

令和元年6月11日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07802

研究課題名(和文) 新規な手法で作製した二元系Cu触媒担持木質バイオマス炭素化物の水素製造用触媒特性

研究課題名(英文) Catalytic performance of wood biomass charcoal loaded with binary Cu catalyst produced by novel method for Hydrogen production

研究代表者

浅田 隆志 (ASADA, Takashi)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：60434453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：共沈法で調製したCu-Mn触媒とCu-Zn触媒をボールミル処理によりスギおが屑に担持した後、炭素化することにより金属比を維持したまま簡便にCu-Mn触媒とCu-Zn触媒を担持したスギ炭素化物を調製する方法を開発した。Cu-Mn触媒担持については、一酸化炭素酸化反応、Cu-Zn触媒担持については、水性ガスシフト反応に対する触媒性能を評価したところ、いずれも炭素化後に過マンガン酸カリウム溶液中で処理することにより触媒活性が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果によりボールミルを用いてCu-Mn触媒とCu-Zn触媒を担持したスギ炭素化物を簡便に作製する方法を開発した。作製したCu-Mn触媒とCu-Zn触媒担持スギ炭素化物はそれぞれ水素リッチガス中での一酸化炭素酸化反応と水性ガスシフト反応の触媒性能を示したことから、安価で省資源型、資源循環型の触媒として、燃料電池用の水素燃料の製造等が期待される研究成果が得られた。また、再生可能な資源である木材の高度利用、高機能化につながる研究成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：An easy production method of the cedar charcoals loaded with Cu-Mn catalyst and Cu-Zn catalyst was developed. The Cu-Mn catalyst and the Cu-Zn catalyst were prepared by a coprecipitation procedure. The cedar charcoals loaded with the Cu-Mn catalyst or the Cu-Zn catalyst were produced by loading of each catalyst on cedar sawdust using a ball mill and subsequent carbonization. The catalytic performances of the charcoal loaded with the Cu-Mn catalysts for CO oxidation and the charcoal with loaded with the Cu-Zn catalyst for water-gas shift reaction were evaluated respectively. Both catalytic performances were improved by the treatment with KMnO₄ solution.

研究分野：バイオマス資源工学

キーワード：木質バイオマス 炭素化 触媒 ボールミル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマスの熱分解により得られる木質バイオマス炭素化物(いわゆる木炭)は、古くから主に燃料として活用されている。一方、木質バイオマス炭素化物はその多孔性のため、環境浄化等の分野において吸着材や触媒の担体としての利活用が拡大しており、多くの研究例が報告されている。さらに木質バイオマスの利活用を推進するためには、従来の活性炭や木炭にない新たな機能性、あるいは従来製品よりも高い機能性をもつ材料の開発が望まれており、国内外で積極的に研究されている。

これまでの研究において木質バイオマス炭素化物を金属溶液に浸漬する浸漬法を用いて木質バイオマス炭素化物に金属化合物を担持することにより、水中のリンや亜鉛の除去能等の通常の炭素化物にはない機能性を付与することができることを報告してきた。しかし、浸漬法による金属担持は、水等の溶媒に難溶性の金属化合物に適用できず、また2種類の金属を制御して担持することが困難という問題があった。このような問題に対して、ボールミル処理を用いて木質バイオマスに金属化合物を担持し炭素化する従来にない金属担持炭素化物の作製方法を考案した。また、銅酸化物や鉄化合物、酸化チタン等の金属化合物に関して、簡便に任意の量で担持した炭素化物が作製できること、またその生成物の表面特性等を明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究では、ボールミル処理による金属担持炭素化物の作製を Cu-Mn 触媒と Cu-Zn 触媒の二元系 Cu 触媒に適用して、生成物の特性を評価するとともに、それぞれ CO 酸化反応と水性ガスシフト反応触媒としての特性を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) Cu-Mn 触媒担持スギ炭素化物 (CuMnChar) の調製

0.1 mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の同量を混合した後、1 mol/L の Na_2CO_3 水溶液を溶液の pH が 9 になるまで滴下し沈殿 (CM) を生成させた。乾燥 CM 3 g と乾燥スギおが屑 20 g を遊星ボールミル (Fritsch 製 P-6) で処理した後、蓋をしたるつぼ内で電気炉 (いすゞ製作所製 EPDS-7.2R) を用いて 700 °C で炭素化し Cu-Mn 触媒担持スギ炭素化物 (CuMnChar) を作製した。さらに、CuMnChar 3 g を 0.05 mol/L の KMnO_4 水溶液 50 mL に入れホットスターラーで加熱処理した。試料名は 2CMC-0x のように示し、初めの数字 2 は CM 調製時の Cu と Mn のモル比、最後の 0x は KMnO_4 処理したことを示す。

(2) Cu-Zn 触媒担持スギ炭素化物 (CuZnChar) の調製

0.25 mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を Cu と Zn のモル比が 2 : 1 となるように混合した後、0.25 mol/L の Na_2CO_3 水溶液を溶液の pH が 7 になるまで滴下し沈殿 (CZ) を生成させた。乾燥スギおが屑 25 g に対して乾燥 CZ を 10 wt.% の割合でボールミル容器に入れ卓上型ボールミル架台 (アズワン製 PM-001) を用いて処理した後、蓋をしたるつぼ内で電気炉を用いて 700 °C で炭素化し Cu-Zn 触媒担持スギ炭素化物 (CuZnChar) を作製した。 KMnO_4 溶液による処理は CuMnChar と同様に処理した。試料名は 2CZC-0x のように示し、初めの数字 2 は CZ 調製時の Cu と Zn のモル比、最後の 0x は KMnO_4 処理したことを示す。

(3) 細孔特性および表面観察

CuMnChar および CuZnChar の Cu, Mn, Zn 含有量は蛍光 X 線分析装置 (Rigaku 製 EDXL300), BET 比表面積と全細孔容積はガス吸着測定装置 (Quantachrome 製 Autosorb-1), 表面観察は蛍光 X 線分析装置 (EDX) を装備した走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立ハイテクノロジーズ製 SU8000 あるいは日本電子製 JSM-6380LANV) を用いて測定した。

(4) 触媒性能評価

触媒性能評価は固定床流通型反応器を用いて評価した。CO 酸化反応の触媒性能評価は、CO 1%, N_2 39%, H_2 60% の混合ガス 40 mL/min と乾燥空気 10 mL/min を混合して CuMnChar に流通し、反応温度 80 °C で試験した。水性ガスシフト反応の触媒性能評価は、精製水を 150 °C で加熱した気化器を通じて 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ で添加した CO 15%, CO_2 10%, H_2 75% の混合ガスを 30 mL/min で CuZnChar に流通し、反応温度 250 °C で試験した。各流出ガスを 1 時間ごとに 10 分間採取しガスクロマトグラフィーを用いて流出ガスの CO 濃度を測定した。CO 転化率は次のように算出した。

$$\text{CO 転化率 (\%)} = (\text{CO}_0 - \text{CO}_t) / \text{CO}_0$$

CO₀: ブランク試験における流出ガス中の CO 濃度 vol. %

CO_t: 流出ガス中の CO 濃度 vol. %

4. 研究成果

(1) Cu-Mn 触媒担持スギ炭素化物 (CuMnChar) の調製と表面特性

CuMnChar の Cu と Mn 含有量および BET 比表面積、全細孔容積を Table 1 に示す。 KMnO_4 処理していない CMC および 2CMC については、添加した CM と 2CM の Cu/Mn モル比を維持したまま担持できた。 KMnO_4 溶液中における加熱処理により、CMC-0x および 2CMC-0x の Cu 含有量は、それぞれ CMC および 2CMC に比べて減少し、Mn 含有量は増加した。これは KMnO_4 溶液中の加熱処理により担持された Cu と Mn 化合物の一部が CuMnChar から脱離し、また同時に KMnO_4 溶液中の KMnO_4 が CuMnChar に吸着し、結果として Cu は含有量が減少、Mn は含有量が増加したと考えられる。

また、 KMnO_4 処理していない CMC と 2CMC に比べて KMnO_4 処理した CMC-0x と 2CMC-0x の BET 比

表面積と全細孔容積はいずれもわずかに減少した。溶液中に浸漬したことにより、Cu や Mn 化合物等が担体であるスギ炭素化物の細孔内に吸着したためと考えられる。

Fig. 1 に 2CMC, Fig. 2 に 2CMC-Ox の SEM 画像と EDX によるマッピング画像を示す。

Table 1 CuMnChar の Cu と Mn 含有量, Cu と Mn のモル比, BET 比表面積, 全細孔容積

Sample	Cu (wt%)	Mn (wt%)	Cu/Mn ratio (molar ratio)	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (×10 ⁻¹ cc/g)
CM	29.4	25.6	1.0	-	-
2CM	38.2	16.6	2.0	-	-
CMC	8.4	7.1	1.0	442	2.50
CMC-Ox	7.2	9.2	0.67	424	2.28
2CMC	11.2	4.9	2.0	417	2.40
2CMC-Ox	10.5	8.3	1.2	363	2.09

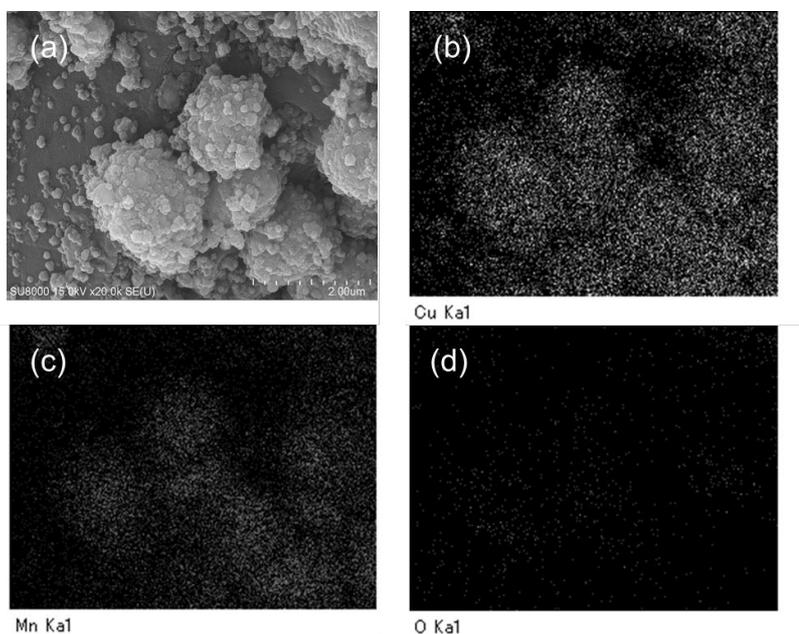


Fig. 1 2CMC の (a) SEM 画像, EDX による (b)Cu, (c)Mn, (d)O のマッピング画像

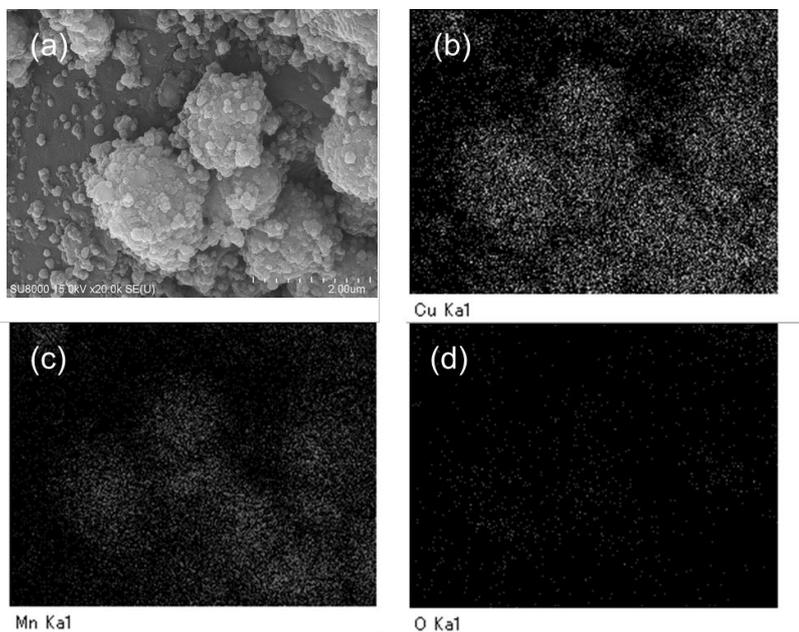


Fig. 2 2CMC-Ox の (a) SEM 画像, EDX による (b)Cu, (c)Mn, (d)O のマッピング画像

Fig. 1 と Fig. 2 の SEM 画像から共沈金属粒子がスギ炭素化物表面に担持されている様子が観察された。また EDX のマッピング画像から共沈金属粒子は Cu と Mn からなることが確認された。ボールミル処理とそれに続く炭素化処理により簡便に Cu-Mn 触媒をスギ炭素化物に担持できることが明らかになった。また, Fig. 1 と Fig. 2 の 0 のマッピング画像を比較すると KMnO_4 溶液中における加熱処理により Cu-Mn 触媒表面の酸素が増加した様子が観察された。

(2) Cu-Mn 触媒担持スギ炭素化物 (CuMnChar) の一酸化炭素酸化反応触媒性能
 作製した CuMnChar による CO 転化率の経時変化を Fig. 3 に示す。

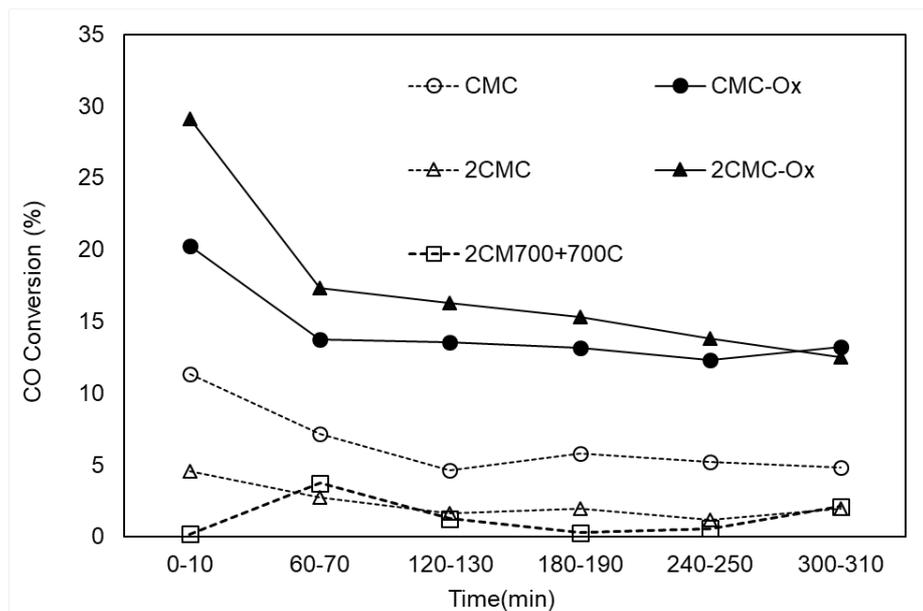


Fig. 3 CuMnChar の一酸化炭素転化率の経時変化

全体的に KMnO_4 処理していない CMC および 2CMC については CO 転化率が低い傾向であり KMnO_4 処理により CuMnChar に担持した CM の表面の酸素が増加したことで, CO 酸化反応の触媒性能が向上したと考えられる。また, 2CM を 700 空气中で加熱した 2CM700 と 700 で炭素化したスギ炭素化物 (700C) の混合物である 2CM700+700C を CMC-Ox や 2CMC-Ox と比較すると Cu-Mn 触媒をスギ炭素化物に担持したことにより, CO 酸化反応の触媒性能が向上したことが示された。触媒金属とスギ炭素化物の単なる混合ではなく, スギ炭素化物の表面に Cu-Mn 触媒が担持されたことにより, CO と Cu-Mn 触媒の接触時間が増加した, あるいは Cu-Mn 触媒の活性面積が増加した等が理由として考えられるが, 正確なメカニズムについて本研究では明らかにできなかった。

CMC-Ox と 2CMC-Ox を比較すると 240 分までは Cu/Mn モル比が高い 2CMC-Ox の転化率の方が高かったが, 300 分経過後は同程度の転化率であった。Cu-Mn 触媒は水分により活性が低下することが報告されている。Cu/Mn モル比が高いと初期の転化率が高いが, 活性の低下は大きかった。Cu/Mn モル比が小さい CMC-Ox の方が触媒活性の低下が少ない結果であった。

(3) Cu-Zn 触媒担持スギ炭素化物 (CuZnChar) の調製と表面特性

CuZnChar と CZ の Cu と Zn 含有量および BET 比表面積, 全細孔容積を Table 2 に示す。

Table 2 CuZnChar の Cu, Zn, Mn 含有量, Cu と Zn のモル比, BET 比表面積, 全細孔容積

Sample	Cu (wt%)	Zn (wt%)	Mn (wt%)	Cu/Zn ratio (molar ratio)	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume ($\times 10^{-1} \text{ cc/g}$)
2CZ	38.2	19.5	<0.1	2.0	-	-
2CZC	7.3	3.4	<0.1	2.2	486	3.1
2CZC-Ox	5.6	2.7	2.7	2.1	431	3.0

KMnO_4 処理していない 2CZC の Cu/Zn モル比は 2.2 であった。ボールミル処理時に添加した 2CZ の Cu/Zn モル比は約 2 であり, 2CZC は Cu/Zn モル比がほぼ維持されたまま担持された。また, KMnO_4 溶液中における加熱処理により 2CZC-Ox の Cu と Zn の含有量はどちらも 2CZC に比べて減少したが, Cu/Zn モル比は 2.1 であり, ボールミル処理時に添加した 2CZ の Cu/Zn モル比をほぼ維持していた。2CZC-Ox は KMnO_4 処理の結果, Mn の含有量が Zn 含有量と同程度の 2.7 wt% で

あった。

BET 比表面積は CuMnChar と同様に KMnO_4 溶液で処理したことにより 2CZC-0x の BET 比表面積と全細孔容積は 2CZC に比べてわずかに減少した。CuMnChar の場合と同様に脱離した Cu と Zn 化合物の他に KMnO_4 等がスギ炭素化物の細孔に吸着したと考えられる。

Fig. 4 に 2CZC, Fig. 5 に 2CZC-0x の SEM 画像と EDX によるマッピング画像を示す。

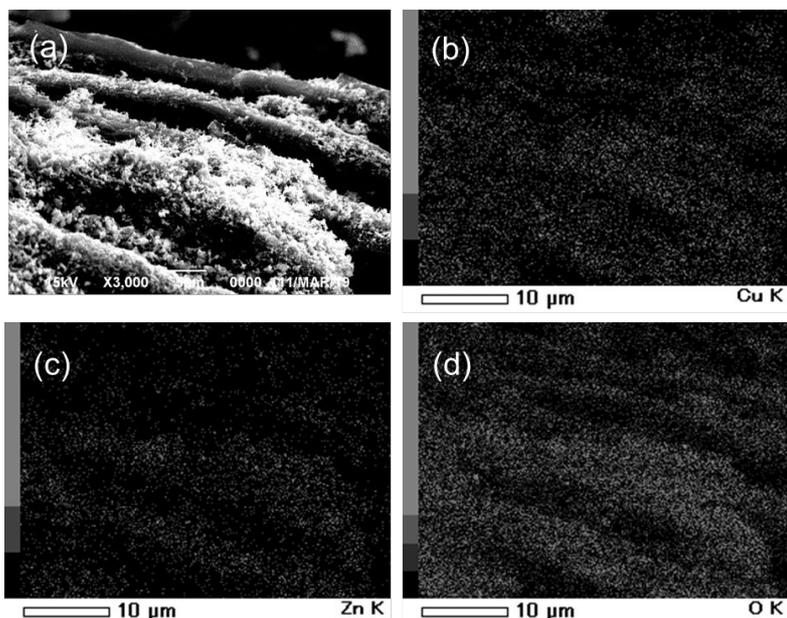


Fig. 4 2CZC の (a) SEM 画像, EDX による (b)Cu, (c)Zn, (d)O のマッピング画像

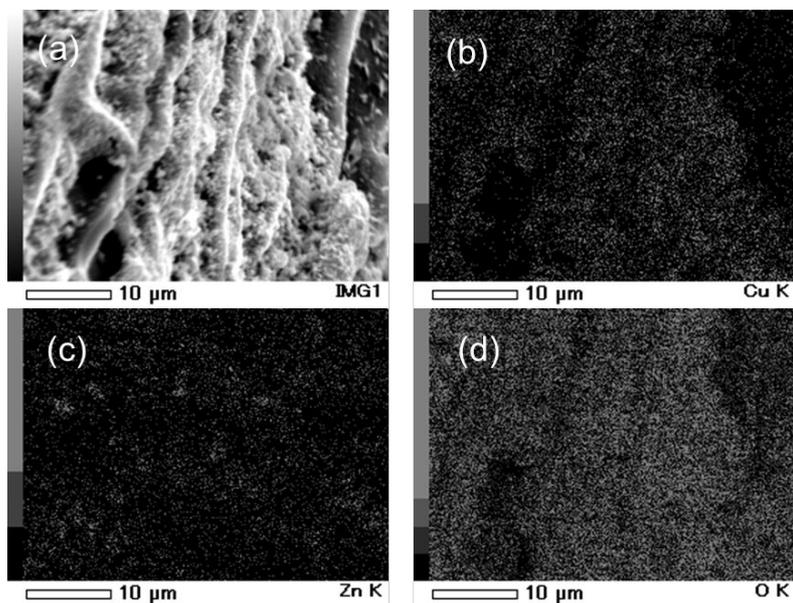


Fig. 5 2CZC-0x の (a) SEM 画像, EDX による (b)Cu, (c)Zn, (d)O のマッピング画像

Fig. 4 と Fig. 5 の SEM 画像から共沈金属粒子がスギ炭素化物表面に担持されている様子が観察された。また EDX のマッピング画像から Cu と Zn が同様に担持されている様子が確認された。CuMnChar と同様にボールミル処理とそれに続く炭素化処理により簡便に Cu-Zn 触媒をスギ炭素化物に担持できることが明らかになった。

(4)Cu-Zn 触媒担持スギ炭素化物 (CuZnChar) の水性ガスシフト反応触媒特性

作製した CuZnChar の水性ガスシフト反応における CO 転化率の経時変化を Fig. 6 に示す。2CZC と KMnO_4 処理した 2CZC-0x を比較すると CuMnChar と同様に KMnO_4 処理による CO 転化率の向上が認められた。2CZC-0x は 0 ~ 10 分後の転化率が 21% であったが、60 ~ 70 分経過後の転化率が 11% まで低下し、その後 180 ~ 190 分までは 11% の CO 転化率を維持した。また、CuMnChar と同様に 2CZ を 700 °C 空气中で焼成した 2CZ700 と 700 °C スギ炭素化物 (700C) の混合物の 2CZ700+700C は 0 ~ 10 分後の CO 転化率が 8% であったが、60 ~ 70 分後には 2% 以下に低下した。CuMnChar と同様にスギ炭素化物に担持したことによる触媒活性の向上が確認された。

共沈法により調製した Cu-Mn 触媒と Cu-Zn 触媒はいずれもボールミルを用いてスギ炭素化物に担持した後、炭素化する方法により簡便に CuMnChar および CuZnChar を作製することができ、

CO 酸化や水蒸気シフト反応の触媒性能を示した。今後のさらなる研究により、CuMnChar と CuZnChar が燃料電池用の水素燃料製造用の触媒として活用されることが期待される。

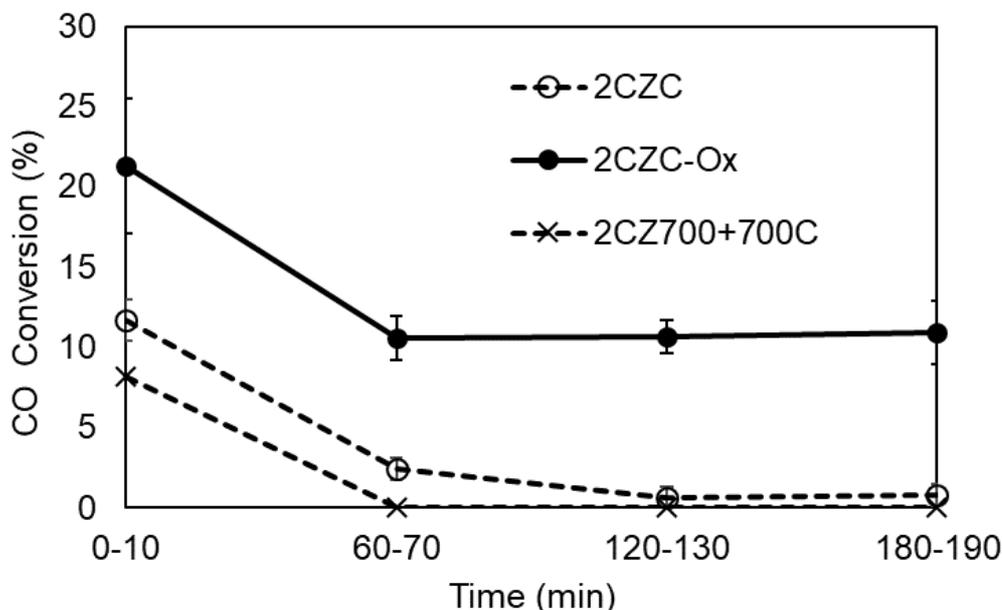


Fig. 6 CuZnChar の一酸化炭素転化率の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Takashi Asada, Tomoe Yamaki, Tsugiko Takase, Addition of CuSO₄ to roasted wood sawdust and subsequent carbonization in a flow of nitrogen for preparing the metal-loaded functional char, *Wood Carbonization Research*, **15**, 8-17, 2018. (査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

- (1) 齋藤悠貴, 浅田隆志, 銅亜鉛系触媒担持スギ炭素化物の水蒸気シフト反応触媒性能評価, 第 69 回日本木材学会大会 (函館大会), 2019.3, (函館アリーナ (北海道函館市))
- (2) 大畑尚平, 浅田隆志, Ni-Cu 触媒担持スギ炭素化物の調製とエタノール水蒸気改質用触媒としての性能評価, 第 9 回福島地区 CE セミナー, 2018.12, (日本大学工学部 (福島県郡山市))
- (3) 藤田雄, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, ボールミルを用いて調製した Cu-Mn 酸化物担持スギ炭素化物による H₂ 燃料中の CO 酸化性能 - 酸化処理条件の影響 -, 第 45 回炭素材料学会年会, 2018.12, (名古屋工業大学 (愛知県名古屋市))
- (4) 齋藤悠貴, 浅田隆志, 銅亜鉛系触媒を担持したスギ炭素化物の調製と特性評価, 第 4 回北関東磐城地区科学技術フォーラム, 2018.10, (郡山地域職業訓練センター (福島県郡山市))
- (5) 藤田雄, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, ボールミルを用いて調製した Cu-Mn 酸化物担持スギ炭素化物による H₂ 燃料中の CO 酸化性能 - 金属塩の影響 -, 第 68 回日本木材学会大会 (京都大会), 2018.3, (京都府立大学・国立京都国際会館 (京都府京都市))
- (6) 藤田雄, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, ボールミルを用いた Cu-Mn 酸化物担持スギ炭素化物の調製 - H₂ ガス中の CO 酸化性能 -, 第 44 回炭素材料学会年会, 2017.12, (桐生市市民文化会館 (群馬県桐生市))
- (7) 齋藤悠貴, 浅田隆志, 銅亜鉛系触媒を担持したスギ炭素化物の調製と特性評価, 第 8 回福島地区 CE セミナー, 2017.12, (日本大学工学部 (福島県郡山市))
- (8) 藤田雄, 浅田隆志, ボールミルを用いた Cu-Mn 酸化物担持スギ炭素化物の調製 - 試料作製条件が CO 酸化性能に与える影響 -, 第 67 回日本木材学会大会, 2017.3, (九州大学・アクロス福岡 (福岡県福岡市))
- (9) 菅原明日美, 浅田隆志, ボールミル処理により銅系触媒を担持したスギの炭素化における生成物の特性と水蒸気シフト反応触媒としての利用, 第 67 回日本木材学会大会, 2017.3, (九州大学・アクロス福岡 (福岡県福岡市))
- (10) 小倉翔太, 高瀬つぎ子, 浅田隆志, Cu-Mn 酸化物担持スギ炭素化物の作製と CO 酸化性能評価, 第 43 回炭素材料学会年会, 2016.12, (千葉大学 けやき会館 (千葉県千葉市))
- (11) 藤田雄, 浅田隆志, ボールミルを用いた Cu-Mn 酸化物複合スギ炭素化物の調製 - CO 酸化触媒としての特性評価 -, 第 7 回福島地区 CE セミナー, 2016.12, (日本大学工学部 (福島県郡山市))

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。