

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560745
 研究課題名（和文） カーボンエアロゲルの微細構造を利用した新規触媒の開発およびその活性評価
 研究課題名（英文） Development and activity evaluation of new catalyst prepared by using carbon aerogel
 研究代表者
 池永 直樹（IKENAGA NAOKI）
 関西大学・環境都市工学部・准教授
 研究者番号：20232209

研究成果の概要：Ru を含浸法により担持したカーボンエアロゲル（CAG）が H₂ 雰囲気下での CO の選択酸化に及ぼす影響を検討した。なお、比較として担体にカーボンブラック（CB）および活性炭（AC）も用いた。

Ru(1wt%)/CB および Ru(1wt%)/AC を用いて反応を行った場合、100℃において CO 転化率は約 26% で、CO を完全には酸化することはできなかった。Ru(1wt%)/CAG を用いた場合、CO 転化率はほぼ 100% となった。この時、H₂ 転化率は 0.65% となり、CO のみを選択的に酸化できた。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 1,300,000 | 0 | 1,300,000 |
| 2007年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2008年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 630,000 | 4,030,000 |

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：カーボンエアロゲル、ルテニウム、一酸化炭素、選択酸化

1. 研究開始当初の背景

カーボンエアロゲル（CAG）は三次元の細孔構造を有している。その物性に調製条件が大きく影響を及ぼしており、レゾルシノールホルムアルデヒドゾル溶液（RF 溶液）を調製するときの触媒およびその量、RF 溶液の粘度、攪拌速度、温度などの条件を精密にコントロールすることにより、メソ孔のサイズや粒径を容易に制御できる。この特徴を生かして、吸着剤、電気二重層キャパシタや燃料電池用電極などとしてその用途研究がな

されてきた。しかし、これを触媒担体に用いた例は少ない。

そこで、カーボンエアロゲルを担体として用いた新しい触媒の開発ならびにその触媒活性を評価することを試みた。

2. 研究の目的

カーボンエアロゲルは一次粒子間の間隙に三次元の細孔構造を持っていることから、活性金属の高分散化や、反応場への反応物の拡散および反応場からの生成物の脱離が容

易となることが期待される。そこで、活性種に Co、Pt および Ru を用いた金属担持カーボンエアロゲル触媒を調製し、H₂ 雰囲気下での CO 選択酸化反応を行い、カーボンエアロゲルの触媒担体としての有用性を評価した。なお、比較として担体にカーボンブラック (CB) および活性炭 (AC) も用いた。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製：炭素担体としてカーボンエアロゲル (CAG)、カーボンブラック (CB) および活性炭 (AC) を用いた。Co を担持するときは、Co(NO₃)₂·6H₂O のエタノール溶液から Co が担体に対して 3 wt% になるように含浸担持し、Pt あるいは Ru は金属として 1 wt% となるように Pt(C₅H₇O₂)₂ (Pt(acac)₂) あるいは Ru₃(CO)₁₂ のアセトン溶液から含浸担持し、減圧乾燥後、N₂ 雰囲気下、400 °C で 2 h 焼成した。

(2) 実験方法：反応は固定床流通反応装置を用い、内径 4 mm の石英反応管に触媒 50 mg を充填し、混合ガス(CO: 6000 ppm, O₂: 6000 ppm, H₂: 76 %, N₂ balance) 50 mL/min を供給し、30 min あるいは 10 h 反応した。生成物はメタナイザーを備えた FID-GC および TCD-GC を用いて分析した。空間速度は触媒重量の増減により変化させた。

4. 研究成果

(1) Co 担持触媒を用いた CO 選択酸化反応：Table 1 に種々の Co 担持触媒を用いて反応温度 200 °C で CO 選択的酸化反応を行ったときの炭素担体の影響を示す。Co/CAG 触媒を用いたときには CO 転化率が 33.3 % と低い値となったが、Co/CB 触媒および Co/AC 触媒を用いたときには、いずれも 90 % 以上の高い値となった。そこで、Co/CB の修飾を試みた。

Table 2 に反応温度 250 °C における CO の選択

Table 1 Effect of support on selective oxidation of CO over Co loaded Carbon catalysts

| Catalyst | CO Conv. | H ₂ Conv. (%) | Product (mmol) | | |
|----------|----------|--------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | | CO ₂ | CH ₄ | H ₂ O |
| Co/CAG | 33.3 | 4.4 | 0.26 | 0.00 | 0.68 |
| Co/CB | 91.0 | 6.2 | 0.64 | 0.00 | 0.81 |
| Co/AC | 93.7 | 2.2 | 1.38 | 0.00 | 2.31 |

Catalyst: Co 3 wt% to Carbon
Precursor: Co(NO₃)₂·6H₂O
Reaction time: 30 min.
Reaction temperature: 200 °C
Feed gas: Total 50 mL/min
CO=6000 ppm, O₂=6000 ppm, H₂=76 %, N₂ balance
Space Velocity: 60000 mL/h·gcat

Table 2 Additive effect of Cu₂O on oxidation of CO over Co/CB at 250 °C

| Run | Catalyst | Cu/Co mol ratio | CO Conv. (%) | H ₂ Conv. (%) | Product (mmol) | | |
|-----|--|-----------------|--------------|--------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | | | | CO ₂ | CH ₄ | H ₂ O |
| 1 | Co(NO ₃) ₂ (3 wt%)/CB | 0.0 | 42.3 | 1.3 | 0.31 | 0.00 | 1.22 |
| 2 | Co(3 wt%)/CB ^{a)} | 0.0 | 47.7 | 1.2 | 0.32 | 0.02 | 1.01 |
| 3 | Cu ₂ O(0.3 wt%)/CB | — | 3.0 | 3.7 | 0.02 | 0.00 | 0.72 |
| 4 | Co(NO ₃) ₂ (3 wt%)/Cu ₂ O/CB | 3.0 | 46.4 | 1.7 | 0.34 | 0.00 | 1.59 |
| 5 | Co(3 wt%)/Cu ₂ O/CB | 0.2 | 51.3 | 1.7 | 0.39 | 0.00 | 1.35 |
| 6 | Co(3 wt%)/Cu ₂ O/CB | 0.1 | 75.2 | 1.6 | 0.56 | 0.00 | 1.53 |
| 7 | Cu ₂ O/CoO(3 wt%)/CB | 0.1 | 47.0 | 1.3 | 0.39 | 0.00 | 1.26 |

Catalyst: 50 mg, Reaction time: 1 h
Precursor: Co(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O
Feed gas: Total 50 mL/min
CO = 6000 ppm, O₂ = 6000 ppm, H₂ = 75 %, N₂ balance
a) H₂ reduction, 400 °C, Ar 15 mL/min, H₂ 5 mL/min

的酸化反応に与える Cu₂O 添加の影響を示す。Co(NO₃)₂のみを担持し Cu₂O を添加せずに反応させた結果、CO の転化率は約 40 % であった (Run 1)。また、反応前に還元を行った場合、CO 転化率はわずかに高くなったが、H₂ と CO から CH₄ が生成した (Run 2)。一方、Cu₂O/CB では反応はほとんど進行しなかった (Run 3)。以上のことから、H₂ を転換せずに CO 酸化反応のみを進行させるためには担持した Co 種を還元する必要は無いことがわかった。

Cu₂O を Cu/Co 比 = 3.0 で添加するとわずかに CO の転化率は上昇した (Run 4)。Cu/Co 比を 0.2 とすると、さらに CO 転化率が上昇し (Run 5)、Cu₂O を Cu/Co 比 = 0.1 とした時、H₂ 転化率は増加することなく CO 転化率が 75 % と最も高い値を示した (Run 6)。これは Co(NO₃)₂ 近傍の Cu₂O が CO を吸着する事で Co(NO₃)₂ 付近の CO 濃度が上昇したためであると考えられる。さらに担持順を逆にした Cu₂O/CoOx/CB 触媒では、Co(NO₃)₂/Cu₂O/CB 触媒より CO 転化率が低下した。これは CoOx が Cu₂O 担持の際加える NaOH 水溶液に溶解するため、担持された Co が減少したためと考えられる。

H₂-TPR より Co(NO₃)₂ の還元される温度を測定 (Fig.1) した。Co(NO₃)₂/CB では 160 °C から還元が始まっているのに対し、Co(NO₃)₂/Cu₂O/CB の還元は 210 °C から始まっており、Cu₂O 添加により Co(NO₃)₂ の還元温度は約 50 °C 高温側にシフトした。Cu₂O を共担持することで Co(NO₃)₂ の還元が起こりにくくなり、CH₄ の生成を抑えて触媒

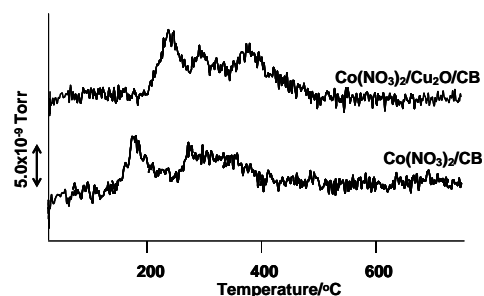


Fig. 1 H₂-TPR patterns of Co(NO₃)₂/Cu₂O/CB and Co(NO₃)₂/CB
Ar: H₂ = 20 : 10 (mL/min), 10 °C/min
Co(NO₃)₂: 3 wt%, Cu/Co = 0.1

活性を向上させていると推定される。

(2)Pt、Ru 担持カーボン触媒を用いた CO 選択酸化反応：Table 3 に種々の Pt 担持触媒を用いて反応温度 200 °C で CO 選択的酸化反応を行ったときの炭素担体の影響を示す。CO 転化率は Pt/CAG 触媒において 69.3 % となり、このとき O₂ の CO 酸化への選択率は 73.2 % となった(Run 1)。Pt/CB 触媒の場合、CO 転化率は 69.7 % を示し、Pt/CAG 触媒とほぼ同じ値となったが、O₂ の CO 酸化への選択率は 44.3 % と低い値となった(Run 2)。Pt/AC 触媒では CO 転化率 53.1 %、O₂ の CO 酸化への選択率は 34.7 % となり、いずれも低い値となった(Run 3)。Pt/CAG 触媒は Pt/CB、Pt/AC 触媒よりも活性が高いことがわかり、他の触媒に比べて、水素の転化を抑え CO を選択的に酸化していることがわかった。しかし、いずれの触媒も実用化できるほど高い活性を示したとは云えない。

そこで、活性金属を Pt から Ru に代えたときの炭素担体の影響を検討した。Ru/CAG 触媒を用いたときには、100 °C の低温でも CO 転化率は 99.5 % と高く、O₂ の CO 酸化への選択率は 63.9 % となった(Run 4)。Ru/AC、Ru/CB 触媒では CO 転化率は約 26 % となり、いずれも低い値を示した (Runs 5,6)。これら

Table 3 Selective oxidation of CO over Pt or Ru loaded carbon

| Run | Catalyst | React. Temp. (°C) | CO Conv. (%) | O Conv. (%) | O ₂ Selectivity (%) | | H ₂ Conv. (%) |
|-----|----------|-------------------|--------------|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|
| | | | | | CO | H ₂ O | |
| 1 | Ru/CAG | 100 | 69.3 | 47.3 | 73.2 | 26.8 | 0.212 |
| 2 | Ru/CB | 200 | 69.7 | 79.6 | 44.3 | 55.7 | 0.608 |
| 3 | Ru/AC | 200 | 53.1 | 76.6 | 34.7 | 65.3 | 0.691 |
| 4 | Ru/CAG | 100 | 99.5 | 77.9 | 63.9 | 36.1 | 0.647 |
| 5 | Ru/CB | 100 | 26.2 | 71.5 | 18.6 | 81.4 | 0.298 |
| 6 | Ru/AC | 100 | 26.1 | 25.2 | 64.7 | 35.3 | 0.326 |

Catalyst: Pt or Ru 1 wt% to Carbon
 Reaction time: 30 min, Feed gas: Total 50 mL/min
 CO=6000 ppm, O₂=6000 ppm, H₂=76%, N₂ balance
 Space Velocity: 60000 mL/h·g

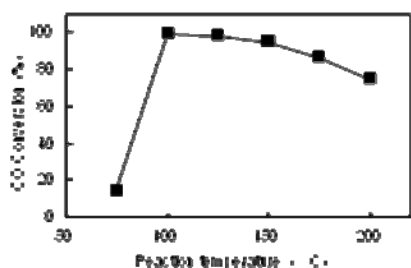


Fig. 2 Effect of reaction temperature on selective oxidation of CO over Pt loaded CAG catalyst

Catalyst: Ru/CAG, 50 mg
 Precursor: Ru₃(CO)₁₂
 Reaction time: 30 min
 Feed gas: Total 50 mL/min
 CO=6000 ppm,
 O₂=6000 ppm,
 H₂=76 %,
 N₂ balance
 Space Velocity: 60000 mL/h·g_{cat}

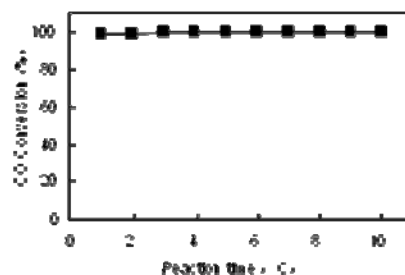


Fig. 3 Effect of reaction time on selective oxidation of CO over Pt loaded CAG catalyst

Catalyst: Ru/CAG
 Precursor: Ru₃(CO)₁₂
 Reaction temperature: 100°C
 Reaction time: 30 min
 Feed gas: Total 50 mL/min
 CO=6000 ppm,
 O₂=6000 ppm,
 H₂=76 %,
 N₂ balance
 Space Velocity: 30000 mL/h·g_{cat}

Table 4 Effect of space velocity on selective oxidation of CO over Ru loaded CAG catalyst

| Catalyst | Space Velocity (mL/h·g _{cat}) | React. Temp. (°C) | CO Conv. (%) | O ₂ Conv. (%) | O ₂ Selectivity (%) | | H ₂ Conv. (%) |
|----------|---|-------------------|--------------|--------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------|
| | | | | | CO | H ₂ O | |
| Ru/CAG | 60000 | 100 | 99.5 | 77.9 | 63.9 | 36.1 | 0.65 |
| | 40000 | 100 | 99.7 | 71.9 | 69.4 | 30.6 | 0.33 |
| | 30000 | 100 | 100.0 | 71.6 | 66.4 | 33.6 | 0.32 |
| Ru/CAG | 60000 | 75 | 14.5 | 21.5 | 33.8 | 66.2 | 0.25 |
| | 40000 | 75 | 21.2 | 37.0 | 28.7 | 71.3 | 0.39 |
| | 30000 | 75 | 61.8 | 47.8 | 64.6 | 35.4 | 0.21 |

Catalyst: Ru 1 wt% to Carbon
 Precursor: Ru₃(CO)₁₂
 Reaction time: 30 min, Feed gas: Total 50 mL/min
 CO=6000 ppm, O₂=6000 ppm, H₂=76 %, N₂ balance

のことから、Ru/CAG 触媒においては、高い CO 転化率と共に高い O₂ の CO 酸化への選択率を示し、Pt/CAG 触媒の場合と同じく水素の燃焼を抑え CO を選択的に酸化していることがわかった。

Ru/CAG 触媒の反応温度の検討：Fig. 2 に Ru/CAG 触媒を用いた CO 選択的酸化反応の反応温度の影響を示す。CO 転化率は、75 °C では 14.5 % であったが 100 °C では 99.5 % と著しく増大した。しかし、100 °C 以上では CO 転化率は低下し、200 °C で 74.7 % となった。

空間速度を 60000 mL/h·g_{cat} から 40000 および 30000 mL/h·g_{cat} に低下させたところ、転化率は増加したが、70 °C においては空間速度を 30000 mL/h·g_{cat} まで低下させても、CO 転化率は 61.8 % にとどまった。100 °C においては空間速度を 30000 mL/h·g_{cat} まで低下させると、CO 転化率がほぼ 100 % (CO 定量限界濃度：10 ppm) に達した (Table 4)。

Fig. 3 に Ru/CAG 触媒を用いて反応温度 100 °C、空間速度 30000 mL/hg_{cat} において長時間反応を行った結果を示す。CO 転化率はほぼ 100 % を維持し、10 h の反応においても活性低下は認められず、Ru/CAG 触媒が H₂

雰囲気下での CO 選択酸化反応に対して有効であることが示された。

今後、なぜ CAG を用いたときにのみ特異な活性を示したのかを明らかにすることで、さらに高活性な触媒が開発できるものと思われる。

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)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池永 直樹 (IKENAGA NAOKI)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：20232209

(2) 研究分担者

鈴木 俊光 (SUZUKI TOSHIMITSU)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：70026045

堀河 俊英 (HORIKAWA TOSHIHIDE)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：90380112