

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289288

研究課題名(和文) 含酸素化合物の利用を目指した燃料変換触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of catalyst materials for the utilization of oxygen-containing compounds as fuels

研究代表者

江口 浩一 (Eguchi, Koichi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00168775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアルコールなどの含酸素化合物を新しいエネルギー媒体として利用するための技術開発を目的とした。アルコール燃料のアニオン交換膜形燃料電池への利用に向け、それらの塩基性条件下における電気化学的酸化反応機構を赤外吸収分光法により解明した。メタノールの酸化では反応中間体がアルデヒド種 $HxCHO$ であることが示唆された。2-プロパノールの酸化反応は低電位で開始するものの、 CO や CO_2 へは酸化されないことが明らかとなった。エタノール水蒸気改質におけるNi系スピネル触媒の劣化挙動と再生処理について検討したところ、スピネル構造を有する材料が酸化処理による再生を考慮した触媒設計に有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop the technologies for the utilization of oxygen-containing compounds, such as alcohols, as new energy media. The electrochemically-oxidation mechanisms of alcohols under alkaline conditions were elucidated by infrared spectroscopic analyses for the direct supply to anion exchange membrane fuel cells. The IR spectra indicated that the intermediate in methanol oxidation was aldehyde species, $HxCHO$. 2-propanol was not oxidized to CO or CO_2 although the oxidation reaction initiated at a relatively low potential. The spinel-type oxide of $Ni_{10.25}Fe_{0.75}O_4$ was fabricated, and its degradation behavior and regeneration treatment were investigated for the application in ethanol steam reforming. It was suggested that spinel-structured nickel-based materials are effective for the catalyst design with the consideration of the regeneration by oxidation treatments.

研究分野：無機固体化学

キーワード：燃料電池 エタノール水蒸気改質 改質触媒 電極触媒 低級アルコール

1. 研究開始当初の背景

水素は燃焼により水しか生成しないクリーンな燃料であり、高効率発電を可能とする燃料電池への利用が期待されている。しかし、水素は貯蔵や輸送に関して物性に由来する技術的なハードルを多く抱えており、純水素を使用したエネルギー社会の構築は困難であると予想される。一方で、メタノールやエタノールなどのアルコールは常温で液体であり、汎用化学品であるため、製造・輸送・貯蔵まで一貫した技術が確立されている。そのため、現在、このような含酸素化合物を燃料として直接供給する燃料電池や、水素製造改質触媒の開発が盛んに行われている。

電解質に塩基性のアニオン交換膜を使用した燃料電池では、電極に非貴金属触媒が使用可能、カソードにおける酸素還元反応が容易であるなどの利点がある。アニオン交換膜形燃料電池へのアルコール燃料の適用については、いくつかの研究例があるが、アルコール酸化反応機構や種々のアルコール燃料の適応性の検討が十分であるとは言い難い。

メタノールやエタノールを水素源と見なし、水蒸気改質反応により水素を得るプロセスについて、これまでに活発に研究が進められている。エタノールの水蒸気改質では、Ni系触媒が炭素原子間の結合の切断を促進するため、有力な材料の一つであるが、触媒活性を低下させる炭素の析出をもたらす。現在のところ、Ni種を担体に担持した触媒の報告が多く、Ni系複合酸化物を用いた触媒開発がほとんど行われていない。

2. 研究の目的

メタノールやエタノールなどの含酸素化合物を新しいエネルギー媒体として利用するための技術開発を行う。含酸素化合物を燃料としたアニオン交換膜形燃料電池に向けた燃料種の電気化学的酸化反応機構の解明、およびエタノール水蒸気改質反応のためのNi系複合酸化物触媒の開発と再生処理技術の検討を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 種々のアルコール燃料の酸化とその反応機構の解明

アルコール燃料の電気化学的酸化反応は、リニアスイープボルタノメトリー (LSV) と定電位測定により評価した。市販の電極触媒 M/C (M = Pt, Pd, Ru) をグラッシーカーボン電極上に塗布したものを作用極とし、対極に Pt 線、参照極に可逆水素電極 (RHE) を用いた。種々の燃料種を 0.25 M KOH 電解質に加え、測定を行った。

電極上のアルコールの電気化学的酸化反応機構について、減衰全反射表面増強赤外吸収分光法 (ATR-SEIRAS) により検討した。ATR-SEIRAS 測定において、Pt または Pd を無電解めっきにて半球型 Si プリズム上に成膜して作用極とし、対極に Pt 線、参照極に

Ag/AgCl 電極 (結果はすべて vs. RHE 表記) を用いた。種々の燃料種を 0.25 M KOH 電解質に加え、LSV と同時に ATR-SEIRAS 測定を行った。

(2) エタノール水蒸気改質反応に向けた Ni 系触媒の開発

Ni(Al_{0.25}Fe_{0.75})₂O₄ 触媒はクエン酸錯体法により調製し、空气中 900°C で 10 時間焼成した。エタノール水蒸気改質活性試験は固定床流通式反応装置を用い、5-10% C₂H₅OH、15-30% H₂O、60-80% N₂ の混合ガスを空間速度 20,000 l kg⁻¹ h⁻¹ で流通させて行った。200°C から 600°C までの昇温過程で触媒活性の温度依存性を評価した後、600°C で耐久試験を行った。また、1 回目の活性試験後、触媒を所定の温度で 21% O₂-79% N₂ 混合ガスに 1 時間曝すことで、酸化による再活性化処理を施し、同様の条件で再び活性評価を行った。ガスの組成分析にはガスクロマトグラフを用いた。触媒の物性は X 線回析 (XRD)、昇温還元 (TPR)、昇温酸化 (TPO) により評価した。

4. 研究成果

(1) 種々のアルコール燃料の酸化とその反応機構の解明

低級アルコールを燃料種とし、Pt/C 上におけるリニアスイープボルタモグラムを図 1 に示す。酸化開始電位はそれぞれメタノールが 0.45 V、エタノールが 0.20 V、1-プロパノールが 0.50 V、2-プロパノールが 0.18 V、1-ブタノールが 0.50 V、2-ブタノールが 0.24 V となった。エタノールは例外的であるが、酸化開始電位は、第 1 級アルコールよりも第 2 級アルコールの方が小さかった。これより分子構造によって反応機構が異なり、第 2 級アルコールの方が酸化反応は進行しやすいと予想される。この中でも、2-プロパノールの酸化開始電位が最も低く、Pt/C 上で最も電気化学的に酸化されやすいことが示唆された。そこで、一般的なアルコール燃料であるメタノールと低い酸化開始電位を示した 2-プロパノールについて、以後詳細に検討した。

Pt 電極上でのメタノール酸化挙動について、ATR-SEIRAS 測定により評価した。図 2 に Pt/Si プリズム電極について 0.25 M KOH-

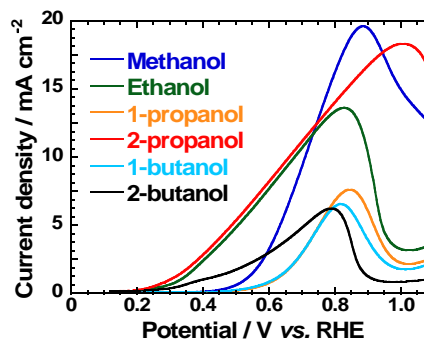


図 1 1 M アルコール-0.25 M KOH における Pt/C 電極のリニアスイープボルタモグラム。温度: 室温、掃引速度: 20 mV s⁻¹。

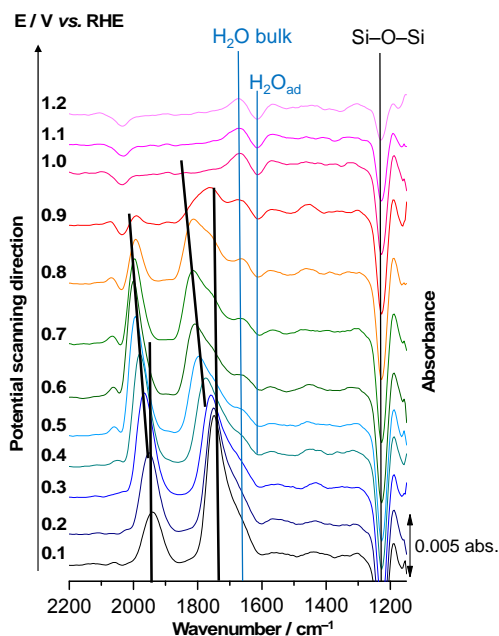


図 2 0.25 M CH₃OH-0.25 M KOH において LSV と同時に取得した Pt 電極の IR スペクトル。温度: 室温。

0.25 M CH₃OH 水溶液中における LSV と同時に取得した IR スペクトルを示す。LSV 結果において、0.4–1.0 V に大きな酸化電流が確認された。これは、この電位領域でメタノールの電気化学的酸化が進行していると考えられる。また、図 2 において、1750–1800 cm⁻¹、および 1950–2030 cm⁻¹ に、KOH のみの条件では確認できなかった大きな吸収ピークが認められた。これはメタノール酸化反応が進行する電位領域で現れる吸収ピークであり、反応に大きく関与している可能性がある。そこでこれらのピークの同定を行うことにした。

これまでに報告された塩基性条件下における Pt 電極上でのメタノール酸化反応では、まず脱水反応によりアルデヒド種が生成する。図 2 で認められた 1750–1800 cm⁻¹、1950–2030 cm⁻¹ の吸収ピークは C=O 伸縮振動に由来すると考えられる[1]。また、アルデヒド種からその先への反応経路が律速段階であるとの報告例もある[2]。そのため、メタノール酸化反応の反応経路は、二種類提唱されている。反応が進行しやすいとされているギ酸種を経由する経路と、被毒種とされている CO 種を経由する経路である[2]。よって、メタノール酸化の反応中間体は CO 種やギ酸種である可能性が考えられる。

そこで、CO を含む 0.25 M KOH 水溶液において、LSV 測定と ATR-SEIRAS 測定 (図 3) を行った。1850 cm⁻¹、2050 cm⁻¹ 付近に認められる吸収ピークは Pt 上に二点で結合する架橋型 CO (CO_{ad, bridge})、および一点で結合する線形型 CO (CO_{ad, linear}) の C=O 伸縮振動に由来する [1]。また、LSV 結果において 0.4 V から酸化電流が立ち上がり、0.7 V で大きなピーク電流を示し、0.8 V にかけて大きく減衰した。これは電極表面に吸着した CO が酸化された

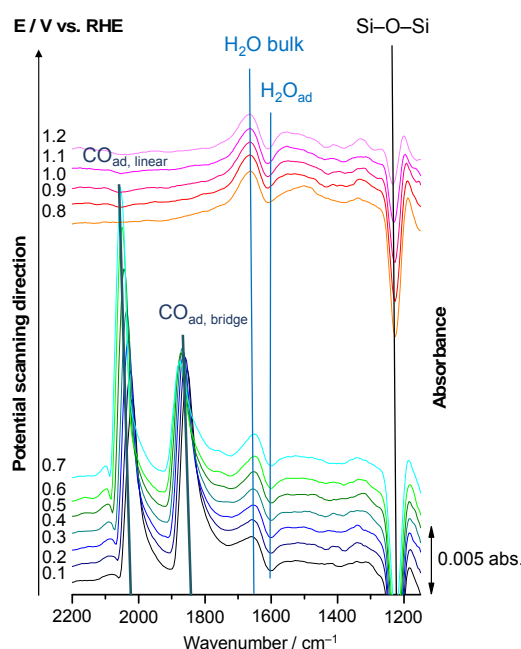


図 3 CO 含有 0.25 M KOH において LSV と同時に取得した Pt 電極の IR スペクトル。温度: 室温。

ことを意味する。これに対応して、0.8 V 以降の IR スペクトルでは CO 種の吸収ピークが確認できなくなった。以上より、CO 含有 KOH 水溶液中における IR スペクトルでは、メタノール酸化反応時に確認された 1800 cm⁻¹、2000 cm⁻¹ 付近の吸収ピークが現れた。しかし、各吸収バンドのピーク波数を比較すると、CO 含有 KOH 水溶液中では、メタノールを燃料種とした場合と比べて、数十 cm⁻¹ 程度高波数側にずれていることがわかった。そのため、図 2 のメタノール酸化の反応中間体は CO 種ではない可能性が高い。

次に、0.25 M KOH-0.25 M HCOOK 水溶液において、LSV 測定と ATR-SEIRAS 測定 (図 4) を行った。LSV 結果より、KOH 溶液と比較してギ酸カリウム存在下では、0.4–0.6 V 付近で酸化電流が確認された。IR スペクトルにおいて、吸着ギ酸種 (HCOO_{ad}) の C=O 伸縮振動に由来する吸収ピークが 1700–1750 cm⁻¹、1900–1950 cm⁻¹ 付近に確認できた。ここで、図 2 のメタノール酸化の反応中間体の IR スペクトルについて考察する。低電位領域 (0.1 V-) では 1730 cm⁻¹、1950 cm⁻¹ に吸収ピークが見られ、ギ酸種が生成している可能性が高いことがわかった。また、電位上昇に伴いメタノール酸化由来の 1800 cm⁻¹、2000 cm⁻¹ 付近の吸収ピークはともに、0.4 V 付近から高波数側にシフトしていることがわかる。さらに、0.1 V と 0.8 V の IR スペクトルを比較すると、1800 cm⁻¹、2000 cm⁻¹ 付近の吸収ピークはともに、0.8 V の方が吸収強度が小さいことがわかる。しかし、0.8 V の方が 0.4 V よりも高波数側にピークがシフトしていることから、これは吸着種の被覆率の影響ではなく、ギ酸種でもない反応中間体が生成していると考えら

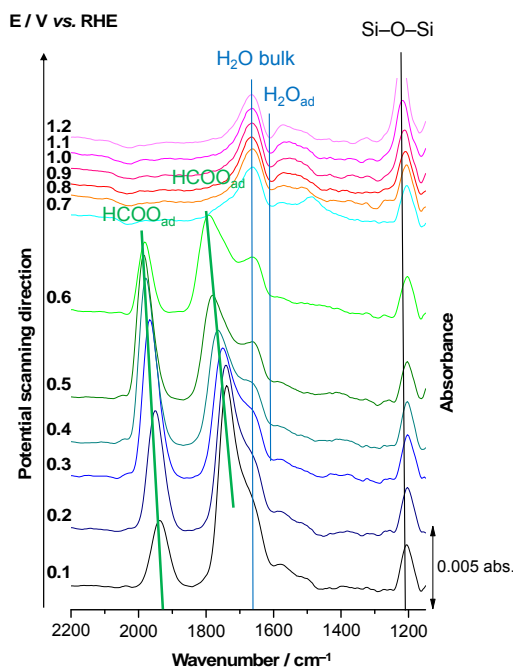


図4 0.25 M HCOOK-0.25 M KOHにおいて LSV と同時に取得した Pt 電極の IR スペクトル。温度: 室温。

れる。

メタノール酸化反応の反応中間体は、出発物がメタノールであるため、水素原子が関与している可能性が考えられる。そこで重水素置換条件で測定を行い、反応中間体についてより詳細に解析した。0.25 M KOD-0.25 M CD₃OD 水溶液中で取得した IR スペクトルより、吸着種の波数シフトを確認した。この結果、メタノール酸化反応の反応中間体は水素原子が関与していることがわかった。

ギ酸カリウム、CO、および重水素置換したメタノールを用いた実験結果より、メタノール酸化の反応中間体に由来する吸収ピークのピーク波数は、CO 種よりも低波数側に、ギ酸種よりも高波数側に位置していることがわかる。この挙動を、分子の結合状態から考察すると、CO ガス由来の CO 吸着種の CO 結合は三重結合性を帯びているのに対し、ギ酸種については、O 原子上の電子対が非局在化することで CO 結合は、単結合と二重結合の中間程度の結合となっていると考えられる。また、結合次数が大きくなればなるほど、結合長が短くなり、吸収ピークは高波数側にシフトする。つまり、メタノール酸化の反応中間体は、二重結合性を帯びたような分子であることが示唆される。さらに、重水素置換条件での測定から、この反応中間体は水素原子が含まれることが示唆された。以上より、アルカリ水溶液中におけるメタノール酸化の反応中間体は H₂CHO で表されるアルデヒド種であると予測される。

2-プロパノールの酸化反応について、代表的な貴金属触媒である Pt/C、Pd/C、Ru/C を作用極とし、LSV 測定を行った。Ru/C は不活性であったが、Pt/C と Pd/C は酸化活性を有

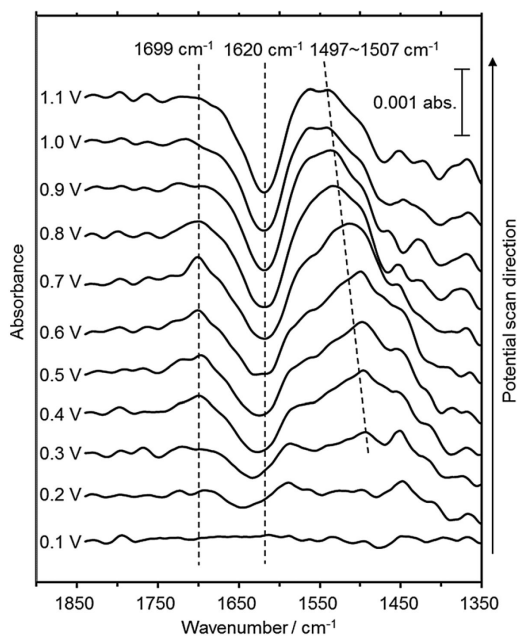


図5 1 M 2-プロパノール-0.25 M KOH において LSV と同時に取得した Pt 電極の IR スペクトル。温度: 室温。

し、酸化開始電位はそれぞれ 0.18 V と 0.36 V となり、Pt/C においてより低電位にて酸化が進行した。そこで、2-プロパノールの酸化活性を有する Pt/C と Pd/C に着目し、酸化挙動を ATR-SEIRAS 測定により考察した。

図5に、Pt/Si プリズム電極について、1 M 2-プロパノール-0.25 M KOH 水溶液中の LSV と同時に取得した IR スペクトルを示す。電流が増加し始めた直後の 0.3 V 以上において、いくつかのピークが新たに観察された。1699 cm⁻¹ 付近のピークはアセトン吸着種 (CH₃COCH_{3,ad}) の C=O 伸縮振動に由来する。また、1497-1507 cm⁻¹ にかけてのピークはエノラート吸着種 (CH₂COCH_{3,ad}) の C-C-O⁻ 伸縮運動に由来する[3]。このエノラート吸着種はアセトン吸着種から生成する。エノラート吸着種に由来するピークは電位変化とともにシフトしている。よって、高電位側ではこの反応が進行しやすい可能性がある。

アルコールが完全酸化した際に生成し、電極触媒を被毒する CO については、1800 cm⁻¹ と 2000 cm⁻¹ 付近にピークが認められないことから生成していないことが予想される。

以上より、Pt 薄膜電極上での 2-プロパノールの電気化学的酸化反応では完全酸化は起きず、アセトン吸着種が生成し、さらに反応が進行したエノラート吸着種が生成すると予想される。

図6に、Pd/Si プリズム電極について、0.25 M KOH-1 M 2-プロパノール水溶液中の LSV と同時に取得した IR スペクトルを示す。0.4 V から電流密度の増加が認められた。それにもなって、IR スペクトルに新たにピークが現れた。1699 cm⁻¹ 付近に見られるピークは Pt/Si プリズム上で観測されたピークと同様、アセトン吸着種の C=O 伸縮振動に由来する。しか

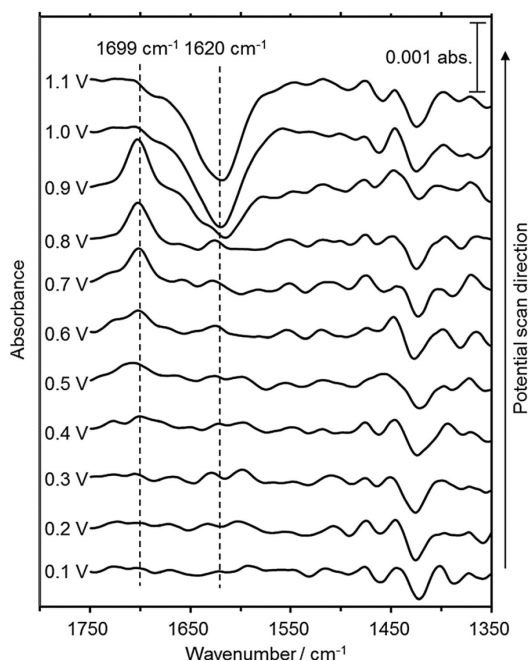


図 6 1 M 2-プロパノール-0.25 M KOH において LSV と同時に取得した Pd 電極の IR スペクトル。温度: 室温。

し、Pt/Si プリズム上で $1497\text{--}1507\text{ cm}^{-1}$ にかけて観測されたピークは確認されず、Pd 上においてはエノラート吸着種が生成しないと予測される。

以上より、Pd 薄膜電極上での 2-プロパノールの電気化学的酸化反応では Pt 薄膜電極と同様にアセトン吸着種が生成するものの、それ以上の酸化反応は進行せずエノラート吸着種は生成しないことが明らかとなった。

酸化生成物吸着挙動と電極の性能低下を明らかにするために、2-プロパノールに対して、0.6 V で電位を保持した際に得られた電流値と IR のピーク強度の経時変化を調べた。電流密度は Pd/C において高い値を維持し、性能低下の程度は Pd/C よりも Pt/C の方が大きいことが分かった。両電極上で生成が確認されたアセトン吸着種に対応する 1699 cm^{-1} 付近のピークについては測定開始後急激に増加した後、一定の強度が保たれた。Pt 薄膜電極上でのみ生成が確認されたエノラート吸着種に対応する 1500 cm^{-1} 付近のピークについては時間経過に伴い増加傾向を示した。これらの結果より、Pt、Pd いずれの電極上においても、2-プロパノールが速やかにアセトンに酸化され、一定の被覆率で電極上に吸着することが示唆された。さらに、Pt 電極上ではアセトンの脱水素反応が進行し、エノラート吸着種が電極上に生成し、継時的に蓄積することが分かった。このように、定電位保持時の Pt 上における電流密度の低下が Pd に比べ顕著であった理由は、電極上におけるエノラート吸着種の蓄積であるといえる。

これらの結果より、アルコールの酸化機構が明らかになりつつあり、今後、反応を促進させる電極触媒材料の開発が期待される。

(2) エタノール水蒸気改質反応に向けた Ni 系触媒の開発

調製した $\text{Ni}(\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ 触媒について、XRD 測定より目的の化合物を得たと判断した。また TPR 測定より、エタノール水蒸気改質が進行する 600°C において、多くの Ni 種が金属 Ni へと還元され触媒表面上に高分散すると予想された。

図 7 に $\text{S/C} = 1.5$ の条件下でエタノール濃度を 5%、7%、10% と変化させた活性試験の結果を示す。温度依存性ではエタノールの流量が少ないほど水素の生成率は高くなった。グラフ中の赤い線はエタノールが全て水素に改質された時の量論値を示している。エタノールを 10% 供給した場合、耐久試験開始直後に析出炭素による反応管の閉塞のため、全体の流量が不安定になり、見かけ上、水素収率が量論値を超えた。このことから炭素析出により触媒が劣化したと判断した。エタノールを 5% と 7% 供給した場合、24 時間経過しても安定した値を示した。 600°C 、 $\text{S/C} = 1.5$ 、エタノール濃度 7% とした 24 時間耐久試験後の触媒表面には、糸状の炭素が大量に析出し、触媒表面上を覆っている様子が確認できた。

以上から、エタノールの供給量が多いほど水素収率が低く、触媒の劣化は速く観察された。

24 時間の耐久試験後に析出炭素を 600°C で燃焼除去し、再び $\text{S/C} = 1.5$ の条件で活性試験を行った。再生後の触媒では各反応条件において 450°C 付近から炭素析出による反応管の閉塞が見られ、 500°C 以上では測定できなくなった。これは再生処理後、 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 付

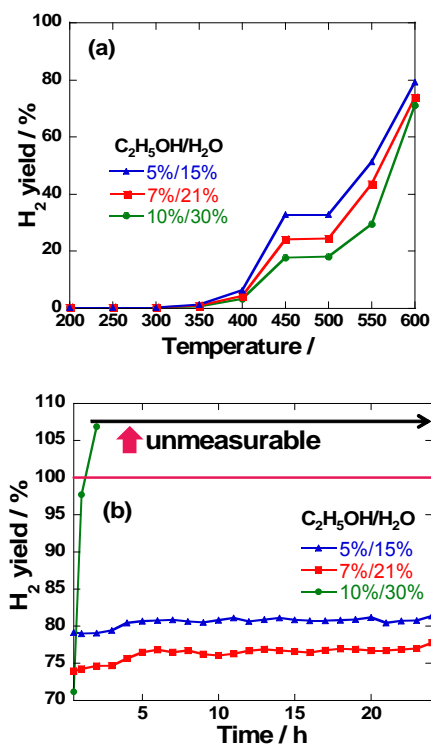


図 7 $\text{Ni}(\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ 触媒を用いたエタノール水蒸気改質反応における水素収率。(a) 温度依存性、(b) 600°C における経時変化。

近における炭素析出を引き起こす反応が急激に進行するようになったためと考えられる。しかし、そのまま 600°C で耐久試験を行うと、エタノール濃度 7% の場合、始めは測定不能だったが、耐久試験開始後 5 時間以降で値が 90% 付近で安定した。これはエタノール水蒸気改質反応において、500°C 付近で炭素析出反応が進行しやすく、600°C において生成した H₂ による炭素のメタン化などが反応管の閉塞を解消したためと考えられる。また焼成後の触媒では 80% 付近であった水素収率の値が 90% であったことから、再生処理により活性は向上したことが明らかとなった。また耐久試験後の試料について、TPO 測定により析出炭素量を評価した。その結果、再生処理前の試料と比較して、再生処理後の試料では析出炭素量が少なく、耐久性が向上した結果と対応した。

再生処理温度の影響を調べるために、S/C = 1.5、エタノール濃度 7% とした 24 時間耐久試験後に 300、600、900°C で再生処理を行った。再生処理後の触媒を用いて行った活性試験の結果を図 8 に示す。温度依存性の結果において、低温で処理した場合ほど劣化が速く観察された。これは再生処理が低温の場合、活性種である金属 Ni が完全にスピネル構造中に戻りきらず、炭素析出反応を促進したためと考えられる。また 300°C 処理の場合、再活性化処理後の耐久試験において終始量論値

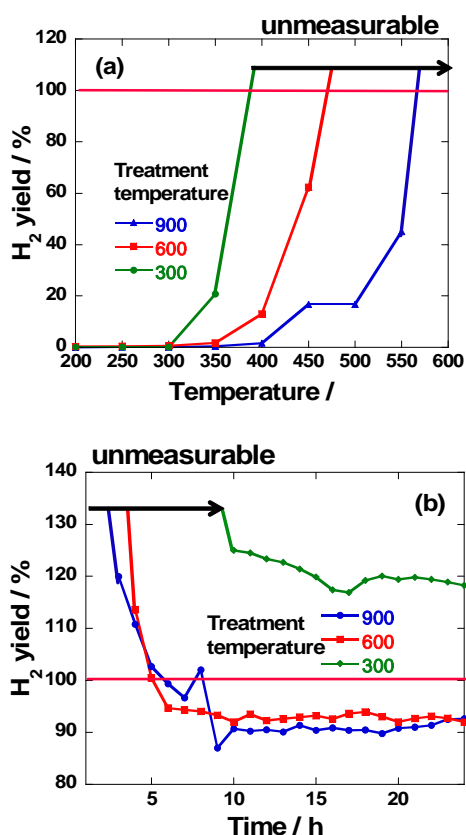


図 8 再生処理温度の異なる Ni(Al_{0.25}Fe_{0.75})₂O₄ 触媒を用いたエタノール水蒸気改質反応における水素収率。(a)温度依存性、(b) 600°C における経時変化。

を超えていた。900°C 処理後の触媒は 600°C 処理の場合と同じような挙動を示した。

以上の結果、Ni 系触媒を用いたエタノール水蒸気改質において、スピネル構造を有する材料が酸化処理による再生を考慮した触媒設計に有効であることが示された。

<引用文献>

- [1] Y. Yang, J. Ren, H. Zhang, Z. Zhou, S. Sun, W. Cai, *Langmuir*, **29** (2013) 1709–1716.
 [2] E. H. Yu, K. Scott, R. W. Reeve, *J. Electroanal. Chem.*, **547** (2003) 17–24.
 [3] A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, J. D. Momcilovic, D. M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.*, **448** (1998) 173–181.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Okanishi, Y. Katayama, R. Ito, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Electrochemical oxidation of 2-propanol over platinum and palladium electrodes in alkaline media studied by in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 18 巻, 2016, 10109 - 10115, DOI:10.1039/C5CP07518A.

〔学会発表〕(計 2 件)

岡西岳太、伊藤良太、片山祐、室山広樹、松井敏明、江口浩一、アルカリ水溶液中における 2-プロパノールの電気化学的酸化挙動、2015 年電気化学会秋季大会、2015 年 9 月 11 ~ 12 日、埼玉工業大学(埼玉県深谷市)

室山広樹、伊藤良太、片山祐、岡西岳太、松井敏明、江口浩一、ATR-IR 分光法による 2-プロパノールの電気化学的酸化挙動解析、第 45 回石油・石油化学討論会、2015 年 11 月 5 ~ 6 日、ウインクあいち(愛知県名古屋市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

江口 浩一 (EGUCHI, Koichi)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00168775

(2)研究分担者

松井 敏明 (MATSUI, Toshiaki)
 京都大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：90378802

室山 広樹 (MUROYAMA, Hiroki)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：40542105