

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19360363

研究課題名 (和文) 微量で顕著な添加効果を示す貴金属修飾触媒の微細構造解析

研究課題名 (英文) Structural analysis of metal catalysts modified with trace noble metals

研究代表者

富重 圭一 (TOMISHIGE KEIICHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号 50262051

研究成果の概要：

天然ガスやバイオマスを水素や合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）へと変換する触媒の開発において、主たる活性点となるニッケルの金属微粒子を微量の貴金属で表面修飾することで触媒性能が顕著に向上させることができる。本研究では、EXAFS（広域 X 線吸収端微細構造）により微量貴金属の局所構造を解析し、その局所構造の生成過程と添加効果発現機構を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2008 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒機能解析

1. 研究開始当初の背景

(1) メタンのスチームリフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) やドライリフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)、また、これらに酸素を導入した酸化リフォーミング反応は、天然ガスの液体燃料合成プロセス (GTL) における天然ガスからの合成ガス (CO と水素の混合ガス) 製造反応として、また、メタンを原料とした燃料電池用の水素製造反応として重要な触媒反応として位置づけることができる。これらの反応に対して、 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 固溶体を微量の Rh, Pd, Pt に修飾した触媒は、非修飾触媒と比較して高い活性と耐炭素析出特性を与えることを見出してきた。

(2) 酸化リフォーミング反応に関しては、炭素析出だけでなく、ホットスポット生成という問題点がある。改質剤である水蒸気と同時に酸素を触媒層に導入する酸化リフォーミング反応は、メタンの燃焼反応と改質反応を組み合わせた内部熱供給システムであり、高効率水素及び合成ガス製造法として注目を集めている。メタンの燃焼反応は、通常改質反応に比べて反応速度が速いため、触媒層入り口で燃焼反応が集中的に進行し、触媒層入り口温度が極めて高くなり、ホットスポットを生成することが問題点として指摘されている。化学工学的なシミュレーションによれば、1500℃程度にもなることが予測されてお

り、このような温度条件下では担体のシンタリングや活性金属微粒子の凝集などを防ぐことは困難である。特に Ni を活性金属として用いた場合、酸素が気相に存在する条件では、Ni 金属は酸化され改質活性を失い、酸素が共存する条件では燃焼反応だけが進行し、ホットスポット生成を顕著にしてしまう。これに対して、Ni 微粒子の表面を微量の貴金属で修飾した触媒を調製して試験したところ、ホットスポット生成に対して極めて有効であることを見出した。

(3) バイオマスの熱分解由来するタールの水蒸気改質反応に対しても、Ni 触媒の微量 Pt による修飾が有効であることも明らかにしてきた。

2. 研究の目的

微量の貴金属で表面修飾した触媒において、その触媒特性（活性、選択性、安定性）が顕著に促進を受けることがこれまで明らかにされてきた。一方で、添加された貴金属の濃度が極めて低いため、それらのキャラクターゼーション、特に貴金属の局所構造を解析することは容易ではない。本研究は、EXAFS（広域 X 線吸収端微細構造）法などにより微量貴金属の局所構造解析及び化学状態分析等を行うことを目的とする。ここでは特に添加した貴金属に対して大量の Ni が共存する触媒を対象とし、これは、本申請者がこれまでメタン改質反応やバイオマスタールの水蒸気改質・ガス化において顕著な添加効果を示す貴金属修飾バイメタル触媒の活性点構造の生成機構を解明するし、機能発現の機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

貴金属修飾 Ni 触媒を調製し、触媒反応特性（活性、選択性、触媒層温度分布測定）を行い、貴金属修飾方法及び修飾量を最適化した。これらの触媒について、貴金属吸収端の EXAFS 及び Quick-scanning XAFS 測定を行い、得られたスペクトルをカーブフィッティング法で解析を行った。

4. 研究成果

(1) Ni 触媒は、金属状態では改質反応に高い活性を持つものの、酸素が気相に存在する領域では活性種が酸化され、改質活性を失うことがホットスポット生成の抑制を困難にしている。一方で Pt は高い還元性を持つため、酸素が気相に存在する領域においても金属状態を維持するという特徴を持ち、燃焼活性と同時に改質活性を持てるため、ホットスポットの生成抑制機能につながるが、低担持量領域では、その機能は十分に発揮されない。そこで、Pt の高い還元性と Ni の高い改質活性のシナジー効果を引き出し、酸化的水蒸気

改質反応において高い性能を示す触媒の開発を行った。具体的には、Ni 触媒を Pt 及び Pd で修飾した触媒の酸化的水蒸気改質反応における性能を評価した。特に、Pt 及び Pd の担持量は、Ni と比較して圧倒的に少ないため、その性能は表面修飾法によって大きく異なる可能性が高い。そこで、Pt-Ni 及び Pd-Ni バイメタル触媒を逐次含浸法と共含浸法で調製し、比較した。共含浸法とは、貴金属と Ni の前駆体の混合水溶液を用いて Al₂O₃ 上へ含浸担持する方法であり、逐次含浸法は、一般的には異なる成分を多段階で表面へ含浸担持により導入する方法である。ここではさらに工夫を施した。ここで用いた逐次含浸法は、一段階目として Ni を Al₂O₃ 上へ含浸担持し、Ni/Al₂O₃ 触媒を調製後、水素還元処理した触媒に 2 段階目として貴金属の含浸を行うものである。ここでは、貴金属が Pt である場合と例として、共含浸触媒を Pt+Ni と、逐次含浸触媒を Pt/Ni と表記することとする。Pt で修飾した Ni 触媒及び Pd 修飾 Ni 触媒の触媒反応特性の挙動を比較した（図 1）。Pt+Ni 触媒の温度分布は Ni 触媒とよく類似しており、共含浸法で導入した Pt は添加効果が極めて薄いことがわかる。一方、Pt/Ni 触媒の触媒層最高温度は、Ni 触媒と比較して顕著に下がっており、Pt の添加効果ははっきりと現れていることがわかる。Pd 単独触媒は酸化的水蒸気改質反応の活性が低いため、極めて低いメタン転化率しか与えず、改質反応の寄与が極めて低くなるため、触媒層温度は極めて高くなってしまふ。また、Pd+Ni 触媒は、Ni 触媒と類似の挙動をとるのに対して、Pd/Ni 触媒ではより顕著な Pd 添加効果が観測され、全体として Pt 添加の場合と同様の傾向を示した。

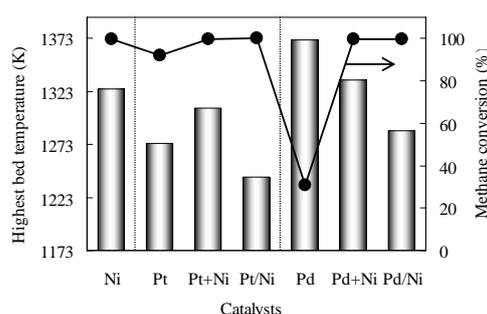


図 1. Pt-Ni 及び Pd-Ni バイメタル触媒上のメタンの酸化的水蒸気改質反応：触媒層最高温度とメタン転化率
 反応条件: Pt 0.1wt%, Pd 0.05 wt%, Ni 2.6 wt%, CH₄/H₂O/O₂/Ar=40/30/20/10; W/F=0.07 gh mol⁻¹; 反応温度 1123 K; 全圧 0.1 MPa; 触媒重量 0.08 g; 水素還元前処理 1123 K.

(2) FTIR, TEM, Pt L_{3} -edge 及び Ni K -edge EXAFS による構造解析、水素吸着量測定などの結果として、Pt-Ni バイメタル微粒子の構造は触媒調製法により大きな影響を受け、逐次含浸法により調製した Pt/Ni 触媒では、Pt と Ni が強く相互作用すると同時に微粒子の表面に偏在しやすいのに対して、共含浸法により調製した Pt+Ni 触媒においては Pt 原子は表面に露出しにくく微粒子の内部に存在する傾向が強いことがわかった。微粒子のモデル構造を図 2 に示す。この傾向は、Pd/Ni 及び Pd+Ni 触媒でも同様の傾向を示すことが報告されている。

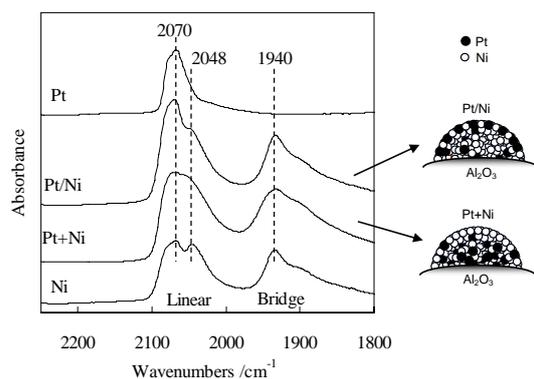


図 2. 吸着 CO の FTIR スペクトルとバイメタル微粒子のモデル構造
Pt 0.1 wt%, Ni 2.6 wt%
吸着条件 : CO 0.13 kPa 室温吸着後排気
前処理 : 1123 K 水素還元.

バイメタル微粒子構造が触媒の還元前処理過程でどのように形成されるかについて Quick EXAFS 法で追跡した。結果を図 3 にフーリエ変換を図 4 に示す。

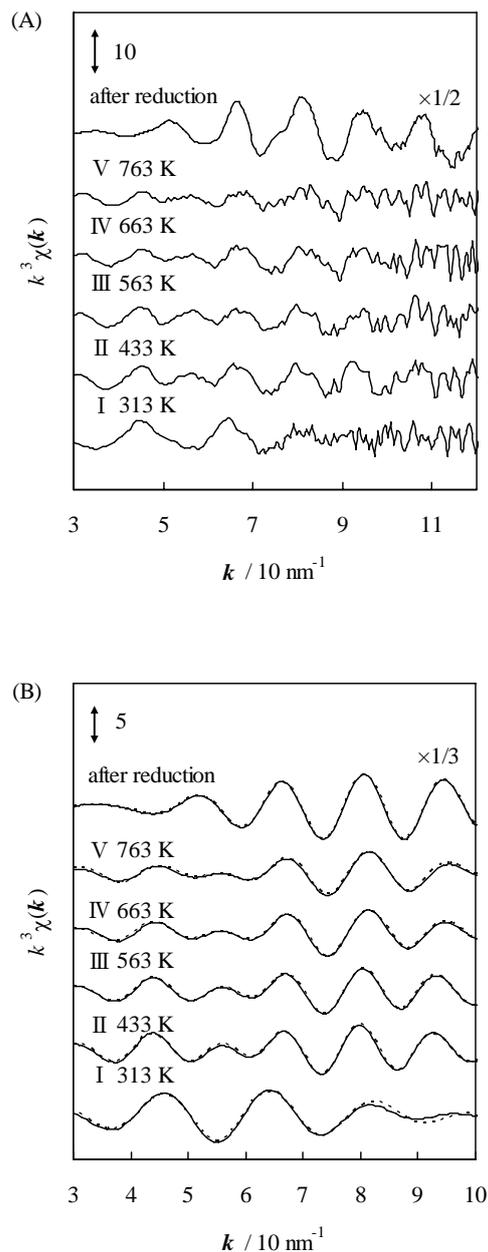


図 3. Pd/Ni 触媒の Pd K -edge Quick-scanning EXAFS スペクトル
(A) EXAFS 振動, (B) カーブフィッティング

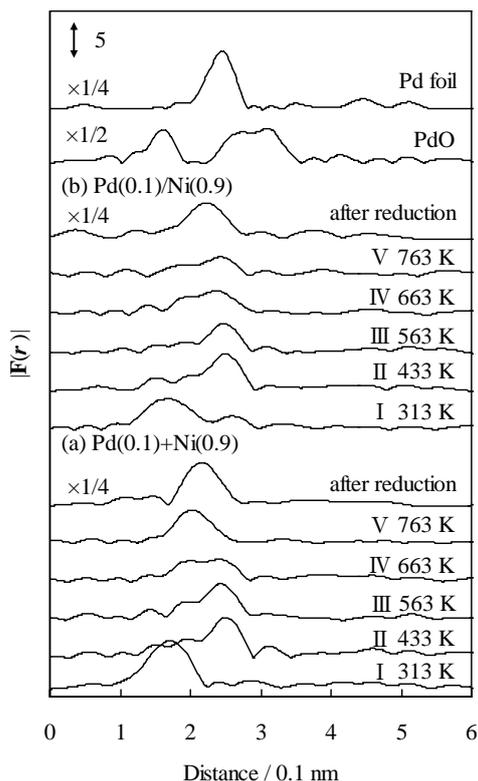


図4. 水素還元中のPd K-edge EXAFS のフーリエ変換 (a) Pd+Ni, (b) Pd/Ni
FT range: 30-120 nm⁻¹. Temperature ramping rate; 5 K/min

これらのスペクトル解析に基づいたバイメタル微粒子形成モデルを図5に示す。Pd+Ni触媒の場合、還元前には、Pd及びNiがイオン状態で高分散している。還元処理中には、まずPdが還元され、Pd単独の微粒子が形成し、これに引き続いてNiイオン種の還元が進行する。このとき、Pd単独の微粒子が核となってNiの還元が進行するため、Niがより表面にPdがより内部に存在するバイメタル微粒子が形成する。これに対して、逐次含浸法では、Niの担持の際に一旦還元しているため、Ni金属微粒子が形成し、これは、Pdの担持時に焼成を行うため、NiO酸化物微粒子となる。一方、Pdはイオン状態で高分散して共存している。還元処理中には、Pdが還元され、Pd単独の金属微粒子が形成する。還元されたPdがNiO微粒子の還元を促進しながら、合金化が進行する。このため、Pdは表面に偏在しているものと解釈できる。

これらの結果を踏まえると、Pt/Ni及びPd/Niバイメタル触媒において、表面に偏在した貴金属原子は、Niの還元性を顕著に向上し、酸化的水蒸気改質反応においては、酸素がある触媒層入口においてもNi種を金属で維持する機能を付与し、それにより燃焼反応

と同時に改質反応も進行するようになるため、高流速でもホットスポットを生成しにくく、高い性能を示すようになったと考えることができる。

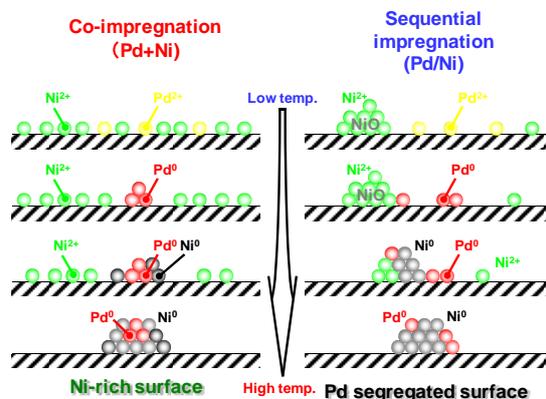


図5. バイメタル微粒子の成長機構

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計8件)

① Kazuya Nakamura, Tomohisa Miyazawa, Takuya Sakurai, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, Noorjahan Begum, Kimio Kunimori, Keiichi Tomishige, Promoting effect of MgO addition to Pt/Ni/CeO₂/Al₂O₃ in the steam gasification of biomass

Appl. Catal. B:Environ., 86, 36-44 (2009). 査読有

② Yuya Mukainakano, Kaori Yoshida, Kazu Okumura, Kimio Kunimori, Keiichi Tomishige, Catalytic performance and QXAFS analysis of Ni catalysts modified with Pd for oxidative steam reforming of methane Catalysis Today, 132, 101-108 (2008). 査読有

③ Kaori Yoshida, Kazu Okumura, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, Shin-ichi Ito, Kimio Kunimori, Keiichi Tomishige, Oxidative steam reforming of methane over Ni/α-Al₂O₃ modified with trace Pd

Appl. Catal. A:Gen., 351, 217-225 (2008). 査読有

〔学会発表〕(計5件)

① 吉田香織, 田中久教, 国森公夫, 富重圭二, メタンの酸化的改質反応用微量Pd修飾Ni触媒上のバイメタル微粒子の構造解析, 2008年9月25日, 第102回触媒討論会, 名古屋大学

② 向中野侑哉, 吉田香織, 奥村和, 国森公夫, 富重圭二, メタンの酸化リフォーミング反応用Pd/Ni触媒におけるバイメタル微粒

子形成過程, 2007年9月20日、第100回触
媒討論会、札幌

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富重 圭一 (TOMISHIGE KEIICHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教
授

研究者番号 : 50262051