRE at 873 K
CeO ₂	110	100	0.207	0.283
ZrO ₂	30	40	0.645	1.21
SiO ₂	300	200	0.931	2.37
Al ₂ O ₃	240	150	0.066	0.242
MgO	10	60	0.069	0.100

Table3-2 CeO₂担持遷移金属触媒の BET 表面積と
9 時間の 673 および 873 K の SRE 後に触媒に析出した炭素量

Catalyst	Surface area [m ² g ⁻¹]	Carbon deposit [g g-cat ⁻¹]	
		SRE at 673 K	SRE at 873 K
Ni/CeO ₂	100	0.207	0.283
Co/CeO ₂	110	0.224	0.145
Cu/CeO ₂	75	0.032	0.035
Fe/CeO ₂	70	0.060	0.017
Mn/CeO ₂	80	0.027	0.018

Table3-3 物理混合触媒上の 673 および 873 K での 9 時間 SRE 後の析出炭素量

Catalyst	Carbon deposit [g g-cat ⁻¹]	
	SRE at 673 K	SRE at 873 K
<Ni+Cu>/CeO ₂	0.317	0.902
<Ni+Fe>/CeO ₂	0.178	0.833
Ni/<CeO ₂ +Al ₂ O ₃ >	0.407	0.582

References

- 1) Dunn, S., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **27**, 235(2002).
- 2) Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **32**, 3238(2007).
- 3) Fatsikostas, A.N., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., *Catal.Today*, **75**, 145(2002).
- 4) Haryanto,A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S., *Energ.Fuel*, **19**, 2098(2005).
- 5) Vaidya, P.D., Rodrigues, A.E., *Chem.Eng.J.*, **117**, 39(2006).
- 6) Ye, J.L., Wang, Y.Q., Liu, Y., Wang, H., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **33**, 6602(2008).
- 7) Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y., Shen, W., *Int.J.Hydrogen Energ.* **32**, 2367(2007).
- 8) Huang, Y.H., Wang, S.F., Tsai, A.P., Kameoka, S., *Ceram.Int.*, **40**, 4541(2014).
- 9) Jones, S.D., Hagelin-Weaver H.E., *Appl.Catal.B Environ.*, **90**, 195(2009).
- 10) Pérez-Hernández, R., Gutiérrez-Martínez, A., Gutiérrez-Wing, C.E., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **32**, 2888(2007).
- 11) Urasaki, K., Fukuda, Y., Sekine, Y., Matsukata, M., Kikuchi, E., *J.Jpn.Petrol.Inst.*, **51**, 83(2008).
- 12) Nagai, M., Akiyama, M., Oki, Y., *J.Jpn.Petrol.Inst.*, **55**, 67(2012).
- 13) Sun, J., Qiu, X.P., Wu, F., Zhu, W.T., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **30**, 437(2005).
- 14) Pang, X., Chen, Y., Dai, R., Cui, P., *Chin.J.Catal.*, **33**, 281(2012).
- 15) Haga, F., Nakajima, T., Miya, H., Mishima, S., *Catal.Lett.*, **48**, 223(1997).
- 16) Casanovas, A., Llorca, J., Homs, N., Fierro, J.L.G., Piscina, P.R., *J.Mol.Catal.A Chem.*, **250**, 44(2006).
- 17) Erdőhelyi, A., Raskó, J., Kecskés, T., Tóth, M., Dömök, M., Baán, K., *Catal.Today*, **116**, 367(2006).
- 18) Ciambelli, P., Palma, V., *Appl.Catal.B Environ.*, **96**, 190(2010).
- 19) Alberton, A.L., Souza, M.M.V.M., Schmal, M., *Catal.Today*, **123**, 257(2007).
- 20) Sanchez-Sanchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **32**, 1462(2007).
- 21) Trane-Restrup, R., Dahl, S., Jensen, A.D., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **38**, 15105(2013).
- 22) Cai, W., Wang, F., Zhan, E., Van Veen A.C., Mirodatos, C., Shen, W., *J.Catal.*, **257**, 96(2008).
- 23) Hadjiivanov, K., Mihaylov, M., Klissurski, D., Stefanov, P., Abadjieva, N., Vassileva, E., Mintchevz, L., *J.Catal.*, **185**, 314(1999).

- 24) Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Blasi, O.D., Bonura, G., Cavallaro, S., *Appl.Catal.A Gen.*, **270**, 1(2004).
- 25) Zanganeh, R., Rezaei, M., Zamaniyan, A., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **38**, 3012(2013).
- 26) Yamazaki, O., Tomishige, K., Fujimoto, K., *Appl.Catal.A Gen.*, **136**, 49(1996).
- 27) Li, K., Haneda, M., Ning, P., Wang, H., Ozawa, M., *Appl.Surf. Sci.*, **289**, 378(2014).
- 28) Li, G., Smith, R.L., Inomata, H., *J.Am.Chem.Soc.*, **123**, 11091(2001).
- 29) Pérez-Alonso, F.J., Granados, M.L., Ojeda, M., Terreros, P., Rojas, S., Herranz, T., Fierro, J.L.G., Gracia, M., Gancedo, J.R., *Chem.Mater.*, **17**, 2329(2005).
- 30) Vicente, J., Montero, C., Ereña, J., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Gayubo, A.G., *Int.J.Hydrogen Energ.*, **39**, 12586(2014).
- 31) Djinović, P., Črnivec, I.G.O., Erjavec, B., Pintar, A., *Appl.Catal.B Environ.*, **125**, 259(2012).
- 32) Wang, F., Li, Y., Cai, W., Zhan, E., Mu, X., Shen, W., *Catal.Today*, **146**, 31(2009).

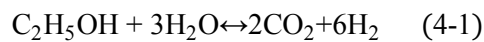
第 4 章

CeO₂ 担持二元金属触媒における共存効果

4.1 緒言

水素燃料は燃焼時に水のみを排出するクリーンなエネルギーとして期待が高まっている¹⁾。しかしながら、従来の化石資源（石油、天然ガス、石炭など）を原料とする水素製造では莫大な二酸化炭素（温室効果ガス）を工程中に発生する。そのため、現在も水素を様々な原料から製造する技術開発が進められている²⁾⁻⁴⁾。

エタノール水蒸気改質反応(steam reforming of ethanol : SRE と略す)の理想式を以下に示す。



SRE 反応は水素をバイオマスエタノールから直接製造できる有望な手法である¹⁾⁻³⁾。このプロセスにおいても二酸化炭素は生成するが、植物の光合成による成長過程において二酸化炭素は吸収されるため、バイオマスエタノールからの水素製造で放出される正味の二酸化炭素量はゼロとみなすことができ、地球温暖化対策に役立つと言われている。さらにバイオマス源の植物は世界中に分布しており、化石燃料と異なり枯渇する心配がない。よって、エタノールから効率良く水素を製造できれば、エネルギー・環境問題の解決に寄与出来ると考えられている^{5), 6)}。

一方で、SRE 反応経路は、非常に複雑で多くの副反応を伴う¹⁾⁻³⁾。触媒は反応系の制御、および高い水素選択性を求められている。文献によると⁴⁾⁻⁷⁾、貴金属(Ru, Rh, Pd および Pt)担持触媒や遷移金属(Co および Ni)担持触媒が高い SRE 活性を示すといわれている。特に比較的廉価で活性の高い Ni 担持触媒が広く研究されている⁸⁾⁻¹⁵⁾。

第 3 章では、Ni 触媒における担体効果(CeO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MgO)について検討した¹⁶⁾。Al₂O₃ や MgO 担体では Ni との固溶体の生成が確認され、ZrO₂ や SiO₂ 担体は 672 K での SRE 中に多量の炭素を生成した。結果として、CeO₂ 担体が NiO を最も低温で還元し、それ故に低温活性が高く、さらには炭素析出を抑制することが示された。

さらに、第 3 章で記述したように、Ni/CeO₂ と Cu/CeO₂ を物理的に混合した触媒では、単一触媒を上回る H₂ 生成が観察された。SRE における二元金属効果は Ni-Cu¹⁷⁾⁻²¹⁾、Ni-Co^{22), 23)}、Ni-Fe^{24), 25)} および Ni-Pt^{26)- 28)} 等で報告されている。Wang¹⁹⁾らは Ni 触媒が顕著な炭素析出によって重大な活性低下を示す一方で、無担持の Ni-Cu 触媒は安定した

性能を示すと見出した。析出炭素の減少はペロブスカイト型 LaFeO_3 担持 Co-Ni においても報告された²³⁾。Shi ら²⁴⁾は $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 担持 Ni-Fe 二元金属触媒が十分に分散された Ni, Fe および $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$ により単一触媒よりも高い活性を示したと提唱した。Moraes ら²⁸⁾は Ni/CeO₂ 触媒の活性低下はニッケルカーバイドの生成が一因とし、その生成を Pt 付加によって軽減できると述べた。これらのように、金属構成要素の組み合わせは SRE における触媒性能を向上させる可能性を示す。

第 3 章では¹⁶⁾、CeO₂ 担持単一金属触媒(Ni, Co, Cu, Fe, Mn) において、Ni や Co は多くの炭素を生成しながらも安定した高い触媒活性を示したが、Cu や Fe はわずかな析出物によって失活した。また、前述した物理混合触媒でも多くの炭素生成が観察された。そこで、本研究では、2 種類の金属の組み合わせ(Ni と Cu, Ni と Fe および Co と Cu)に注目し、CeO₂ 担持二元金属触媒の SRE における金属共存効果を還元特性、結晶構造および SRE 活性試験より検討した。

4.2 実験

4.2.1 触媒調製

この研究において、3 種類の CeO₂ 担持二元金属触媒 Ni5Cu5(5wt% Ni-5wt% Cu), Co5Cu5(5wt% Ni-5wt% Cu)および Ni5Fe5(5wt% Ni-5wt% Fe)を調製した。CeO₂ は尿素を用いた沈殿法によって得た²⁹⁾。蒸留水(500 mL)に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11.9 g)と尿素(50 g)を溶解し、24 時間 363 K にて攪拌した。その後、ろ過および蒸留水にて洗浄し、383 K にて 12 時間乾燥した。そして、得られた沈殿物は 773 K にて 5 時間焼成した。CeO₂ 粉末の BET 表面積は 110 m²/g である。それぞれの触媒は市販品の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kishida Chemical)を用い、CeO₂ 粉末に金属硝酸塩水溶液を含浸し、蒸発乾固して調製した。各得られた粉末は、383 K で 12 時間乾燥し、その後、773 K にて 3 時間焼成した。また、比較として CeO₂ 担持単一金属(Ni, Co, Cu および Fe)触媒も含浸法にて調製した(それぞれ Ni10, Co10, Cu10 および Fe10 と表記する)。全ての触媒の金属担持量は 10wt%に統一した。

4.2.2 特性評価

X線回折(XRD)パターンは、管電圧40 kV、管電流20 mAで発生し、Niフィルターを通じて得られたCuK_α (λ=1.5418 Å)を用いて粉末X線回折装置 (Rigaku RINT2000) により

測定した。比表面積は、ガラス真空ラインを用いて測定した液体窒素温度における窒素吸着量から、BET理論により算出した。X線吸収微細構造(XAFS)解析は知の拠点あいち(Aichi Science and Technology Foundation.)のあいちシンクロトロン光センターのビームラインBL5S1(光源は、蓄積電子エネルギー1.2 GeV、蓄積電流300mA以上、周長72mの電子蓄積リング)にて測定した。還元したパラフィン被覆サンプルは、粉末セルローズと混合しディスク状にした後、室温で測定(transmission mode)した。EXAFSデータはIFEFFIT/DemeterソフトをパッケージしたAthenaとArtemisを用いて解析した³⁰⁾。原子間距離や配位数などの構造パラメータは、理論計算プログラムFEFF6³¹⁾により算出した散乱パラメータを用いたカーブフィッティングにより行った。

昇温還元法(TPR)は10 vol% H₂/Ar混合ガス中でサンプルを10 K/minにて昇温し行った。触媒の水素消費挙動はガスクロマトグラフィー(GC-8AIT)によって測定した。反応中に触媒上に析出した炭素の量や燃焼特性は熱重量測定(TG, Rigaku TG8120 Thermo Plus Evo)を用いて評価した。触媒は空気流通下にて10 K/minで昇温した。炭素量はTGプロファイルの重量減少がすべて析出炭素の燃焼に起因したと仮定し算出した。析出炭素はさらに電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800)を用いて観察した。

4.2.3 活性試験

触媒活性は二種類の反応で評価した。昇温水蒸気改質反応(temperature programed SRE: TP-SRE)は30分につき50 Kずつ段階的に昇温しながら反応温度領域473~873 Kで実行した。定温SREは反応温度を673 Kおよび873 K一定で9時間行った。それぞれの反応において、未還元触媒0.2 gを石英製反応器(i.d. 8 mm)に詰めた。還元前処理は触媒誘導期を短縮するのみで、定常状態のSREにはほとんど影響を与えないため省略した。改質反応用の混合液の水/エタノールモル比は3:1とした。混合溶液は反応管上部にて揮発させた後に、N₂キャリアガス(30 mL/min)とともに触媒層へ30 μ l/minにて供給した。ガス生成物はコールドトラップにて液体成分を除去した後に2つのガスクロマトグラフ(GC-8AIT)を用いて分析した。H₂の分析にはN₂をキャリアガスとしたMolecular Sieve 13Xカラム(4m)、C1-gas成分(CO, CO₂, CH₄)の分析にはHeをキャリアガスとしたActive carbonカラム(3m)を用いた。生成ガスの収率Y(H₂)およびY(C1)は理想SRE反応式(式4-1)を用いて以下の式より算出した。

$$Y(\text{H}_2)(\%) = \frac{F(\text{H}_2)}{6 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (4-2)$$

$$Y(\text{C1})(\%) = \frac{F(\text{C1})}{2 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (4-3)$$

この計算はすべてモル量にて行った。Y(H₂)は H₂ 収率，Y(C1)は CO₂，CO または CH₄ 収率とした。F(C₂H₅OH)は供給したエタノール量，F(H₂)は H₂，F(C1)は CO₂，CO または CH₄ の各生成量とした。

4.3 結果及び考察

4.3.1 還元特性と結晶構造

Fig.4-1に各触媒の還元スペクトルを示す。また，調製後および473～873 Kで1時間水素還元処理した二元金属触媒の構造特性をXRDにて測定した。Fig.4-2にNi5Cu5，Fig.4-3にCo5Cu5，Fig.4-4にNi5Fe5の結果を示す。比較のため，それらの二元金属触媒の構成金属から成る単一金属触媒のXRDパターンも図中に示した。

二元金属触媒と単一金属触媒では異なる還元スペクトルおよび還元後の構造が観察された。Ni10は，510 Kと572 Kの2つの主要なTPRピークと最大1038Kにある幅広いピークを示した。焼成後のNi10にはNiO微結晶が存在するが，573 Kで還元されてNi金属粒子となった。よって，2つの主要なTPRピークは，Ni²⁺からNi⁰への還元該当し，それ以上の温度域でのTPRピークは，CeO₂の部分的なCe₂O₃への還元へ帰属される²⁸⁾。Co10は538 Kと594 KにTPRピークを示し，650～800Kにも幅広いピークを示した。また，この触媒ではCeO₂の還元ピークも1000 K付近に得られた。Co10のXRDでは，焼成後にはCo₃O₄微結晶，473 K還元後にはCoO，573 K還元後には立方晶β-Co金属のXRDピークが観測された。即ち，538 Kと594 KのTPRピークは，Co³⁺からCo²⁺への，および，Co²⁺からCo⁰への還元それぞれ帰属される。さらに，Co10に観察された幅広いピークはCoによって還元が促進された表面CeO₂による水素消費に一因するかもしれない³²⁾。Cu10のTPRプロファイルは，455 Kと475 Kにピークトップを有する，シャープで高強度な2つの部分的に重なり合うピークによって特徴づけられた。Cu10のXRDは，CuO微結晶が473Kで完全に金属に還元されたことを示し，TPRの結果と一致していた。

Fe10のTPRプロファイルは他の単一金属触媒と異なり，654 K，767 K，972 Kおよび1120 Kに4つの還元ピークを示した。焼成後のFe10はα-Fe₂O₃のXRDピークを示したが，

第3章にも記述したように、 CeO_2 回折ピークの高角度側へのシフトも観察されたことから、Feの一部は CeO_2 中に固溶したと考えられる。573 K還元後では Fe_3O_4 、673 K還元後では金属微結晶の回折ピークが観察され、より高温では金属結晶の成長が見られた。この結果より、最初の最大TPRピーク（654 K）は CeO_2 表面に存在する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が Fe_3O_4 を経て金属粒子に還元され、2番目や3番目のTPRピークでは CeO_2 に固溶したFeイオンが還元されて金属粒子の成長に繋がったものと推察される。

一方で、二元金属触媒は単一金属触媒と異なった還元プロファイルを示した。 Ni_5Cu_5 は最大ピーク(449 K)と3つの小さなピーク(495 K, 600 Kおよび675 K)を示した。最大ピークの特徴は Cu_{10} と類似しており、Cuイオン由来のピークと推察される。しかし、そのピークは Cu_{10} よりも30 Kほど低温域に観察された。また、他の3つの小さなピークは温度域や水素消費量よりNiイオンに起因したと推察した。XRD結果では、焼成後の Ni_5Cu_5 はNiOおよびCuOピークを示したが、それらは Ni_{10} や Cu_{10} で観察されたピークよりもブロードで非常に弱かった。この結果は、 Ni_5Cu_5 は非常に微細な酸化物粒子を形成したことを示唆している。473 Kでの還元により酸化物による回折ピークは消失し、 43.42° および 44.36° に新たなピークが出現した。これらピークは Ni_{10} や Cu_{10} が示した純粋なCuやNiの111反射(それぞれ 43.33° および 44.55°)の間に位置し、面心立方(fcc)構造を持つCuリッチまたはNiリッチなNiCu合金粒子の生成を示唆している。算出された格子定数はそれぞれ 0.3610 ± 0.0001 nmと 0.3537 ± 0.0001 nmであり、およそ4mol%または83mol%のNiを含むNiCu合金に対応している³³⁾。また、 Ni_{10} では573 Kで金属Niが形成されたのに対し、 Ni_5Cu_5 中のNiは473 K以下で還元されて合金を形成しており、Cuとの共存によってNiの還元が促進されたことがわかる。還元温度を573 Kに上げるとNiリッチなNiCu合金の回折ピークは消失したが、873 Kでは $43.8^\circ \sim 44.9^\circ$ に非常にブロードなピークが出現したことから、NiCu合金は非常に微細であり、広範囲なNi/Cu比を持つことが推察された。

Co_5Cu_5 も Ni_5Cu_5 同様な還元特性を示した。Cuイオンの還元には帰属される二つのシャープで強いピークは Cu_{10} のピークよりも50 Kほど低温域に観察された。また、492 Kの弱い還元ピークはCo種の還元には帰属される。焼成後の Co_5Cu_5 のXRDパターンは、 Co_3O_4 結晶によるブロードなピークを示したが、Cuに由来するピークは観察されなかった。473 K還元後には Co_3O_4 ピークは消失し、 44.3° に立方晶の $\beta\text{-Co}$ 金属の弱いピークが新たに出現した。873 K還元後ではCoの回折ピーク強度はわずかに増加した。また、そ

のピークの低角度側にブロードなテールが出現したことから、一部CoCu合金が形成されたことが推察される³⁴⁾。

Ni5Fe5のTPRにおいて、水素消費は430 Kから穏やかに増加し、543 Kにピークを示した。さらに、600 Kから700 Kにかけてブロードな還元ピークも観察された。単一触媒との比較から、570 K以下はNiに、それ以上はFeに由来する還元ピークだと推察される。Feの還元は非常に幅広い温度範囲で起こり、また、Fe10で観察された700 K以上のピークが消失している。573 Kで還元したNi5Fe5のXRDでは、NiOが還元されて微細な金属Ni結晶となったことを示す43.9°付近の弱い回折ピークが観察された。還元温度を673 Kに上げると、43.7°に新たな回折ピークが出現した。このピークは、Ni(111)面やFe(110)面の回折ピークよりも低角度側に存在することから、NiFe合金が形成されたものと考えられる。したがって、Ni5Fe5のブロードなTPRピークは、Feの還元とそれにとまなうNiFe合金の形成に帰属される。さらに還元温度が高くなるほどNiFe合金の回折ピークの強度は増加したが、Fe10におけるFe回折ピークの強度増加に比べるとその割合は小さく、NiFe合金の形成は金属種の凝集を抑制する効果があると推察される。

4.3.2 NiFe二元金属触媒のXAFSによる構造解析

Ni5Fe5における合金の形成を確かめるために、NiおよびFeのK吸収端におけるXAFSを測定した。Fig.4-5に873 Kで還元したNi5Fe5、比較としてNi10、Fe10、Ni箔およびFe箔のEXAFSスペクトル($k^2\chi(k)$)とそのフーリエ変換($|\chi(R)|$)を示す。Ni10およびNi5Fe5はNi箔と良く似たNi-K吸収端EXAFSを示したが、その振幅は小さいことから、fcc構造を有する微細な金属粒子が形成されたことがわかる。また、Fe10のEXAFSはFe箔と同様であることから、体心立方(bcc)結晶を有するFe金属粒子が形成されたと考えられる。一方、Ni5Fe5のFe-K吸収端EXAFSは、Fe箔やFe10のスペクトルとは全く異なり、Ni箔で見られるようなfcc構造に特徴的なものであった。この結果は、Ni5Fe5中のFeはNiに取り込まれてfcc構造のNiFe合金を形成したことを明示している。

各触媒の主ピークに対してカーブフィッティングを用いて解析した結果、Ni5Fe5中のNiとFe原子周囲の第一配位殻の距離は 0.250 ± 0.002 nmと算出された。その距離は、Ni箔やNi10のNi-Ni距離(0.249 ± 0.001 nm)、およびFe箔やFe10のFe-Fe距離(0.248 ± 0.003 nm)よりもわずかに長かった。また、NiやFe原子周囲の配位数はそれぞれ、 7.6 ± 0.8 および

7.1±1.6と算出された。これらはfcc構造における配位数(12)よりもかなり小さく、合金粒子が非常に小さいことが推察される。以上の解析によって、43.7°のXRDピークはfcc構造を持つNiFe合金の(111)面による回折ピークであること証明された。XRDピーク位置から算出された格子定数は0.3588±0.0001 nmで、金属Ni結晶(0.3524 nm)よりも長い値を示した。この格子定数はNi/Fe原子比がおおよそ1のNiFe合金バルクの値に相当する³⁵⁾。

以上の結果より、二元金属触媒中のNiとCu、CoとCu、およびNiとFeの共存効果は還元温度の減少で認められ、合金微結晶が形成されることが確認された。このような共存効果は、反応中における金属種の還元を促進し、触媒活性の低温化に寄与ことが期待される。

4.3.3 昇温 SRE(TP-SRE)における触媒性能試験

Fig.4-6, 4-7, および 4-8 に Ni5Cu5, Co5Cu5 および Ni5Fe5 の TP-SRE 中の生成物収率をそれぞれ示す。比較のため、単一金属触媒の結果も示した。まず、H₂ 収率に着目する。単一金属触媒で最も低温で還元された Cu10 は 523 K 以上で H₂ を生成した。次いで、Ni10 および Co10 が 623 K 以上で、Fe10 が 723 K 以上で H₂ を生成した。反応温度の上昇とともに H₂ 収率は向上し、Ni10 や Co10 の 873 K で最高 H₂ 収率を示したが、Cu10 や Fe10 では 823 K で最高となり、873 K で低下した。TPR ピークが 500 K 以下で観察された Cu を含む Ni5Cu5 や Co5Cu5 は 523 K 以上で H₂ を生成した。一方、Ni5Fe5 は、Ni10 と同様に、623 K 以上で H₂ の生成を示した。また、二元金属触媒では、Cu10 や Fe10 で観察された 873 K における H₂ 収率の低下は観察されず、Cu や Fe による活性低下が抑制されたと考えられる。

次に炭素ガス成分に着目する。723 K 以上の高温域において、Ni5Cu5 や Ni5Fe5 は単一金属触媒よりも高い CO 収率を示したが、全般的にみると、CO₂ や CO の収率に触媒による大きな差は見られなかった。単一金属触媒と二元金属触媒の大きな違いは CH₄ で観察された。Ni10 は 723 K 以上で多くの CH₄ を生成し、773 K で最高 CH₄ 収率 45% に達した。Ni5Cu5 でも反応温度の高温化とともに CH₄ 収率は増加したが、最大で 20% 未満に抑制された。また、Ni5Fe5 の CH₄ 収率は全温度領域で 10% 未満であった。単一金属触媒の中で、Co10 は Ni10 に次ぐ高い CH₄ 収率を示したが(最高収率 14%)、Co5Cu5 では CH₄ 生成量が減少した。これらの結果より、二元金属触媒は CH₄ の生成を抑制することが示唆された。

TP-SRE 中の触媒表面上に析出した炭素量を TG により測定した。Fig.4-9 に TG プロファイルを、Table 4-1 に各触媒の析出炭素量を示す。TP-SRE 中に Ni10 は最も多くの炭素(23.8 mg/g-cat)を生成した。Ni を含む Ni5Cu5 や Ni5Fe5 では Ni10 よりも炭素の析出量は減少した (それぞれ 10.9 mg/g-cat, 2.6 mg/g-cat)。各触媒の TP-SRE 結果と析出炭素量を検討すると、Ni を含む触媒では CH₄ の生成が多いほど、炭素の生成量が増加した。一般的に、Ni 触媒の問題点は過剰な CH₄ 生成と炭素の析出といわれている²⁸⁾。Ni5Fe5 は Ni10 と同等の反応性を示したが、CH₄ 生成が抑制されたことが析出炭素量の減少に繋がったものと考えられる。しかし、Co5Cu5 の炭素析出量は 20.9 mg/g-cat で、Co10(16.2 mg/g-cat)よりも多くの炭素を生成した。

4.3.4 定温 SRE における触媒性能試験

Fig.4-10 に 673 K および 873 K 定温で行った SRE における 9 時間反応後の収率を示す。673 K において、単一金属触媒では Ni10 が最も高い H₂ 収率(47%)および C-gas 収率(70%)を示し、また多くの CH₄ を生成した。Co10 や Cu10 は Ni10 と同程度の H₂ 収率を示したが、Fe10 の H₂ 収率は Ni10 より低かった。また、Ni10 を除くこれらの触媒では、CO₂ が選択的に生成された。

Ni5Cu5 はすべての触媒中で最も高い H₂ 収率(73%)を示した。Ni5Cu5 の C-gas 収率は Ni10 よりも低く 60%程度だったが、CH₄ 生成が強く抑制されたことがわかる。Co5Cu5 触媒でも同様な H₂ 収率の向上と CH₄ の抑制が観察された。Miranda ら³⁷⁾はグリセロールの水素化分解において、Ni/γ-Al₂O₃ への Cu の添加が同様な効果をもたらすことを報告した。また彼らは、IR 分光法により、金属 Ni 上の bridge 型 CO 吸着種が Cu の添加により減少することも見出した。これらの結果から、彼らは CH₄ の生成は隣接する Ni 原子群に起因するものであり、Cu との合金化によって Ni-Ni 配列が減少すると CH₄ 生成は抑制されることを提唱した。本研究で観測された、二種金属の共存にともなう CH₄ 生成の抑制も同様な効果によるものと考えられる。Ni5Fe5 の場合、反応温度 673K において、Ni10 よりも CH₄ は抑制されたが、H₂ 収率の増加は見られなかった。TPR などの結果から考えると、この温度では主に Fe が十分に還元されていないためと考えられる。

反応温度 873 K では、Ni10 や Co10 は 673 K よりも高い活性を示した。第 3 章に既述したように、Cu10 や Fe10 は炭素析出物によって活性種が被毒されて失活した¹⁶⁾。こ

れに対し，Cu や Fe を含む Ni5Cu5 や Ni5Fe5 では失活は見られなかった．また，この温度で Fe10 は低活性であるが，Ni5Fe5 は非常に高活性であり，最も高い水素収率(93%)と C-gas 収率(90%)を示すとともに，CH₄ 生成を強く抑制した．一方で，Co5Cu5 では，Cu10 や Fe10 同様に反応初期から触媒活性は低下し，金属によって最適な反応温度が異なることが明らかとなった．

4.3.5 SRE 後の触媒特性評価

Fig.4-11 に SRE 後の触媒の XRD パターンを示す．673 K および 873 K 反応後の単一金属触媒では，金属酸化物ピークの減少・消失または金属ピークの出現が観察され¹⁶⁾，反応中に触媒が還元されたことがわかる．しかし，水素還元処理 (Fig.4-2～4-4) と比較すると，同温度における金属由来のピーク強度は全般的に小さい．特に Fe10 ではその傾向が顕著であり，水素還元後では金属 Fe の明確な XRD ピークが存在するが，SRE 反応後では見られず，Fe₃O₄ のピークのみが観察された．すなわち，水素還元雰囲気と比べ，SRE 反応雰囲気では金属の還元率が低いと言える．

673 K 反応後の Ni5Cu5 では，Cu 微結晶の 111 反射よりもわずかに高角度側に非対称で，高角度側にわずかに広がった回折ピークが出現した．即ち，Cu リッチな合金粒子の形成が示唆された．873 K 反応後では，ピーク強度は増加し，ピーク幅も増加した．これは SRE 中に多様な Ni/Cu 比を有する合金粒子が形成されたことを意味している．水素還元後と比較すると，Ni リッチ側のピーク強度はやや大きいことから，Ni リッチ合金粒子が凝集・成長した可能性も考えられる．

Ni5Cu5 と同様な傾向が Co5Cu5 においても観察された．673 K 反応後の触媒は金属 Co からの回折角度にのみピークを示した．このピークは非対称で，低角度側に広がっていることから，一部 CoCu 合金が生成していると考えられる．873 K 反応後では，Cu10 の Cu(111)ピークと同じ位置に頂点を有するピークが出現したが，非常にピーク幅が大きいことから，Cu 金属微粒だけでなく，Cu リッチな CoCu 合金の形成も示唆している．以上のように，Ni5Cu5 や Co5Cu5 では 400℃反応中に一部合金が形成され，これが CH₄ の抑制とそれにとまなう H₂ 収率の増加に寄与したものと考えられる．

Ni5Fe5 の場合，673 K 反応後では金属由来のピークは観察されないが，873 K 反応後では NiFe 合金による明確な XRD ピークが出現した．すなわち，873 K で合金粒子が形

成されたことにより、673 K よりも活性は大きく向上し、最も優れた触媒性能を示したものと推察される。

Fig.4-12 に SRE 反応後の触媒の TG プロファイルを、Table 4-1 に重量減少から算出した炭素析出量を示す。673 K 反応では Ni10 や Co10 が多くの炭素を生成した。一方、Ni5Cu5 や Co5Cu5 は 673 K で高活性であったにも関わらず、炭素生成量は Ni10 や Co10 よりも少なかった。これらの触媒では特に CH₄ の生成が抑制されており、それによって H₂ 生成量は増加し、さらに CH₄ 分解による炭素析出^{2),3)}が抑制されたと推察される。SRE 反応におけるこのような金属複合効果は、活性金属粒子の微細化や合金粒子の形成に起因すると考えられる。しかしながら、873 K ではこれらの効果は見られず、Ni5Cu5 や Co5Cu5 は Ni10 や Co10 よりも多くの炭素を析出した。Fig.4-13 に示す SEM 像からわかるように、これらの炭素析出物は繊維状であった。炭素生成量の増加は昇温による合金粒子の構造・組成変化や粒子成長がその一因かもしれない。また、Co5Cu5 の TG プロファイルでは、Cu10 上の析出炭素の燃焼開始温度とほぼ同じ温度で重量減少が起こったことから、Co5Cu5 の活性低下は Cu10 と同様な析出物による被毒が一因となっている可能性も考えられる。

対照的に、Ni5Fe5 は 873 K で最も高い活性を示し、かつ、TG や SEM 像からもわかるように、Ni5Cu5 や Co5Cu5 よりも明らかに析出炭素量が少なかった。他の二元金属触媒と異なり、Ni5Fe5 中に生成した NiFe 合金の原子比は 1 に近いことが一因として考えられる。

4.4 結論

2種類の金属を触媒担体の表面上に存在させることで共存効果が得られた。共存効果の一つとして、NiとCu、CoとCuおよびNiとFeの組み合わせは、還元温度の低温化と合金微結晶の形成をもたらした。還元性の向上は、触媒の低温活性化に貢献した。いずれの二元金属触媒も単一金属触媒よりも優れた触媒作用、すなわちCH₄生成の抑制やH₂収率の増加を示した。673 KではNi5Cu5が最も高い触媒活性を示し、873 KではNi5Fe5が最も高い触媒活性を示した。また、合金化はSRE反応中の炭素析出の抑制にも効果を示した。しかしながら、Ni5Cu5やCo5Cu5のこのような優れた触媒特性は高温反応では消失し、特にCo5Cu5は失活する結果となった。触媒性能の安定化のためには、合金化するだけでなく、合金粒子の組成の均一性も重要であると結論づけた。

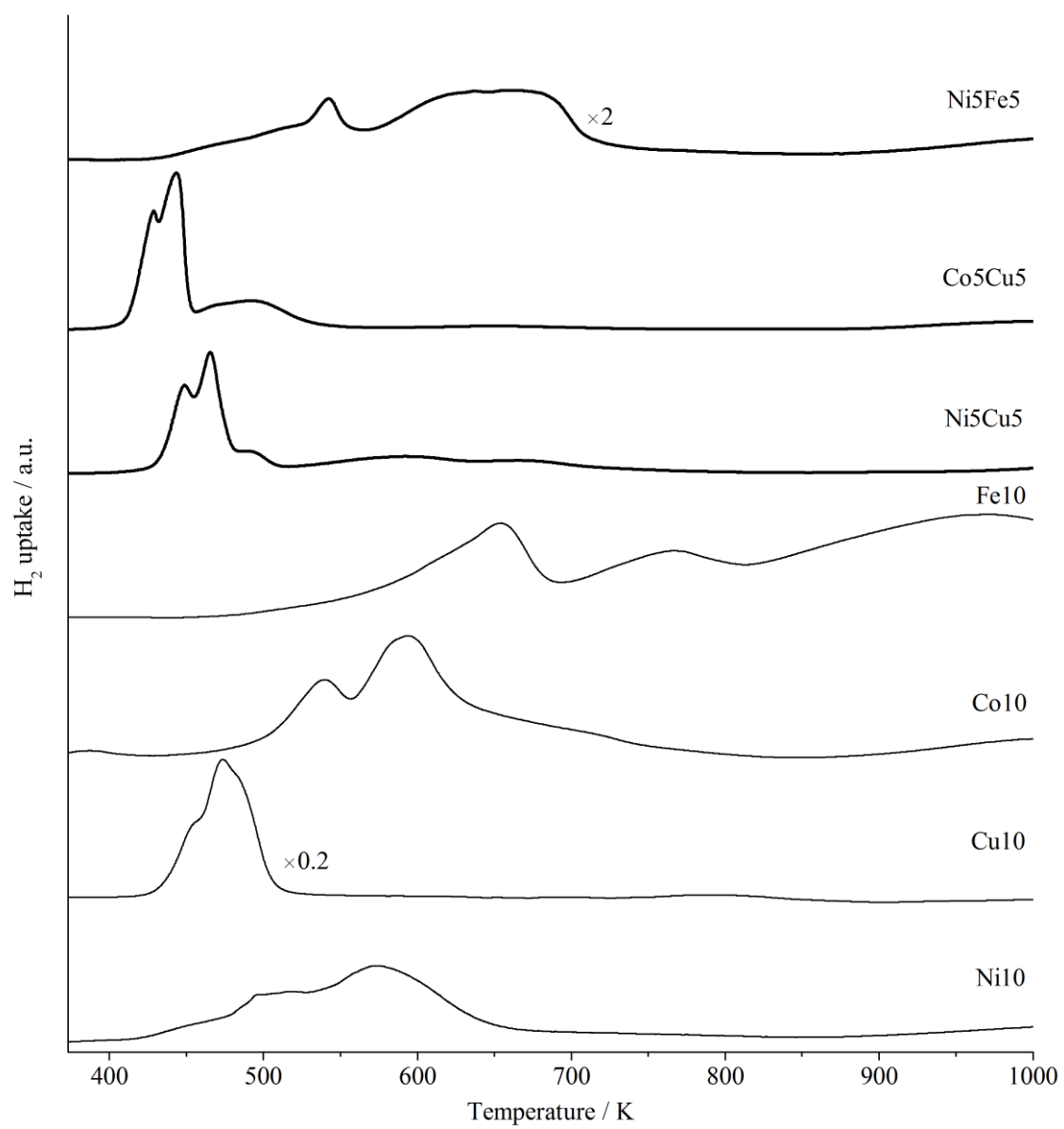


Fig.4-1 二元金属触媒と単一触媒の還元特性

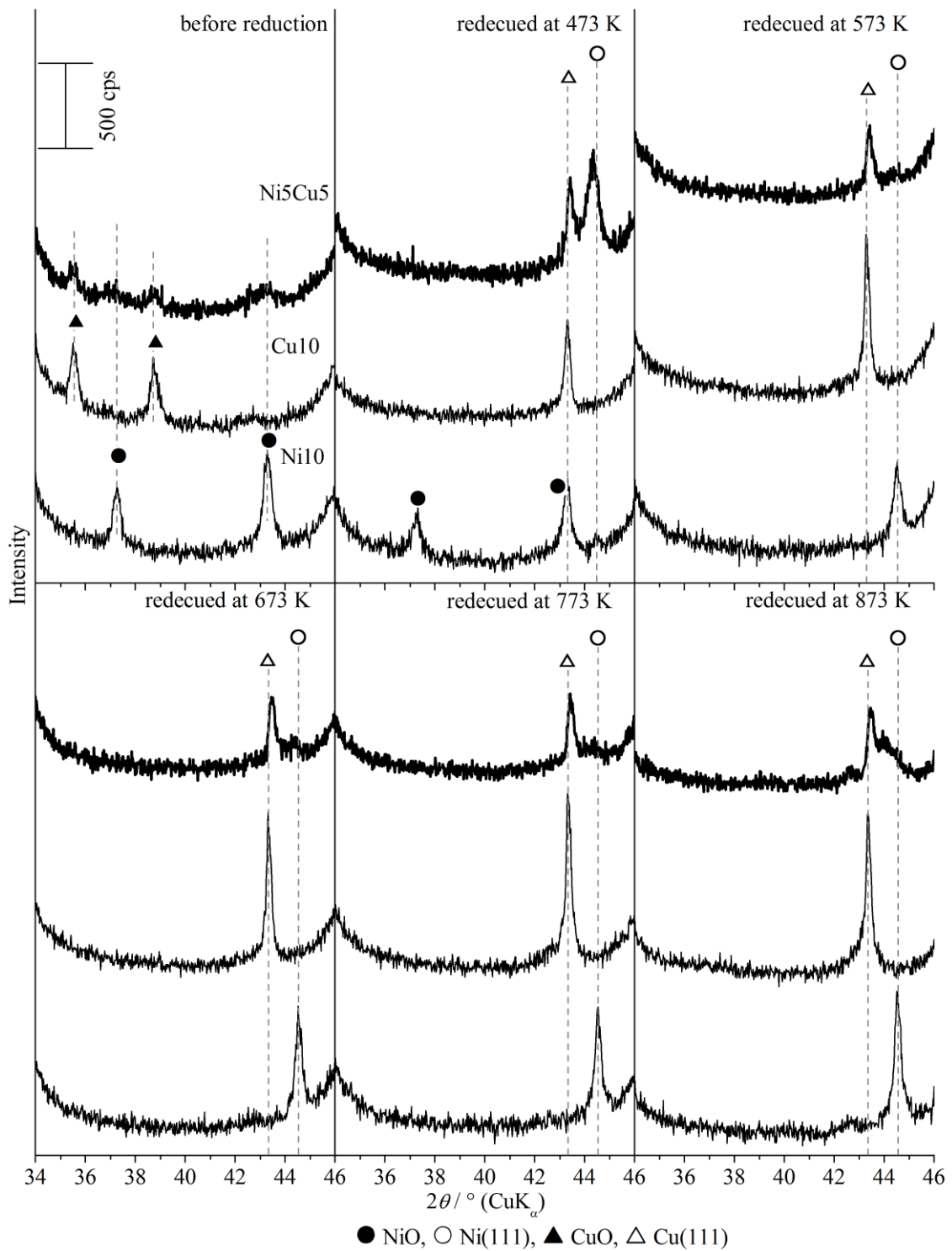


Fig.4-2 NiCu 二元金属触媒の調製後，473-873 K にて 1 時間水素還元後 XRD パターン

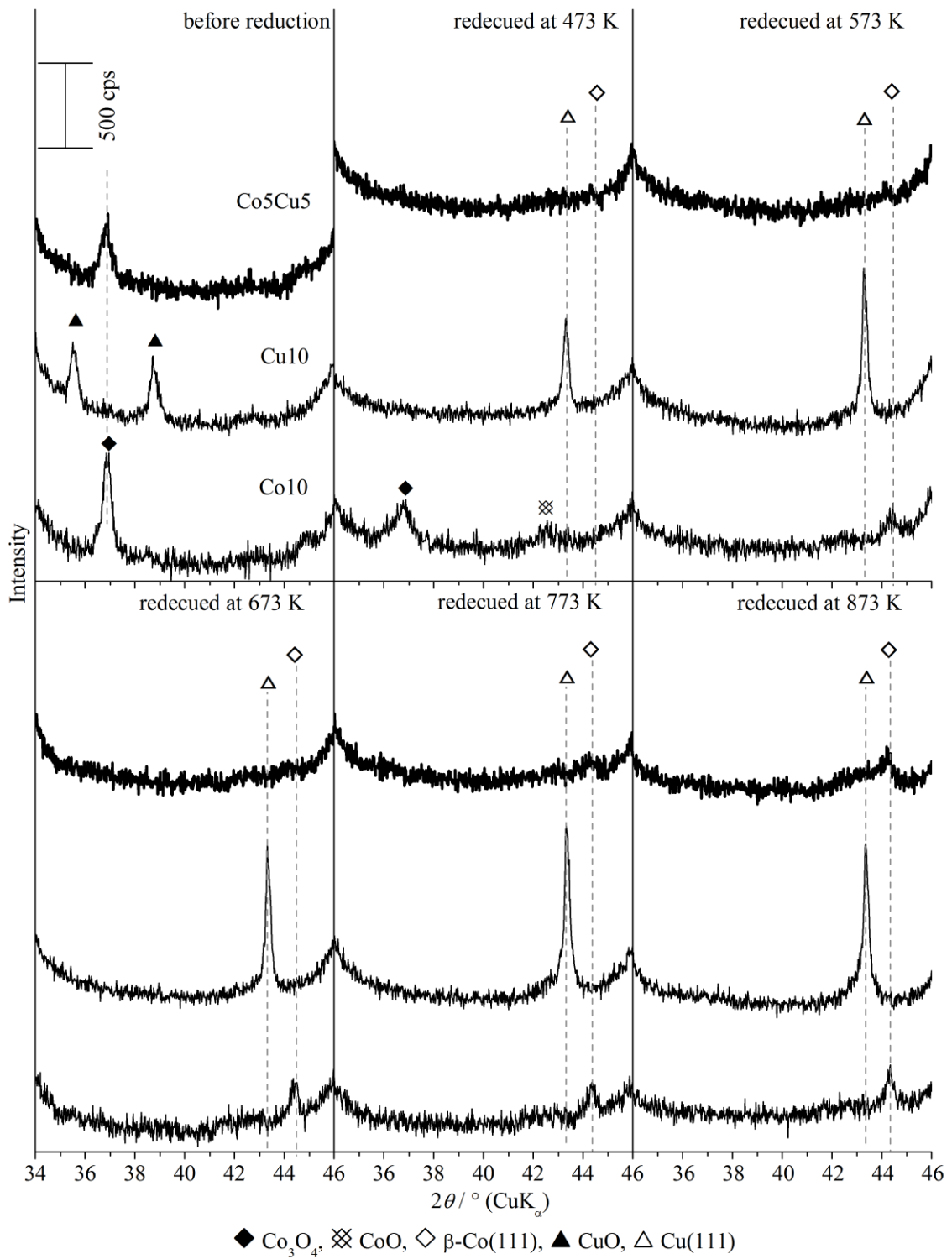


Fig.4-3 CoCu 二元金属触媒の調製後，473-873 K にて 1 時間水素還元後 XRD パターン

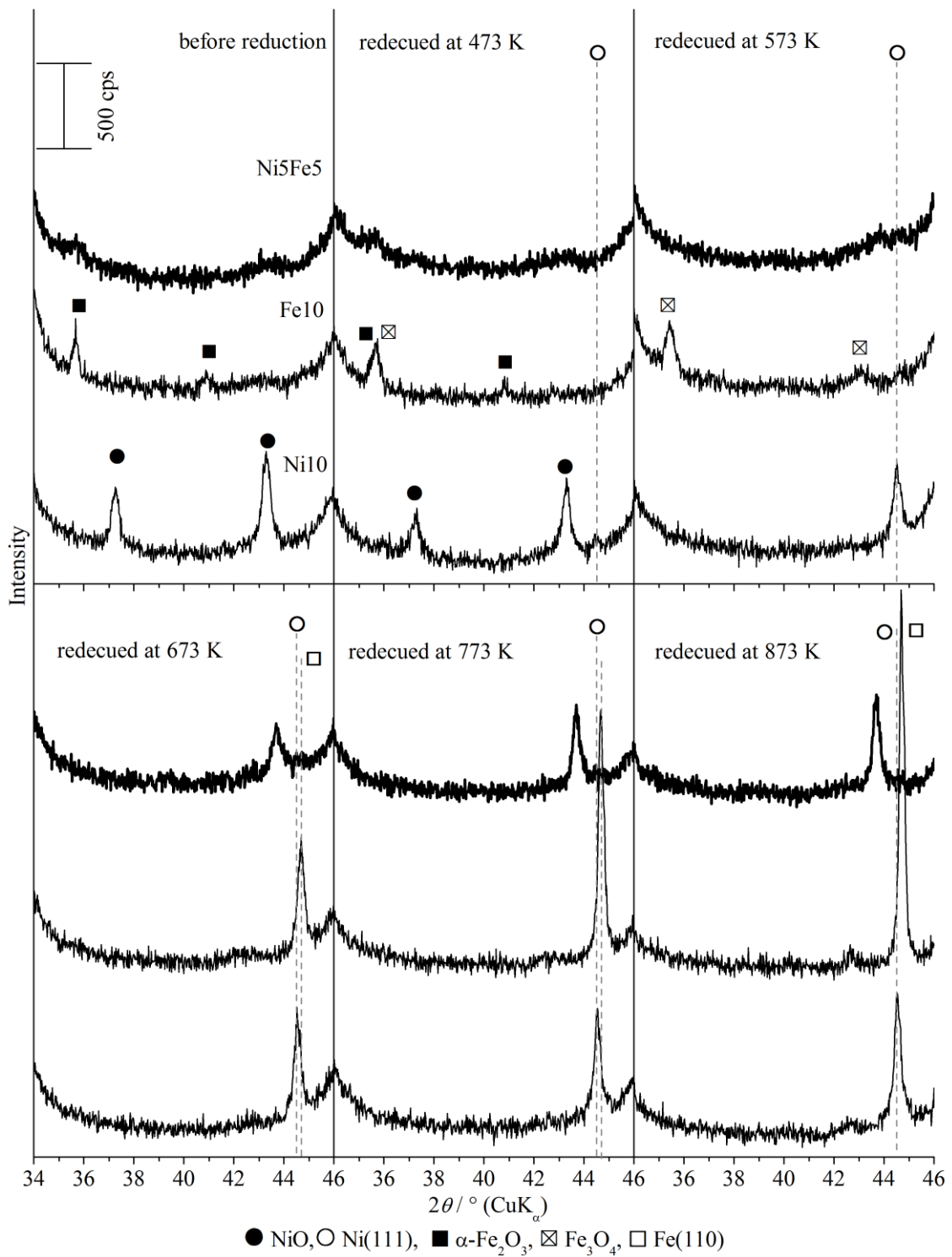


Fig.4-4 NiFe 二元金属触媒の調製後，473-873 K にて 1 時間水素還元後 XRD パターン

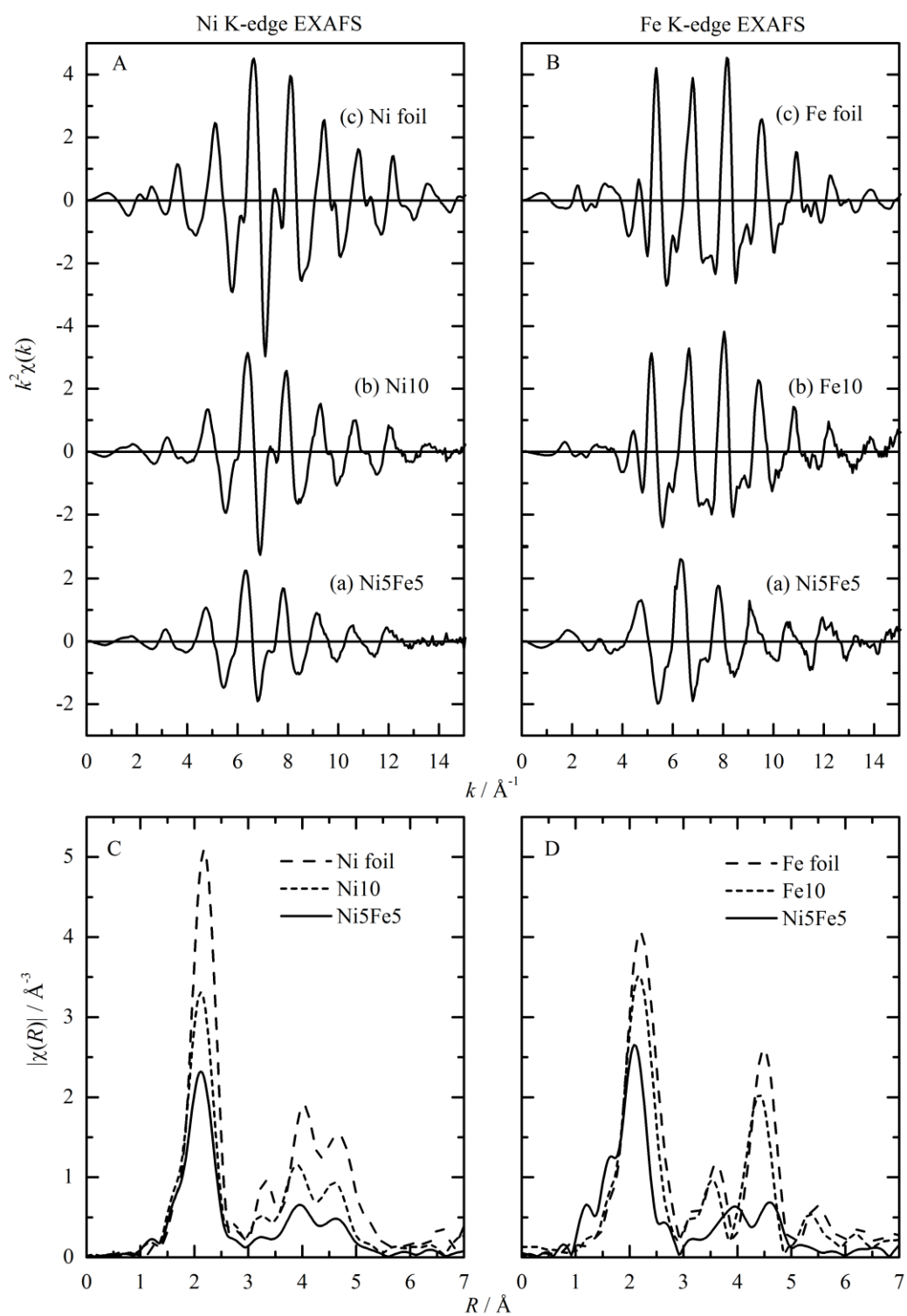


Fig.4-5 873 K還元後の Ni5Fe5, Ni10, Fe10 および Ni 箔, Fe 箔の EXAFS とそのフーリエ変換

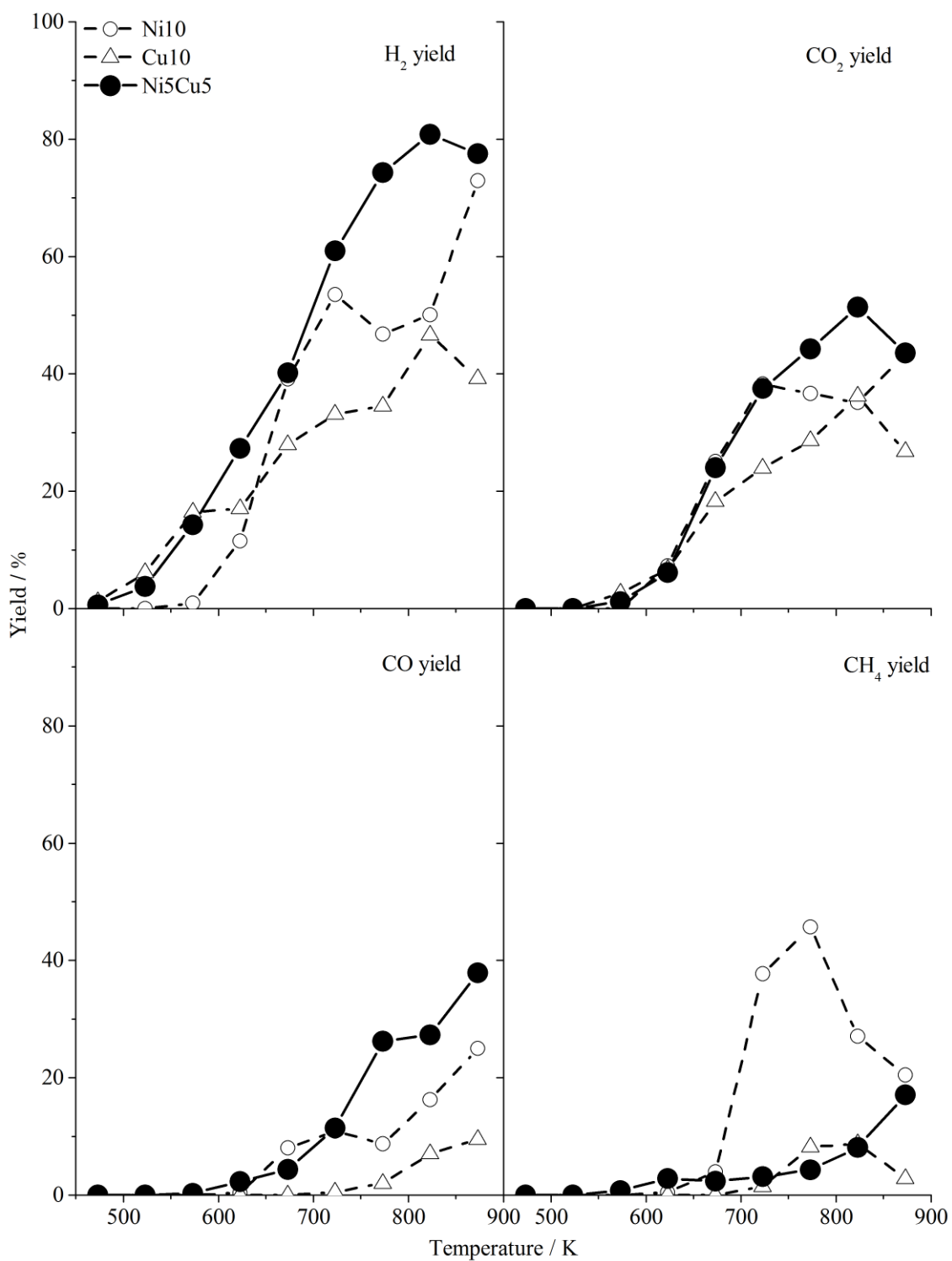


Fig.4-6 Ni5Cu5 上での昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における生成物収率
(比較として単一金属触媒も記載: Ni10, Cu10)

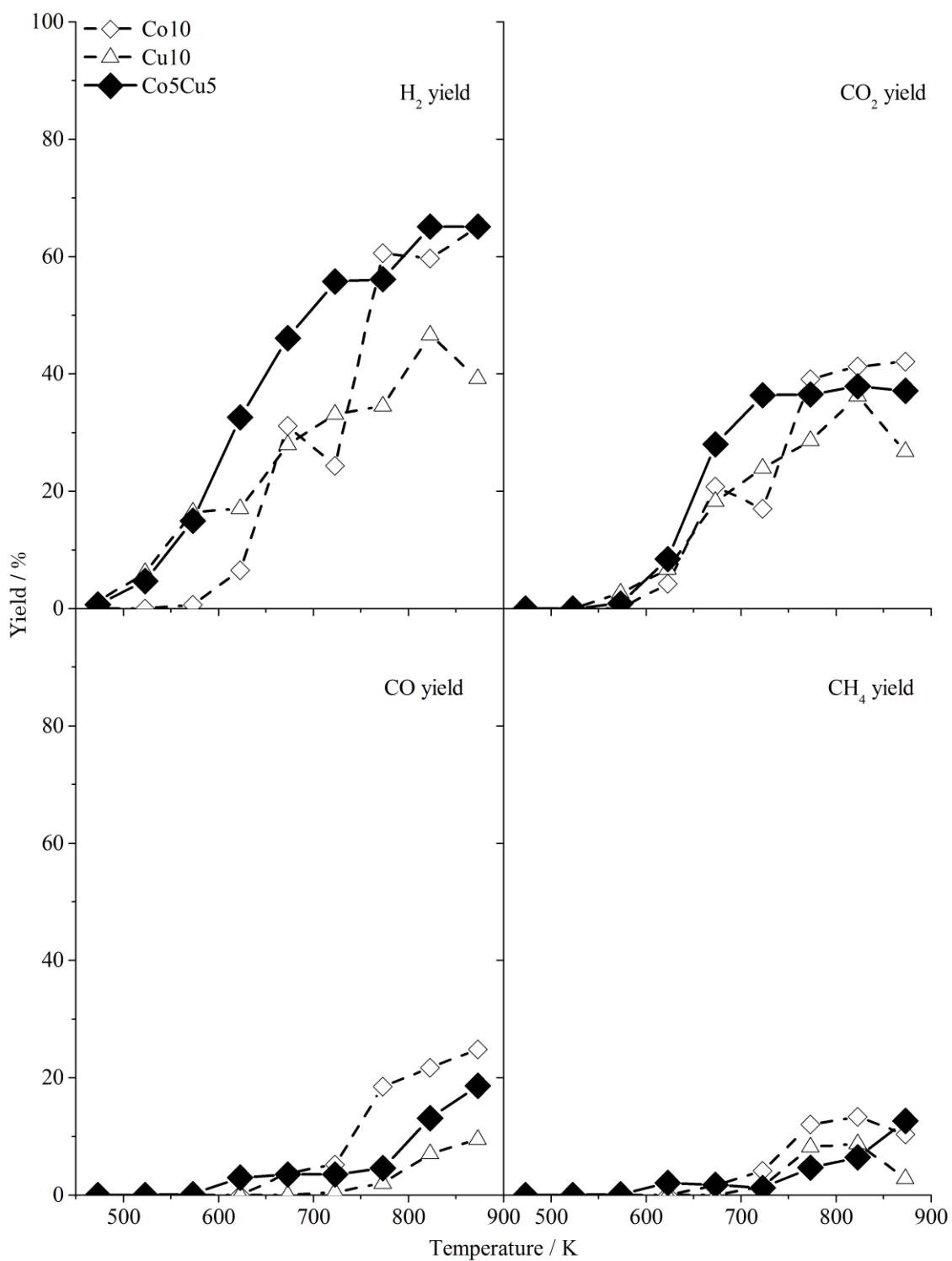


Fig.4-7 Co5Cu5 上での昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における生成物収率
(比較として単一金属触媒も記載: Co10, Cu10)

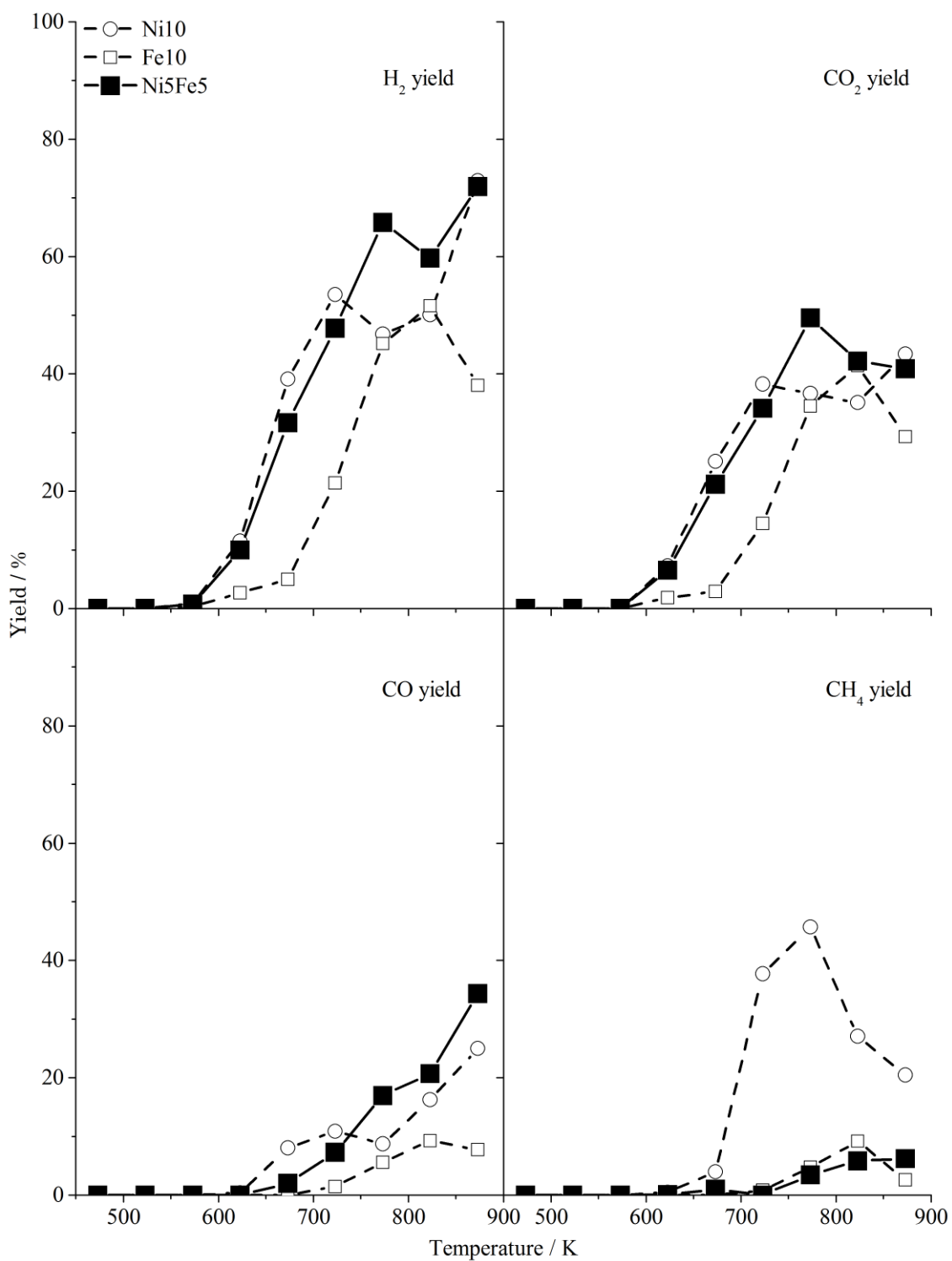


Fig.4-8 Ni5Fe5 上での昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における生成物収率
(比較として単一金属触媒も記載: Ni10, Fe10)

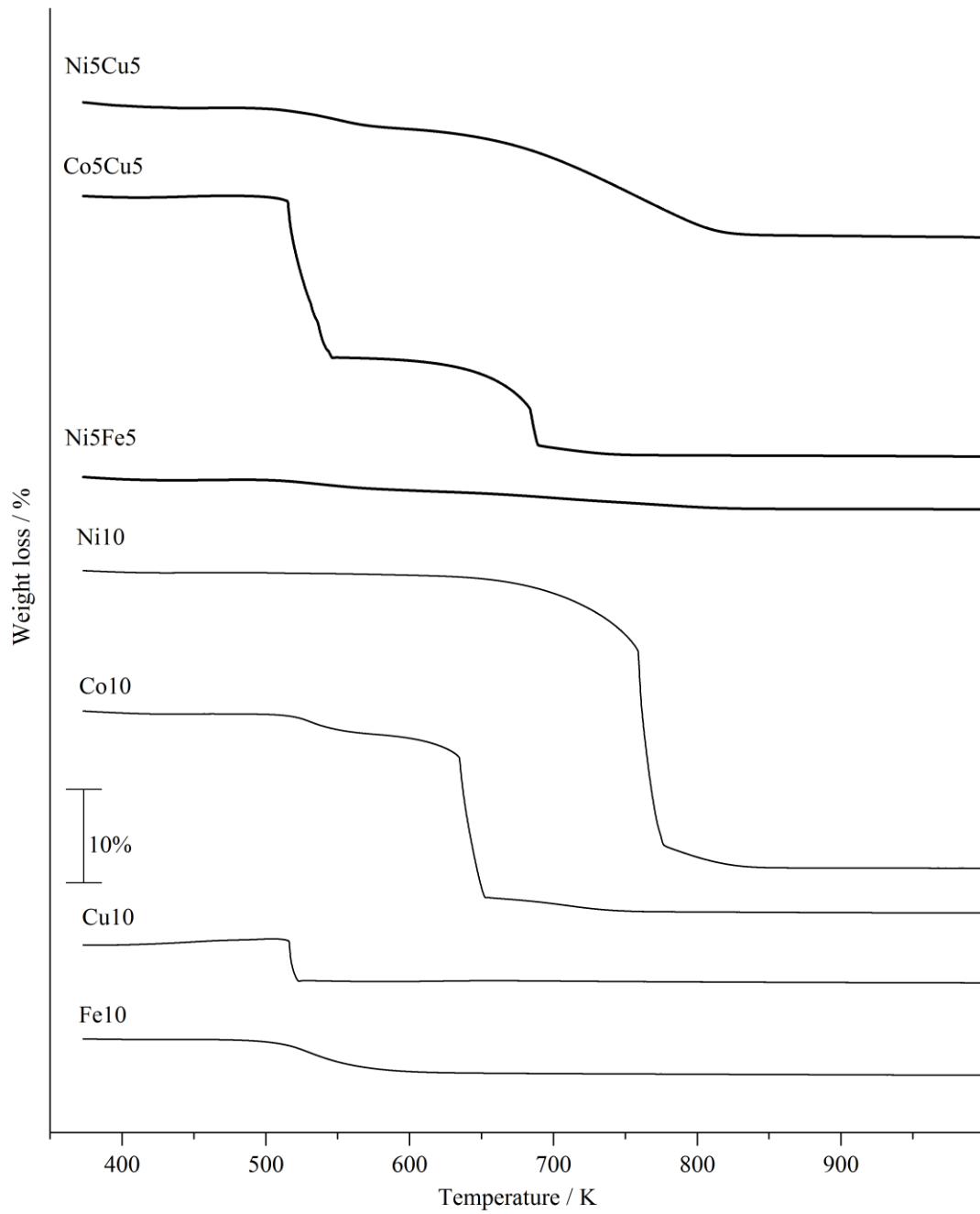


Fig.4-9 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)後の各触媒の TG プロファイル

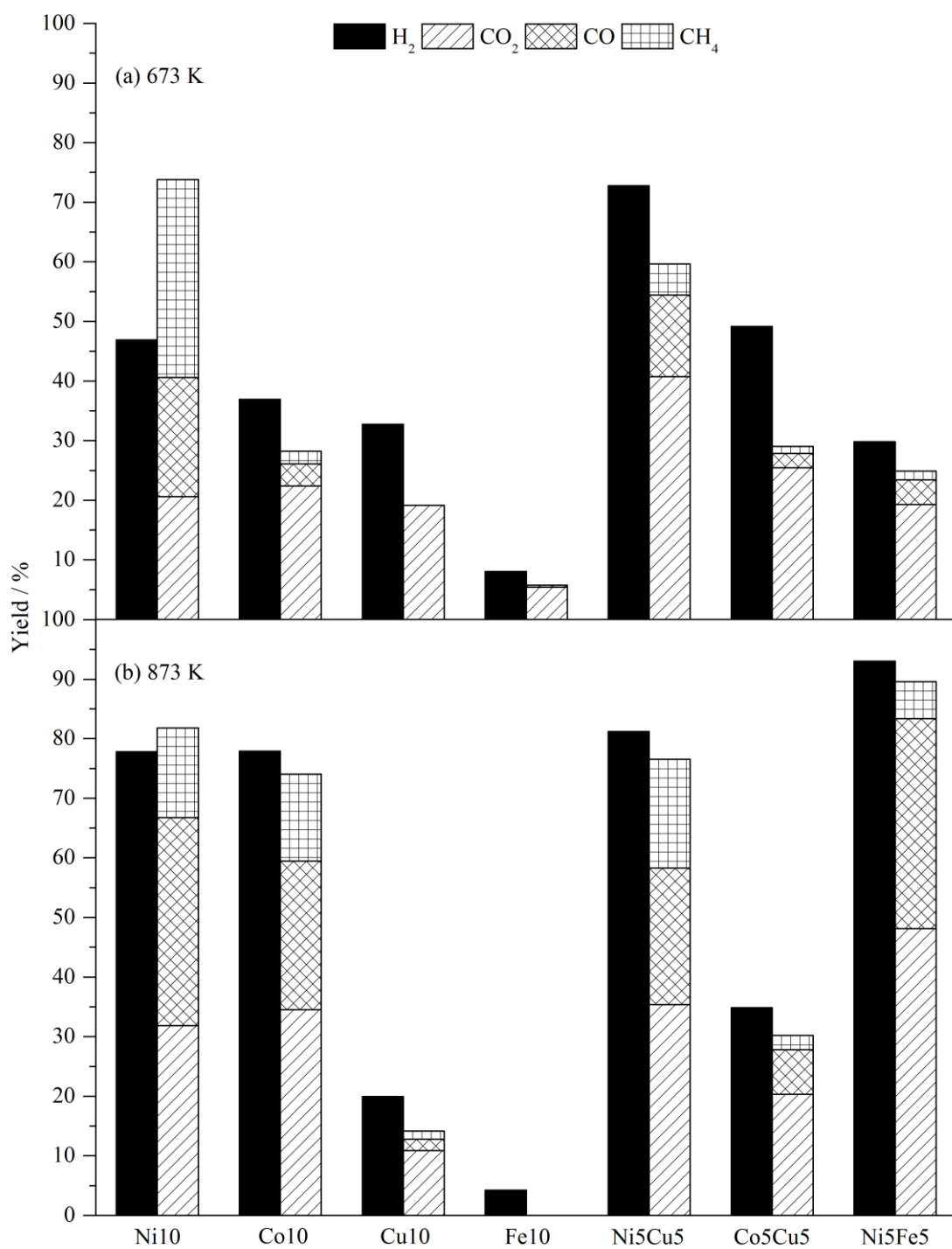


Fig.4-10 二元金属触媒上での (a)673 K および(b)873 K 一定における水蒸気改質反応(SRE)の9時間後の生成物収率
(比較として単一金属触媒も記載)

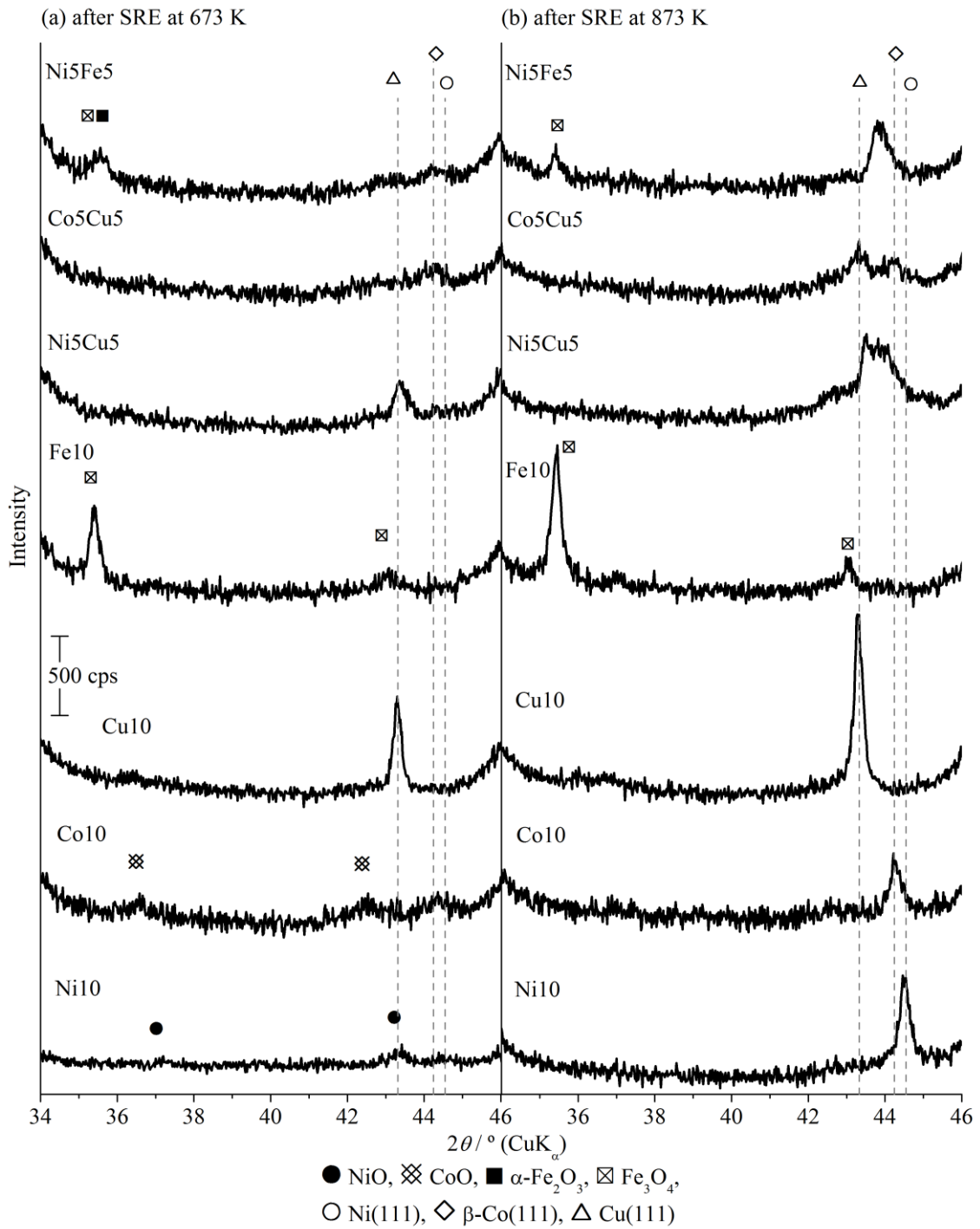


Fig.4-11 二元金属触媒の反応後の XRD パターン
 (a)673 K 9 時間 SRE 後, (b)873 K 9 時間 SRE 後
 (比較として単一金属触媒も記載)

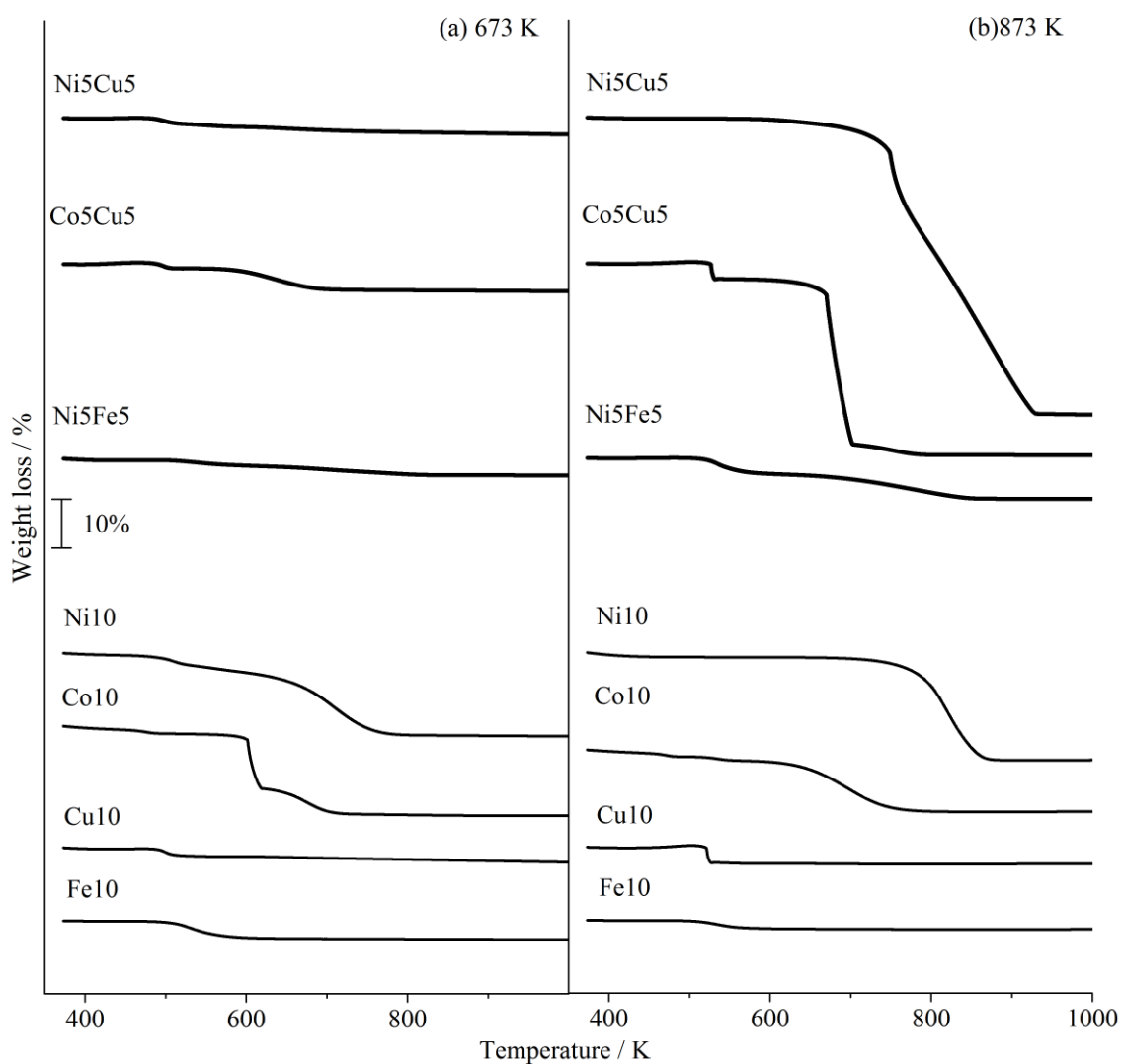


Fig.4-12 反応後の二元金属触媒の重量減少カーブ
 (a)673 K および(b)873 K 一定, 9 時間 SRE 後
 (比較として単一金属触媒も記載)

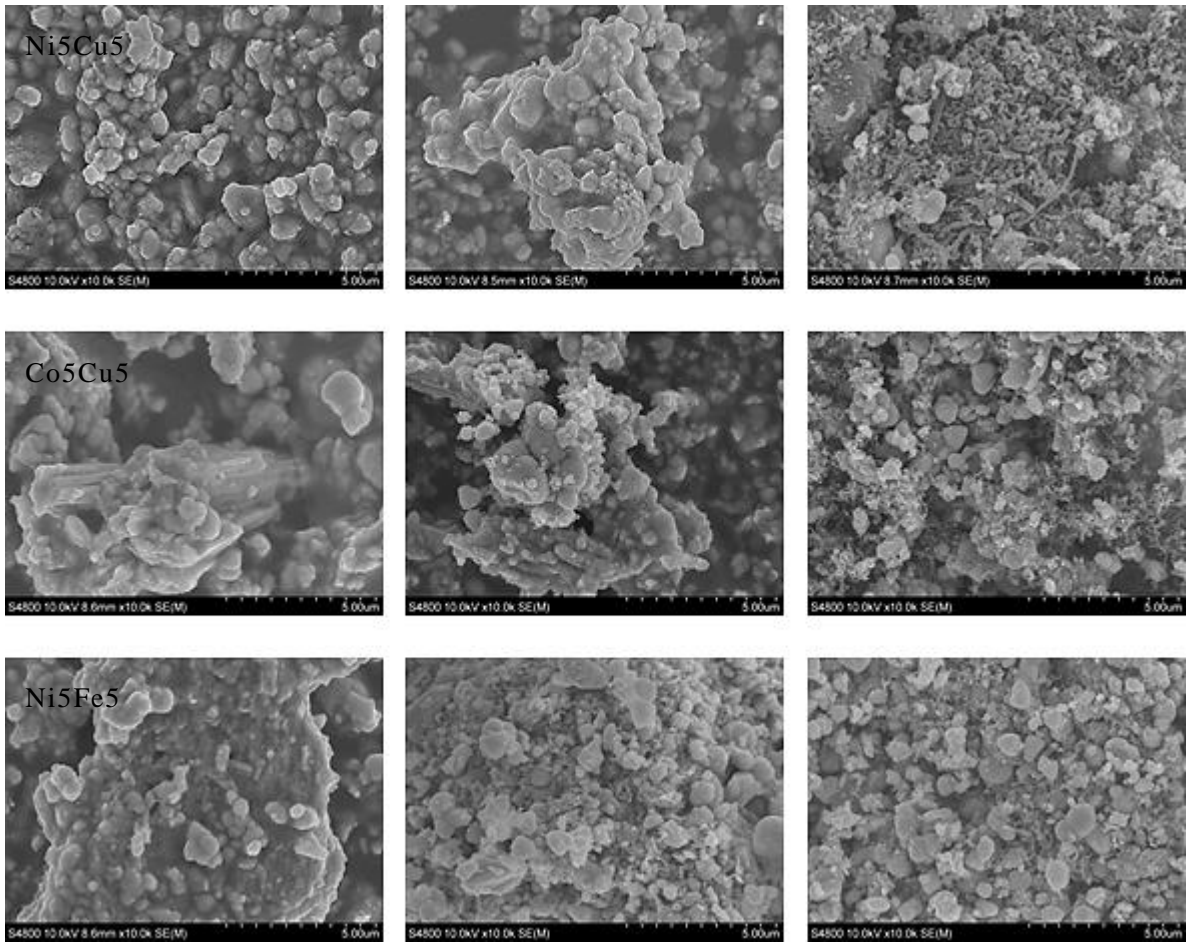


Fig.4-13 反応前および反応後の二元金属触媒の FE-SEM 画像
 (左)反応前, (中)673 K 9 時間 SRE 後, (右)873 K 9 時間 SRE 後

Table 4-1 TP-SRE および SRE 中に触媒上に析出した炭素量

Reaction Temp [K]	Carbon deposit [g g-cat ⁻¹]						
	Ni10	Co10	Cu10	Fe10	Ni5Cu5	Co5Cu5	Ni5Fe5
TP-SRE	0.47	0.27	0.04	0.04	0.17	0.38	0.04
673 K	0.21	0.22	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04
873 K	0.28	0.14	0.03	0.02	1.58	0.65	0.09

References

- 1) A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **75**, 145–155(2002).
- 2) A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari, *Energ. Fuel*, **19**, 2098–2106(2005).
- 3) M. Ni, D.Y.C. Leung and M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 3238–3247(2007).
- 4) J.P. Breen, R. Burch and H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 65–74(2002).
- 5) D.K. Liguras, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **43**, 345–354 (2003).
- 6) A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök and K. Baán, *Catal. Today*, **116**, 367–376(2006).
- 7) A.C. Basagiannis, P. Panagiotopoulou and X.E. Verykios, *Top. Catal.*, **51**, 2–12(2008).
- 8) J. Sun, X. Qiu, F. Wu and W. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 437–445(2005).
- 9) M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 1462–1471(2007).
- 10) A.L. Alberton, M.M.V.M. Souza and M. Schmal, *Catal. Today*, **123**, 257–264(2007).
- 11) R. Trane-Restrup, S. Dahl and A.D. Jensen, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**, 15105–15118(2013).
- 12) F. Haga, T. Nakajima, H. Miya and S. Mishima, *Catal. Lett.*, **48**, 223–227(1997).
- 13) J. Llorca, N. Homs, J. Sales and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.*, **209**, 306–317 (2002).
- 14) X. Pang, Y. Chen, R. Dai and P. Cui, *Chin. J. Catal.*, **33**, 281–289(2012).
- 15) J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M.J. Azkoiti, J. Bilbao and A.G. Gayubo, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 12586–12596(2014).
- 16) T. Saeki, H. Ohkita, N. Kakuta, T. Mizushima, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **58**, 341-350(2015).
- 17) A.J. Vizcaíno, A. Carrero and J.A. Calles, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 1450–1461(2007).
- 18) A.C. Furtado, C.G. Alonso, M.P. Cantão and N.R.C. Fernandes-Machado, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 7189–7196(2009).
- 19) F. Wang, Y. Li, W. Cai, E. Zhan, X. Mu and W. Shen, *Catal. Today*, **146**, 31–36(2009).
- 20) L. Chen and S.D. Lin, *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**, 639–649(2011).
- 21) L. Zhang, J. Liu, W. Li, C. Guo and J. Zhang, *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 55–65(2009).
- 22) L. Chen, C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang and J. Lin, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**, 16321–16332(2012).
- 23) Z. Wang, C. Wang, S. Chen and Y. Liu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 5644–5652(2014).

- 24) Q. Shi, Z. Peng, W. Chen, N. Zhang, *J. Rare Earths*, **29**, 861–865(2011).
- 25) R. da Paz Fiuza, M. Aurélio da Silva and J.S. Boaventura, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 11216–11228(2010).
- 26) F. Soybal-Baltacıoğlu, A.E. Aksoylu, and Z.I. Önsan, *Catal. Today*, **138**, 183–186(2008).
- 27) E. Örucü, F. Gökaliler, A.E. Aksoylu, and Z.I. Önsan, *Catal. Lett.*, **120**:198–203(2008).
- 28) T.S. Moraes, R.C.R. Neto, M.C. Ribeiro, L.V. Mattos, M. Kourtelesis, S. Ladas, X. Verykios and F.B. Noronha, *Catal. Today*, **242**, 35–49(2015).
- 29) W. Cai, F. Wang, E. Zhan, A.C. Van Veen, C. Mirodatos, W. Shen, *J.Catal.*, **257**, 96–107(2008).
- 30) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537–541 (2005).
- 31) J.J. Rehr and R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621–654(2000).
- 32) P. Gawade, B. Bayram, A.C. Alexander and U.S. Ozkan, *Appl. Catal. B: Environ.*, **128**, 21–30(2012).
- 33) D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen and Y.A. Chang, “Phase diagrams of binary nickel alloys,” Ed. by P. Nash, ASM International, Materials Park, OH (1991) pp.85–95.
- 34) A. Casanovas, M. Roig, C. de Leitenburg, A. Trovarelli and J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energ.* **35**, 7690–7698(2010).
- 35) L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin and C.B. Alcock, “Phase diagrams of binary nickel alloys”, Ed. by P. Nash, ASM International, Materials Park, OH (1991) pp.110–132.
- 36) J.H. Lin, P. Biswas, V. V. Gulians and S. Misture, *Appl. Catal. A: Gen.*, **387**, 87–94 (2010).
- 37) B.C. Miranda, R.J. Chimentão, J. Szanyi, A.H. Braga, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, *Appl. Catal. B: Environ.*, **166–167**, 166–180 (2015).

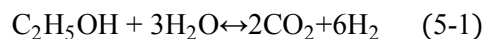
第 5 章

CeO₂ 担持 Ni および Cu 触媒の共存効果

5.1 緒言

石油や天然ガスなどの多くの化石燃料は世界中で消費されている。しかし、化石燃料は、枯渇や環境破壊などの問題を指摘されている。そこで近年、植物から作られるバイオマス由来のエタノールが再生可能燃料源として注目されている¹⁻⁴⁾。エタノールから効率良く水素を製造できれば、エネルギー・環境問題の解決に寄与出来ると考えられている。

燃料電池用燃料としてエタノールを利用するには、高効率のエタノール水蒸気改質反応(以後 SRE と略す)を用いてエタノールを水素に転換する必要がある¹⁻⁴⁾。SRE 理想反応式を以下に示す。



SRE 反応経路は非常に複雑であり、多くの副反応を伴う^{3,4)}。触媒は反応を制御し、高い水素選択性を得るために重要である。特に CH₄ の生成は、H₂ 収率を低下させるだけでなく、炭素析出を引き起こす。そのため、CH₄ の抑制が必要である³⁾。Ru, Rh, Pd および Pt のような貴金属は、高い触媒活性を示す⁵⁻⁸⁾。Co や Ni は高い C-C 開裂能力を持つ卑金属触媒として知られている。特に、比較的廉価な Ni 担持触媒が広く研究されている⁹⁻¹⁶⁾。

さらなる性能向上を目的として、二元金属触媒の効果も調査されている¹⁷⁻²⁸⁾。特に Ni と Cu の組み合わせは SRE において広く検討されている¹⁷⁻²¹⁾。Chen ら¹⁷⁾は Ni に Cu を添加した触媒はエタノールの C-C 開裂を促進し、Cu/Ni = 1 の CuNi/SiO₂ 触媒は高い SRE 活性を示したと報告している。Zhang ら¹⁸⁾は 30wt% Ni/Al₂O₃-SiO₂ 触媒への Cu 添加効果を調査し、5wt% の Cu 添加が最も高い H₂ 選択性を達成したと報告した。Wang ら¹⁹⁾は Ni-Cu 触媒は Ni 上の炭素析出を妨げることで安定した活性を示すと明らかにした。Vizcaíno ら²⁰⁾は Ni-Cu/SiO₂ 触媒中の Ni は主に水素生成に寄与し、一方で、Cu は CO や炭素の生成を抑制すると証明した。このように、SRE における Ni-Cu 触媒の有益な効果は、触媒活性の改善と炭素析出抑制である。

本研究の主題はエタノール水蒸気改質反応を用いた水素生成用触媒の開発である。第 3 章で述べたように、CeO₂ 担体は Ni イオンの還元とそれによる触媒活性サイトの形

成を促進することとともに、SRE 反応中の炭素析出も抑制する²⁹⁾。さらに Ni 触媒と Cu 触媒を物理的に混合するだけで、H₂ 生成が向上する結果を得た。また、第 4 章で述べたように、Ni/CeO₂ や Co/CeO₂ 中の活性金属の半分を Cu に置換することにより、673 K における H₂ 生成量は増加し、析出炭素は抑制されることを証明した³⁰⁾。そこで、本研究では Ni-Cu/CeO₂ 触媒における Ni/Cu 比や担持量の SRE 触媒活性への影響および還元特性への影響を検討した。

5.2 実験

5.2.1 触媒調製

CeO₂ 担体は尿素を用いた沈殿法によって調製した²⁹⁾。蒸留水(500 mL)に Ni(NO₃)₃・6H₂O と尿素 (いずれも Kishida Chemical) を溶解し、24 時間 363 K にて攪拌した。その後、ろ過および蒸留水にて洗浄し、383 K にて 12 時間乾燥したのち、773 K にて 5 時間焼成した。得られた CeO₂ 粉末の BET 表面積は 110 m²/g であった。この CeO₂ 粉末に Ni(NO₃)₃・6H₂O および Cu(NO₃)₂・3H₂O (Kishida Chemical) の混合水溶液を含浸して蒸発乾固し、383 K で 12 時間乾燥後、773 K にて 3 時間焼成した。以降、これらの二元金属触媒を *NimCun* と表記する。ここで *m* や *n* はそれぞれ Ni および Cu の wt% を意味する。また、比較として、10 wt% の Ni または Cu を含む CeO₂ 担持単一金属触媒 (それぞれ Ni10, Cu10 と表記する) も同様に調製した。さらにそれぞれ同量の Ni10 と Cu10 を乳鉢に入れて混合攪拌した物理混合触媒(Ni5+Cu5)も調製した。

5.2.2 特性評価

X線回折(XRD)パターンは、管電圧40 kV、管電流40 mAで発生し、Niフィルターを通じて得られたCuK_α(λ=1.5418 Å)を用いて粉末X線回折装置 (Rigaku Ultima IV) により測定した。比表面積は、ガラス真空ラインを用いて測定した液体窒素温度における窒素吸着量から、BET理論により算出した。Ni5Cu5, Ni10およびCu10の還元中の構造変化を明らかにするため、NiおよびCu K吸収端におけるX線吸収微細構造(XAFS)スペクトルをあいちシンクロトロン光センターのビームラインBL5S1(光源は、蓄積電子エネルギー1.2 GeV、蓄積電流300mA以上、周長72mの電子蓄積リング)にて測定した。調製後の触媒を窒化ホウ素粉末で希釈してディスク状に成型し、カプトンウィンドウを備えたin-situ XAFSセルに設置した。4% H₂/Ar流通下で昇温しながらXAFSスペクトルを連

続的に測定した。EXAFSデータはIFEFFIT/DemeterソフトをパッケージしたAthenaとArtemisを用いて解析した³⁰⁾。原子間距離や配位数などの構造パラメータは、理論計算プログラムFEFF6³¹⁾により算出した散乱パラメータを用いたカーブフィッティングにより行った。

昇温還元法(TPR)は10 vol% H₂/Ar混合ガス中でサンプルを10 K/minにて昇温し行った。触媒の水素消費挙動はガスクロマトグラフィー(GC-8AIT)によって測定した。反応中に触媒上に析出した炭素の量や燃焼特性は熱重量測定(TG, Rigaku TG8120 Thermo Plus Evo)を用いて評価した。触媒は空気流通下にて10 K/minで昇温した。炭素量はTGプロファイルの重量減少がすべて析出炭素の燃焼に起因したと仮定し算出した。析出炭素はさらに電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800)を用いて観察した。

5.2.3 活性試験

触媒活性は二種類の反応で評価した。昇温水蒸気改質反応(temperature prograded SRE: TP-SRE)は30分につき50 Kずつ段階的に昇温しながら反応温度領域473~873 Kで実行した。定温SREは反応温度を673 Kおよび873 K一定で9時間行った。それぞれの反応において、未還元触媒0.2 gを石英製反応器(i.d. 8 mm)に詰めた。還元前処理は触媒誘導期を短縮するのみで、定常状態のSREにはほとんど影響を与えないため省略した。改質反応用の混合液の水/エタノールモル比は3:1とした。混合溶液は反応管上部にて揮発させた後に、N₂キャリアガス(30 mL/min)とともに触媒層へ30 μL/minにて供給した。ガス生成物はコールドトラップにて液体成分を除去した後に2つのガスクロマトグラフ(GC-8AIT)を用いて分析した。H₂の分析にはN₂をキャリアガスとしたMolecular Sieve 13Xカラム(4m)、C1-gas成分(CO, CO₂, CH₄)の分析にはHeをキャリアガスとしたActive carbonカラム(3m)を用いた。生成ガスの収率Y(H₂)およびY(C1)は理想SRE反応式(式5-1)を用いて以下の式より算出した。

$$Y(\text{H}_2)(\%) = \frac{F(\text{H}_2)}{6 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (5-2)$$

$$Y(\text{C1})(\%) = \frac{F(\text{C1})}{2 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (5-3)$$

この計算はすべてモル量にて行った。Y(H₂)はH₂収率、Y(C1)はCO₂, COまたはCH₄

収率とした。 $F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ は供給したエタノール量、 $F(\text{H}_2)$ は H_2 、 $F(\text{C1})$ は CO_2 、 CO または CH_4 の各生成量とした。

5.3 結果及び考察

5.3.1 調製後の触媒の特性評価

Fig.5-1 に調製した触媒の XRD パターンを示す。単一金属触媒では、金属酸化物ピークがそれぞれ観察された^{29, 30)}。それらを物理混合した Ni5+Cu5 は弱い NiO ピークを示したが、Ni5Cu5 では Ni や Cu 由来のピークが観察されなかった。すなわち、共担持によって金属種は微結晶化したと考えられ、Ni5Cu5 は金属分散性に優れた触媒であると言える。金属担持量が同じで Ni/Cu 比が異なる Ni2Cu8 では CuO、Ni8Cu2 では NiO の回折ピークが確認された。また、Ni/Cu=1 を有する Ni7.5Cu7.5 や Ni10Cu10 では NiO と CuO の回折ピークが観察され、その強度は担持量とともに増加した。

Table 5-1 に各触媒の表面積を示す。単一金属触媒を比較すると、Ni10 よりも Cu10 の方が、表面積は低かった²⁹⁾。二元金属系においても Cu 量の増加とともに表面積が減少する傾向が認められた。また、表面積は担持量の増加とともに減少し、Ni5Cu5 と比較して Ni7.5Cu7.5 の表面積は 2/3、Ni10Cu10 の表面積は 1/2 となった。

5.3.2 還元特性と結晶構造

Fig.5-2 に単一金属触媒と Ni5Cu5 および Ni10Cu10 の還元後の XRD パターンを示す。還元処理は H_2 を用いて 1 時間行い、温度領域は 473 - 873 K とした。Cu10 の CuO 微結晶は 473 K で金属へと還元されたが、Ni10 の還元は 573 K 以上の温度を必要とした。二元金属触媒の還元過程を見ると、473 K において単一金属触媒とは異なる特徴が観察された。すなわち、Ni5Cu5 や Ni10Cu10 を 473 K で還元すると、還元されやすい CuO だけでなく、単独では還元されない NiO も還元されることが確認され、Cu が Ni の還元を促進したものと考えられる。43.42° および 44.36° の二つのピークは、Ni10 や Cu10 が示した純粋な Cu や Ni の 111 反射(それぞれ 43.33° および 44.55°)の間に出現した。この特徴は、面心立方(fcc)構造を持つ、Cu リッチまたは Ni リッチな NiCu 合金微結晶の形成を明示している。計算された格子定数はそれぞれ 0.3610 nm と 0.3537 nm であり、Ni 濃度が 4 mol% または 83 mol% の組成を有する NiCu 合金に相当する³³⁾。573 K まで還元温度を上げると、Ni10Cu10 の Ni リッチな合金ピークは成長したが、対照的に

Ni5Cu5 中の Ni リッチ合金によるピークの強度は急激に減少した。Ni5Cu5 の還元温度を 873 K まで上げると、43.8°から 44.9°にかけて非常にブロードなピークが出現した。これは高分散した金属成分が再び凝集し、幅広い Ni/Cu 比の NiCu 合金微結晶が形成されたことを意味している。

Ni10Cu10 の場合、Ni5Cu5 とは明らかに異なり、還元温度の上昇とともに 2 本の XRD ピークは成長し、また、互いに接近した。この結果は、NiCu 合金粒子の均質化と凝集が進行中であることを示唆している。873 K 還元後における最終的な回折角はそれぞれ 43.60° および 44.26° であった。見積もられた格子定数は 0.3595 および 0.3544 nm であり、Ni 濃度が約 17 および 74 mol% の NiCu 合金の値にそれぞれ相当する³³⁾。類似した合金の形成は、後述する Ni7.5Cu7.5 においても観察された。

Fig.5-3 に各触媒の還元スペクトルを示す。Ni10 は 510 K および 573 K に NiO から Ni への還元ピークを示した。1040 K 付近に最大値をもつブロードなピークは CeO₂ に帰属される²⁸⁾。また、Cu10 は 455 K および 475 K 温度域で CuO から Cu への還元ピークを示した²⁹⁾。Ni5+Cu5 では、Ni10 と Cu10 の還元スペクトルを合せたような還元特性を示した。しかしながら、Ni5+Cu5 の主還元ピークは、Cu10 の還元ピークよりわずかに低温域で観察された。

二元金属触媒で見られる 440-467 K の主還元ピークは、その温度や強度から Cu イオンの還元由来だと考えられる。Cu10 と比較すると、これらのピークは低温側にシフトしており、Ni との共存により Cu の還元温度が低下したことがわかる。一方、Cu 還元ピークよりも高温側にあるいくつかの小さなピークは、Ni イオンの還元由来だと推察される。Ni2Cu8 では Cu 由来のピークのみが観察され、Ni8Cu2 では Cu に加えて 600 K 付近に Ni 由来のピークも出現した。Ni5Cu5 は Cu 由来の主ピーク(449 K)と 3 つの小さなピーク(495 K, 600 K および 675 K)を示した。Cu の還元ピークは Cu10 よりも 30 K ほど低温域にシフトしていた。一方、600 K および 675 K のピークは温度域や水素消費量より Ni イオン由来のものと推察される。また、473 K での還元は Ni5Cu5 中のほとんどの Ni を還元して NiCu 合金を形成したという XRD 結果 (Fig.5-2) を考慮すると、495 K のショルダーピークも NiO 微結晶の還元由来のものと推察される。

Ni5Cu5 と同じ Ni:Cu 比を持つ Ni7.5Cu7.5 や Ni10Cu10 も同じ温度域に Cu の還元ピークを示した。これに加え、Ni7.5Cu7.5 では 490 K と 607 K に Ni 種の還元ピークが観察された。Ni10Cu10 は 553 K に Ni 由来の還元ピークを示したが、Fig.5-2 から明らかな

ように、ほとんどの Ni は 473 K までに還元されたという事実から、Ni の還元ピークが大きな Cu 還元ピークと重なって存在するものと推察される。

5.3.3 in-situ XAFS を用いた還元雰囲気での結晶構造変化の解明

NiCu 二元金属触媒の還元特性をより明確にするため、還元雰囲気における Ni₅Cu₅ の構造変化を XAFS 分光法によって調査した。Fig.5-4 に 4% H₂/Ar 流通下で昇温した際の XAFS スペクトルの変化を示す。比較の為、Ni₁₀ と Cu₁₀ についても同様に実施した。調製後の触媒はいずれも金属酸化物に特有な強いホワイトラインを示した。また、いずれの触媒でも、Ni および Cu K 吸収端における EXAFS は、それぞれ NiO または CuO と同一であった。温度の上昇とともに、ホワイトライン強度は減少し、EXAFS は fcc 構造を有する金属 Ni や金属 Cu に特徴的なものへと変化した。

Fig.5-5 にホワイトラインの強度変化を示す。いずれの触媒でも昇温にともなう強度減少が観察され、還元が進行している様子が窺える。Ni₁₀ や Cu₁₀ の還元はそれぞれ 560 K および 450 K 付近で始まった。その温度は TPR の結果(Fig.5-3)とよく一致した。Ni₅Cu₅ の場合、Cu K 吸収端におけるホワイトライン強度は 430 - 500 K の温度範囲で減少し、その直後に Ni K 吸収端における強度の減少が始まった。この特徴は TPR プロファイルとよく一致しており、TPR ピークの帰属が妥当であることを示している。図から明らかのように、Ni と Cu の組み合わせは NiO および CuO 微結晶の還元温度をそれぞれ、50-100 K および 20-50 K 低下させた。

Fig.5-6 に k^2 で重み付した EXAFS のフーリエ変換を示す。還元前では、NiO 中の Ni-O および Ni-Ni のピーク、CuO 中の Cu-O および Cu-Cu のピークが観察された。一方、873 K では金属—金属結合に帰属される FT ピークを示した。Cu₁₀ では 450 - 570 K で酸化物の FT から金属の FT に変化した。Ni₅Cu₅ 中の Cu の構造変化は 430 - 510 K の温度領域で観察された。一方、NiO の金属種への還元は、Ni₁₀ では 550 - 710 K、Ni₅Cu₅ では 500 - 650 K で起こった。すなわち、Ni₅Cu₅ 中の Cu と Ni は、単一金属触媒よりも低温で還元されて金属粒子となることが確認された。

還元により生成した金属結晶中の Ni 原子や Cu 原子の周りに存在する最近接配位殻の距離 R_x 、配位数 N_x 、および Debye-Waller 因子 σ_x^2 を、Ni₁₀ ($x = \text{Ni-m}$)、Cu₁₀ ($x = \text{Cu-m}$)、および Ni₅Cu₅ 中の Ni ($x = \text{Ni-b}$) と Cu ($x = \text{Cu-b}$) について、カーブフィッティング法によって算出した。同一配位殻中の Ni と Cu を区別するのは困難なため、Ni₅Cu₅ 中の

Ni 原子の周囲には Ni 原子のみが、Cu 原子の周囲には Cu 原子のみが存在していると仮定して計算を行った。Ni と Cu の電子散乱パラメータは非常に類似しているため、上記の仮定による誤差は非常に小さいと推察される。Fig.5-7 に構造パラメータの変化を示す。誤差範囲は、 R が $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 、 N が ± 2 、および σ^2 が $\pm 0.003 \text{ \AA}^2$ である。予想通り、すべての σ^2 は温度の上昇とともに増加した。 $\sigma_{\text{Ni-m}}^2$ と $\sigma_{\text{Ni-b}}^2$ および $\sigma_{\text{Cu-m}}^2$ and $\sigma_{\text{Cu-b}}^2$ の間には有意差はない。 R は温度の上昇とともに減少する傾向を示し、その後一定になった。600 K 以上において、最終的な $R_{\text{Ni-b}}$ は $R_{\text{Ni-m}}$ と同等となったが、 $R_{\text{Cu-b}}$ は $R_{\text{Cu-m}}$ より $0.007\text{-}0.014 \text{ \AA}$ 小さかった。これらの結果は、多くの Cu 原子が Ni リッチな合金に取り込まれたのに対し、Cu リッチな合金に取り込まれた Ni 原子は少ないことを意味しており、XRD によって推定された Ni リッチおよび Cu リッチな合金の形成と一致する。

Fig.5-7 中の N の変化は、比較的大きな増加を示す低温度域と、微増または一定を維持する高温域に分類できる。低温度域では大部分の Ni イオンや Cu イオンが還元されて金属粒子が急激に生成・成長する過程であり、高温域では難還元状態のイオンの還元による緩やかな成長や凝集に由来するものと考えられる。Ni₅Cu₅ 中の金属粒子は Ni₁₀ や Cu₁₀ よりも低温で形成されたのは明白であるが、最終的な $N_{\text{Ni-m}}$ と $N_{\text{Ni-b}}$ 、および $N_{\text{Cu-m}}$ と $N_{\text{Cu-b}}$ に有意差は見られない。しかしながら、いずれも fcc 構造のバルク金属における配位数（12 配位）より非常に小さく、金属結晶が非常に微細であることを示唆している。

in-situ XAFS 解析や XRD による構造解析から、NiCu 合金の形成のモデルを提唱する。初めに焼成後の NiCu 触媒の金属酸化物はそれぞれの Ni や Cu へと還元される。二元金属触媒中の金属粒子は密接しているため、その後の還元過程で置換型固溶体を形成したと示唆される。Ni と Cu の結晶構造を比較すると、Cu のほうが格子定数はわずかに大きい為、Cu の fcc 構造に Ni が置換固溶したと推察される。

ここまでの結論として、Ni と Cu の組み合わせは両金属の還元温度を低下し、Ni リッチや Cu リッチな NiCu 合金を形成することを TPR, XRD および XAFS によって明らかにした。二元金属触媒における共存効果は、おそらく、NiO と CuO の界面での相互作用やそれら金属種の微結晶化に起因するものと推察される³⁴⁾。また、Cu より還元されにくい Ni の還元温度の低下に、先に還元される Cu 微結晶の触媒作用が寄与している可能性がある。

5.3.4 昇温 SRE(TP-SRE)における触媒性能試験

Fig. 5-8, 5-9, 5-10 および 5-11 に TP-SRE における H₂ 収率, CO₂ 収率, CO 収率および CH₄ 収率をそれぞれ示す. 触媒の還元温度より高温領域にて改質反応は開始した. Fig.5-8 において, Ni10 よりも低温で還元される Cu10 は 523 K 以上で H₂ を生成することが確認された. Ni10 よりも低温域に TPR ピークを示した二元金属触媒も, Cu10 と同様に, 523 K 以上で H₂ を生成した. Ni5Cu5 は, 673 K よりも高温域においても単一金属触媒より高い H₂ 収率を示した. Ni5Cu5 の H₂ 収率は 823 K で 80% に達し, 873 K では減少した. 同じ組成の Ni5+Cu5 でも同等な H₂ 収率が得られたことから, Ni と Cu の共存効果が SRE に有効に作用したと考えられる. Ni/Cu 比の効果に着目すると, 573 K 以下の低温域における H₂ 収率は Ni8Cu2 < Ni5Cu5 < Ni8Cu2 の順で増加しており, 二元金属触媒中の主に Cu が作用していると推察される. それ以上の高温域では, 全般的に Ni5Cu5 の H₂ 収率が高く, Ni と Cu がほぼ同量存在することで高い共存効果が得られると考えられる. Ni5Cu5 と同じ Ni/Cu 比を有するが, Cu 含有量が多い Ni7.5Cu7.5 や Ni10Cu10 は低温域で Ni5Cu5 よりも高い H₂ 収率を示したが, 高温域では Ni5Cu5 よりも収率は低くなった. この一因として, 担持量の増加による金属の分散性の低下が考えられる. 673 K 以上において, 二元金属触媒は Ni10 や Cu10 よりも高活性を示しており, NiCu 合金の形成がその一因と考えられる.

炭素ガス成分に注目すると, すべての触媒は高温域ほど高い CO₂ や CO 収率を示した. 二元金属触媒は 723 K 以上の高温域にて単一金属触媒より高い CO₂ 収率を示した. また, 高温域にて, Ni/Cu=1 の触媒 (Ni5Cu5, Ni7.5Cu7.5, Ni10Cu10) は Ni2Cu8 や Ni8Cu2 よりも高い CO₂ 収率を示した. 触媒特性の違いは, CO₂ や CO よりも CH₄ 収率で顕著に現れた. Ni10 は 723 K 以上で多くの CH₄ を生成し, 773 K で最高 CH₄ 収率 45% に達した. 一方で, Cu10 では高温域にてやや増加し, 最高収率は 10% 程度であった. 二元金属触媒では, Ni 含有量の増加とともに CH₄ 収率が増加する傾向が見られた. CH₄ 収率は, 金属担持量 10% では Ni2Cu8 < Ni5Cu5 < Ni8Cu2 の順で, また, Ni/Cu=1 では Ni5Cu5 < Ni7.5Cu7.5 < Ni10Cu10 の順となった. Ni5+Cu5 は単一金属触媒に比較して H₂ 生成を促進したにも関わらず, Ni10 同様に高い CH₄ 収率(40%)を示した. 図から明らかなように, Ni5+Cu5 に比べて Ni5Cu5 は CH₄ 生成を著しく抑制しており, 二種の金属の共存効果や合金化が重要であることを示唆している.

TP-SRE 中の触媒表面上に析出した炭素を TG を用いて算出²⁹⁾した. Table 5-1 に各触

媒の析出炭素量を示す。TP-SRE 中に Ni10 は Cu10 より多くの炭素を生成した。Cu10 や Ni2Cu8 では炭素の生成は少なかったが、Ni を多く含む Ni7.5Cu7.5 や Ni10Cu10 のような触媒ほど析出炭素量は増加した。二元金属触媒における析出炭素量は Ni 含有量とともに増加する傾向があり、炭素の生成は主に Ni 上で起こることが示唆された。一方で、Ni5+Cu5 の炭素量は Ni10 と同等であったが、Ni5Cu5 の炭素析出量は Ni5+Cu5 の約 3 分の 1 であった。よって、Ni5Cu5 は TP-SRE において高い活性を示しただけでなく、析出炭素の抑制にも優れており、Ni と Cu の共存効果または合金化が寄与していると考えられる。

Fig.5-12 に TP-SRE における各触媒の析出炭素量と CH₄ 収率の関係を示す。図から明らかなように、炭素生成と CH₄ 収率は強い相関を示し、CH₄ を抑制すると析出炭素の生成も抑制できることが示唆された。

5.3.5 定温 SRE における NiCu 二元金属触媒の性能試験

Fig.5-13 に 673 K および 873 K の一定温度における 9 時間反応後の活性結果を示す。第 3 章でも記したように^{29,30}、673 K では Ni10 の方が Cu10 よりも高い H₂ および CH₄ 収率を示した。一方で、Ni5+Cu5 物理混合触媒は Ni10 と比較して CH₄ 収率を 85% 減少させ、H₂ 収率を 40% 増加させた。さらに、Ni5Cu5 における H₂ 収率は 2 倍に増加し、Ni と Cu の共存効果が示唆された。Ni5Cu5 以外の二元金属触媒では、単一金属触媒を大きく上回る活性は得られなかった。Cu10 と同様に、Ni2Cu8 では H₂ と CO₂ のみが生成したが、その収率は Cu10 よりも低かった。Ni8Cu2 では CO や CH₄ も生成したが、H₂ 収率や C-gas 収率は Ni10 よりも低かった。すなわち、Ni2Cu8 では Cu の影響、Ni8Cu2 では Ni の影響が強く現れたと考えられる。Ni5Cu5 と同じ Ni/Cu=1 を有する Ni7.5Cu7.5 や Ni10Cu10 の H₂ 収率は低く、また CH₄ 収率は Ni7.5Cu7.5 で 8%、Ni10Cu10 で 14% と、担持量が増えるほど高くなる傾向を示した。CH₄ は主に Ni 上で生成したと考えられる。

Ni5Cu5 や Ni5+Cu5 の優れた触媒性能は、Ni によるエタノールの C-C 結合の開裂能^{2,3,17}と、Cu の C-OH 結合や C-H 結合への活性^{36, 37}の相互作用が主な要因と考えられる。Cu はメタノールの水蒸気改質反応用触媒として用いられるように、C1 種に高い活性を示す。よって、Ni によってエタノールの C-C 結合が開裂すると Cu の触媒効果は向上したと考えられ、Ni5+Cu5 のように物理混合しただけでその活性は向上したと推

察される。さらに、Ni5Cu5ではNiとCuの共存効果がCH₄生成を抑制し、高いH₂生成能を示したと考えられ、その傾向はTP-SRE結果と一致した。

第3章で述べたように^{29), 30)}、873 Kではより還元が進行するため、Ni10のH₂およびC-gas収率はいずれも増加した。一方で、Cu10では析出物によって活性種が被毒され、873 Kにおいて失活した。673 Kと比較して、873 Kにおける生成物収率は、ほとんどの二元金属触媒で増加したが、Ni2Cu8の活性は低下し、Cu10と同様な炭素による被毒が起こったものと考えられる。一方で、Ni8Cu2やNi5Cu5はNi10よりも高い触媒活性を示した。

いずれの触媒も、873 KではCH₄収率が高くなった。Ni8Cu2は29%、Ni5Cu5は18%のCH₄収率をそれぞれ示した。CH₄収率の増加は他の二元金属触媒においても観察された。また、673 KではNi5Cu5の活性はNi5+Cu5より優れていたが、873 Kでは逆転した。Fig.5-2で示したように、473 Kでの還元によりNi5Cu5中に形成されたNiリッチNiCu合金は、573 Kで再分散したが、873 Kで再び凝集し始めた。これは、活性種の焼結が873 K反応におけるNi-Cu共存効果の低下の一因となっていることを暗示している。

5.3.6 SRE後の触媒の構造評価

Fig. 5-14にSRE後の触媒のXRDパターンを示す。第4章で既述したように、673 Kおよび873 K反応後の単一金属触媒では、金属酸化物ピークの減少・消失または金属ピークの出現が観察され²⁹⁾、反応中に触媒が還元されたことがわかる。しかし、水素還元処理(Fig.5-2)と比較すると、同温度における金属由来のピーク強度は全般的に小さい。特に673 K反応後のNi10では金属Niの明確なXRDピークが観察されず、水素還元雰囲気と比べ、SRE反応雰囲気では金属の還元性が低いと言える。

673 KでのSRE後において、Ni/Cu比が大きいNi8Cu2では、Ni10と同様に、金属由来のピークは観察されなかったが、その他の二元金属触媒は $2\theta = 43.3^\circ$ 付近に回折ピークを示した。Ni5Cu5の回折ピークは、Cu10で観察された金属Cuのピークよりもわずかに高角度側へシフトしており、CuリッチなNiCu合金が形成されたことが示唆された。Ni10Cu10でもXRDピークの高角度側へのシフトが見られることから、Cuリッチな合金粒子の生成が認められたが、還元処理の場合のようなNiリッチNiCu合金の回折ピークは示さなかった。

873 K 反応後では、すべての触媒において酸化物の回折ピークが消失し、金属由来のピークが出現したため、反応中に触媒が十分に還元されたことが示唆された。二元金属触媒の回折ピークは、単一金属触媒中の Cu ピークより高角度側、Ni ピークより低角度側へシフトし、すべての触媒で NiCu 合金が形成されたことが示唆された。Ni₂Cu₈ は Cu リッチな合金ピークを、Ni₈Cu₂ は Ni リッチな合金ピークをそれぞれ示した。Ni₅Cu₅ は最も顕著なピークシフトを示し、43.7°に最高点を持つブロードなピークが観察された。この結果は還元後の Ni₅Cu₅ の回折パターンと類似していた。同様な傾向は Ni_{7.5}Cu_{7.5} や Ni₁₀Cu₁₀ においても得られた。

Ni₅+Cu₅ では Ni(111)と Cu(111)の回折ピークが観察されたが、それぞれのピークはごくわずかなシフトや非対称性を示したため、物理混合するだけでも一部の Ni や Cu が合金を形成した可能性が示唆される。Ni₅Cu₅ と Ni₅+Cu₅ の XRD パターンの違いは、Fig.5-15 の合金形成モデルに示すように、Ni 粒子と Cu 粒子の密接性の違いによるものと推察される。

以上のように、673 K での SRE において、Ni₅Cu₅ 中には Cu リッチな NiCu 合金粒子が形成された。これが Ni₅Cu₅ の優れた CH₄ 抑制能と H₂ 生成能の要因と考えられる。しかし、873 K では Ni リッチな NiCu 合金の生成や金属結晶の成長が起こり、これが SRE に対する Ni-Cu 複合化の効果が失われた一因と推察される。このように、NiCu 合金触媒(NiCu 二元金属触媒)は低温での SRE 触媒として有望であるが、より高い触媒安定性を得るには、厳密な Ni/Cu 原子比の設定や合金構造の維持が課題といえる。また、合金形成のためには、Ni と Cu のより密接な接触が必要であると結論される。

5.3.7 SRE 中の炭素析出における金属共存効果

反応後の触媒の表面 SEM 像を Fig.5-16 に示す。また、反応後の触媒の TG プロファイルを図.5-17 に、TG における重量減少から算出²⁹⁾した析出炭素量を Table 5-1 に示す。第 3 章および第 4 章で述べたとおり²⁹⁾、SEM で見られる触媒表面の繊維状炭素は、主に Ni 表面上で生成されたと考えられる。673 K での反応中に Cu₁₀ 上に生成した炭素析出物は 500 K 付近で燃焼し、比較的小さな重量減少を示した。一方、Ni₁₀ は 500 K 付近の小さな重量減少と 600~800 K に比較的大きな重量減少を示した。Ni₂Cu₈ は 500 K 付近で炭素の燃焼が起こり、Cu₁₀ に類似した特徴を示した。Ni₅Cu₅ は 500 K 付近の重量減少に加えて、600 K 以上でも緩やかな重量減少を示した。Ni₈Cu₂ は Ni₁₀ の特徴

に類似した TG プロファイルを示した。このように、二元金属触媒の析出物種は Ni/Cu 比に依存することが確かめられた。Ni5Cu5 と同じ Ni/Cu 比を有する Ni7.5Cu7.5 や Ni10Cu10, 物理混合の Ni5+Cu5 は Ni10 に似た TG プロファイルを示した。Table 5-1 から明らかなように、673 K における炭素析出量は、大まかにみると Ni 含有量とともに増加する傾向を示したが、Ni5+Cu5 は特異的に多くの炭素を生成した。Ni5Cu5 は Ni10 の約 1.3 倍の高い H₂ 収率を示したが、炭素析出量は Ni10 の約 5 分の 1 に抑制され、優れた触媒特性を有することが示された。

673 K 反応後の触媒で高温側に観察された重量減少は、反応温度 873 K ではより高温側にシフトし、析出炭素が難燃性になったことがわかる。Ni2Cu8 は Cu10 と同じ温度に重量減少を示したことより、873 K 反応中の Ni2Cu8 の失活は Cu10 と同様な析出物によるものであると考えられる。それ以外の二元金属触媒は、Ni10 と同様に 800 K 付近に重量減少を示し、Ni 由来の炭素析出物の生成が示唆された。また、Ni2Cu8 以外の二元金属触媒は単一金属触媒よりも多くの炭素を生成し、673 K における Ni5Cu5 の高い炭素抑制効果は消失した。Fig.5-13 から明らかなように、これらの触媒は 873 K において多くの CH₄ を生成しており、これが炭素析出量の増加に繋がったものと考えられる。

Miranda ら³⁸⁾は、金属 Ni 上に bridge 型で吸着する CO が Cu の添加で減少することを IR 分光法により見出した。Ni 触媒への Cu の添加はグリセロールの水素化分解における CH₄ の生成を抑制することから、彼らは CH₄ の生成には隣接した Ni-Ni 原子配列が必要であることを提唱した。上述のように、Ni5Cu5 では SRE 反応中に NiCu 合金粒子が形成されたことは明らかであることから、合金化により隣接した Ni-Ni 配列が減少し、これにより CH₄ 生成が抑制され、CH₄ 分解による炭素の生成も抑制されたものと推察される。しかしながら、873 K のように高温域では、金属原子の熱振動や拡散、および NiCu 合金粒子の肥大化により、この効果は減少したと考えられる。

5-4 結論

CeO₂ 担体上での Ni と Cu の共存は、難還元性の Ni だけでなく、易還元性の Cu の還元温度も低温化させた。Ni5Cu5 の場合、触媒中の NiO や CuO は、単一触媒中の金属種よりもそれぞれ 50-100 K, 20-50 K 低い温度で還元された。また、二元金属触媒を還元すると、Ni リッチや Cu リッチな NiCu 合金が形成されることも明らかになった。合

金の形成によって、二元金属触媒は SRE 反応に優れた触媒特性を示した。TP-SRE 反応では、Ni と Cu の組み合わせ(特に Ni5Cu5)は CH₄ の生成を抑制し、H₂ の生成を促進した。また、CH₄ 生成量の減少は析出炭素の抑制にもつながった。同様に、673 K での低温 SRE 反応においても、Ni5Cu5 は最も高い H₂ 収率を示し、CH₄ と析出炭素の生成を抑制した。しかしながら、反応温度を 873 K に上げると、二元金属触媒は多くの CH₄ や析出炭素を生成し、合金化の効果は消失した。NiCu 合金の焼結が一因となっていると考えられる。以上の検討結果より、Ni と Cu の共存効果による高活性化と析出炭素抑制は、主に合金の形成によって発現したと結論され、NiCu 二元金属触媒の優位性が示された。一方で、触媒安定性の向上には、Ni/Cu 原子比の詳細な設定や合金粒子の維持が重要であると考えられる。

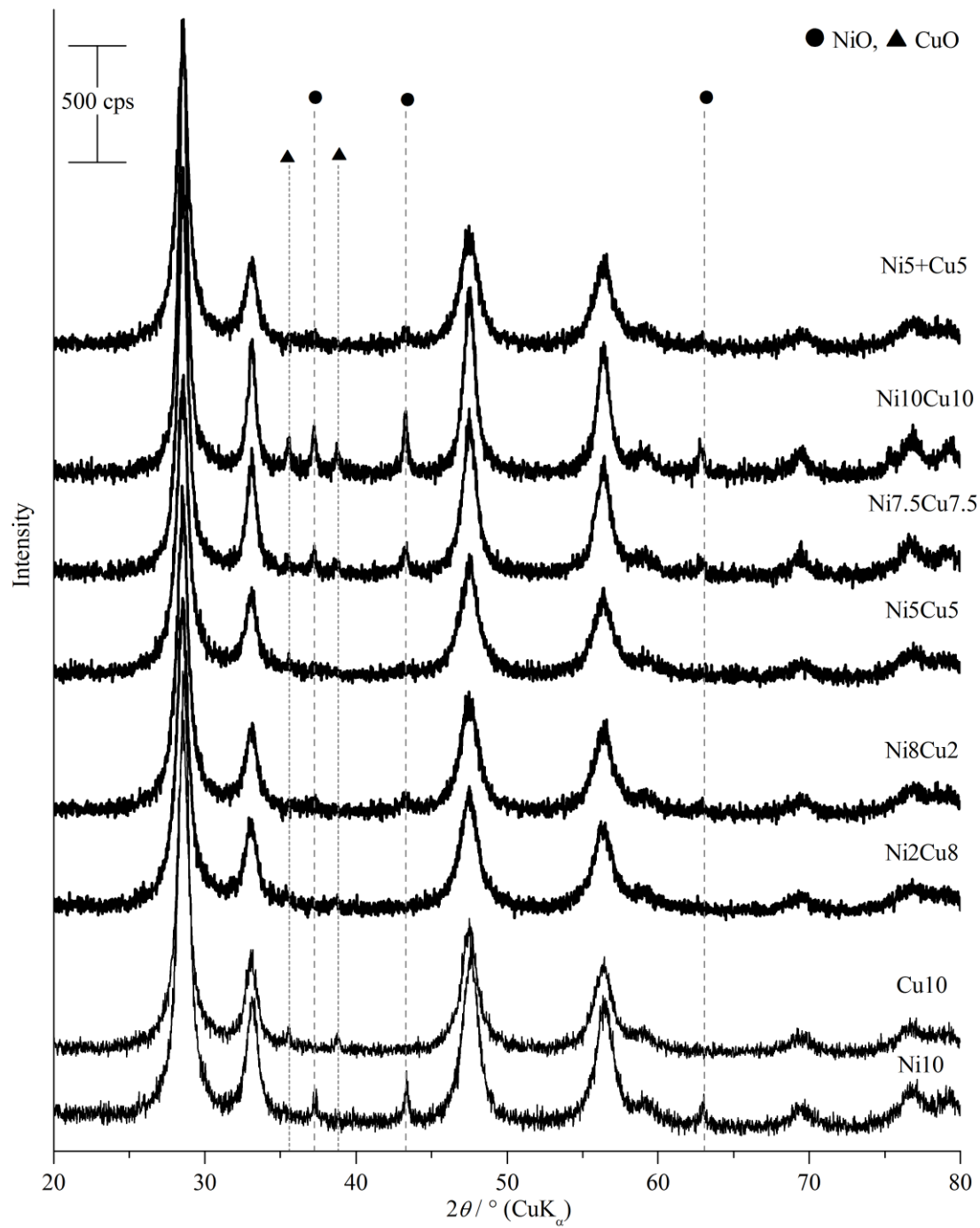


Fig.5-1 NiCu 二元金属触媒の調製後 XRD パターン
(比較として単一金属触媒も記載)

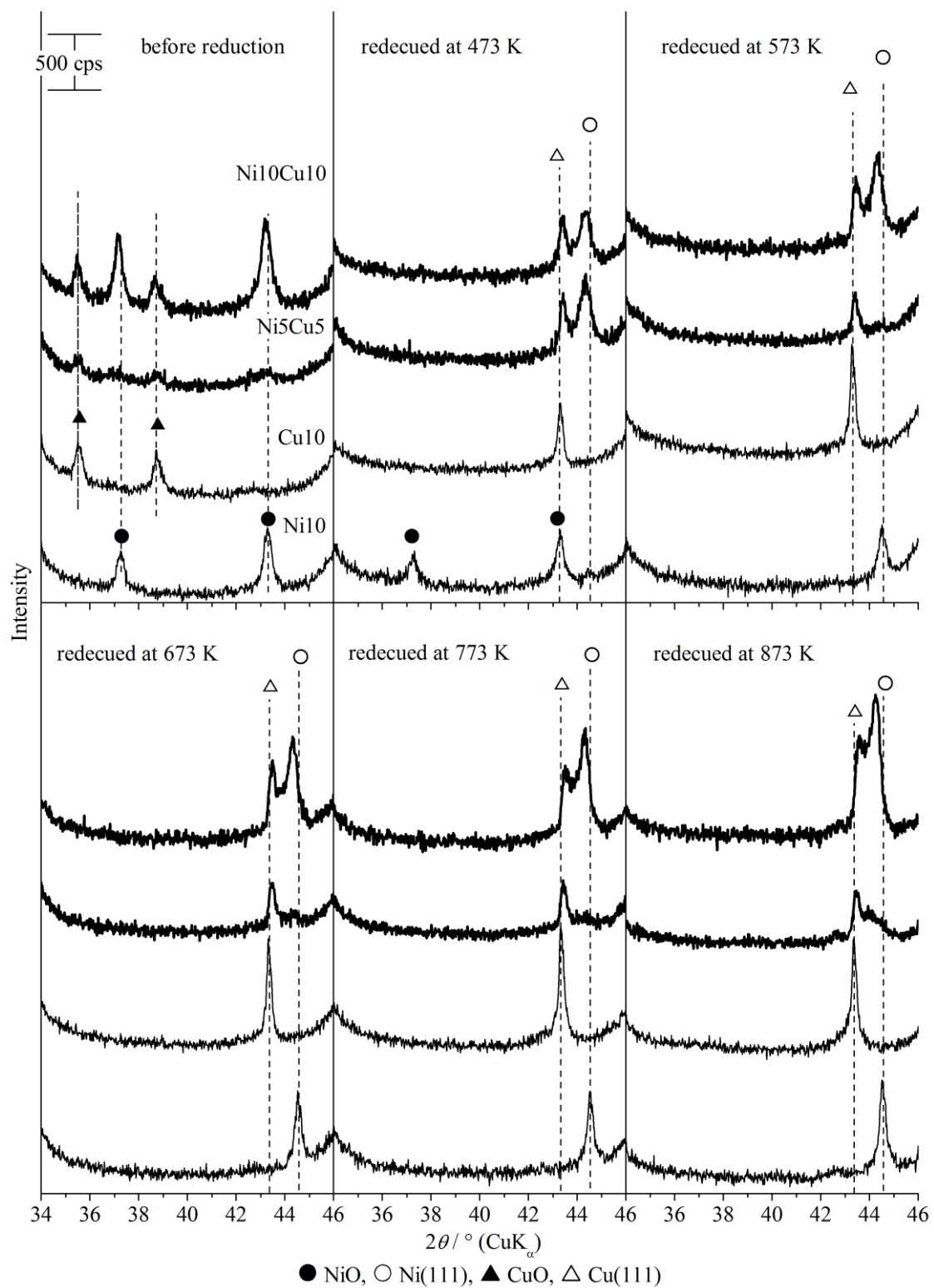


Fig.5-2 Ni5Cu5 と Ni10Cu10 の調製後，473-873 K にて 1 時間水素還元後の XRD パターン

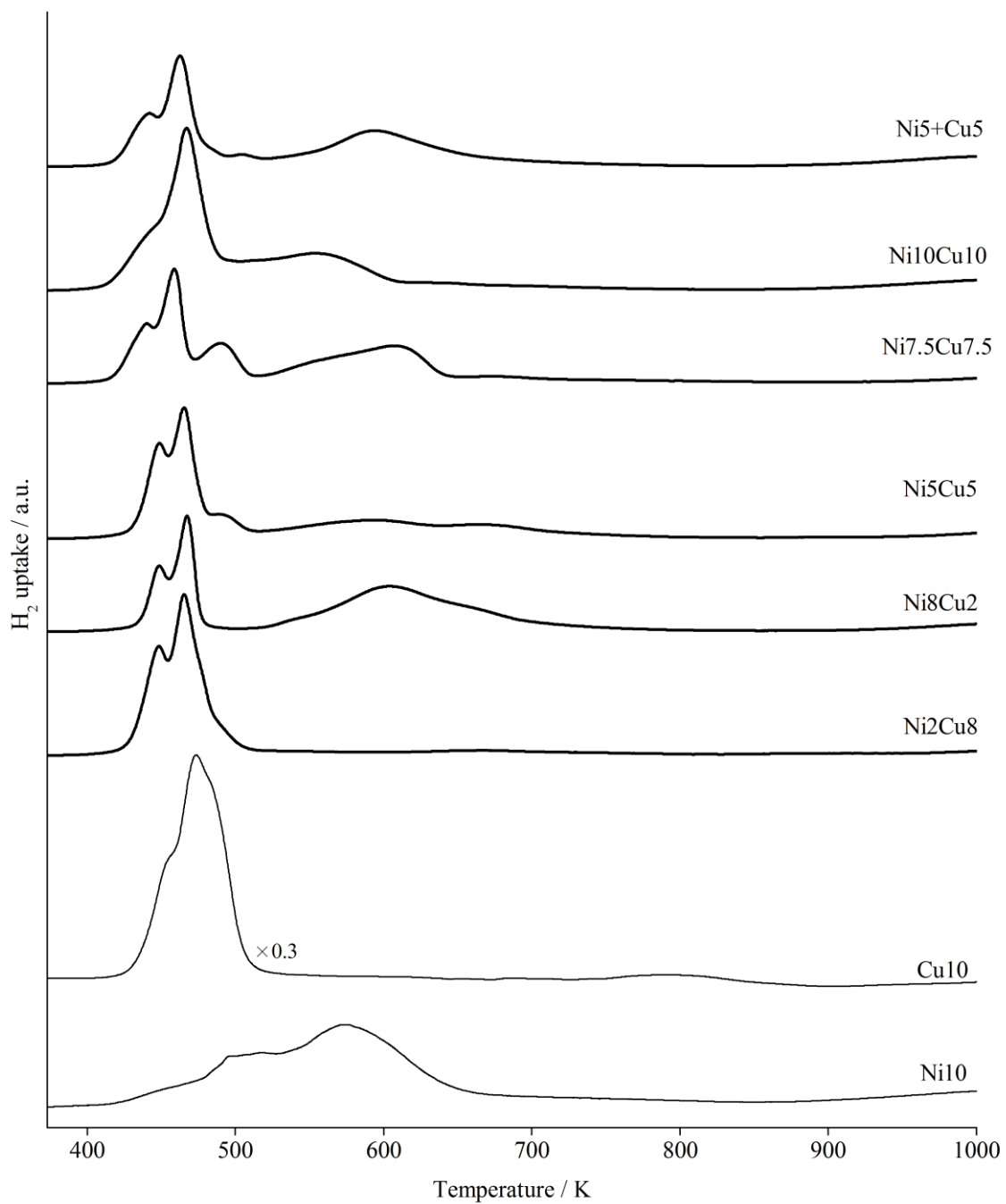


Fig.5-3 二元金属触媒の還元特性

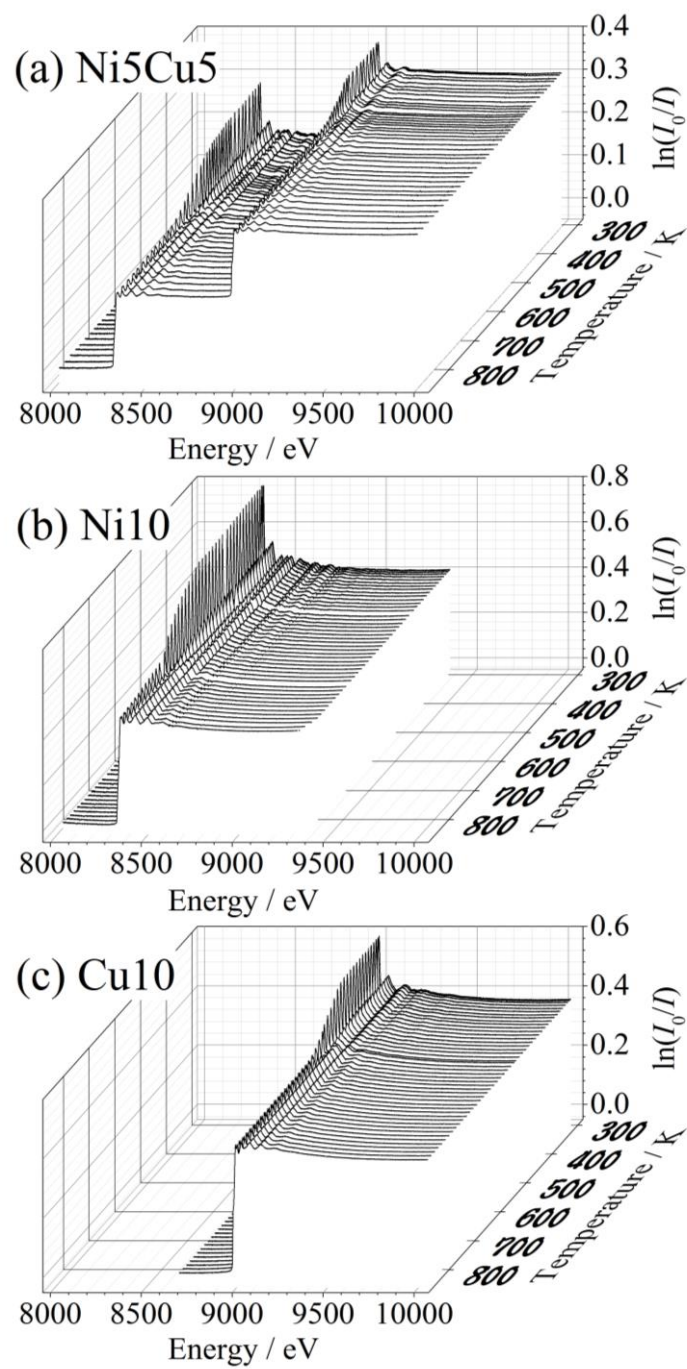


Fig.5-4 4% H₂/Ar 流通下で昇温した際の XAFS スペクトルの変化

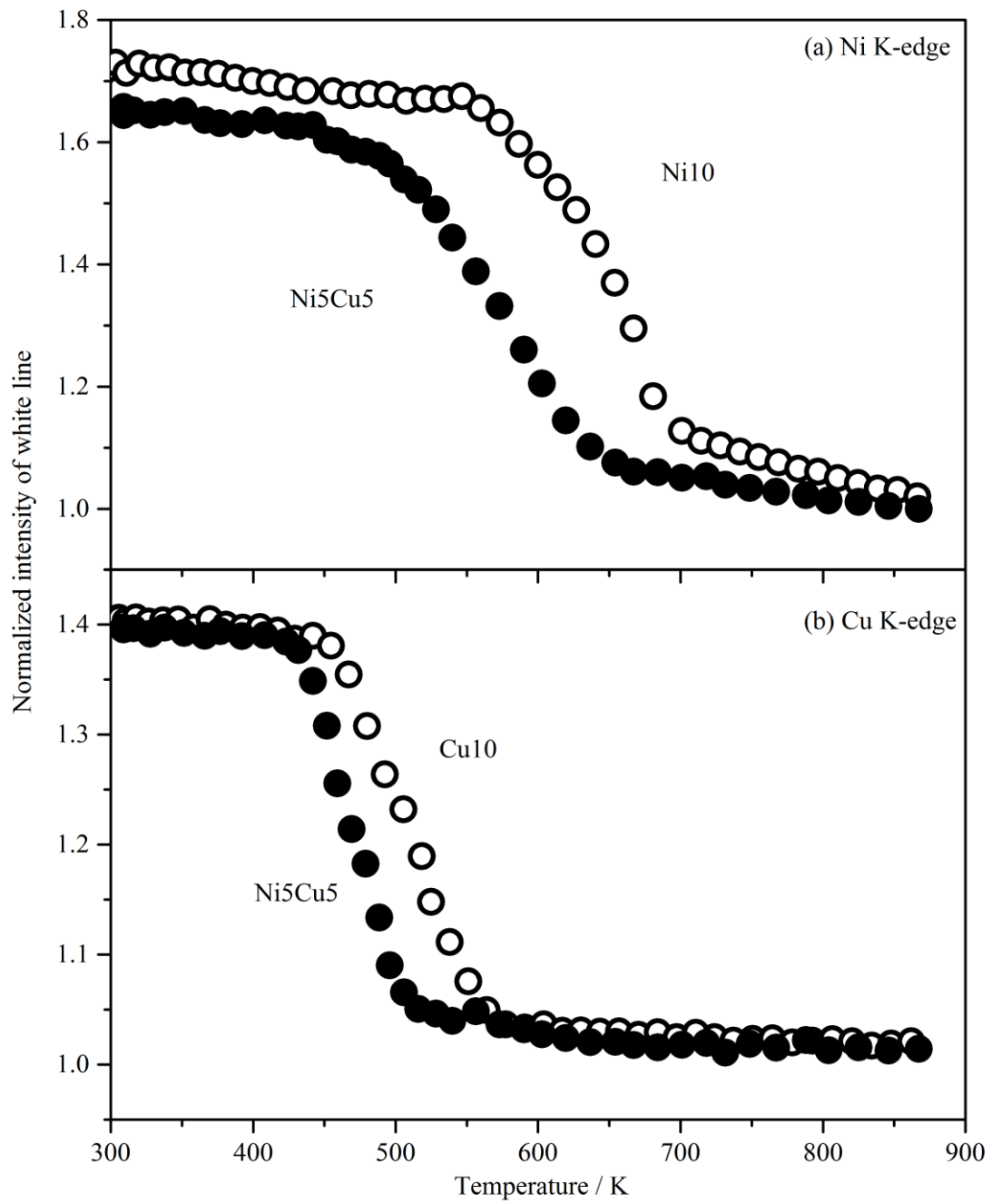


Fig.5-5 Ni K-edge と Cu K-edge におけるホワイトライン強度の温度依存性

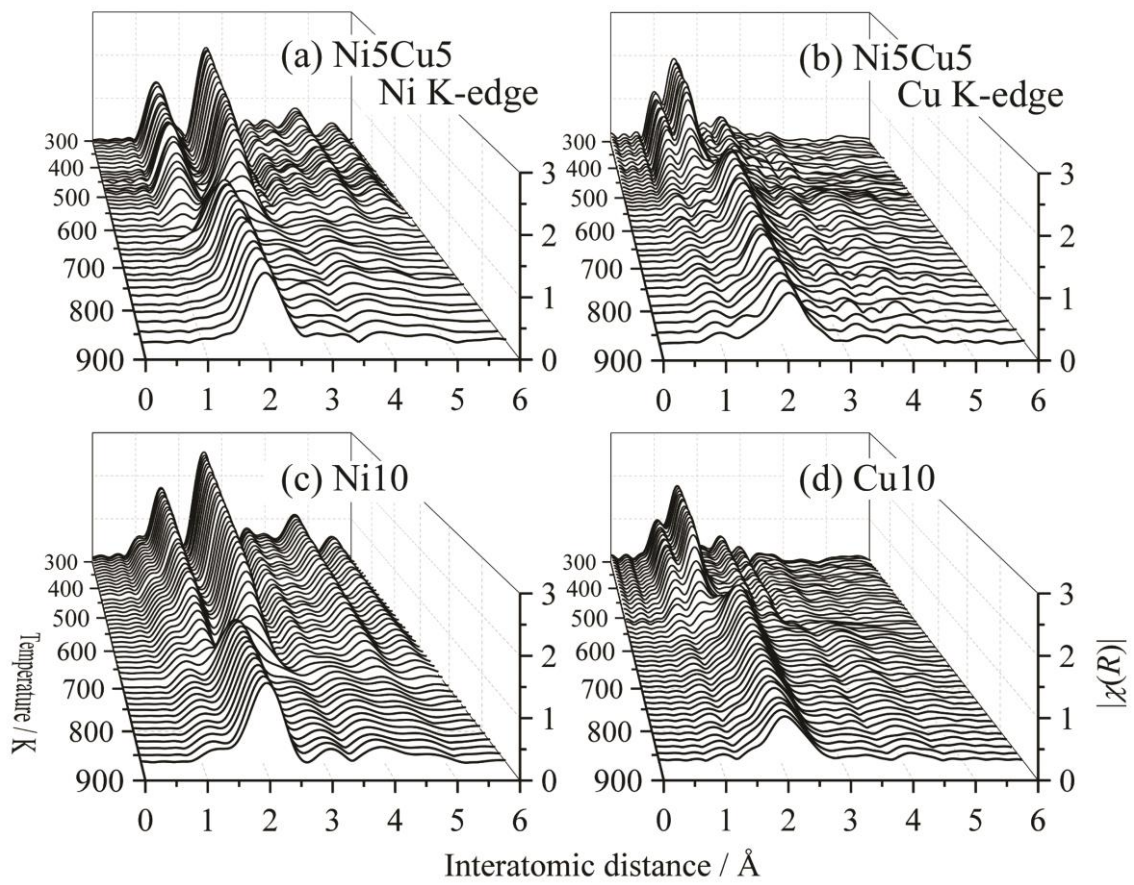


Fig.5-6 Ni K-edge および Cu K-edge における EXAFS スペクトルのフーリエ変換

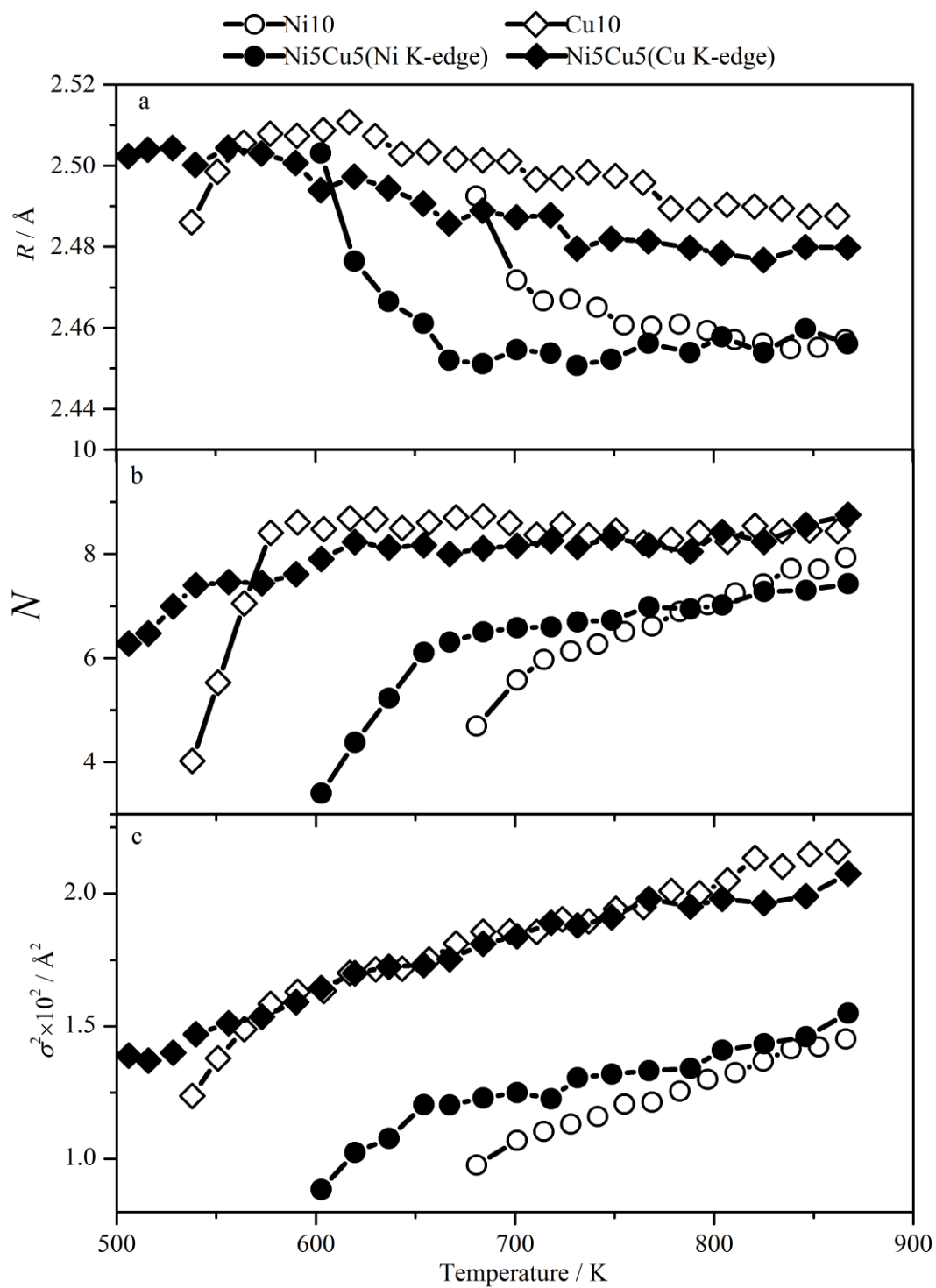


Fig.5-7 昇温にともなう金属 - 金属配位の構造パラメータ(原子間距離 R , 配位数 N , および Debye-Waller 因子 σ^2)の変化

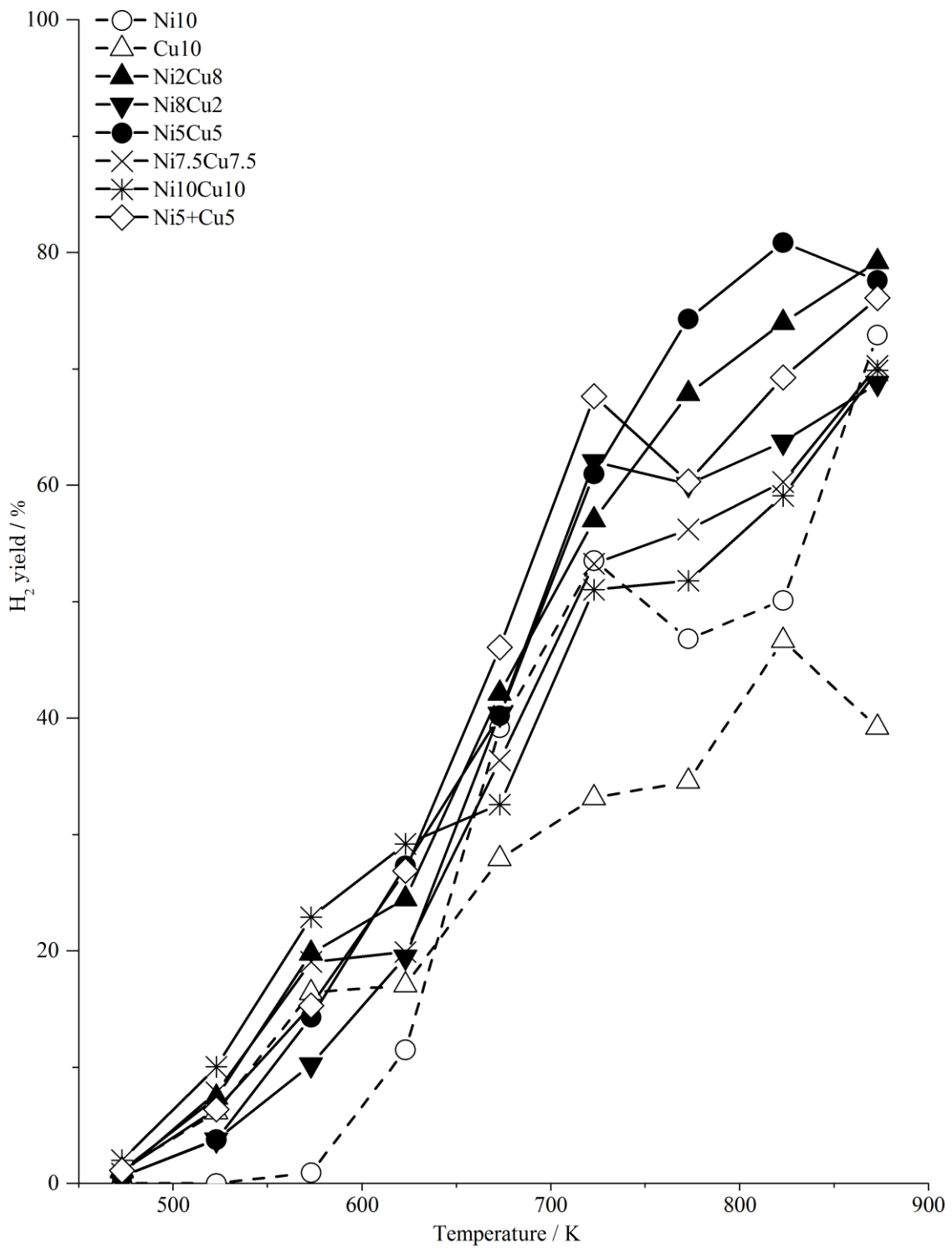


Fig.5-8 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における H₂ 収率推移

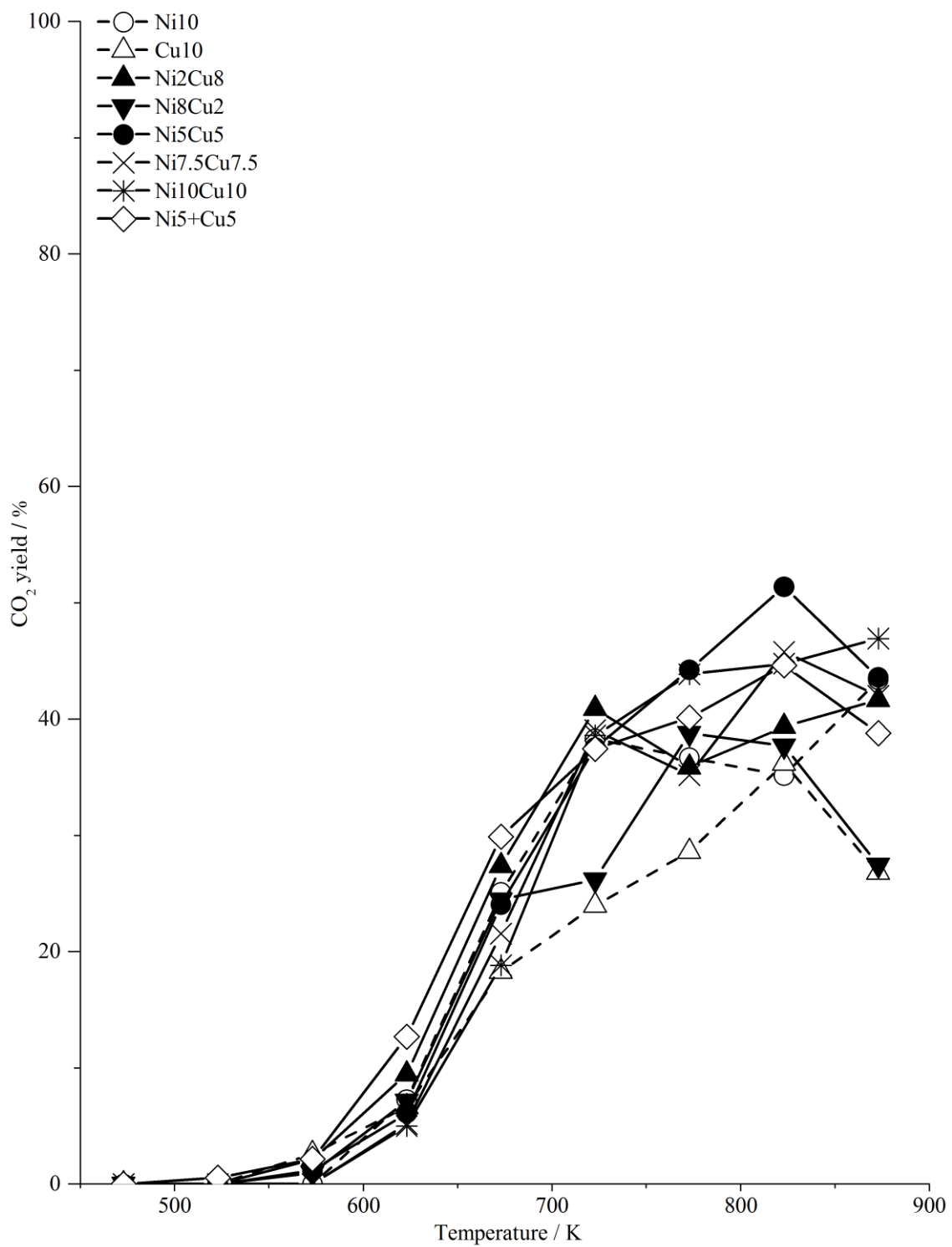


Fig.5-9 昇温水蒸気改質反応 (TP-SRE)における CO₂ 収率推移

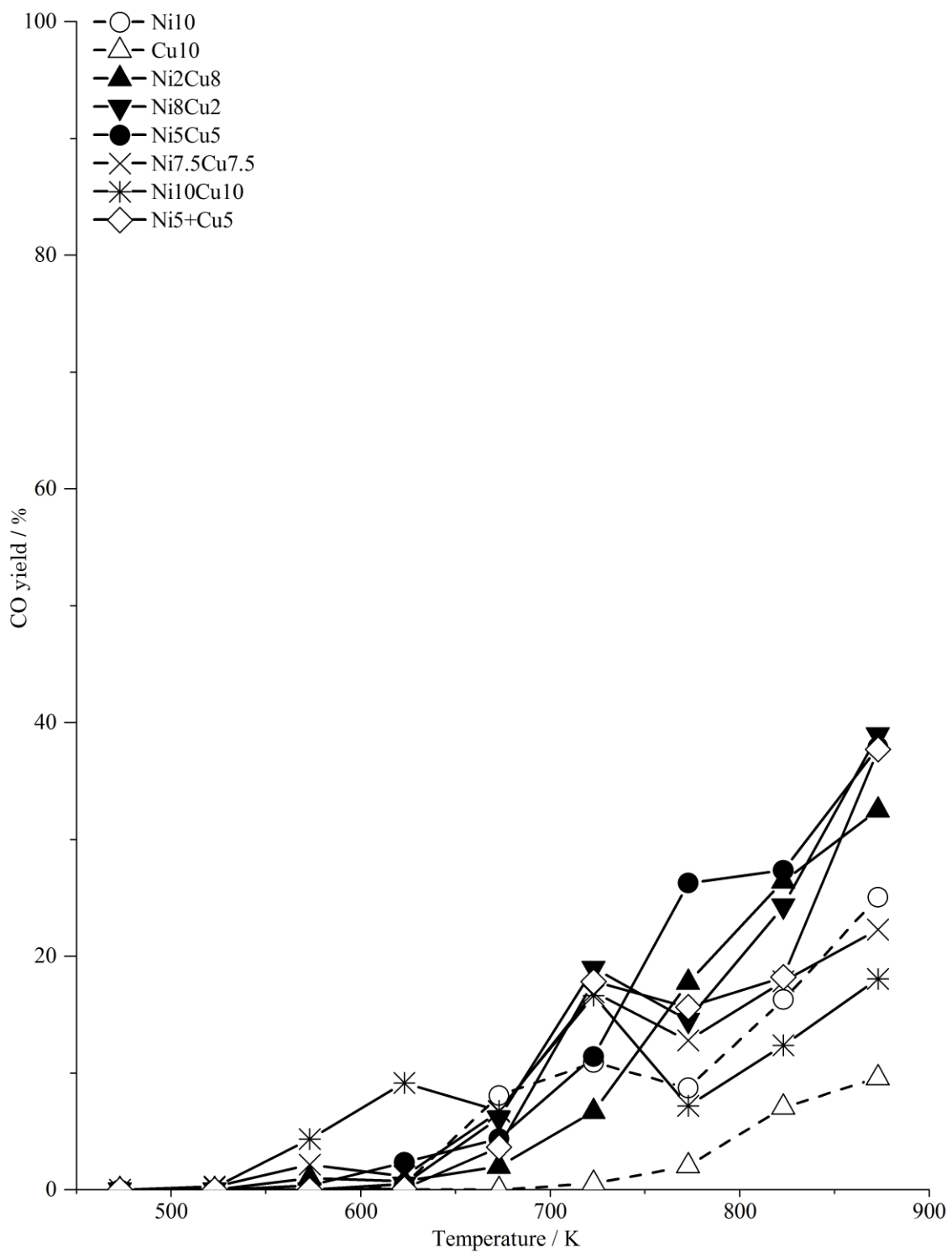


Fig.5-10 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における CO 収率推移

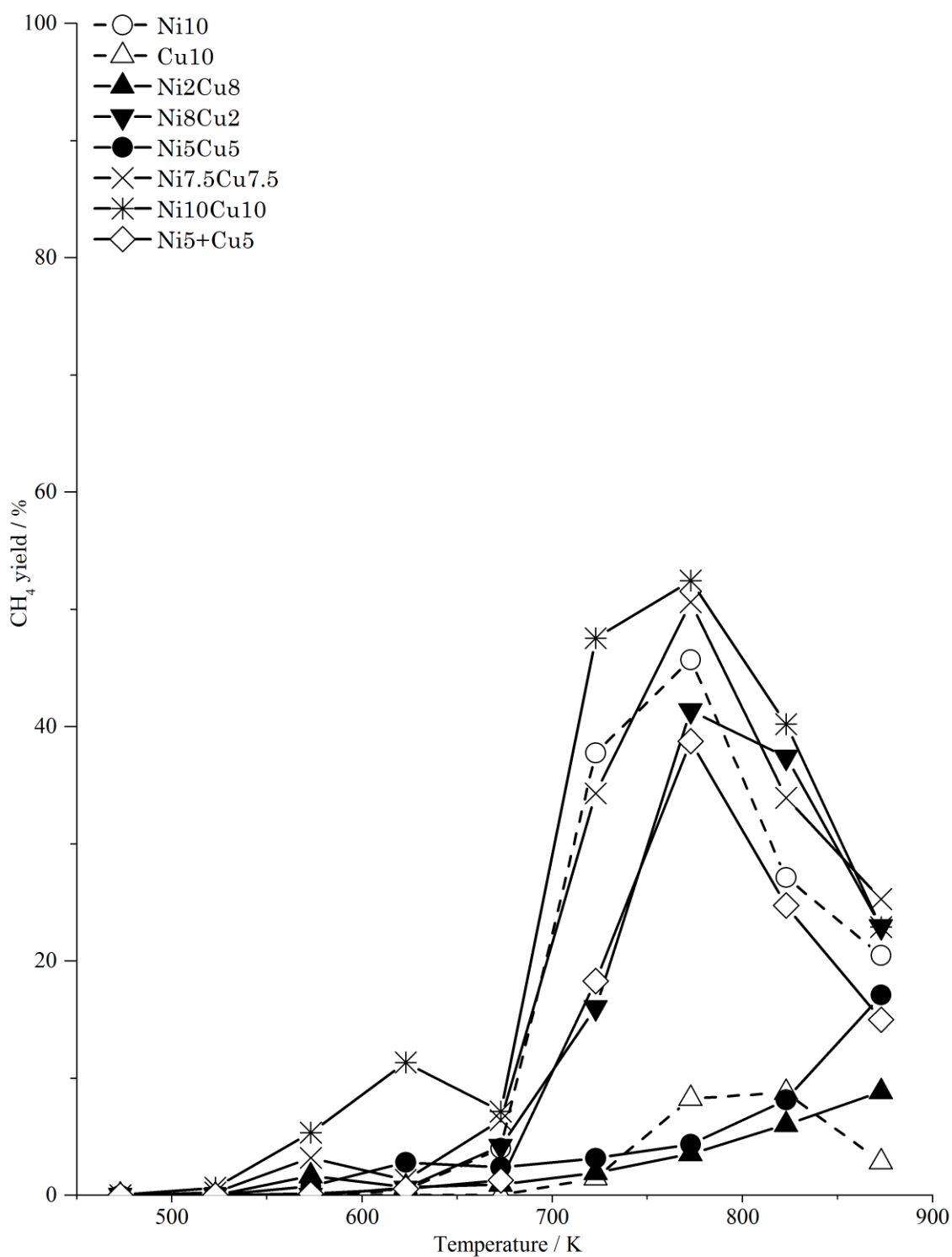


Fig.5-11 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における CH₄ 収率推移

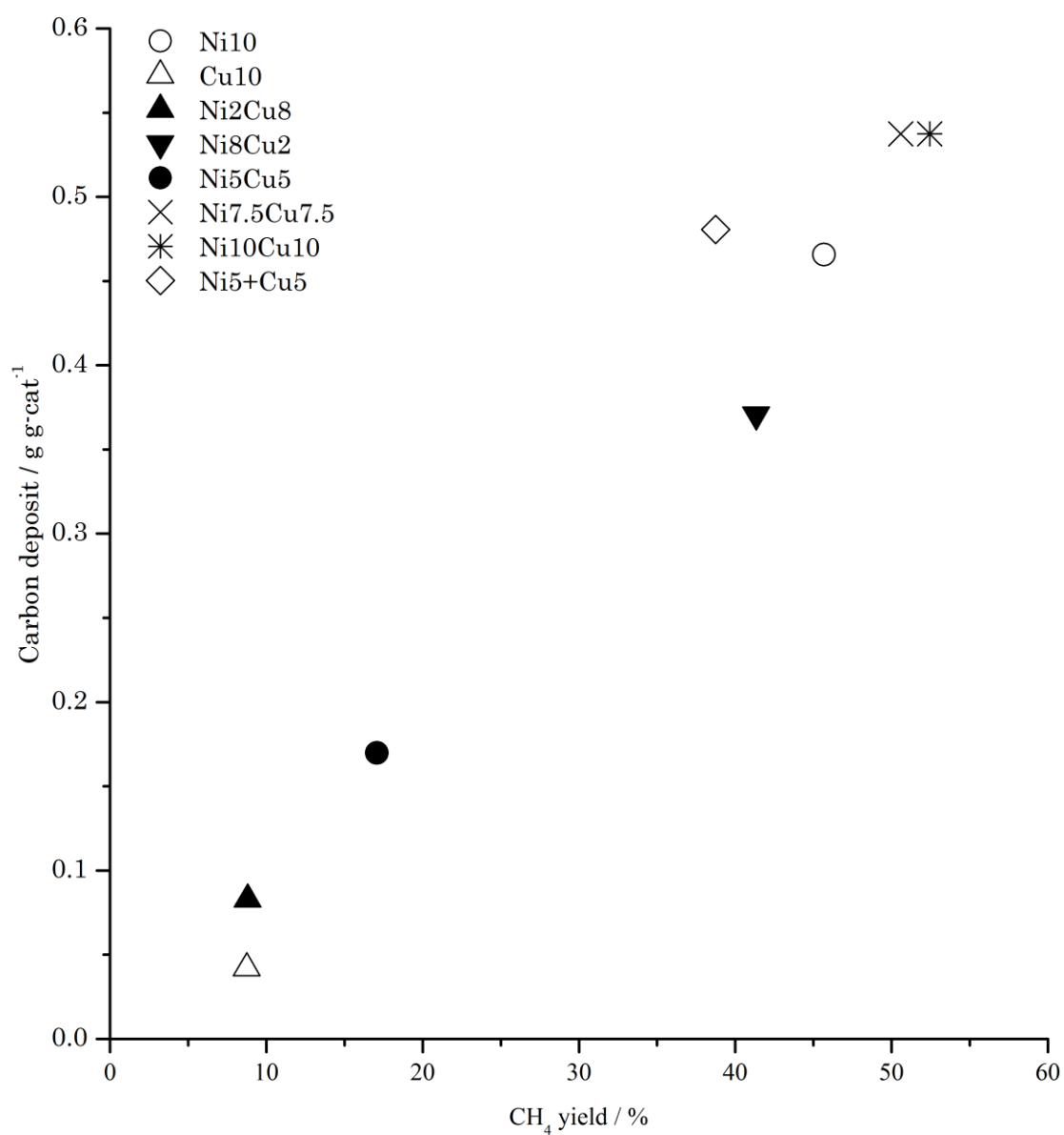


Fig.5-12 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における
CH₄収率と反応中に生成した炭素量の相関

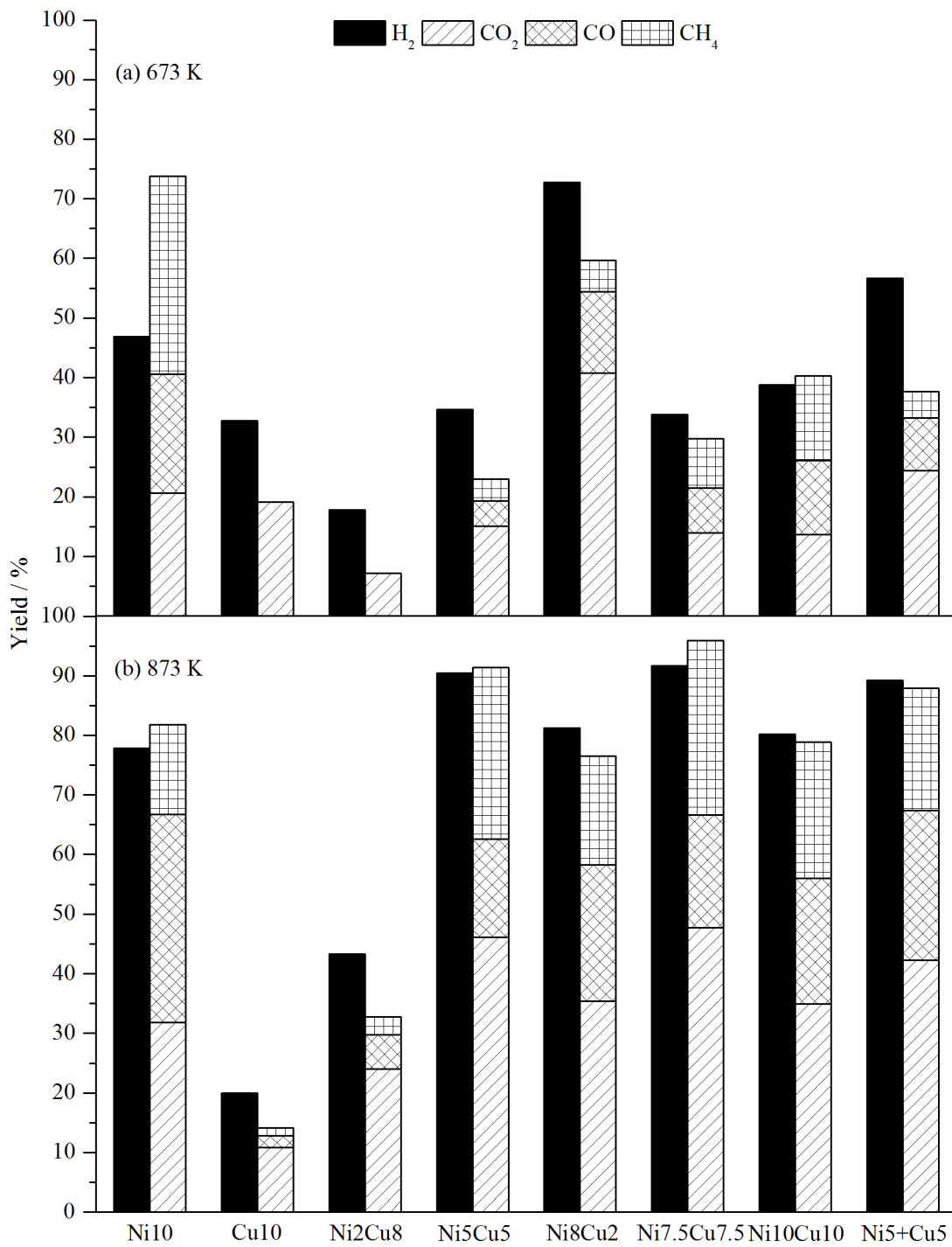


Fig.5-13 NiCu 二元金属触媒上での (a)673 K および(b)873 K における水蒸気改質反応(SRE)の9時間後の生成物収率

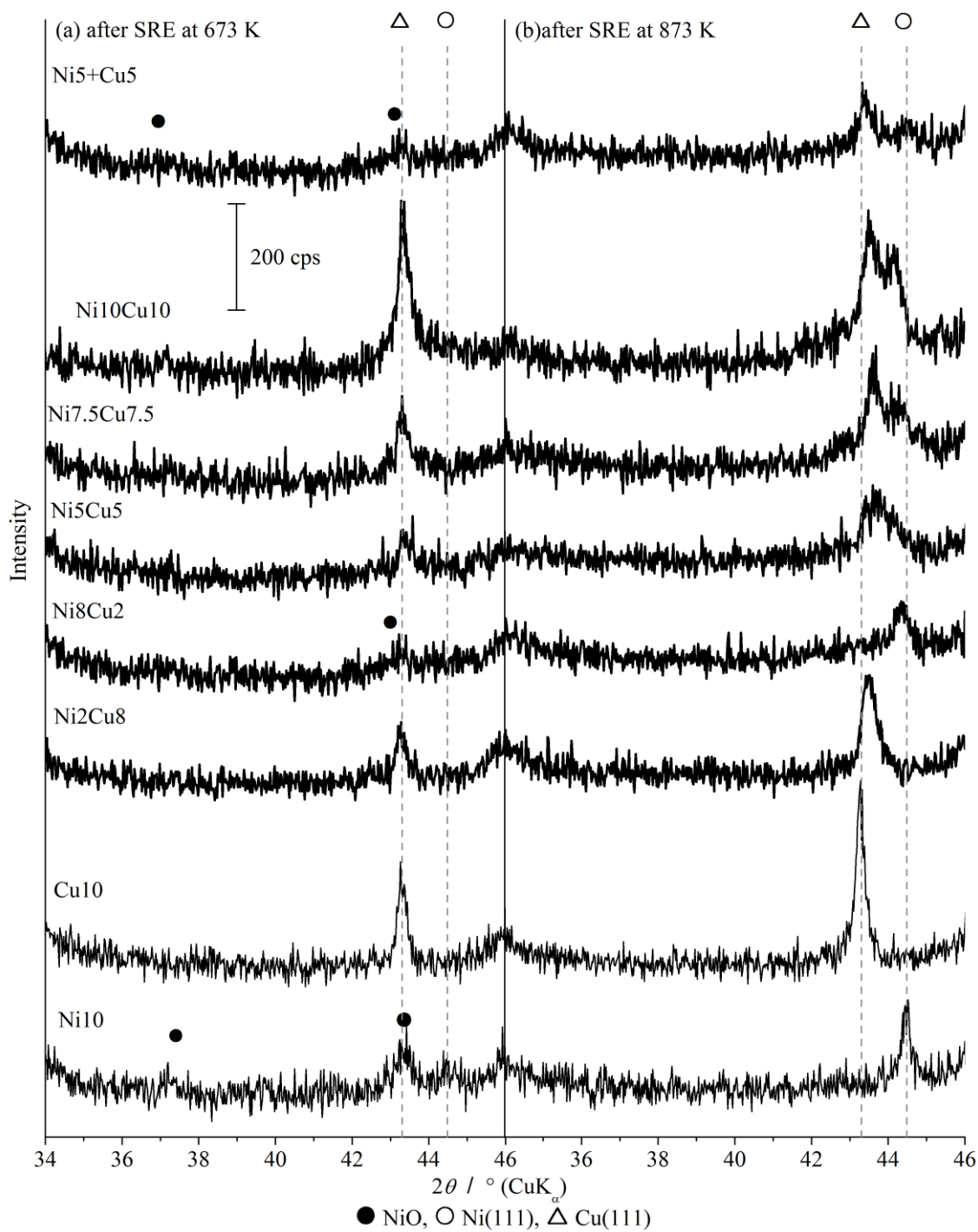


Fig.5-14 二元金属触媒の反応後の XRD パターン
 (a)673 K 9 時間 SRE 後, (b)873 K 9 時間 SRE 後

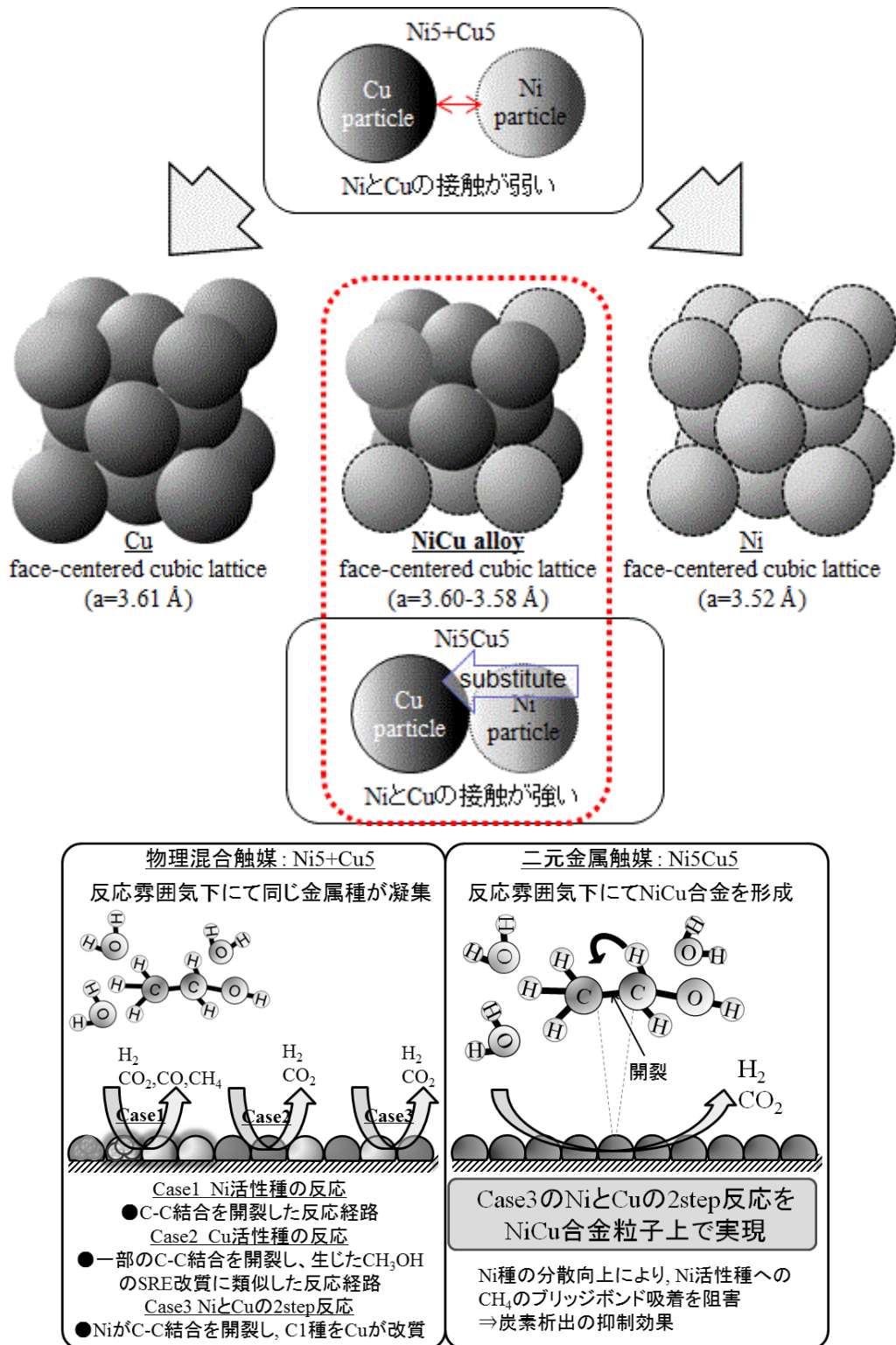


Fig.5-15 二種の金属種(Ni, Cu)の接触状態と形成される合金モデルおよび反応モデル

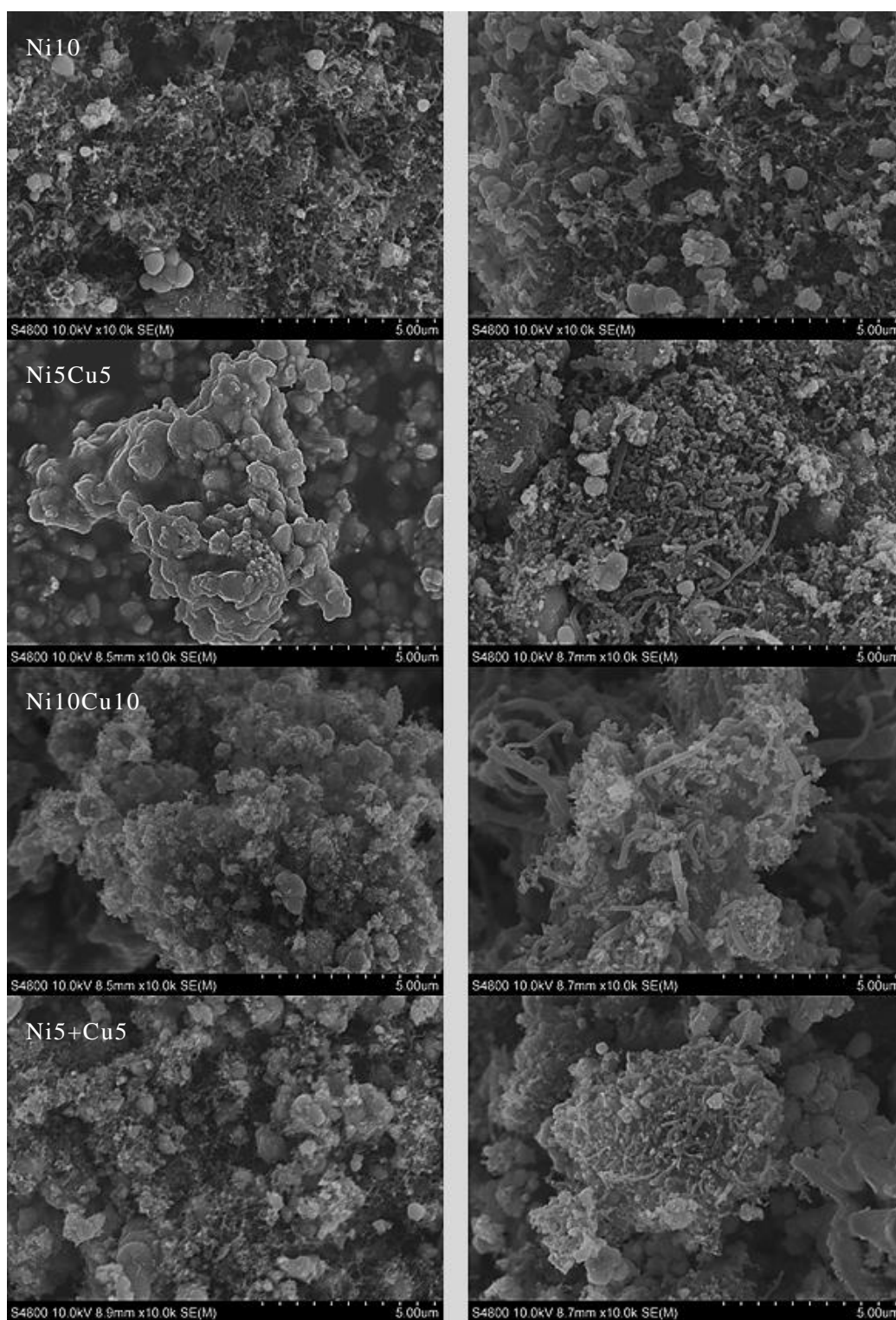


Fig.5-16 反応前および反応後の触媒の FE-SEM 画像
 (左) 673 K 9 時間 SRE 後, (右) 873 K 9 時間 SRE 後

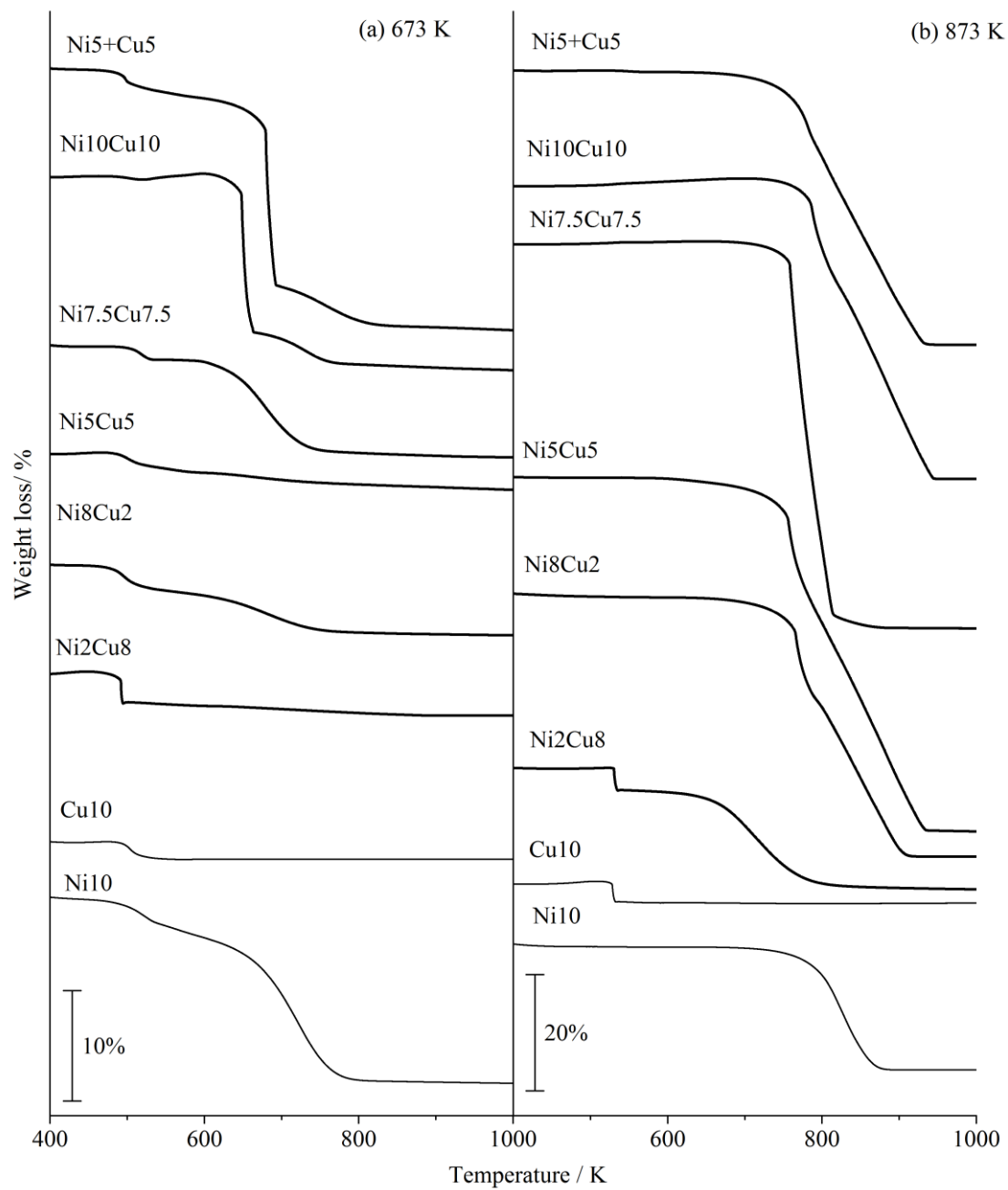


Fig.5-17 反応後の二元金属触媒の TG プロファイル
 (a)673 K および(b)873 K 一定, 9 時間 SRE 後

Table 5-1 二元金属触媒の表面積と
TP-SRE および SRE 中に触媒上に析出した炭素量

sample	Surface area [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Carbon deposit [g g-cat^{-1}]		
		TP-SRE	673 K	873 K
Ni10	100	0.47	0.21	0.28
Cu10	75	0.04	0.03	0.03
Ni2Cu8	78	0.08	0.04	0.27
Ni8Cu2	98	0.37	0.07	0.83
Ni5Cu5	90	0.17	0.04	1.58
Ni7.5Cu7.5	60	0.53	0.12	1.96
Ni10Cu10	40	0.50	0.22	1.02
Ni5+Cu5		0.48	0.32	0.90

References

- 1) A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **75**, 145–155(2002).
- 2) A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali and S. Adhikari, *Energ. Fuel*, **19**, 2098–2106(2005).
- 3) M. Ni, D.Y.C. Leung and M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 3238–3247(2007).
- 4) P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, **117**, 39–49(2006).
- 5) J.P. Breen, R. Burch and H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39**, 65–74(2002).
- 6) D.K. Liguras, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **43**, 345–354(2003).
- 7) A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök and K. Baán, *Catal. Today*, **116**, 367–376(2006).
- 8) A.C. Basagiannis, P. Panagiotopoulou and X.E. Verykios, *Top. Catal.*, **51**, 2–12(2008).
- 9) J. Sun, X. Qiu, F. Wu and W. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 437–445(2005).
- 10) M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro and J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 1462–1471(2007).
- 11) A.L. Alberton, M.M.V.M. Souza and M. Schmal, *Catal. Today*, **123**, 257–264(2007).
- 12) R. Trane-Restrup, S. Dahl and A.D. Jensen, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**, 15105–15118(2013).
- 13) F. Haga, T. Nakajima, H. Miya and S. Mishima, *Catal. Lett.*, **48**, 223–227(1997).
- 14) J. Llorca, N. Homs, J. Sales and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.*, **209**, 306–317(2002).
- 15) X. Pang, Y. Chen, R. Dai and P. Cui, *Chin. J. Catal.*, **33**, 281–289(2012).
- 16) J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M.J. Azkoiti, J. Bilbao and A.G. Gayubo, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 12586–12596(2014).
- 17) L. Chen and S.D. Lin, *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**, 639–649(2011).
- 18) L. Zhang, J. Liu, W. Li, C. Guo and J. Zhang, *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 55–65(2009).
- 19) F. Wang, Y. Li, W. Cai, E. Zhan, X. Mu and W. Shen, *Catal. Today*, **146**, 31–36(2009).
- 20) A.J. Vizcaíno, A. Carrero and J.A. Calles, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 1450–1461(2007).
- 21) A.C. Furtado, C.G. Alonso, M.P. Cantão and N.R.C. Fernandes-Machado, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 7189–7196(2009).
- 22) L. Chen, C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang and J. Lin, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**, 16321–16332(2012).
- 23) Z. Wang, C. Wang, S. Chen and Y. Liu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 5644–5652(2014).

- 24) Q. Shi, Z. Peng, W. Chen, N. Zhang, *J. Rare Earths*, **29**, 861–865(2011).
- 25) R. da Paz Fiuza, M. Aurélio da Silva and J.S. Boaventura, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 11216–11228(2010).
- 26) F. Soyol-Baltacıoğlu, A.E. Aksoylu, and Z.I. Önsan, *Catal. Today*, **138**, 183–186(2008).
- 27) E. Örucü, F. Gökaliler, A.E. Aksoylu, and Z.I. Önsan, *Catal. Lett.*, **120**, 198–203(2008).
- 28) T.S. Moraes, R.C.R. Neto, M.C. Ribeiro, L.V. Mattos, M. Kourtelesis, S. Ladas, X. Verykios and F.B.Noronha, *Catal. Today*, **242**, 35–49(2015).
- 29) T. Saeki, H. Ohkita, N. Kakuta, T. Mizushima, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **58**, 341–350(2015).
- 30) T. Saeki, H. Ohkita, N. Kakuta, T. Mizushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 955–960(2015).
- 31) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537–541(2005).
- 32) J.J. Rehr and R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621–654(2000).
- 33) D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, S.W. Chen, Y.A. Chang, in: P. Nash (Ed.), *Phase diagrams of binary nickel alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1991, pp.85–95.11
- 34) J.H. Lin, P. Biswas, V. V. Guliants, S. Misture, *Appl. Catal. A: Gen.*, **387**, 87–94(2010).
- 35) F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde, *Appl. Catal. A: Gen.*, **238**, 41–54(2003).
- 36) S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J.M. Sousa, A. Mendes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **99**, 43–57(2010).
- 37) S.T. Yong, C.W. Ooi, S.P. Chai, X.S. Wu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**, 9541–9552(2013).
- 38) B.C. Miranda, R.J. Chimentão, J. Szanyi, A.H. Braga, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, *Appl. Catal. B: Environ.*, **166–167**, 166–180(2015).

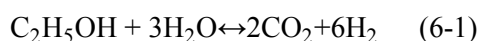
第 6 章

CeO₂ 担持 Ni-Fe 触媒上での金属共存効果

6.1 緒言

石油や天然ガスなどの多くの化石燃料が世界中で消費されている。しかし、化石燃料は、枯渇や環境破壊などの問題を指摘されている。エネルギー・環境問題への関心が高まる中、クリーンな水素エネルギーへの期待が高まっている¹⁾。従来の化石資源(石油、天然ガス、石炭など)に限らず、様々な原料から水素を製造する技術開発が進められている²⁾⁻⁴⁾。しかしながら、いまだに原料源は化石燃料に強く依存しており、工業的には大部分の水素がメタンの水蒸気改質によって生成されている⁵⁾⁻⁷⁾。原料を多様化出来るという水素エネルギーの特長を活かして、近年では植物から作られるバイオマスエタノールが原料として注目されている。エタノールから効率良く水素を製造できれば、エネルギー・環境問題の解決に寄与出来ると考えられている^{8),9)}。

本研究ではエタノールを原料とした水素製造用触媒について検討した。炭化水素化合物を用いた水素製造法には、水蒸気改質法、部分酸化反応法、または二つを組み合わせたオートサーマル改質法、等がある^{10),11)}。本研究では、エタノールからの水素製造法として広く研究され¹²⁾⁻³⁰⁾、改質効率が高いとされている水蒸気改質法を利用した。エタノール水蒸気改質反応(以後 SRE と略す)の理想反応式を以下に示す。



SRE 反応に用いられる触媒として貴金属(Ru, Rh, Pd および Pt)や第一遷移金属(Ni や Co) が有望とされており、特に、比較的廉価で活性の高い担持 Ni 触媒が広範囲に研究されている¹²⁾⁻³⁰⁾。また、SRE 反応における二元金属効果として、卑金属同士や卑金属と貴金属の組み合わせが検討されている¹⁸⁾⁻³⁰⁾。Wang¹⁹⁾らは、無担持の Ni-Cu 触媒は炭素の生成を抑制し、安定した性能を示すと見出した。析出炭素の減少はペロブスカイト型 LaFeO₃ 担持 Co-Ni においても報告された²⁰⁾。Shi ら²⁴⁾は La₂O₂CO₃ 担持 Ni-Fe 二元金属触媒は Ni, Fe および LaFe_yNi_{1-y}O₃ の高分散化を一因として単一金属触媒よりも高い活性を示したと提唱した。Casanovas ら²⁷⁾は Co/ZnO に Fe や Niなどを添加すると合金を形成し、特に Fe や Cr の添加が SRE 反応に対して活性を向上させたと報告した。Morales ら²⁹⁾は Ni/CeO₂ 触媒への Pt 付加は活性低下の一因であるニッケルカーバイドの生成を減少すると述べた。これらのように、金属構成要素の組み合わせは SRE に

における触媒性能を向上させる可能性を示す。

第4章で述べたように、CeO₂担持 Ni-Fe 二元触媒 (Ni/Fe=1 重量比) は高温 (873 K) での SRE 反応または還元雰囲気において NiFe 合金を形成し、SRE 反応に対して高い活性を示した。そこで、今回の研究では Ni-Fe/CeO₂ 触媒における Ni/Fe 比や担持量を変化させて触媒特性を調査し、Ni と Fe の共存効果とその重要性について検討した。

6.2 実験と方法

6.2.1 触媒調製

この研究で用いた CeO₂ は尿素を用いた沈殿法によって調製した³⁰⁾。蒸留水 (500 mL) に Ni(NO₃)₃・6H₂O と尿素 (いずれも Kishida Chemical) を溶解し、24 時間 363 K にて攪拌した。その後、ろ過および蒸留水で洗浄し、383 K にて 12 時間乾燥したのち、773 K にて 5 時間焼成した。得られた CeO₂ 粉末の BET 表面積は 110 m²/g であった。この CeO₂ 粉末に Ni(NO₃)₃・6H₂O および Fe(NO₃)₃・9H₂O (Kishida Chemical) の混合水溶液を含浸し、蒸発乾固した。得られた粉末を 383 K で 12 時間乾燥し、その後、773 K にて 3 時間焼成した。これ以降、二元金属触媒を Ni_mFe_n と表記する。ここで *m* や *n* はそれぞれ Ni, Fe の wt% を意味する。また、比較として、担持量 10 wt% の CeO₂ 担持単一金属 (Ni および Fe) 触媒も同様に調製した (それぞれ Ni10, Fe10 と表記する)。さらに同量の Ni10 と Fe10 を乳鉢中で攪拌・混合した物理混合触媒 (Ni5+Fe5 と表記) も調製した。

6.2.2 特性評価

X線回折 (XRD) パターンは、管電圧 40 kV、管電流 40 mA で発生し、Ni フィルターを通じて得られた CuK_α (λ=1.5418 Å) を用いて粉末 X線回折装置 (Rigaku Ultima IV) により測定した。比表面積は、ガラス真空ラインを用いて測定した液体窒素温度における窒素吸着量から、BET 理論により算出した。昇温還元法 (TPR) は 10 vol% H₂/Ar 混合ガス中でサンプルを 10 K/min にて昇温し行った。触媒の水素消費挙動はガスクロマトグラフィー (GC-8AIT) によって測定した。反応中に触媒上に析出した炭素の量や燃焼特性は熱重量測定 (TG, Rigaku TG8120 Thermo Plus Evo) を用いて評価した。触媒は空気流通下にて 10 K/min で昇温した。炭素量は TG プロファイルの重量減少がすべて析出炭素の燃焼に起因したと仮定し算出した。さらに電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, Hitachi High-Technologies S-4800) を用いて析出炭素を観察した。

6.2.3 活性試験

触媒活性は二種類の反応で評価した。昇温水蒸気改質反応 (temperature-programed SRE: TP-SRE) は 30 分につき 50 K ずつ段階的に昇温しながら反応温度領域 473~873 K で実行した。定温 SRE は反応温度を 673 K および 873 K 一定で 9 時間行った。それぞれの反応において、未還元触媒 0.2 g を石英製反応器 (i.d. 8 mm) に詰めた。還元前処理は触媒誘導期を短縮するのみで、定常状態の SRE にはほとんど影響を与えないため省略した。改質反応用の混合液の水/エタノールモル比は 3:1 とした。混合溶液は反応管上部にて揮発させた後に、N₂ キャリアガス (30 mL/min) とともに触媒層へ 30 μL/min にて供給した。ガス生成物はコールドトラップにて液体成分を除去した後に 2 つのガスクロマトグラフ (GC-8AIT) を用いて分析した。H₂ の分析には N₂ をキャリアガスとした Molecular Sieve 13X カラム (4m)、C1-gas 成分 (CO, CO₂, CH₄) の分析には He をキャリアガスとした Active carbon カラム (3m) を用いた。生成ガスの収率 Y(H₂) および Y(C1) は理想 SRE 反応式 (式 6-1) を用いて以下の式より算出した。

$$Y(\text{H}_2)(\%) = \frac{F(\text{H}_2)}{6 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (6-2)$$

$$Y(\text{C1})(\%) = \frac{F(\text{C1})}{2 \times F(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \times 100 \quad (6-3)$$

この計算はすべてモル量にて行った。Y(H₂) は H₂ 収率、Y(C1) は CO₂, CO または CH₄ 収率とした。F(C₂H₅OH) は供給したエタノール量、F(H₂) は H₂, F(C1) は CO₂, CO または CH₄ の各生成量とした。

6.3 結果及び考察

6.3.1 反応前の触媒の特性評価

Table 6-1 に各触媒の表面積を示す。単一金属触媒を比較すると、Ni10 よりも Fe10 の方が表面積は小さかった。ほとんどの二元金属触媒は、Ni10 と Fe10 の平均値よりも大きな表面積を示した。Ni/Fe 比の異なる Ni7.5Fe2.5 も Ni10 や Ni5Fe5 とほぼ同等な表面積を有した。一方で、担持量が増えると表面積は減少し、Ni10Fe10 の表面積は Ni5Fe5 よりもおよそ 20% 減少した。しかしながら、Ni10Fe10 の Fe 含有量は Fe10 と同等でありながら、その表面積は Fe10 よりわずかに大きく、Ni と Fe の共担持は Fe10 が示した

ような触媒比表面積の低下を抑制したと考えられる。

Fig.6-1 に各触媒の調製後の XRD パターンを示す。単一金属触媒では、それぞれ NiO および α -Fe₂O₃ の金属酸化物ピークが観察された³³⁾。Ni5+Fe5 は、Ni10 や Fe10 同様に Ni や Fe の酸化物由来の弱いピークをそれぞれ示した。一方で、二元金属触媒は NiO や α -Fe₂O₃ 由来の回折ピークのいずれか、または両方を示したが、Ni5Fe5 はいずれの金属酸化物ピークも示さなかった。一方で、Fe よりも Ni を多く含む Ni7.5Fe2.5 では NiO 回折ピークのみ観察され、Ni5Fe5 より担持量の多い Ni10Fe10 では NiO と α -Fe₂O₃ 回折ピークがそれぞれ確認された。以上の結果より、二種類の金属を共担持すると金属種は微結晶化したと考えられ、特に、Ni5Fe5 は最も金属の分散性に優れた触媒と考えられた。

第 4 章で述べたように³⁴⁾、Ni10 中の NiO は 573 K 以上での還元により Ni 金属粒子となることが XRD により確認されたため、573 K 以下で観測された TPR ピークは Ni²⁺ から Ni⁰ への還元該当すると結論づけた。Fe10 の XRD では、573 K 還元で α -Fe₂O₃ が Fe₃O₄ に、673 K では Fe₃O₄ が金属的微結晶になったことが確認され、したがって、この触媒の TPR 中において 873 K 以下に存在する水素消費ピークは、それぞれの還元 に帰属された。一方、二元金属 Ni5Fe5 触媒は、673 K 以上での還元によって、面心立方(fcc)構造を有する Ni/Fe 原子比が 1 の NiFe 合金を形成し、600-700 K におよぶブロードで特徴的な還元ピークはこの合金形成に由来するものであると結論した。

そこで、Ni5Fe5 や単一金属触媒の還元特性を無担持の NiO および α -Fe₂O₃ と比較し、検証してみることにした。それぞれの還元スペクトルを Fig.6-2 に示す。CeO₂ 上の NiO は無担持の NiO より 100 K ほど低温で還元されたが、Fe10 中の酸化物は α -Fe₂O₃ よりも高温域で還元された。Fe10 における還元温度の増加や比表面積の低下は、 α -Fe₂O₃ の高分散化や CeO₂ との強い相互作用、または Fe イオンの一部が CeO₂ 中に取り込まれた可能性を示唆している。これらの結果と第 4 章の結果から、Ni5Fe5 の 573 K 以下の還元ピークは Ni と一部の単独で存在する Fe の還元由来し、600-700 K のピークは CeO₂ 中の Fe イオンの還元と NiFe 合金の形成に起因すると結論づけた。

Fig.6-3 にすべての触媒の還元スペクトルを示す。Ni5+Fe5 の TPR は Ni10 と Fe10 を合わせたような形状ではなく、特に 600 K 以上の Fe 由来の還元ピークが Fe10 とは異なっている。この結果は、Ni と Fe との疎な接触が、特に Fe の還元に大きな影響を与えたことを示している。Ni5Fe5 と同じ Ni/Fe 比の Ni10Fe10 の還元特性は Ni5Cu5 と類

似していたが、高温域のブロードなピークがやや高温側にシフトする傾向が観察された。おそらく、担持量の増加によって、 CeO_2 中に取り込まれた Fe イオンが増加したためと推察される。一方、Fe 含有量が少ない $\text{Ni}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}$ の高温側のピークは比較的ピーク幅が狭く、担体における金属種の分散状態、Ni と Fe の接触、または Ni/Fe 比による合金形成過程の違いが影響したと推察される。

触媒中の Ni と Fe の存在比による還元特性の違いについては、Abelló ら³¹⁾も本研究と一致した報告をしている。一方で、Wang ら³²⁾によると、 Ni_5Fe_5 において観察された合金形成に由来するブロードな還元ピークは観察されていない。

6.3.2 昇温 SRE(TP-SRE)における触媒性能試験

Fig.6-4, 6-5, 6-6 および 6-7 に、TP-SRE における H_2 収率、 CO_2 収率、CO 収率および CH_4 収率をそれぞれ示す。 H_2 収率に着目すると、第 3 章で述べたように³²⁾、 Ni_{10} は 623 K から H_2 を生成し始めたが、難還元性の Fe_{10} は 723 K 以上で H_2 を生成した。それぞれの二元金属触媒の間には、反応温度の上昇にともなう触媒活性の推移に明確な差異はなく、すべての触媒が 873 K では 70%以上の H_2 収率を示した。しかしながら、 Ni_5Fe_5 と同じ組成を有する Ni_5+Fe_5 では、873 K における H_2 収率が Ni_5Fe_5 よりも 20% 低かった。また、この触媒の活性の温度依存性は Ni_{10} と Fe_{10} を活性の平均化の範囲であり、Ni と Fe の物理的な疎な接触はわずかに還元特性に影響を示すが、触媒活性の改善には効果を示さなかったと言える。よって、Ni と Fe を共担持することが SRE における共存効果を誘起する重要な因子であると考えられる。

炭素ガス成分に着目すると、単一金属触媒と二元金属触媒はいずれも高温域ほど高い CO_2 や CO 収率を示した。各触媒の特徴は CH_4 収率で顕著に現れた。 CH_4 収率の序列は、 $\text{Ni}_{10} > \text{Ni}_{7.5}\text{Fe}_{2.5} \approx \text{Ni}_{10}\text{Fe}_{10} > \text{Ni}_5+\text{Fe}_5 \gg \text{Ni}_5\text{Fe}_5 > \text{Fe}_{10}$ となった。同じ組成を有するにも関わらず、 Ni_5Fe_5 の CH_4 収率は Ni_5+Fe_5 の半分程度に抑制された。これは、物理混合による Ni と Fe の疎な接触ではなく、Ni と Fe を共担持して密な接触状態にすることが CH_4 生成の抑制に効果的であることを示唆している。また、同じ Ni 含有量であるにも関わらず、 $\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{10}$ の CH_4 収率は Ni_{10} よりも 15%程度減少したことは、Ni と Fe との共存効果が有効であることを示すものであるが、 Ni_5Fe_5 に比べると CH_4 生成量ははるかに多い。さらに Ni_5Fe_5 と異なる Ni/Fe 比の $\text{Ni}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}$ の CH_4 収率も比較的大きいことから、Ni と Fe の共存効果が有効に働くためには、金属担持量や Ni/Fe 比も

重要であると結論される。

6.3.3 NiFe 二元金属触媒上での定温 SRE

Fig.6-8 に、673 K および 873 K における定温 SRE の 9 時間後の生成物収率を示す。673 K における二元金属触媒の活性は Fe10 より高いが、Ni10 より低く、Ni5+Fe5 を含めて、これら触媒の H₂ 収率および C-gas 収率は 40% 未満であった。これは TP-SRE の結果と概ね一致した。第 4 章に記述したとおり³³⁻³⁵⁾、反応雰囲気中 673 K では Ni5Fe5 などの Fe を含む触媒は十分に還元されないことが、低い触媒活性の原因である。しかしながら、Ni と Fe の組み合わせにより、Ni10 と比較して CH₄ 選択性が大幅に減少しており、この点で共存効果が認められる。

873 K において、二元金属触媒の生成物収率は大幅に増加した。これは触媒中の金属種の還元が進行したことに起因すると考えられる。特に Ni5Fe5 では、Ni10 よりも生成物収率は高く、H₂ 収率 93%、CO₂ 収率 48%、CO 収率 35%、CH₄ 収率 6.2% をそれぞれ示した。しかしながら、Ni10Fe10 の活性は、Fe10 同様に、SRE 反応中に徐々に低下した。その要因は合金の形成に関与しなかった Fe が触媒表面上に存在するためと推察された。一方、Ni7.5Fe2.5 の場合、Ni5Fe5 と比較して H₂ 収率は 15% 減少し、その一方で CH₄ 収率が 10% 程増加した。さらに、同組成であるにも関わらず、Ni5Fe5 に比べて Ni5+Fe5 の H₂ 収率は 20% 低く、CH₄ 収率は約 3 倍となった。これは TP-SRE と同様の傾向であり、共担持による Ni と Fe の組み合わせが、高い H₂ 選択性と CH₄ の抑制の要因となる共存効果を導くと結論される。

6.3.4 SRE 後の各触媒の構造解析と NiFe 合金形成

Fig.6-9 に SRE 後の触媒の XRD パターンを示す。第 4 章で述べたように³³⁾、673 K で水素還元した Ni5Fe5 の XRD では、酸化物のピークが消失して NiFe 合金のピークが出現した。しかし、673 K での SRE 反応後においては Fe₃O₄ の回折ピークが残り、明確な金属由来の回折ピークは観察されないことから、反応雰囲気では金属種の還元は進行しにくいことがわかる。一方、Ni10Fe10 では、酸化物のピークに加えて 44.3° 付近にと NiFe 合金に由来する回折ピークが観察された。Ni7.5Fe2.5 でもほぼ同じ角度に小さなピークが観察され、一部が合金化していると考えられる。一方、673 K 反応後の Ni5+Fe5 は、NiO と Fe₃O₄ の他に、金属 Ni の回折ピークを示した。

SRE 後の Ni5Fe5 における明確な NiFe 合金ピークは, 反応温度 873 K で観察された. その強度は Ni10Fe10 よりも弱い, 回折角はいずれも約 43.7° であることから, Ni/Fe 原子比がほぼ 1 の NiFe 合金粒子が形成されたものと考えられる. いずれの触媒でも Fe₃O₄ の回折ピークが確認され, 873 K でも金属の還元は不十分であることを示している. 一方, Ni7.5Fe2.5 中に生成した NiFe 合金の回折ピークは, Ni5Fe5 や Ni10Fe10 よりもやや高角度側に存在することから, Ni/Fe 比がやや大きい合金結晶であることがわかる. この合金組成の違いが, 873 K において Ni7.5Fe2.5 が Ni5Fe5 よりも低い H₂ 収率と高い CH₄ 収率を示した一因と推察される.

一方, 物理混合しただけの Ni5+Fe5 では, 金属 Ni による小さな回折ピークが存在するが, Fe に関しては Fe₃O₄ の回折ピークのみで, 金属 Fe 由来のピークは観察されなかった. すなわち, SRE 雰囲気における Fe の還元と NiFe 合金の形成には Ni と Fe の共担持が必要であることが明らかである.

6.3.5 SRE 中の炭素析出量と Ni-Fe 共存効果

反応後の触媒の SEM 像を Fig.6-10 に示す. Fe10 を除く触媒で繊維状の炭素析出物が観察された. SRE 反応後の触媒の TG プロファイルを Fig.6-11 に, 重量減少から算出した析出炭素量を Table 6-1 に示す. 673 K における SRE 反応後の二元金属触媒は, 二段階の重量減少(473 K と 600 K)を示した. 600 K 以上の重量減少は Ni10 に特徴的であり, 主に Ni 上で生成した析出物の燃焼に帰属される. 一方, 低温度域の重量減少は Fe または Ni 由来の析出物の燃焼によるものである. Ni10Fe10 や Ni5+Fe5 では Ni 上での炭素析出が非常に多いが, Ni5Fe5 ではほとんど存在しないことは明白である. また, 同じ組成を有する Ni5+Fe5 に比べても, Ni5Fe5 の炭素生成量ははるかに少ない. 873 K でも同様な結果であり, 優れた炭素抑制能を示した触媒は Ni5Fe5 だけであった. 以上の結果から, Ni5Fe5 は高い H₂ 生成能と高い炭素抑制能を持つ有望な SRE 触媒であることが証明された. このような効果は, 微細で Ni/Fe 原子比がほぼ 1 の NiFe 合金によるものと結論される.

6.3.6 還元前処理による NiFe 合金の形成と触媒活性への影響

上述のように, Ni5Fe5 は 873 K での SRE 反応において優れた触媒特性を示し, その要因は Ni/Fe 比がほぼ 1 で微細な NiFe 合金の形成にあることが明らかとなった. 反応

温 673 K では十分な還元が起こらず、合金は生成しないため、活性は低いと推察される。これを確かめるため、反応管中で Ni5Fe5 を 673 K または 873 K で還元前処理して NiFe 合金を生成したのち、673 K にて 9 時間 SRE 反応を行った。Table 6-2 に 9 時間後の各生成物収率を示す。生成物収率に顕著な差は認められず、還元前処理の効果は小さいと言える。第 4 章において、673 K で水素還元した Ni5Fe5 中には NiFe 合金が形成されることが確認されたが、上記の結果は NiFe 合金の形成が単純に高活性に寄与するわけではないことを示唆している。

Fig.6-12 に反応後の触媒の XRD パターンを示す。673 K 反応後と比較すると、673 K 水素還元後の Ni5Fe5 は明確な合金の回折ピークを示した。この触媒を用いて 673 K で 9 時間 SRE 反応を行うと、合金ピークの強度はやや減少し、若干高角度側にシフトした。これに加えて、反応前には見られなかった Fe₃O₄ 由来のピークが出現したことから、反応中に NiFe 合金から一部の Fe が抜け出したことが明らかとなった。還元前処理温度を 873 K に上げると、回折ピークの強度は増加したことから合金粒子の成長が窺えるが、673 K 反応後では同様な結果となった。

Ni5Fe5 を用いて 873 K で 3 時間反応を行い、その後 673 K まで 3 時間ごとに 100 K ずつ降温しながら反応を行ったときの触媒活性の経時変化を Fig.6-13 に示す。873 K では反応初期から高い活性を示した（ただし、3 時間では定常状態に達していないため、9 時間後の反応結果と完全には一致していない）。しかし、反応温度を 773 K に下げると直ちに H₂ 収率は 30%、C-gas 収率は 50% も低下した。773 K ではその後も収率の減少が続き、最終的に H₂ 収率は 30%、C-gas 収率は 20% まで減少した。さらに反応温度を 673 K まで下げたところ、Ni5Fe5 はほとんど活性を示さず、673 K で低活性な Fe10 をも下回った。この結果は、NiFe 合金の維持の重要性を提唱した。Fig.6-11(B) に示す降温反応後の XRD パターンでは、高角度側にシフトした幅広い合金のピークが観察され、Fe₃O₄ の回折ピークも出現した。この結果は、降温段階で NiFe 合金が部分的に分解することを明示している。

降温過程における Ni5Fe5 の構造変化と活性低下の関連について考察する。873 K では Ni/Fe 原子比がほぼ 1 の NiFe 合金を形成し、高い触媒活性を示す。しかし、773 K に下げるとその構造を維持できず、徐々に Fe が抜け出して Ni/Fe 比が大きな合金に変化するとともに、合金粒子の表面に Fe₃O₄ が析出することによって活性は低下した。そして最終的には SRE 反応の活性サイトである Ni や NiFe 合金表面が析出した Fe₃O₄ に

より被覆されるため、673 Kにおける反応性は単一金属触媒より下回ったと推察される。以上のように、NiFe 二元金属触媒の活性維持のためには、Ni/Fe 比が 1 の微細な合金結晶の維持が重要な課題であると結論される。

6.4 結論

CeO₂ 上での Ni との共存により、Fe の還元温度は低下した。還元温度 673 K 以上になると Ni₅Fe₅ や Ni₁₀Fe₁₀ 中には Ni/Fe 原子比が約 1 の NiFe 合金が形成された。TPR で観察された 600-700 K のブロードなピークは、NiFe 合金の形成温度と温度範囲が一致することから、合金の形成に関連した還元ピークであると推察される。TP-SRE 反応において、Ni と Fe の組み合わせ（特に Ni₅Fe₅）が CH₄ の生成を抑制し、H₂ 生成を促進することを確認した。また、CH₄ の抑制は析出炭素の抑制にも繋がった。これらは合金形成をともなった Ni と Fe の共存効果によるものと言える。673 K における定温反応では、Ni₅Fe₅ の活性は Ni₁₀ よりも低かったが、873 K では Ni₅Fe₅ が最も高い H₂ 収率を示すとともに CH₄ や析出炭素の生成も強く抑制した。この触媒性能は Ni₁₀Fe₁₀、Ni_{7.5}Fe_{2.5}、および Ni₅+Fe₅ では得られなかったため、Ni/Fe = 1 の微細な NiFe 合金の形成が重要であることが示唆された。しかしながら、このような合金は反応温度 873 K では維持されるが、これよりも低温になると一部の Fe が抜け出して合金結晶表面に Fe₃O₄ を析出し、活性低下を引き起こすことが明らかとなった。

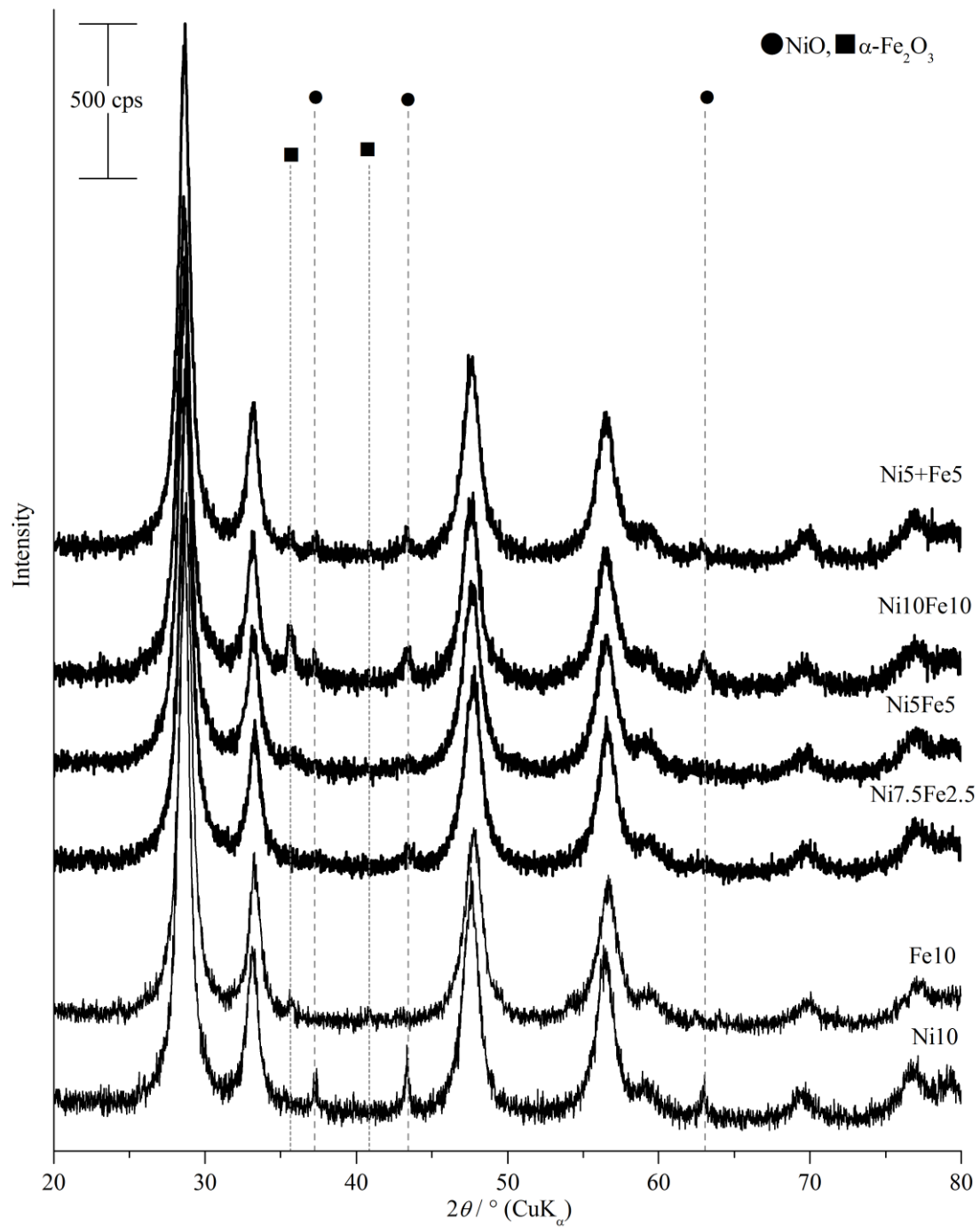


Fig.6-1 調製後における NiFe 二元金属触媒と物理混合触媒の XRD パターン (比較として単一金属触媒も記載)

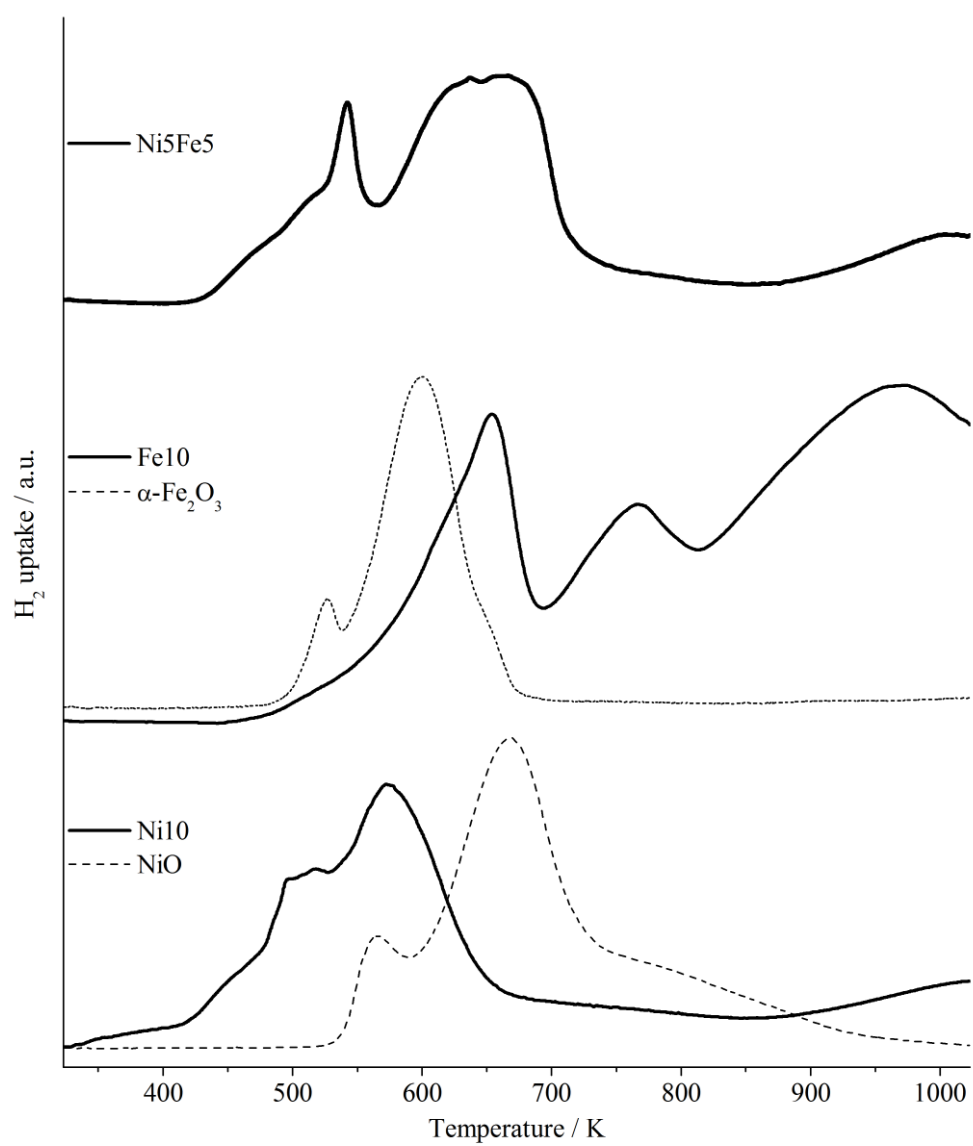


Fig.6-2 還元特性における CeO₂ 担持と Ni-Fe 共存の影響

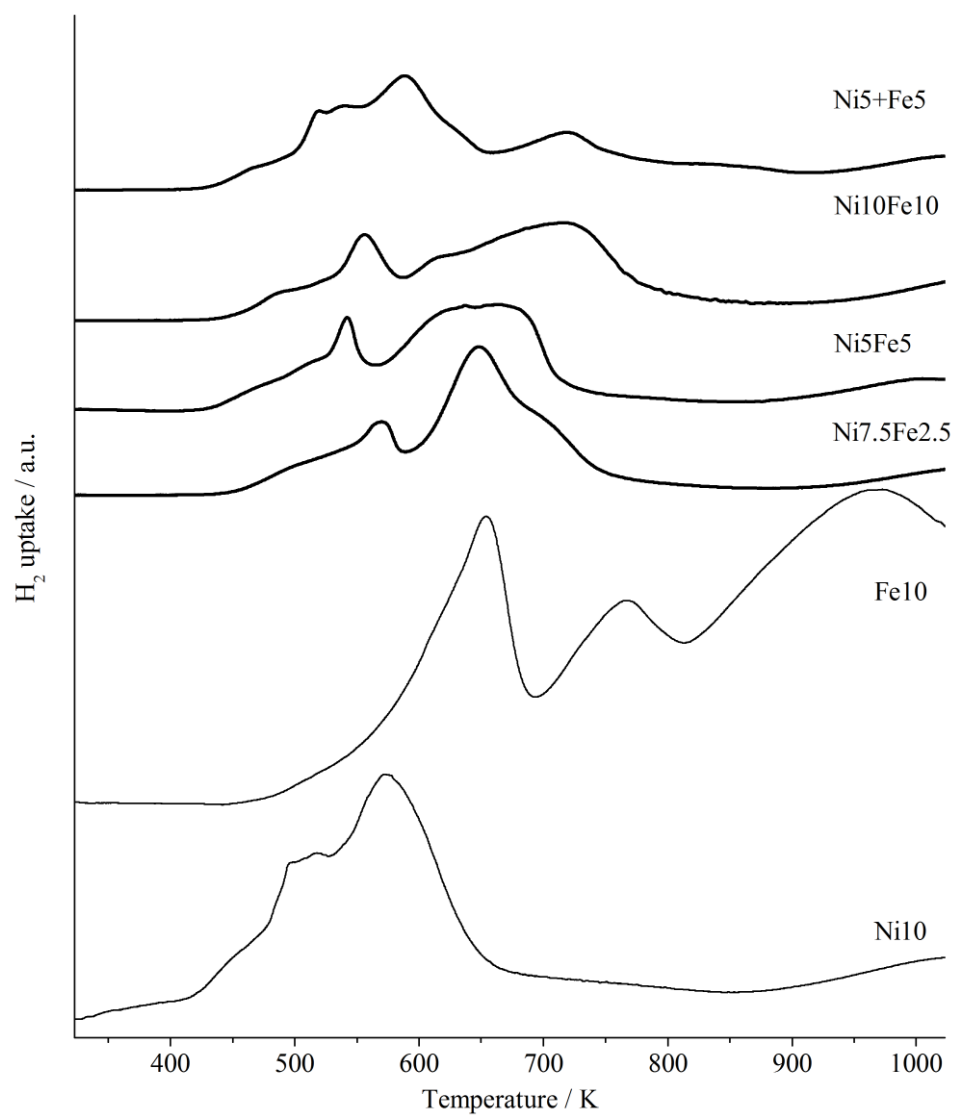


Fig.6-3 二元金属触媒および物理混合触媒の還元特性

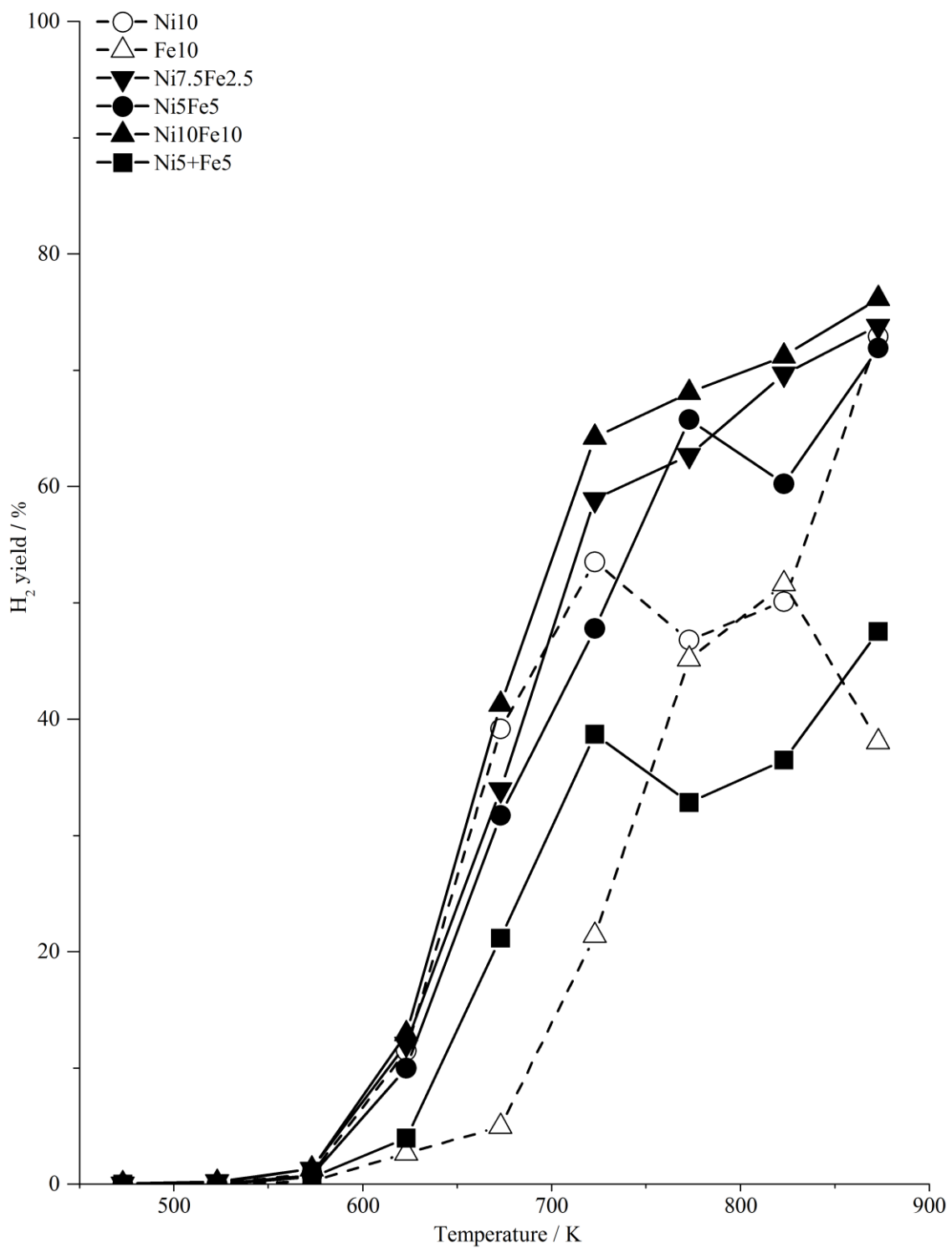


Fig.6-4 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における H₂ 収率推移

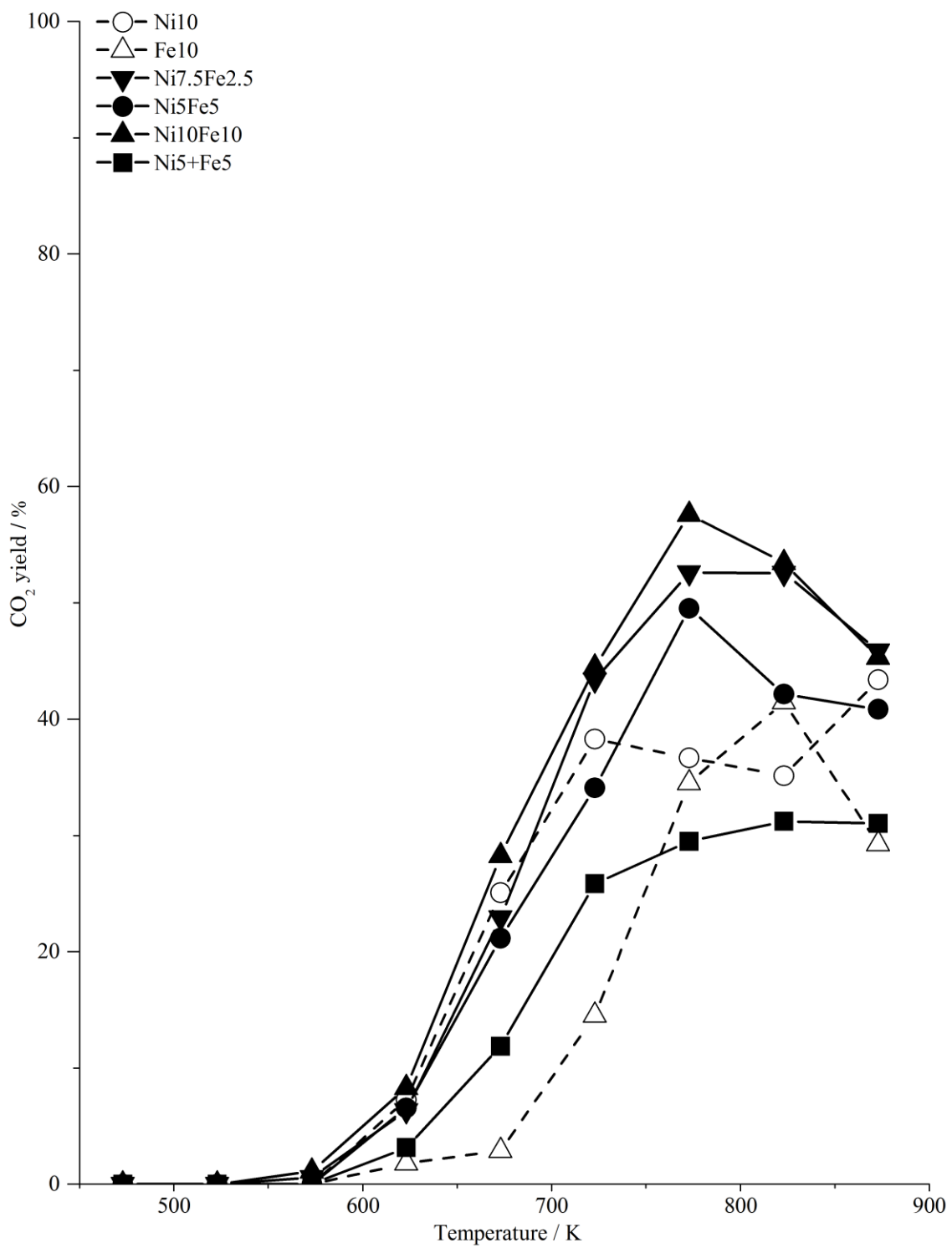


Fig.6-5 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における CO₂ 収率推移

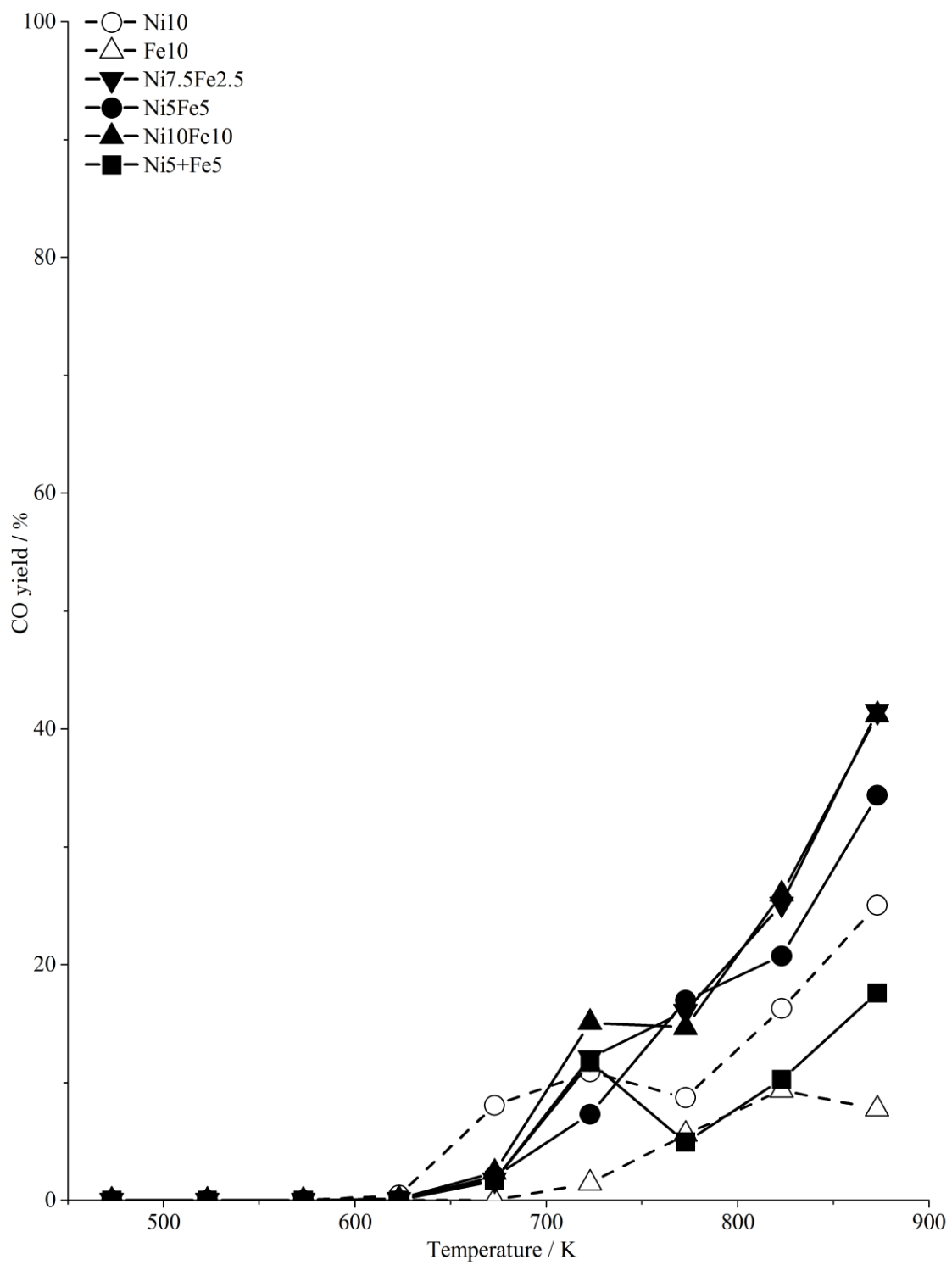


Fig.6-6 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における CO 収率推移

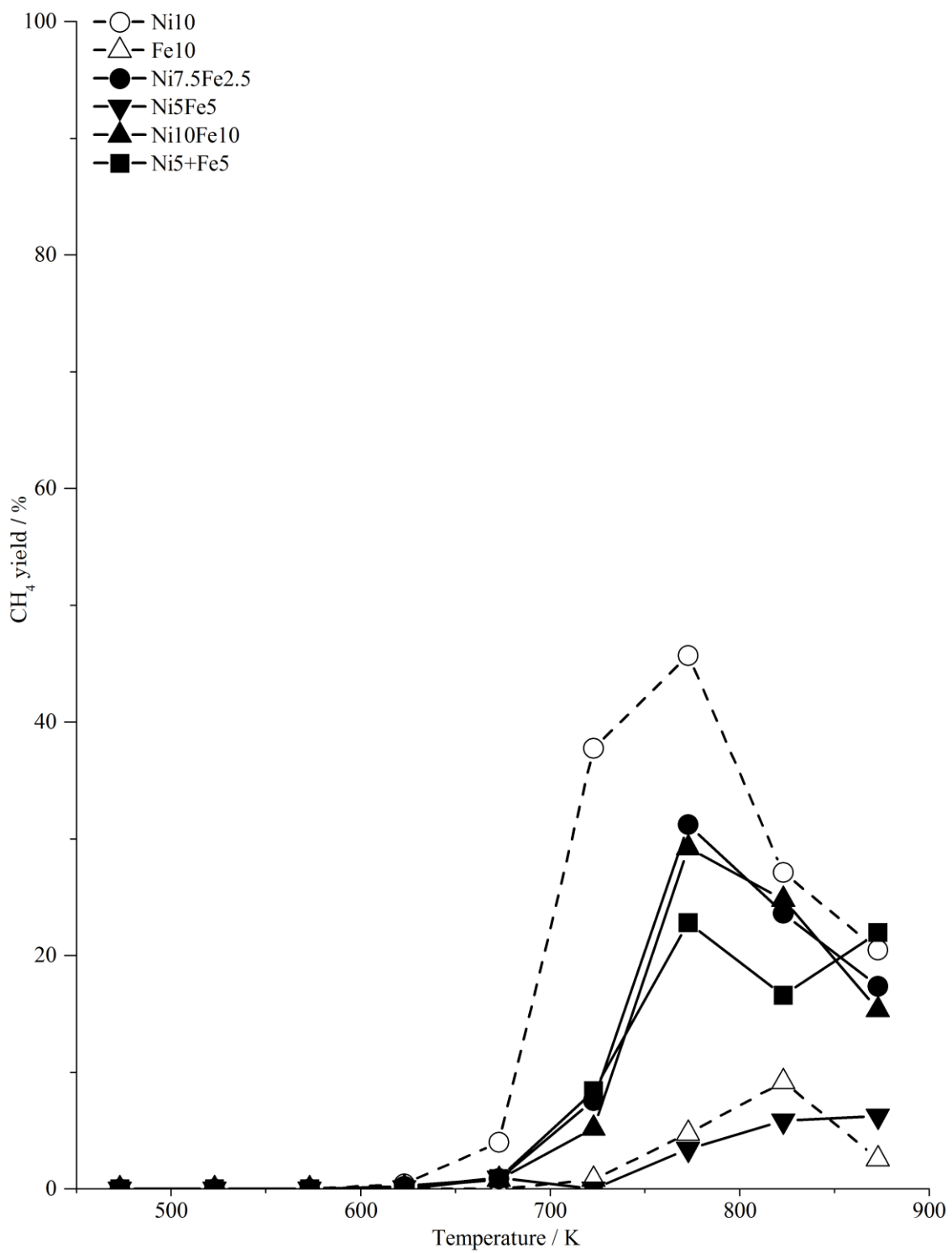


Fig.6-7 昇温水蒸気改質反応(TP-SRE)における CH₄ 収率推移

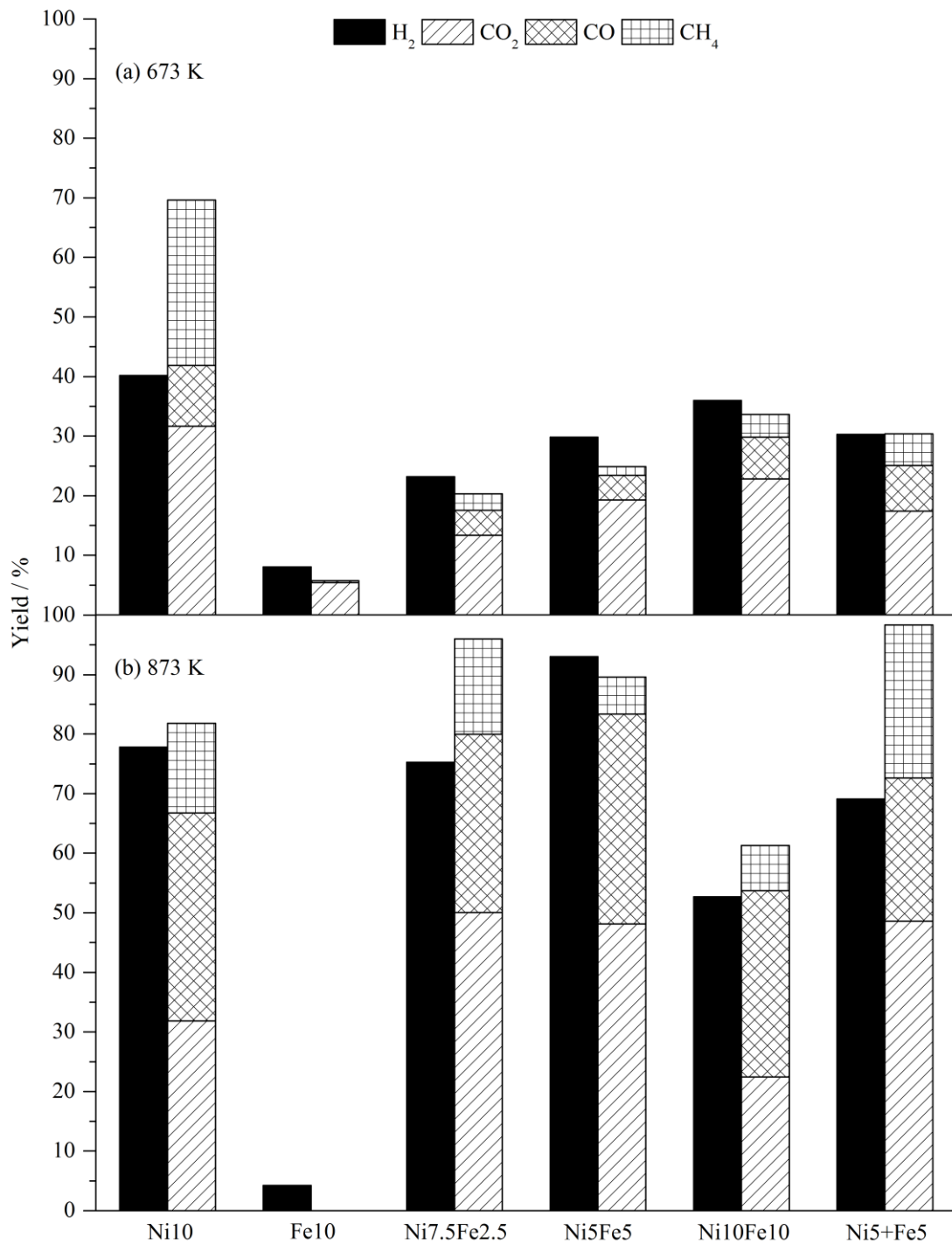


Fig.6-8 NiFe 二元金属触媒上での (a)673 K および(b)873 K における定温水蒸気改質反応(SRE)の9時間後の生成物収率

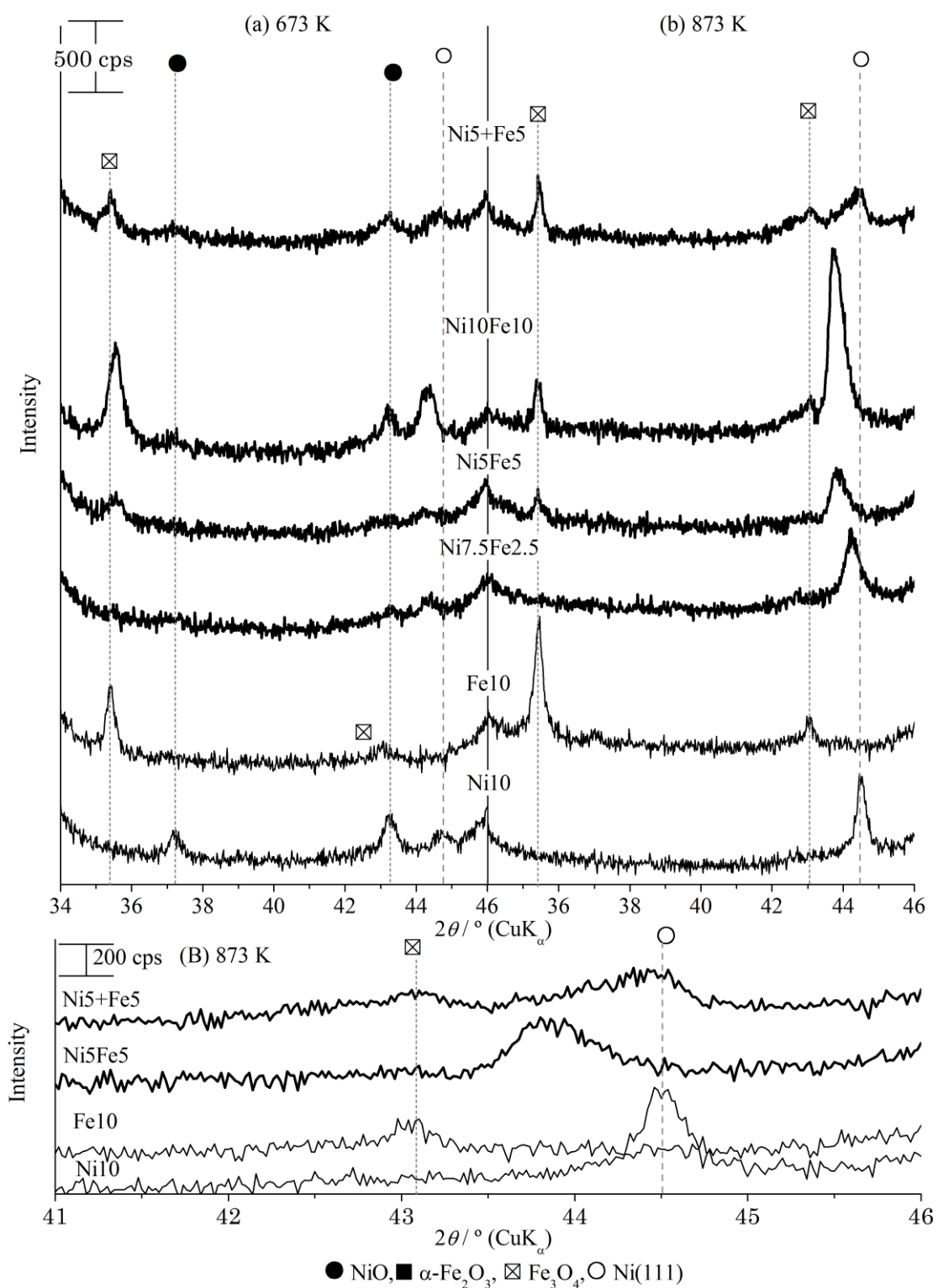


Fig.6-9 反応後の二元金属触媒の XRD パターン
 (a)673 K 9 時間 SRE 後, (b)873 K 9 時間 SRE 後, (B)873 K 拡大図

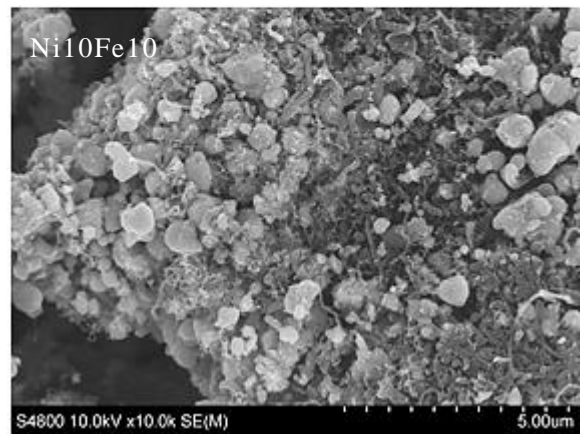
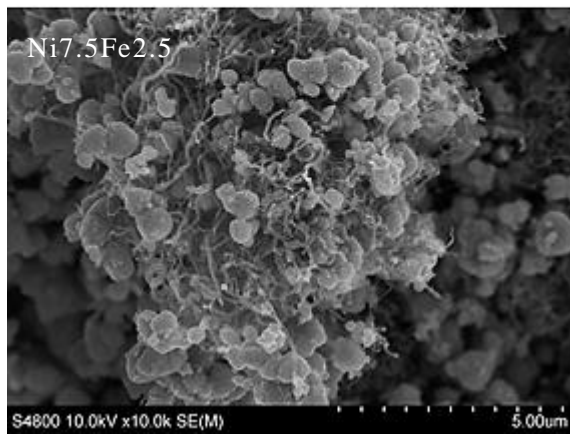
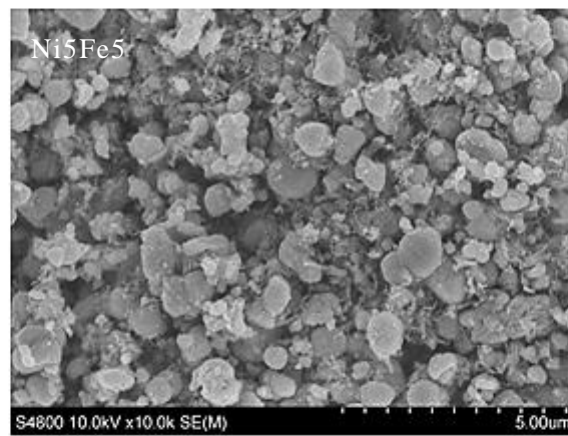
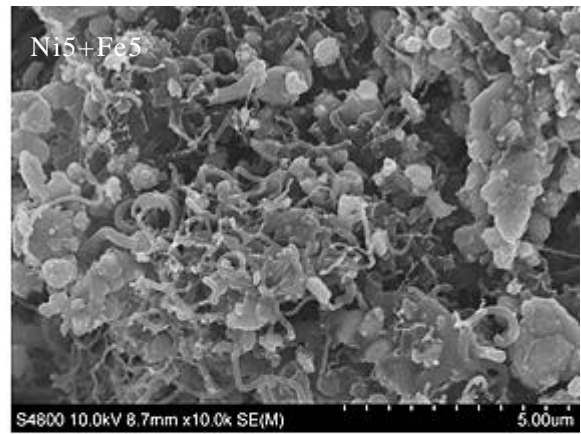
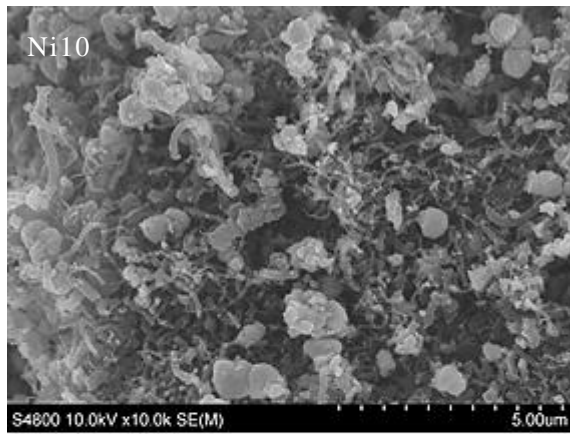


Fig.6-10 反応後(873 K 9 時間)の触媒の FE-SEM 画像

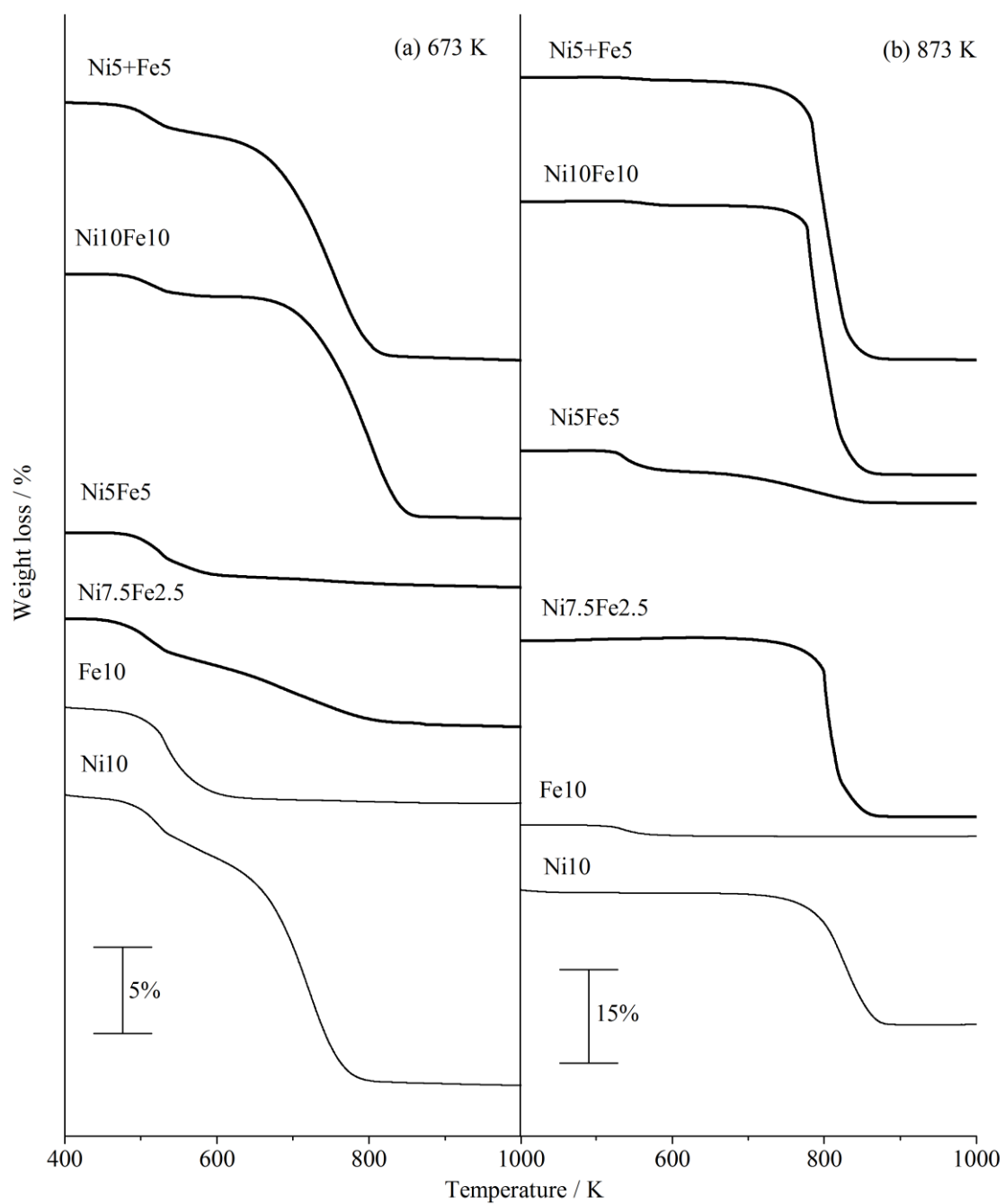


Fig.6-11 反応後の二元金属触媒の TG プロファイル
 (a)673 K および(b)873 K, 9 時間 SRE 後

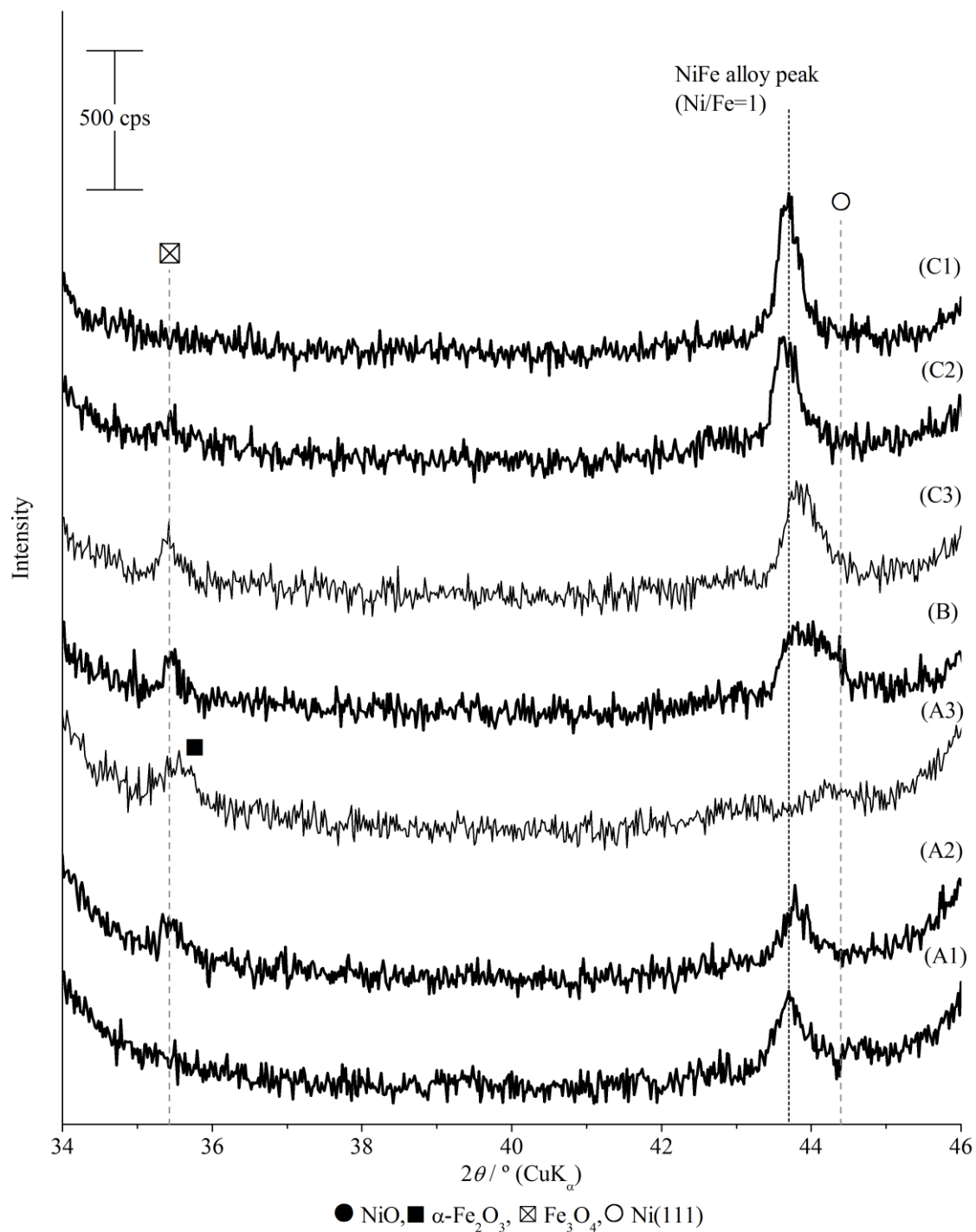


Fig.6-12 還元前処理後と反応後における Ni₅Fe₅ の XRD パターン
 673 K (A1) 1 時間水素還元後, (A2) 1 時間水素還元し 9 時間 SRE 反応後
 (A3) 9 時間 SRE 後
 (B) 873-673 K への降温反応後
 873 K (C1) 1 時間水素還元後, (C2) 1 時間水素還元し 9 時間 SRE 反応後
 (C3) 9 時間 SRE 後

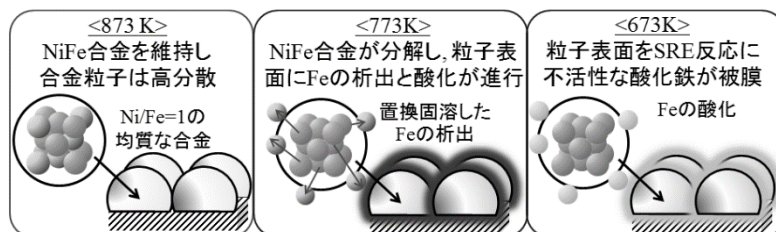
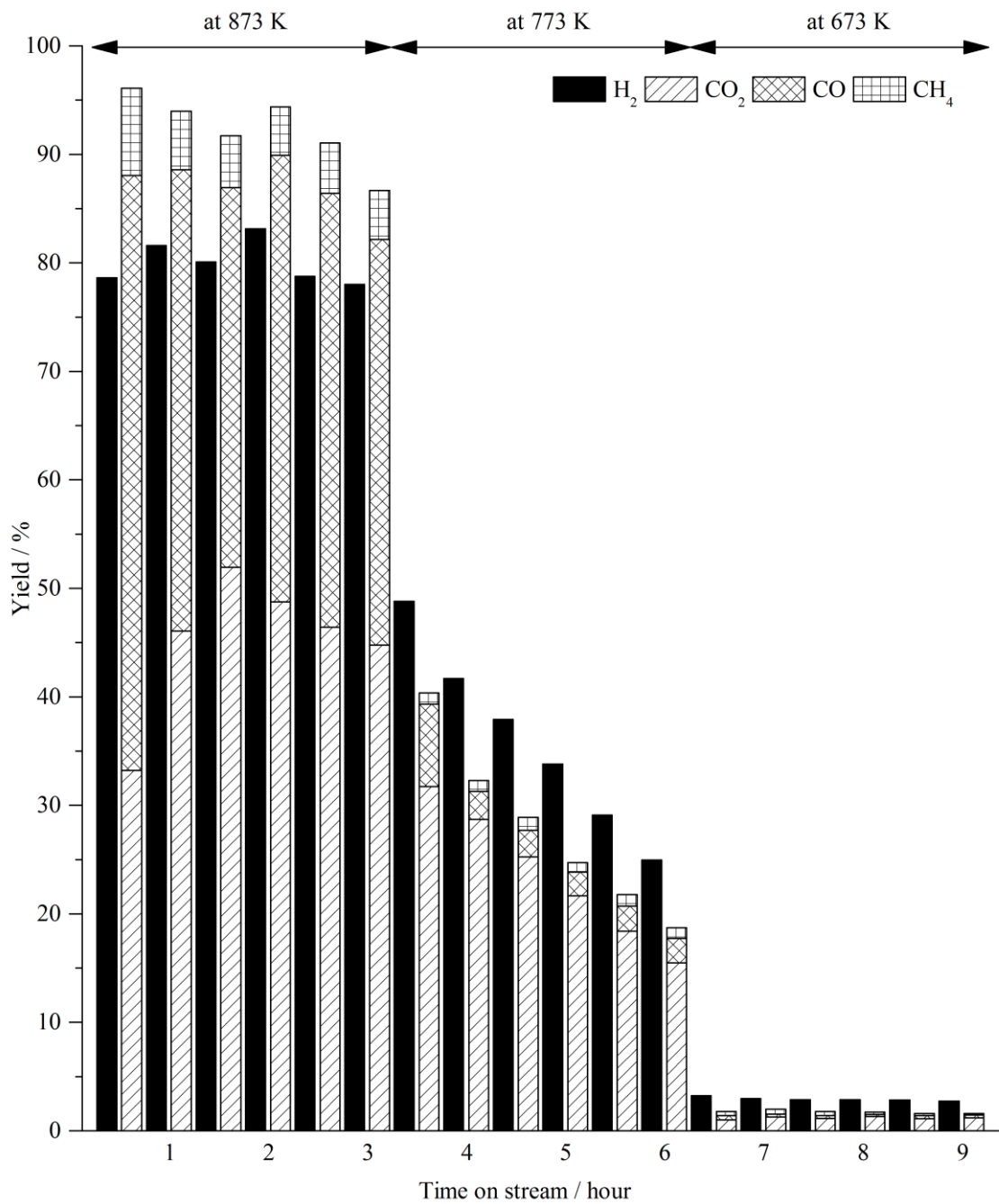


Fig.6-13 降温 SRE 反応時における Ni5Fe5 の活性の経時変化と合金モデル

Table 6-1 SRE 中に触媒上に析出した炭素量および各触媒の BET 表面積

Reaction Temp [K]	Carbon deposit [g g-cat ⁻¹]					
	Ni10	Fe10	Ni7.5Fe2.5	Ni5Fe5	Ni10Fe10	Ni5+Fe5
673 K	0.21	0.04	0.07	0.04	0.17	0.18
873 K	0.28	0.02	0.40	0.09	0.78	0.83
Surface area [m ² g ⁻¹]	100	70	90	95	75	

Table 6-2 673 K での SRE 反応生成物への還元前処理の影響

pre-treatment (Ni5Fe5)	Gas production (Yield [%])			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
No red	29.8	19.3	4.2	1.5
at 673 K Red.	37.7	23.5	6.5	2.6
at 873 K Red.	29.4	15.8	3.5	1.2

References

- 1) Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Catal. Today*, **75**, 145–155(2002).
- 2) Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S., *Energ.Fuel*, **19**, 2098–2106(2005).
- 3) Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 3238–3247(2007).
- 4) Vaidya P.D., Rodrigues A.E., *Chem. Eng. J.*, **117**, 39–49(2006).
- 5) Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., *Appl. Catal.A:Gen.*, **241**, 261-269(2003).
- 6) Matsumura Y., Nakamori T., *Appl. Catal.A:Gen.*, **258**, 107-114(2004).
- 7) Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J.K., *Adv. Catal.*, **47**, 65-139 (2002).
- 8) Basagiannis A.C., Panagiotopoulou P., Verykios X.E., *Top. Catal.*, **51**, 2–12(2008).
- 9) Sun J., Qiu X., Wu F., Zhu W., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 437–445(2005).
- 10) Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 1462–1471 (2007).
- 11) Alberton A.L., Souza M.M.V.M., Schmal M., *Catal. Today.*, **123**, 257–264(2007).
- 12) Trane-Restrup R., Dahl S., Jensen A.D., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**, 15105–15118(2013).
- 13) Haga F., Nakajima T., Miya H., Mishima S., *Catal. Lett.*, **48**, 223–227(1997).
- 14) Llorca J., Homs N., Sales J., Ramírez de la Piscina P., *J. Catal.*, **209**, 306–317(2002).
- 15) Pang X., Chen Y., Dai R., Cui P., *Chin. J. Catal.* **33**, 281–289(2012).
- 16) Vicente J., Montero C., Ereña J., Azkoiti M.J., Bilbao J., Gayubo A.G., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 12586–1259(2014)6.
- 17) Chen L., Lin S.D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**, 639–649(2011).
- 18) Zhang L., Liu J., Li W., Guo C., Zhang J., *J. Nat. Gas Chem.*, **18**, 55–65(2009).
- 19) Wang F., Li Y., Cai W., Zhan E., Mu X., Shen W., *Catal. Today.*, **146**, 31–36(2009).
- 20) Vizcaíno A.J., Carrero A., Calles J.A., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32**, 1450–1461(2007).
- 21) Furtado A.C., Alonso C.G., Cantão M.P., Fernandes-Machado N.R.C., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 7189–7196(2009).
- 22) Chen L., Choong C.K.S., Zhong Z., Huang L., Wang Z., Lin J., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**, 16321–16332(2012).
- 23) Wang Z., Wang C., Chen S., Liu Y., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 5644–5652(2014).

- 24) Shi Q., Peng Z., Chen W., Zhang N., *J. Rare Earths*, **29**, 861–865(2011).
- 25) Paz da Fiuza R., Aurélio da Silva M., J.S. Boaventura, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 11216–11228(2010).
- 26) Casanovas A., Roig M., *Int.J. Hydrogen Energy.*, **35**, 7690-7698(2010)
- 27) Soyol-Baltacıoğlu F., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., *Catal. Today*, **138**, 183–186(2008).
- 28) Örüçü E., Gökalliler F., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., *Catal. Lett.*, **120**,198–203(2008).
- 29) Moraes T.S., Neto R.C.R., Ribeiro M.C., Mattos L.V., Kourtelesis M., Ladas S., Vergykios X., Noronha F.B., *Catal. Today*, **242**, 35–49(2015).
- 30) Cai W., Wang F., Zhan E., Van Veen A.C., Mirodatos C., Shen W., *J.Catal.*, **257**, 96–107
- 31) Abellóa S., Bolshak E., Montané D., *Appl. Catal. A: Fen.*, **450**, 261-274 (2013)
- 32) Wang L., Li D.. *Appl. Catal. B: Gen.*, **392**, 248–255 (2011)
- 33) Saeki T., H. Ohkita, N. Kakuta, T. Mizushima, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **58**, 341-350(2015).
- 34) Saeki T., Ohkita H., Kakuta N., Mizushima T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 955–960(2015).
- 35) Saeki T., Tsuda K., Ohkita H., Kakuta N., Mizushima T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, accepted.

第 7 章 総括

エネルギー・環境問題への関心が高まるなか、クリーンな水素エネルギーは化石燃料の代替エネルギーとして注目されている。石油や天然ガスなどに限らず、様々な原料から水素を製造する技術開発が進められている。近年、植物から作られるバイオマスエタノールが原料として注目されている。エタノールから効率良く水素を製造できれば、エネルギー・環境問題の解決に寄与出来ると考えられている。

そこで本研究では、水素生成技術として、エタノール水蒸気改質用触媒の設計開発を目的とした。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景としての再生可能資源であるバイオマスエタノールを原料とした水素製造の社会的な意義を述べ、エタノールから水素を効率よく得るための触媒技術の概要及び課題について説明し、本研究の意義と目的を明らかにした。また、本論文の概要を記載した。

第 2 章「触媒調製および評価方法」では、本研究で使用した担持単一金属触媒および二元金属触媒の調製法、触媒の特性評価および触媒反応試験の実験方法について記載した。

第 3 章「エタノール水蒸気改質における担体および遷移金属の影響」では CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO を担体とする担持 Ni 触媒、および、活性成分を Ni, Co, Cu, Fe, Mn とする CeO_2 担持遷移金属触媒を用いて、エタノール水蒸気改質における担体や活性金属の効果を検討した。また、2 種類の触媒を物理混合した触媒についても研究した。担持 Ni 触媒における担体の影響は、触媒の還元温度や活性、および析出炭素量において観察された。 CeO_2 は Ni の還元を促進して低温における高活性をもたらすだけでなく、炭素の析出を抑制したことから、以降の研究では CeO_2 担体を用いることとした。一方、活性金属種の比較では、Ni と Co は高活性であるが他の金属は析出炭素種による被毒により失活すること、また、触媒の性能は活性成分の還元と析出炭素の状態に強く依存することを明らかにした。さらに、Ni/ CeO_2 と Cu/ CeO_2 の物理混合触媒は、単一金属触媒よりも高い活性を示すとともに、失活の原因となる炭素析出物を抑制することを確認し、エタノール水蒸気改質における二種金属の共存効果の有効性を明らかにした。

第 4 章「 CeO_2 担持二元金属触媒における共存効果」では、単一金属触媒や物理混合触媒と比較しながら、共含浸によって調製した二元金属触媒 (Ni-Cu, Ni-Fe および Co-Cu)

における金属共存効果を検討した。673 Kでのエタノール水蒸気改質において、Ni-CuやCo-Cuの組み合わせはCH₄の生成を抑制してH₂生成能を改善し、特にNi-Cuは高いH₂収率を示した。これらの触媒は反応中の炭素析出の抑制にも効果的であった。Ni-Feは673 Kでは明確な共存効果を示さなかったが、873 Kでは最も高活性であり、かつ、炭素の析出を抑制した。このような二元金属触媒の優れた共存効果は、反応中に合金結晶が形成されることに起因しており、二種金属の組み合わせがエタノール水蒸気改質反応に対する触媒活性の向上に大変優位であることを明らかにした。

第5章「CeO₂担持Ni-Cu触媒の共存効果」では、二元金属触媒の活性向上のメカニズムや触媒特性を詳細に検討するため、Ni-Cu/CeO₂触媒のNi/Cu比や担持量が合金の形成や金属共存効果に与える影響を検討した。NiとCuをCeO₂上に共存させることで、単一金属系に比べて、いずれの金属も還元温度が低下した。また、XRDにより、673 K以上で還元したNi-Cu中にはCuリッチおよびNiリッチなNiCu合金が形成されることが確認された。673 Kにおけるエタノール水蒸気改質反応にて、Ni/Cu = 1(重量比)のNi-Cu触媒は、Ni触媒に比べて、CH₄生成量を1/6以下に抑制し、H₂収率を20%以上高い70%に到達させ、またCO₂収率も大幅に増加させた。さらに、この触媒は主にNi上で生成される炭素析出物も抑制した。しかしながら、反応温度873 Kでは、Ni-Cuの優位性は消失した。反応後の触媒では、還元処理と同様に、Ni-Cu合金が形成されたことが確認され、これが触媒性能向上の一因となったと考えられる。

第6章「CeO₂担持Ni-Fe触媒の共存効果」では、Ni-Fe二元金属触媒上でのエタノール水蒸気改質反応におけるNi/Fe比および担持量の影響を検討した。5 wt% Ni - 5wt% Fe/CeO₂触媒は、反応温度673 KではNi/CeO₂よりも低活性であったが、873 Kでは主にNi上で起こるCH₄生成を抑制し、93%もの高いH₂収率を示した。また、析出炭素の生成も強く抑制することも確認された。同一組成の物理混合触媒およびNi/Fe比や担持量が異なるNi-Fe触媒との比較から、873 K反応中に微細でNi/Fe = 1のNiFe合金が形成されることが優れた触媒特性の要因であることが明らかとなった。このNiFe合金は873 K反応中は安定に存在するが、反応温度を773 Kに下げると、合金からFeの一部が徐々に抜け出してFe₃O₄を形成し、それにともなって活性が低下した。すなわち、高い触媒性能を維持するためには、微細なNiFe合金結晶の安定性の向上が重要であることが明らかとなった。

本研究において、Ni を活性種とした単一金属触媒はエタノール水蒸気改質に対して高い活性を示した。特に Ni/CeO₂ は CeO₂ 担体効果によって Ni の還元を促進するとともに、析出炭素を抑制した。この Ni/CeO₂ の特性をさらに改善するため、Cu や Fe を添加した Ni-Cu および Ni-Fe 二元金属触媒では、表面に隣接して存在する Ni-Ni 配列を合金化によって減少させることにより、主にそれらの上で起こる CH₄ 生成と炭素析出を抑制し、H₂ 生成能の向上をもたらした。即ち、活性点となる金属原子の均一な高分散に対して二種金属の共存および合金化は有効であった。これら合金化した二元金属触媒は、エタノール水蒸気改質反応における Ni 系触媒の問題点である、Ni の焼結および過剰な炭素析出のいずれも解決できる可能性を示すと確信している。さらに、Ni と Cu の共存は還元温度の低下と合金の形成、および SRE 反応における触媒特性の改善をもたらすことが明らかとなり、触媒作動領域の低温化が期待できる。そしてまた、Ni の使用量を削減し、触媒金属の 50% を Cu や Fe など Ni よりも安価な遷移金属に置き換えることができ、かつ高い活性を示したことは工業的にも期待できる。現在も、二元金属触媒に対する担体や Pd 添加の影響を検討している。本研究で得られた二元金属触媒および合金の形成と担体の組み合わせに関する知見に基づいて、微粒子化した合金触媒を設計することは可能であり、新規触媒技術の確立および低エネルギー化による産業界や社会の発展に貢献できるものと確信している。本研究の成果から、二種類の遷移金属種が交互に整然とならんだ状態が触媒表面の理想モデルと推察している。そして、エタノール水蒸気改質反応だけでなく、希土類酸化物と二種以上の遷移金属にて構成された触媒は多くの接触改質反応に対して応用できる可能性もあり、今後も研究開発を鋭意に進め社会の発展に貢献していく所存である。

謝辞

本論文は、豊橋技術科学大学大学院工学研究科機能材料工学(現:環境・生命工学, 旧:物質工学)専攻、機能触媒システム工学研究室において、平成 23 年 10 月から平成 26 年 9 月までの 3 年間に行われた研究をまとめたものです。修士課程修了まで在籍させていただき、会社に入社したものの、再び博士課程に入学した私が本論文をまとめることができましたのも、多くの諸先生、諸先輩方のご指導、ご協力によるものであります。この場を借りて皆様への感謝の気持ちを記します。

本研究の遂行と学位論文の完成において、充実した研究環境を与えていただくとともに、終始多大なるご助言とご指導、ご鞭撻を賜りました、豊橋技術科学大学水嶋生智准教授ならびに角田範義教授、大北博宣助手に心より深く感謝いたします。

本論文の審査及び完成にあたり貴重なご意見を頂きました、豊橋技術科学大学中野裕美教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、多岐に渡って貴重なご助言を頂いた、豊橋技術科学大学松田厚範教授に深く感謝いたします。

豊橋技術科学大学における 3 年間だけでなく、本論文の研究活動を開始するきっかけや、豊橋技術科学大学へ修士より編入する際など現在までご指導頂きました長崎大学田邊秀二教授に深く感謝いたします。

また、豊橋技術科学大学を退学後、博士取得まで本論文を遂行するにあたって、国立研究開発法人産業技術総合研究所明渡純氏(先進コーティング技術研究センター, センター長)には、多大なご助言をいただき深く感謝いたします。

共同研究者として本研究に惜しめない協力をしてくれた、三浦文香さん、中村和史君、津田健作君は、この 3 年間、深夜まで実験や議論をし、苦しい時には励まされてきた仲間であります。また、紙面の都合上全ての方の名前を挙げることはできませんが、学生諸君、卒業生、留学生の皆様にも心より御礼申し上げます。

博士後期課程への進学を快く承諾し、惜しめない協力をしてくれた両親と家族に末筆ながら感謝の意をここに表します。

2015 年 7 月

佐伯 貴紀