

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560718

研究課題名（和文）カーボンアロイ担体によるニッケル系触媒への炭素析出反応の制御に関する研究

研究課題名（英文）A study on controlling carbon deposition reaction over Nickel-based catalysts by employing carbon alloys as catalyst supports

研究代表者

尾崎 純一（OZAKI JUN-ICHI）

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30214125

研究成果の概要（和文）：ナノシェルカーボン（NS）およびカーボンブラック（XC）に対する、窒素ドーピングが、担持Ni触媒のメタン乾式改質（ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2$ ）の反応性に及ぼす影響を調べた。水素生成活性の序列は、N-XC > N-NS > XC > NSであった。しかしながら、AO処理XCは、同時に高い CO_2 ガス化活性を示す。これより、AO処理NS上に担持されたNiが、最も良好な触媒であると結論された。

研究成果の概要（英文）：Influences of N-doping to a nanoshell carbon (NS) and a carbon black (XC) on methane dry reforming reaction ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2$) were studied. The order of catalytic activity was N-XC > N-NS > XC > NS. However, N-XC showed considerable reactivity for CO_2 -gasification. We concluded that the Ni catalyst loaded on AO-treated NS (Ni/N-NS) was the best among the four catalysts.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：カーボン材料化学

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：カーボンアロイ・担持金属触媒・炭素析出・メタン改質

1. 研究開始当初の背景

天然ガスとして産出するメタンは、次世代のエネルギー源として注目されているが、その反面地球温暖化ガスとしての側面も持っている。乾式改質反応は、反応 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2$ により合成ガスを生成するものであり、メタンの有効利用と、もうひとつの地球温暖化ガスである二酸化炭素の利用という観点から注目されている反応である。しかし、こ

のときに使用する触媒が炭素析出のため失活してしまうことが問題になっている。

そこで、炭素析出に対して耐性をもつ触媒の開発が精力的に行われている。これまでの研究においては、触媒金属の合金化や助触媒添加が検討されてきた。しかしながら、これらの手法は高価な元素を用いるという点で、実用的ではない。共同研究者（荒井）は、炭素析出反応を担体の特性を利用して抑制す

る研究を行っている (Iwasa et al. Appl. Catal. A Gen 314 (2006), 32-39)。彼のグループは合成スメクタイト化合物を担体とする研究を行い、担体の組成および構造が炭素析出に大きく影響することを見出している。この研究をはじめとして、担体効果を利用した炭素析出の抑制に関する研究が、数多くなされてきている。実用化という観点から考えるとき、安価な炭素析出を抑制する機能を持つ担体の開発は、強く望まれる課題である。

2. 研究の目的

本研究は炭素材料に異種元素やナノ構造を導入した「カーボンアロイ」を担体とすることにより、それらが触媒金属に及ぼす相互作用「金属-担体相互作用」を通して、その触媒活性の自在制御を行うための材料科学的必要条件を見いだすことを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 NSの調製

ノボラック型フェノール樹脂 (群栄化学 (株) 社製) をアセトンに溶解、そこにコバルトフタロシアニン錯体 (純度 90%、東京化成工業 (株) 社製) をコバルト基準で 3 wt% となるように混合した。

混合試料より溶媒を留去することで得た炭素前駆体ポリマーを、高純度窒素流通下 (500 ml/min) 昇温速度 10°C/min、1000°C で 1 h 保持することで、炭素化を行った。なお、熱処理には、赤外線イメージ炉 (RHL410P、真空理工製) を用いた。炭素化処理後、試料は、遊星ボールミル (P-7、フリッチュ社製) による粉碎に供され、106 μm 以下の成分を回収した。

表面に付着・残留した金属を除去するために、濃塩酸による酸洗いを 2 回行った。その後、蒸留水による洗浄を、濾液が中性になるまで行い、得られた試料 (以下 NS と称す) を、以下の測定に供した。対照試料として、カーボンブラック (Vulcan XC-72R) を用いた。これを以下、XC と呼ぶことにする。

3.2 アンモオキシデーション (AO) 処理

アンモオキシデーション法による、カーボン材料への窒素ドーピングを行った。反応は、NS もしくは XC を石英製反応管に充填し、400°C にて、NH₃/dry Air (200ml/min, NH₃ 140ml/min + Air 60ml/min) と 2 h 接触させることで行った。以下、窒素ドーピングした試料を N-NS もしくは N-XC と呼ぶ。

3.3 触媒調製

調製した 4 種のカーボン材料に、硝酸ニッケル (Ni (NO₃)₂ · 6H₂O, 和光純薬) 水溶液より、10 wt% Ni 触媒の含浸担持を行った。含浸後、

溶媒留去、減圧乾燥を行い、触媒前駆体を得た。これらの触媒前駆体を、H₂/N₂ 混合ガス気流下、500 ml/min (H₂ 450 ml/min + N₂ 50 ml/min) 流通下、20°C/min で 350°C まで昇温し、その温度で 1 h 保持することで、ニッケル担持触媒、Ni/NS、Ni/N-NS、Ni/XC、Ni/N-XC を調製した。

3.4 メタン乾式反応活性試験

[昇温反応試験]

上記調製触媒を、CH₄/CO₂/Ar 混合ガス 400 ml/min (CH₄ 20 ml/min, CO₂ 20 ml/min, Ar 360 ml/min) 流通下、昇温速度 10°C/min で 700°C まで昇温した。このときの重量変化と生成ガスを、熱重量分析装置 TGD-9600 (アルバック理工 (株)) と質量分析装置 M-201GA-DM (ANELVA (株)) により分析した。

[保持試験]

450°C、上記同様の混合ガス中で、調製した触媒を 8 h 保持し、そのときの重量変化と生成ガスを分析した。

4. 研究成果

4.1 担体カーボンの性状

表 1 に担体カーボンの性状を示す。AO 処理による BET 比表面積の変化は、カーボン基質の種類に依存する。NS の場合、ほとんど変化しない。これに対し、XC の場合、その表面積は 4.4 倍にまで増加する。これは、ミクロ孔の形成に基づくものであることが、表 1 より分かる。

XPS 表面組成より、AO 処理によりその表面には、窒素が導入される。その量は、NS で 4.5%、XC で 2.9% であった。いずれの場合も、窒素の導入は酸素の減少を伴っている。

表 1 担体の性質

Sample	N ₂ -adsorption			XPS surface composition			
	BET-SSA (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	C (at%)	O (at%)	N (at%)	Co (at%)
NS	301	0.131	0.36	88.7	10.7	0.6	0
N-NS	321	0.118	0.37	89.2	6	4.5	0.3
XC	196	0.078	0.4	89.2	10.4	0	-
N-XC	859	0.354	0.025	94.5	2.6	2.9	-

4.2 Ni 分散性および担持状態に及ぼす窒素ドーピングの影響

図 1 に調製した触媒の TEM 像を示す。Ni/NS と Ni/N-NS の比較より、AO 処理によりアモルファスカーボンが減少していること、Ni 粒子径は両者でほぼ同程度であることが分かる。Ni/XC および Ni/N-XC 上の Ni は、NS 系触媒に比べ、より分散しており、特に、後者は今回調製した中で、最も良好な分散性を示している。

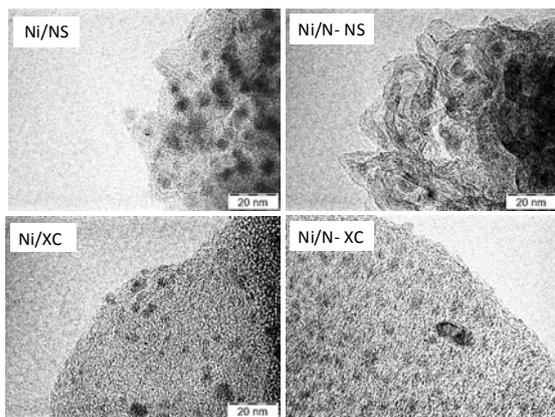


図1 Ni/C触媒のTEM像

図2に、調製した試料のNi 2p_{3/2}スペクトルを示す。853 eV (Ni(0))、854.5 eV (NiO)、855.7 eV (Ni₂O₃)、861.5 eVのピークが認められる。特に、NS系ではNi(0)に対応するピーク強度が高く、この触媒では、金属状態のNiの割合が高いことが分かる。

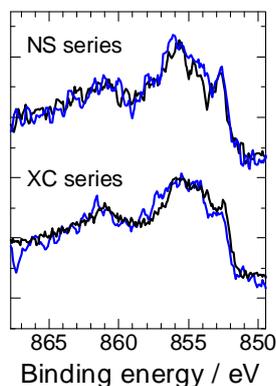


図2 Ni 2p_{3/2} XPS スペクトル

黒色は未処理、青色はAO処理試料を表す。

NS系触媒に対し、水素吸着TPD測定を行ったところ、Ni/NSおよびNi/N-NSともに、450°Cにピークを持つ相似な脱離パターンを示した。ただし、その脱離量はNi/N-NSの方が大きい。このことは、両試料におけるNi触媒の状態が同一であること、そしてその吸着点の数はNi/N-NSの方が多いことを意味している。

4.3 メタン乾式改質反応

熱重量分析法より、炭素を担体とした場合、Ni/Al₂O₃触媒が示す炭素析出による重量増加の少ないことが分かった。

図3に、各触媒のメタン乾式改質反応に対する、昇温反応プロファイルを示す。いずれの触媒も、温度400°Cより反応が開始する。水素発生速度を比較すると、ほぼいずれの温度域でも、Ni/NS < Ni/XC < Ni/N-NS < Ni/N-XCの関係が成立しており、AO処理を行い窒素を導入することで、その上に担持されたNi触

媒の活性が増加することが分かる。

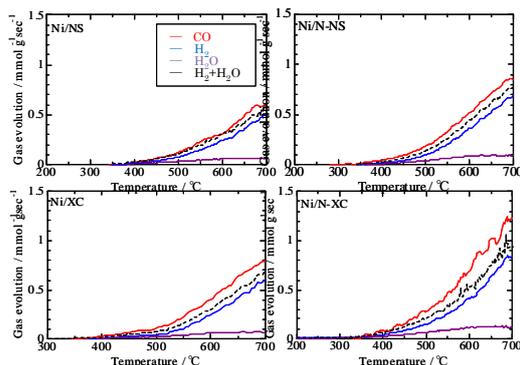


図3 各触媒のメタン乾式改質反応に対する反応プロファイル

図4は、700°Cにおけるガス組成を示したものである。反応が定量的に進行する場合、CO/H₂比は1となる。これが、1よりも大きな場合、CO₂による炭素基質のガス化が起きていると考えられる。各触媒に対するH₂生成割合の序列は、Ni/NS < Ni/N-NS < Ni/XC < Ni/N-XCである。上述のH₂生成量と比較すると、Ni/N-NSはNi/XCの間で逆転が起きている。また、Ni/N-XCのH₂生成量は高いが、CO生成量も高い。以上の観点より、NSへのAO処理は、その上に担持されたNi触媒の活性を増加させる。一方、XCへのAO処理は、確かにH₂生成量を増加させ、水素発生速度の高い活性な触媒を与えるように見える。しかし、CO₂によるガス化も促進するという欠点を有していることを考慮すると、Ni/N-NS触媒が優位であると結論できる。

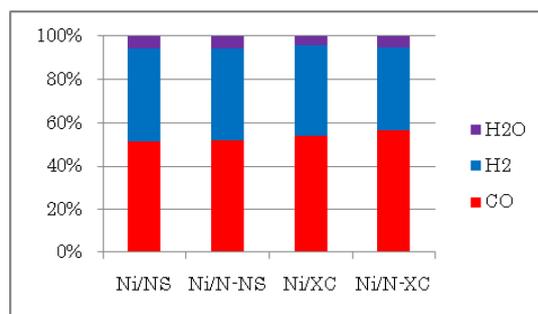


図4 昇温反応700°Cにおける生成ガス組成比

450°C保持時の、H₂/CO生成比を図5に示す。Ni/NSは、反応開始時にはほぼH₂/CO = 0.5を示すが、経時的にその値は減少しH₂/CO = 0.2まで低下している。これに対して、Ni/N-NSは、反応初期よりH₂/CO = 0.4を示し、8hその値を持続している。このことより、Ni/N-NSは活性・選択性および耐久性に優れた触媒であると言える。

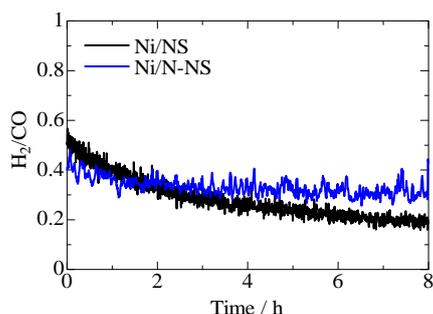


図5 450°C保持時のH₂/CO生成比の時間変化

4.4 AO処理のNi触媒特性に及ぼす影響

以上の検討より、NS担体へのAO処理は、そのメタン乾式改質反応を促進し、かつCO₂によるガス化を抑制する効果を示すことが明らかになった。また、その450°Cにおける活性は持続し、特にH₂/CO生成比は一定であることが分かった。

さらに、カーボン担体上に担持されたNi触媒は、炭素析出を起こしにくいことが、熱重量分析法より明らかになった。その理由としては、以下の3つが考えられる。

(1) 担持された金属の状態が変わるため。

(2) 担体の塩基性が増大するため。

(3) 水素を表面に保持することができ、それが析出を抑制するため。

(1)である可能性は、XPS測定結果より考えにくい。(2)は、今後CO₂吸着などにより検討していくことで確認することができる。H₂-TPDにおける脱離量の増加は、(3)の可能性を支持するものである。この点については、高圧水素NMRを用いることで、理解を進めることができるかもしれない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

1. Naokatsu Kan-nari, Shuhei Okamura, Shin-ichiro Fujita, Jun-ichi Ozaki, Masahiko Arai, "Nitrogen-Doped Carbon Materials Prepared by Ammoxidation as Solid Base Catalysts for Knoevenagel Condensation and Transesterification Reactions", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352, 1476-1484 (2010), 査読有。

2. Jun-ichi Ozaki, Shin-ichi Tanifuji, Atsuya Furuichi, Katsutoshi Yabutsuka, "Enhancement of oxygen reduction activity of nanoshell carbons by introducing nitrogen atoms from metal phthalocyanines", *Electrochim. Acta*, 55, 1864-1871 (2010), 査読有。

3. Yuta Nabae, Shogo Moriya, Katsuyuki Matsubayashi, Stephen M. Lyth, Michal

Malon, Libin Wu, Nazrul M. Islam, Yuka Koshigoe, Shigeki Kuroki, Masa-aki Kakimoto, Seizo Miyata, Jun-ichi Ozaki, "The role of Fe species in the pyrolysis of Fe phthalocyanine and phenolic resin for preparation of carbon-based cathode catalysts", *Carbon* 48, 2613-2624 (2010), 査読有。

4. Takashi Ikeda, Mauro Boero, Sheng-Feng Huang, Kiyoyuki Terakura, Masaharu Oshima, Jun-ichi Ozaki, and Seizo Miyata, "Enhanced Catalytic Activity of Carbon Alloy Codoped with Boron and Nitrogen for Oxygen Reduction Reaction", *J. Phys. Chem. C*, 114, 8933-8937 (2010), 査読有。

5. Nobuhiro Iwasa, Toshiyuki Yamane, Masaaki Takei, Jun-ichi Ozaki, Masahiko Arai, "Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal-incorporated mesoporous smectite-like catalysts", *Int. J. Hydro. Energy* 35, 110-117 (2010), 査読有。

6. Rieko Kobayashi and Jun-ichi Ozaki, "Novel N-Doped Carbon Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Formed on Carbon Black", *Chem. Lett.* 38, 396-397 (2009), 査読有。

7. Hironori Orikasa, Takeshi Akahane, Michiyasu Okada, Yu Tong, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, "Electrochemical behavior of carbon nanorod arrays having different grapheme orientations and crystallinity", *J. Mater. Chem.* 19, 4615 (2009), 査読有。

8. Yoshihiro Nakamura, Rieko Kobayashi, Masayoshi Matsui, Jun-ichi Ozaki, "Dispersibility in organic solvents of nanosized silica particles used in semiconductor package substrates", *Chem. Eng. J.* 155, 493 (2009), 査読有。

〔学会発表〕(計11件)

1. 神成尚克, 板倉崇仁, 尾崎純一, 窒素ドーパカーボンナノオニオンの酸素還元特性, 第37回炭素材料学会, 2010年12月3日, 姫路市民会館。

2. 熊谷治夫, 神成尚克, 中村裕, 金松好美, 腰越悠香, 尾崎純一, 窒素ドーパカーボンナノオニオンの酸素還元特性, 第37回炭

素材料学会，2010年12月2日，姫路市民会館.

3. 高橋卓也，尾崎純一，荒井正彦，カーボンアロイNi触媒を用いたメタン乾式改質反応，第37回炭素材料学会，2010年12月2日，姫路市民会館.

4. 高橋海樹，尾崎純一，カーボンアロイ担体Ni触媒の活性と炭素析出特性，第37回炭素材料学会，2010年12月2日，姫路市民会館.

5. 高橋望，宝田恭之，尾崎純一，褐炭担持Ni-Mg触媒の炭素析出挙動，第37回炭素材料学会，2010年12月2日，姫路市民会館.

6. 神成尚克，尾崎純一，ナノダイヤモンド熱処理に伴うカーボンナノオニオンの構造形成とその酸素還元活性，第54回電池討論会，2010年11月10日，愛知県産業労働センター.

7. Naokatsu Kannari, Manabu Matsumoto and Jun-ichi Ozaki, Relation between structure and electrochemical oxygen reduction activity of carbons derived from nanocarbon doped naphthalene pitch, The 2nd Japanese-German Symposium on Carbon Materials, 2010.9.21, AIST Tokyo Waterfront, Tokyo, Japan.

8. 高橋卓也，高橋望，尾崎純一，荒井正彦，カーボン担持Ni触媒を用いたメタン乾式改質反応，第19回日本エネルギー学会，2010年8月3日，工学院大学.

9. 高橋海樹，高橋望，高草木啓太，武井雅明，尾崎純一，Ni触媒への炭素析出に及ぼす担体の影響，第19回日本エネルギー学会，2010年8月2日，工学院大学.

10. 高橋望，高草木啓太，李留云，宝田恭之，松井雅義，尾崎純一，Ni-Mg/Al₂O₃を用いた豚糞のガス化と炭素析出挙動，第19回日本エネルギー学会，2010年8月2日，工学院大学.

11. Naokatsu Kannari, Rieko Kobayashi and Jun-ichi Ozaki, PREPARATION OF NANOSHELL FROM POLYOXINE COBALT COMPLEX AND ITS ELECTROCATALYTIC ACTIVITY FOR AN OXYGEN REDUCTION REACTION, Carbon2010, 2010.7.13, Clemson, South Carolina, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 純一 (OZAKI JUN-ICHI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30214125

(2) 研究分担者

荒井 正彦 (ARAI MASAHIKO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60125490

熊谷 治夫 (KUMAGAI HARUO)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30234511