

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17894

研究課題名(和文) 多様な炭素資源からの水素製造を指向した次世代触媒の開発

研究課題名(英文) Preparation of Novel Catalyst for Steam Reforming Process

研究代表者

大野 智也 (Ohno, Tomoya)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：90397365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：エタノールからの水素製造を目的としたペロブスカイト型酸化物触媒の開発を実施した。本研究では、液相法と還元析出法を組み合わせる事で、これまで低表面積・担持する金属触媒成分の低い分散性が課題とされてきたペロブスカイト型酸化物触媒の改良を実施し、非常に高いエタノール添加率及び水素収率を得る事に成功した。

上述した目的を達成するため、金属触媒成分としてCo及びNiを、ペロブスカイト型酸化物にLaAlO₃を選択し、金属触媒成分をLaAlO₃のBサイトに固溶した触媒ナノ粒子を液相法により作製した。その後、適切な条件で還元析出法により金属触媒成分を表面に析出させる事で課題を解決し、水素収率80%を達成した。

研究成果の概要(英文)：The novel perovskite catalyst for steam reforming process using ethanol was developed by chemical solution deposition with partial reduction process. In general, the subject of the perovskite catalyst has been well known as a low surface area and a low dispersibility of metal catalyst component on the perovskite. As a result, the developed method successfully dissolved the above subjects.

In this study, we selected LaAlO₃ as a target material, and Ni and Co was selected as a metal catalyst component. Thus, we prepared La(Al,Ni)O₃ and La(Al,Co)O₃ by chemical solution deposition. Subsequently, the obtained catalyst was reduced to generate the metal catalyst component on the perovskite catalyst. In conclude, the highest H₂ yield was attained at 943 K reduction temperature in the case of La(Al,Co)O₃, and the calculated H₂ yield and the conversion ratio was 78 % and 99 %, respectively.

研究分野：無機材料・粉体工学・セラミックス

キーワード：液相法 触媒ナノ粒子 ペロブスカイト型酸化物 水蒸気改質 還元析出

1. 研究開始当初の背景

燃料電池などで使用する水素は、天然ガス(メタン)の水蒸気改質プロセスにより製造されるが、資源安定確保の観点から、メタン以外の炭化水素を原料とする水蒸気改質プロセスについて検討されていた。しかしメタン水蒸気改質プロセスで使用する Ni/Al₂O₃ 触媒をその他の炭化水素を原料とする水蒸気改質プロセスに適用した場合、プロセス中に発生する炭素成分が触媒粒子表面に付着し、触媒が失活してしまう課題が報告されていた。この課題の解決手段の一つとして、結晶格子中の酸素が移動しやすい事を利用したペロブスカイト型酸化物触媒が提案されていたが、ペロブスカイト型酸化物の表面積は非常に低いこと、また平坦な表面を持つため、ペロブスカイト型酸化物粒子表面に担持させる金属触媒成分の分散性が低下してしまうことが指摘されており、工業的に応用可能な新規触媒材料の開発が求められていた。すなわち下記に示す条件、1. プロセス中に析出する炭素物質が除去可能な材料、2. 比較的表面積が高い触媒粒子、3. 担持させる金属触媒成分の分散性が高いこと、が満たされる新規触媒材料を提案出来れば、エタノールなど炭素成分が析出しやすい原料を用いても水蒸気改質プロセスが利用できると考えられていた。

2. 研究の目的

本申請研究では上述した条件の内、ペロブスカイト型酸化物粒子表面での金属触媒成分の分散性の改善を目的として、液相法と還元析出法を組み合わせた手法を提案し、目的とする触媒粒子の作製を試みた。これまで我々の研究グループでは、チタン酸バリウムをはじめとするペロブスカイト型酸化物を母粒子表面にコーティングすることで表面積の課題を解決し、水蒸気改質プロセスに対して比較的良好な触媒特性が得られたことを報告してきた。しかし金属触媒成分を含浸担持させる場合、ペロブスカイト型酸化物の平坦な表面では、塊として金属成分が析出し、分散性の改善は難しかった。そこで、スピネル系材料に対して実施されていた還元析出法をペロブスカイト型酸化物に適用することで、この課題の解決を試みた。

還元析出法は、難還元性材料と易還元性材料を組み合わせて固溶体を作製し、易還元領域のみを選択的に還元することで金属成分を酸化物粒子表面に析出させる。そのため本申請研究では、難還元性領域に LaAlO₃ を選択し、金属触媒成分に Ni もしくは Co を選択、すなわち易還元性領域に LaNiO₃ もしくは LaCoO₃ を選択した。還元析出法では、難還元性領域と易還元性領域の割合、そして還元条件が非常に重要となるため、La(Al_xNi_{1-x})O₃、La(Al_xCo_{1-x})O₃ を液相法で作製する際、x を 0.1 ~ 0.9 で変化させる事で最適な組成の決定、そして還元条件を制御し、エタノール水蒸気

改質プロセスに適用する事で、最適な金属触媒成分量の決定と還元条件を決定した。そして申請時の目標であった、研究開始当時に報告されていたペロブスカイト型酸化物触媒をエタノール水蒸気改質プロセスに適用した例と同条件で、報告値の 1.5 倍となる水素収率 50 % を目指した。

3. 研究の方法

これまで還元析出法に適用する材料は、主に固相法を用いて作製されてきたが、触媒粒子として本手法を適用する際、金属触媒成分の分散性以外に、元となる酸化物触媒粒子の表面積の向上も求められる。そのため高温焼成が必要な固相法で触媒粒子を作製した場合、金属触媒成分の分散性の改善が達成されたとしても、全体の表面積が低下し、高い触媒活性が期待出来ない。そこで本申請研究では、前述したように還元析出法と低温合成が可能と言われている液相法を組み合わせ、元となる触媒粒子の表面積の改善も試みた。しかし、液相法で三成分系以上の多成分系材料を作製する場合、共沈法を適用すると、同時に全ての成分を沈殿させる pH 領域を決定する事は非常に困難である。そのため、主に電子材料セラミックス合成で使用されるゾルゲル法を選択する必要があるが、本申請研究で提案する La(Al_xNi_{1-x})O₃、La(Al_xCo_{1-x})O₃ をゾルゲル法で作製する場合、Al アルコキシドの加水分解速度は非常に早いため、目的とする材料合成は非常に難しい。そこで本申請研究では、使用する金属アルコキシドの加水分解速度を粘度計などの使用で決定し、有機酸を用いて加水分解速度の制御を行う事で目的の材料を作製した。また作製した触媒粒子の還元後、還元領域の決定を行なうため、作製した触媒粒子を樹脂に埋め込み、イオンサイザーで粒子断面の測定が可能な試料を作製し、透過型電子顕微鏡により粒子最表面部分の断面観察を行うことで、還元によりペロブスカイトの結晶格子が壊される領域の決定を行なった。さらに雰囲気制御した系内で還元後の触媒粒子を再酸化させ、そこで使用した酸素量を測定する事で、還元領域内の還元状況を決定した。

作製した触媒粒子は、[H₂O]/[C₂H₅OH] = 5.0、W/F = 2.0 (g-cat・h/C₂H₅OH-mol)、873 K の条件でエタノール水蒸気改質プロセスに適用し、触媒層通過後の水素流速及び、触媒層通過前のエタノール流速より水素収率の決定を行なった。また反応後の副生成物をガスクロマトグラフにより測定する事で、還元条件の違いによる反応の違いを決定し、触媒粒子表面の状態を検討した。

4. 研究成果

はじめに金属触媒成分である Ni 及び Co を LaAlO₃ の B サイトに置換可能であるかを評価するため、作製した触媒粒子の XRD パターンを Fig.1 に示す。

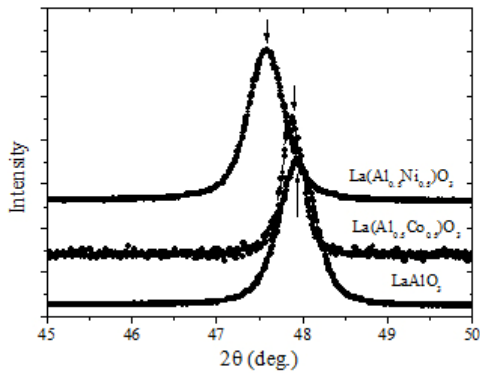


Fig.1 それぞれの触媒粒子の XRD パターン

Fig.1 より LaAlO_3 、 $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ 触媒粒子の 200 面のピーク位置を比較したところ、Co 及び Ni が置換することでピーク位置が低角度側にシフトしている様子を確認した。元素の大きさは $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Al}$ であるため、それぞれの元素がペロブスカイト格子の B サイトに置換した結果、格子が大きくなったと考え、この結果は妥当であり、当初の目的どおり還元析出法に適用可能な触媒粒子の液相合成に成功したと結論づけた。

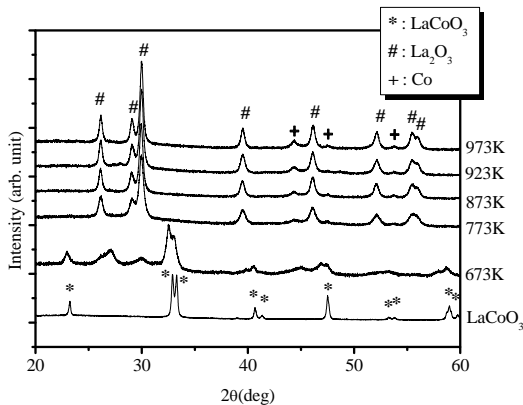


Fig.2 LaCoO_3 の還元処理における還元温度による結晶相への影響

Fig.2 に Co を置換した例において、還元処理による結晶相への影響を示す。 LaAlO_3 は非常に難還元性材料として知られているため、973 K での水素還元処理（水素流速 30 mL/min.）ではペロブスカイト型格子は完全に維持されていた。しかし易還元性領域である LaCoO_3 は Fig.2 に示すように 673 K での還元処理において LaCoO_3 の格子は壊れ始め、773 K で完全にペロブスカイトの格子は無くなる。しかし $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ に対して、同様に還元処理を行い、XRD パターンを評価したところ 1073 K での還元処理においてもペロブスカイトの格子は維持されていることを確認した。また 1073 K で還元を行なった場合でも、僅かな Co と思われるピークは確認出来たが、明確なピークは確認出来なかった。これは、難還元性領域である LaAlO_3 が、易還元性領

域である LaCoO_3 の還元を抑制したため、還元析出により、金属触媒成分が塊として析出する事を防いだと考えられる。すなわち、当初の想定どおり、還元析出法を用いる事で高い分散性を維持した金属触媒成分の析出が達成されたと結論づけた。この現象は透過型電子顕微鏡+エネルギー分散型 X 線分析 (TEM + EDS) の結果でも示されており、Fig.3 における還元析出後の TEM+EDS の結果から、900 K 以上での還元処理においても Co が大きな塊として析出していない事が確認できる。

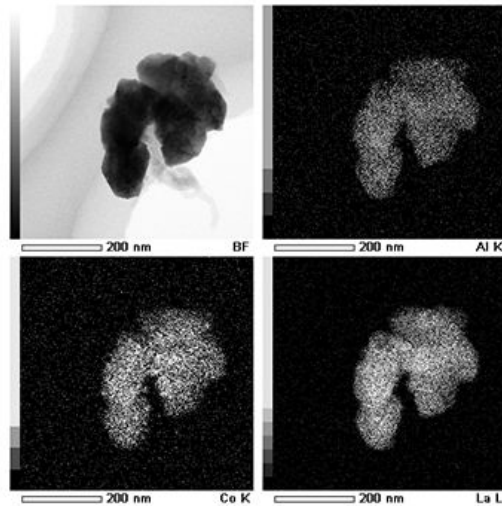


Fig.3 948 K で水素還元処理後の $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ 粒子の TEM+EDS

Ni を金属触媒成分として選択した系でも、Co の場合とほぼ同様の現象を確認しており、いずれの場合でも還元析出法が有効であった。しかし、 LaNiO_3 は LaCoO_3 よりも還元し易い事が報告されており、これが原因となって $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ の場合には、還元後の XRD パターンにおいて $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_3$ 以上に金属成分のピークが確認された。これは高温での還元処理において特に顕著であり、この事から $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ を高温で水素還元した場合、金属触媒成分である Ni は、Co に比べて塊として析出している、すなわち金属触媒成分の分散性が低下していると考えられる。

本申請研究では、「研究の方法」にも示したように、還元処理した際に粒子最表面からどの程度までペロブスカイトの格子が壊されているかを評価するため、断面 TEM 観察を行なった。より還元処理の影響を確認しやすい $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_3$ の場合における、873 K での水素還元前と還元後の触媒粒子表面の断面 TEM 観察の結果を Fig.4 に示す。Fig.4 より、還元前は粒子最表面までペロブスカイトの格子を示す格子線が確認できるが、水素還元後では、最表面から数 nm の領域まで格子線が消え、アモルファス構造を示している事を確認した。すなわち、粒子最表面領域のみが還元され、粒子内部は

ペロブスカイト型構造が維持されており、これらは XRD の結果を支持している。

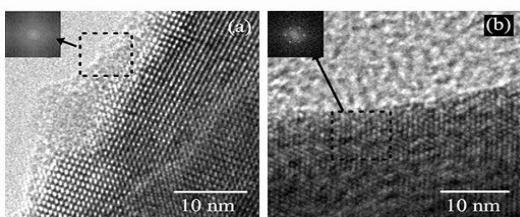


Fig.4 La(Al_{0.5}Ni_{0.5})O₃ の場合における、873 K での(a)水素還元後と(b)還元前の触媒粒子表面の断面 TEM 観察の結果

また再酸化に必要な酸素量を評価したところ、アモルファス領域には金属 Ni が存在している事を示唆する結果が得られた。

一般的に触媒活性は、触媒粒子の表面積に大きく依存することが知られている。また水素還元処理を行う事で、例えば MoO₃などはモリブデン水素ブロンズを形成し、表面積が大きく変化する事も報告されている。本申請研究でも、水素還元処理により金属触媒成分を粒子表面に析出させているため、還元条件の違いによる表面積への影響を調査した。

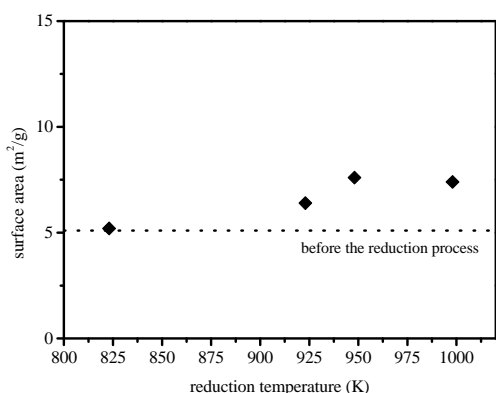


Fig.5 La(Al_{0.5}Co_{0.5})O₃ 粒子の還元温度の違いによる表面積への影響

Fig.5 より La(Al_{0.5}Co_{0.5})O₃ 粒子の場合では、還元温度が上昇するにつれて僅かに表面積が増加する現象を確認した。これは粒子最表面への金属触媒成分の析出が原因と考えられる。しかし MoO₃などのように、表面積の大幅な上昇は認められず、また後述するように水素生成速度と表面積の変化に相関性が認められないことから、今回のケースでは触媒活性に対して表面積の影響はほぼ無視できると結論づけた。

最後に還元処理した触媒粒子をエタノール水蒸気改質プロセスに適用した結果を示す。本申請研究では、これまで他の研究グループが報告したエタノール水蒸気改質プロセスの結果と比較するため、報告と同じ測定条件である [H₂O]/[C₂H₅OH] = 5.0、W/F = 2.0 (g-cat · h/C₂H₅OH-mol)、873 K でエタノール水蒸気改質プロセスを行なった。

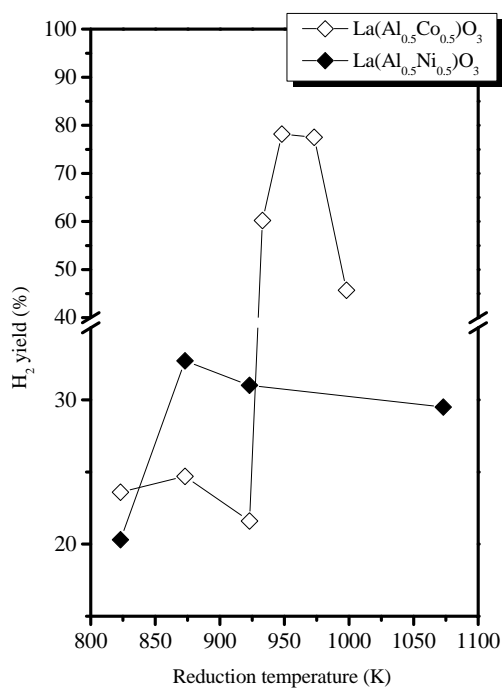


Fig.6 La(Al_{0.5}Ni_{0.5})O₃ と La(Al_{0.5}Co_{0.5})O₃ 触媒粒子の還元温度の違いによるエタノール水蒸気改質プロセスにおける 6 時間後の水素収率への影響

Fig.6 に金属触媒成分として Co 及び Ni を選択した場合における、還元条件の違いによる 6 時間後の水素収率への影響を示す。Fig.6 より、La(Al_{0.5}Ni_{0.5})O₃ 粒子を用いた場合、還元温度 875 K 付近から急激に水素収率が増加した事を確認した。これは、875 K 以上で Ni 触媒成分が粒子表面に析出し、水蒸気改質プロセスが進行した事が要因と考えられる。また 875 K 以上で水素還元した場合、反応 6 時間後の水素収率は徐々に低下している。これは高温下で還元処理を行った事で、粒子表面に析出した Ni 成分同士が焼結してしまい、結果的に金属触媒成分の分散性が低下したためと考えられる。これに対して、より金属触媒成分が還元し難い La(Al_{0.5}Co_{0.5})O₃ 粒子の場合、925 K 以上の還元条件で急激に水素収率が上昇した。これは Ni の場合と同様に 925 K 以上で Co 成分が粒子表面に還元析出したことが原因だと考えられる。また Ni の場合と同様に、還元温度が 973 K 以上では析出した Co 成分同士が焼結してしまい、金属触媒成分の分散性が低下したことで、水素収率も減少した。しかし Co を金属触媒成分として選択した場合、還元析出により金属触媒成分が高い分散性を維持して触媒表面に存在する事が可能となった。そしてこれにより、953 K から 973 K の還元条件で還元析出を行なった触媒粒子において、平衡添加率となり、約 80 %の水素収率を達成した。すなわち当初目的としていた、今回の

プロセス条件での水素収率 50 %を大幅に超える触媒活性が実現できた。

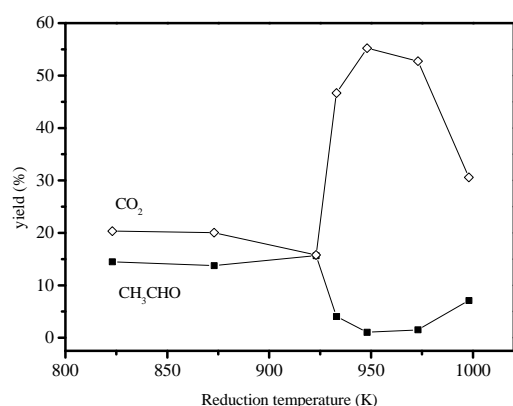


Fig.7 La(Al_{0.5}Co_{0.5})O₃触媒粒子を用いた際の、還元条件の違いによる反応副生成物の収率への影響

また、還元条件により触媒表面の状態が変化した場合における反応プロセスへの影響を調査するため、反応副生成物について検討した。還元温度の違いによる反応6時間後のCO₂とアセトアルデヒドの収率への影響をFig.7に示す。Fig.7より、水素収率が高くなった還元温度923 K以上でCO₂の収率が上がり、アセトアルデヒドの収率が下がっている事を確認した。水蒸気改質プロセスが進む場合、同時にCOシフト反応も進むためCO₂の収率は上がる。そのため923 K以上での還元条件では、還元析出により十分な金属触媒成分が表面に存在し、当初の想定どおり水蒸気改質プロセスが主反応として進行したと結論づけた。しかし923 K以下の還元条件では、アセトアルデヒドの収率が高く、CO₂の収率は低い。これはエタノールの脱水素反応が進行した事が要因と考えられる。また金属触媒成分が最表面に全く存在しない場合、脱水反応が主反応として進行しエチレンが生成すると報告されている。しかし今回の還元条件では、全ての条件においてエチレンはほぼ生成していない事から、還元温度が低い条件でも僅かな金属触媒成分は触媒表面に存在していると考えられる。すなわち923 K以下の還元温度では、金属触媒成分は析出するが、水蒸気改質プロセスの進行に十分な量は存在せず、923 K以上の還元条件において水蒸気改質プロセスが主反応となる十分な量の金属成分が析出したと考えられる。これらの結果から、当初目標とした水素収率を大幅に超えるペロブスカイト型酸化物触媒を、液相法と還元析出法を組み合わせる事で作製する事に成功したと結論づけた。すなわち、金属触媒成分の適切な選択、最適な還元条件の探索を行う事で、結晶性が非常に良く平坦な表面を持つペロブスカイト型酸化物粒子表面に、高い分散性をもつ金属触媒成分を析出させる事が可能であ

ると確認出来た。ペロブスカイト型酸化物は、そのAサイトとBサイトの金属成分の組み合わせを変化させる事で、様々な諸特性を付与する事が可能な材料であり、本申請研究の成果を使用する事で、水蒸気改質プロセス以外に適用可能な新規触媒材料の開発にも貢献できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

T. Ohno, S. Ochibe, H. Wachi, S. Hirai, T. Arai, N. Sakamoto, H. Suzuki and T. Matsuda, "Preparation of metal catalyst component doped perovskite catalyst particle for steam reforming process by chemical solution deposition with partial reduction" Adv. Powder Technol. 29 (2018) pp.584-589. 査読有

大野智也、鈴木久男 "液相法によるハイブリッドナノ粒子の合成" 化学工業 68[11] (2017) pp.72-77. 査読無

大野智也 "液相法によるナノ粒子表面への酸化物材料のナノコーティング" 塗装工学 52(3) (2017) pp.4-9. 査読有

大野智也 "ペロブスカイト型触媒ナノ粒子の合成と特性" 工業材料 64 (2016) pp.46-50 ISSN 0452-2834 日刊工業新聞社 査読無

大野智也、松田剛 "液相法による高表面積を有するペロブスカイト触媒の開発" 粉体工学会誌 53 (2016) pp.436-441. 査読有

T. Ohno, T. Masuda, S. Ochibe, S. Hirai, H. Suzuki, T. Arai, N. Sakamoto, N. Wakiya and T. Matsuda, Effect of the reduction condition on the catalytic activity for steam reforming process using Ni doped LaAlO₃ nano-particles" Adv. Powder Technol., 27 (2016) pp.179-183. 査読有

〔学会発表〕(計10件)

S. Ochibe, H. Wachi, S. Hirai, T. Matsuda, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Ohno "Effect of the reduction condition on the catalytic activity for steam reforming process using alkoxide derived catalyst with partial reduction" The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (2017 Nov. 22-25, Hamamatsu)

和知英樹、落部奨之、平井慈人、松田剛、坂元尚紀、脇谷尚樹、鈴木久男、大野智也 "液相合成したペロブスカイト型酸化物ナ

ノ粒子の水蒸気改質への触媒としての応用” 2017 年度 粉体工学会 秋季研究発表会 (2017 年 10 月 10-11 日 大阪)

T. Ohno, S. Ochibe, H. Wachi, S. Hirai, T. Matsuda, H. Suzuki “Preparation of Perovskite Catalyst for Steam Reforming Porcess by Chemical Solution Deposition with Partial Reduction” The 7th Asian Particle Technology Symposium (APT2017) (2017 July 30 - Aug. 3, Taoyuan, Taiwan)

落部奨之、平井慈人、松田剛、坂元尚紀、脇谷尚樹、鈴木久男、大野智也 “還元析出法により作製したペロブスカイト型酸化物触媒の還元温度による触媒特性への影響” 2016 年度 粉体工学会 秋季研究発表会 (2016 年 11 月 29-30 日 東京)

落部奨之、平井慈人、松田剛、大野智也 “還元析出法により作製したペロブスカイト型酸化物触媒の還元温度による触媒特性への影響” 平成 28 年度日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 (2016 年 10 月 27-28 日 札幌)

大野智也、平井慈人、松田 剛、坂元 尚紀、脇谷 尚樹、鈴木 久男 “還元析出法を用いたペロブスカイト型酸化物触媒の開発” 第 54 回粉体に関する討論会(2016 年 9 月 12-14 日 登別)

T. Ohno “Preparation of the high performance catalyst for steam reforming process” Jozef Stefan Institute Seminar (2016 July 1-2, Ljubljana, Slovenia)

T. Ohno, T. Matsuda and H. Suzuki “Preparation of Novel Catalyst for Steam Reforming Process by Chemical Solution Deposition” IUMRS-ICAM2015 (2015 Oct. 26-29, Jejudo, Korea) Invite

大野智也、平井慈人、松田剛、坂元尚紀、鈴木久男 “金属触媒成分をドーブした LaAlO₃ 触媒の還元条件による触媒特性への影響” 2015 年度粉体工学会秋季研究発表会 (2015 年 10 月 13-14 日 大阪)

T. Ohno, T. Matsuda and H. Suzuki, “Preparation of Novel Catalyst for Steam Reforming Process by Chemical Solution Deposition” The 6th Asian Particle Technology Symposium (APT2015) (2015 Sep. 15-18, Seoul, Korea) Invite

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称： 空気電池用電極触媒及び空気電池
発明者：大野智也、平井慈人、松田剛
権利者：国立大学法人北見工業大学
種類： 特許
番号： 特願 2017-128446
出願年月日： 2017 年 6 月 30 日
国内外の別： 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

大野 智也 (OHNO, Tomoya)
北見工業大学・工学部・教授
研究者番号： 9 0 3 9 7 3 6 5