

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560772

研究課題名（和文）LPG 燃料改質触媒の開発を指向した新規触媒調製法の検討

研究課題名（英文）Study on the new preparation method for LPG-reforming catalysts

研究代表者

八尋 秀典 (YAHIRO HIDENORI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90200568

研究成果の概要：固体高分子形燃料電池用の水素燃料は都市ガス(メタン)の水蒸気改質，CO シフト反応によって得られるが，この両反応に対して耐久性に優れた触媒は高価な貴金属触媒以外はほとんど報告されていない。そこで，本研究では貴金属フリーあるいは低減した耐久性の高い触媒を開発するために新しいコンセプトの触媒調製法について検討した。また，得られた触媒を LPG 燃料へ応用するための基礎的なデータ収集を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

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：担持触媒・金属銅・白金・燃料電池・シフト反応・水素製造・スパッタリング

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)用の水素燃料は都市ガス(メタン)の水蒸気改質によって得られるが，PEFC の Pt 電極は改質ガス中に含まれる CO によってその電気的特性を阻害されるため，水蒸気改質後に CO シフト，CO 選択酸化の CO 低減技術が必要となる。燃料電池の燃料にはメタンだけでなく，石油から生成される各種炭化水素あるいはバイオマスから生成する燃料など，今後は多岐にわたると予想される。従って，多くの燃料に関して対応できる方策を考えることは今後の燃料電池開発への重要な課題である。

メタン水蒸気改質触媒および CO シフト触媒に関する歴史は古く，多くの触媒が提案されている。最近ではオンサイト型燃料電池用改質器の触媒開発が国内外で広く行われている。しかしながら，実用化に向けて克服すべき問題点がある。例えば，貴金属触媒(Ru, Pt など)はメタン水蒸気改質および CO シフトの両反応に対して活性，耐久性に優れるが，卑金属触媒を用いたときと比較して燃料電池全システムの価格が 10 倍以上となる。一方，卑金属系触媒(メタン水蒸気改質では Ni 触媒，CO シフト反応では Cu 触媒)は安価で高い活性を示すが，耐久性に乏しい。これに対し，申請者は CO シフト反応に高活

性かつ高耐久性の触媒を得るための新触媒調製プロセスを提案した。金属 Cu を得るための従来の触媒調製法はできるだけ低温で焼成し、生成した CuO を温和に還元する。一方、本申請の新触媒調製プロセスは高温で担体と不完全に反応させて、得られた触媒を還元すると、高表面積の Al₂O₃ 担体上に金属銅とスピネル型 CuAl₂O₄ がナノサイズに混合された触媒が得られる方法で、得られた触媒は高い CO シフト活性と耐久性を示す。このように金属の凝集を抑制する触媒の開発には通説とは異なった新しい概念の触媒調製法が必要であり、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では水蒸気改質反応および CO シフト反応をモデル反応として選び検討を行う。特に CO シフト反応では申請者らによって提案された、CuO/Al₂O₃ 触媒および CuFe₂O₄/Al₂O₃ 触媒を前駆体とした新触媒調製プロセスの確立化を目指す。担体の選択、焼成条件(温度、時間)、還元条件(還元雰囲気、温度)を変化させ最適調製条件について検討する。さらに、メタンの水蒸気改質に高い活性を示す Pt/Al₂O₃ 触媒をスパッタリング法を用いて調製し、触媒調製法の適応性について検討する。ここまで順調に成果が得られたら、LPG(プロパン、ブタンなど)燃料の水蒸気改質反応に挑戦する。新しい触媒調製法で得られた触媒の状態解明には ESR, 燐光, XRD, XPS, TEM, SEM, FT-IR, BET, TPR など各種分析手法を利用して検討し、触媒活性との関連について究明する。

3. 研究の方法

(1)新しいコンセプトに基づく触媒調製法の確立

Al₂O₃ 上への Cu 高分散担持の常法としては、含浸法→低温焼成→低温水素還元である。一方、申請者は含浸法→高温焼成→低温水素還元の異なったルートで触媒を調製し、担体との反応によって得られたスピネル型 CuAl₂O₄ と金属銅が表面にのみ共存する特殊な条件で、低温焼成触媒と同等な高い金属銅の分散性を有し、かつ金属銅の凝集を大きく抑制できる触媒の開発に成功した。そこで、類似の検討を構造が異なる担体(例えば、Al₂O₃ ではγ型、θ型など)やアルミナ以外の担体(SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, SiO₂ など)について行う。担体上に金属銅と他種の金属が共存する触媒の調製を検討する。担体には Al₂O₃ を使用する。

また、球状の Al₂O₃ 担体への Pt の直接担持法としてスパッタリング法を用いる。スパッタリング法は膜形成などには古くから使用されているが、触媒調製にはほとんど使用されていない。

(2)担体上の金属 Cu, Pt の状態解明

本研究の項目(1)で調製された触媒について金属 Cu および Pt の担持状態を調べる。本研究では金属と共存種をできるだけ微粒子の状態に担持することを目指しているため、XRD での結晶構造解明は困難である。そこで、金属の状態については特に昇温還元(TPR)による触媒の酸化還元能、および N₂O パルス法により金属表面積を測定して推定する。また、Pt 状態解明には CO 吸着量測定および XPS を用いて、検討する。

(3)メタン水蒸気改質反応および CO シフト触媒反応の検討

上記(1)で得られた触媒のメタン水蒸気改質反応および CO シフト反応を実施する。装置は既存の常圧固定床流通式反応装置を使用する。スパッタリング法で得られた Pt 系触媒を用いてメタン水蒸気改質反応を行う。また、Cu 系触媒を用いて CO シフト反応を行う。後者は反応前に水素による前処理(銅の還元処理)を必要とするため、その還元処理温度、昇温速度、前処理雰囲気活性および経時安定性にどのように影響するのかを調べる。また、触媒の安定性を調べる。実際の反応は起動停止が繰り返して運転されるので、反応温度を大きくスウィングさせて触媒活性がどのように変化するのかを測定する。

以上の知見を基に、メタン燃料から LPG 燃料に変えて触媒反応を行う。

4. 研究成果

本研究で検討した新触媒調製方法は、(1)高温で担持物と担体とを不完全に反応させて、その触媒を還元して、担持させたい化合物を担体上に高分散させる方法(部分反応担持法)、(2)スパッタリング法を利用した方法である。

(1)部分反応担持法

①新規 Cu/Al₂O₃ 触媒の調製

Al₂O₃ 上への Cu 高分散担持する新しい方法として、含浸担持→高温焼成→低温水素還元を提案した。得られた触媒の TPR 測定より、CuO が Al₂O₃ 担体と一部反応してスピネル型 CuAl₂O₄ を形成したとき、取り残された CuO は高分散することを明らかにした。新しい方法にて調製した触媒が従来の酸化物触媒に匹敵する CO シフト活性を示すことを見出した。また、種々の担体を用いて調製した担持 Cu 触媒では、Al₂O₃ 担体が最も優れていること、活性が担体の種類によらず金属銅表面積に依存することを明らかにした。

②Cu/Al₂O₃ 触媒への遷移金属酸化物の添加効果

Cu/Al₂O₃ 触媒に Fe, Mn, Cr, Co などの遷移金属酸化物を添加した触媒の CO シフト活性を調べたところ、CoOx, CrOx 添加で低温(150°C)活性が大幅に向上すること、また、FeOx 添加で

は高温(250°C)活性が向上することを見出した。添加系の金属 Cu の状態を昇温還元(TPR)、吸着 CO 状態を赤外分光(IR)で調べた結果、遷移金属酸化物を添加しても銅の還元されやすさは変わらないが、金属 Cu への CO 吸着状態は変化すること、金属 Cu 上の CO 吸着量と低温での触媒活性とは相関があることを見出した。これは遷移金属酸化物の添加により銅の分散性がよくなるためであると推定した。さらに FeO_x のレドックスは金属銅存在下では低温で円滑に進行することを TPR 測定により明らかにした。この結果から、Cu-FeO_x/Al₂O₃ 触媒の CO シフト反応活性の向上の理由は、金属銅だけでなく FeO_x も活性点として働くためであると推定した。

(2)スパッタリング法により調製した Pt 触媒の Pt 状態とメタン改質反応

市販の球状アルミナを担体として用い、スパッタリング法で Pt を担持した触媒のメタン水蒸気改質反応の触媒特性を評価した。スパッタリング法では金属 Pt を球状アルミナ表面近傍のみに高分散で担持できることを CO パルス測定および光電子分光(XPS)測定より明らかにした。また、本触媒をメタン水蒸気改質反応に応用したところ、含浸法で担持した触媒に匹敵する触媒活性を示すことがわかった。さらに、本触媒調製法は固体-固体触媒反応に優れていることを見出しており、現在も引き続き検討を行っている。

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)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① "Catalytic activity of multi-metallic perovskite-type oxide prepared by the thermal decomposition of heteronuclear cyano complex, Sm[Fe_xCo_{1-x}(CN)₆]_nH₂O", M. Asamoto, N. Harada, Y. Iwamoto, H. Yamaura, Y. Sadaoka, and H. Yahiro, *Topics in Catal.*, **52(6-7)**, 823-827 (2009). 査読有
- ② "Effect of Transition Metal Oxide Additives for Water-gas-shift Reaction over Supported Copper Catalyst", K. Sagata, Y. Kawanishi, M. Asamoto, H. Yamaura, and H. Yahiro, *Chem. Lett.* **38**, 172-173 (2009). 査読有
- ③ "Promotion effect of FeO_x addition on the catalytic activity of supported Cu catalysts for the water-gas shift reaction", H. Yahiro, K. Sagata, T. Yamamoto, K. Saiki, M. Asamoto, and H. Yamaura, *Catal. Lett.*, **124(3-4)**, 233-237 (2008). 査読有
- ④ "Effect of preparation routes on the catalytic activity over SmFeO₃ oxide", M. Mori, Y. Iwamoto, M. Asamoto, Y. Itagaki, H. Yahiro, Y. Sadaoka, S. Takase, Y. Shimizu, M. Yuasa,

- K. Shimano, H. Kusaba, and Y. Teraoka, *Catal. Today*, **139**, 125-129 (2008). 査読有
- ⑤ "New Catalytic System for Producing Pure Hydrogen-Water-gas-shift Reaction of Supported Copper Catalysts-", H. Yahiro, K. Saiki, T. Yamamoto, K. Sagata, M. Asamoto, and H. Yamaura, *Clean Technology 2008*, 290-293 (2008). 査読有
- ⑥ "Effect of Supported Transition Metal on CO Sensing Performance Using SnO₂ in Reducing Atmosphere", H. Yamaura, M. Nakaoka, and H. Yahiro, *Adv. Mater. Research*, **47-50**, 1518-1521 (2008). 査読有
- ⑦ "Study on the supported Cu-based catalyst for the low-temperature water-gas shift reaction", H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, and H. Yamaura, *Catal. Today*, **126**, 436-440 (2007). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 八尋秀典, スパッタリング法により球状アルミナに貴金属を担持した触媒の評価, 第103回触媒討論会, 2009年3月31日, 埼玉
- ② 八尋秀典, スパッタリング法により担持したPt触媒の評価, 2008年日本化学会西日本大会, 2008年11月15日, 長崎
- ③ 八尋秀典, アルミナ担持Cu-遷移金属酸化物触媒のWGS活性, 第38回石油・石油化学討論会, 2008年11月6日, 東京
- ④ 八尋秀典, 水性ガスシフト反応に活性なアルミナ担持Cu触媒への遷移金属酸化物の添加効果, 第102回触媒討論会, 2008年9月26日, 名古屋
- ⑤ H. Yahiro, Water-gas shift reaction of alumina supported Cu-based catalysts, 第14回国際触媒会議, 2008年7月17日, 韓国(ソウル)
- ⑥ 八尋秀典, COシフト反応に活性な担持Cu-Fe触媒の開発, 2007年日本化学会西日本大会, 2007年11月10日, 岡山
- ⑦ 八尋秀典, 拡散反射赤外分光法によるCu/Al₂O₃触媒のCO吸着挙動の検討, 100回触媒討論会, 2007年9月19日, 札幌
- ⑧ 八尋秀典, 水性ガスシフト反応におけるCu/Al₂O₃触媒へのFeO_xの添加効果, 第100回触媒討論会, 2007年9月18日, 札幌

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/~achem/solid/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尋 秀典 (YAHIRO HIDENORI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90200568

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者