

氏名(本籍)	いとうしんいち 伊藤伸一(東京都)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第2150号
学位授与年月日	平成17年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	担持貴金属触媒における第二成分の添加効果とC <sub>1</sub> 化学反応への応用

主査	筑波大学教授	工学博士	赤木和夫
副査	筑波大学教授	理学博士	大嶋建一
副査	筑波大学教授	理学博士	国森公夫
副査	筑波大学助教授	博士(理学)	富重圭一
副査	筑波大学助教授	理学博士	中村潤児

### 論文の内容の要旨

本論文では、担持貴金属触媒に第二成分を添加した触媒を開発し、C<sub>1</sub>化学(C<sub>1</sub>:炭素数が一つの分子のケミストリー)の中心的な3つの反応すなわちCO水素化反応、メタノールの水蒸気改質反応、水素中のCO選択酸化反応に応用し、担持貴金属触媒への第二成分の添加効果について研究されている。第1章は序論として、研究背景、目的を述べ、第2章は実験方法、第3章から第5章まで各々の反応に関する結果と議論が述べられている。反応の種類により第二成分の添加効果と活性点構造の形式が異なっており、第6章で総括されている。

第1章では前半で、担持貴金属触媒の構造、金属分散度と触媒特性の関係、触媒調製法について説明されている。また、担持貴金属触媒における金属-担体間の強い相互作用(Strong metal-support interaction: SMSI)について、その発見と現在までに至る経緯についても述べられている。第1章後半では、現在世界的に憂慮されている資源エネルギー問題ならびに環境問題への対応として、C<sub>1</sub>化学の立場からどのように貢献できるかが記されている。C<sub>1</sub>化学反応のうち、3つの反応を取り上げ、現状における問題点を指摘し、本研究の背景を説明されている。第1にCO水素化反応は、石油資源に依存しないケミカルズの合成法として重要である。天然ガスやバイオマスの原料を改質し、生成したCOと水素(合成ガス)から有用な物質を合成する反応である。Fischer-Tropsch反応の生成物として炭化水素が生成する場合、Schulz-Flory分布則に従うために目的とする生成物を効率よく合成できない。したがって、活性、選択性に優れた触媒の開発が必要とされている。そこで、水素、COの吸着に特徴的な効果をもたらすSMSI酸化物(ニオブ、バナジウムなど)を添加し、高温焼成した担持複合酸化物触媒が有望であることを見出してきた。第2にメタノールの水蒸気改質反応は、燃料電池用の水素燃料を合成する反応として注目されている。貴金属触媒を用いた場合、メタノールの分解が主として起こり、燃料電池のPt電極に有害なCOが副生する。直接メタノール燃料電池への応用も視野にいれ、より低温でCOの副生がない触媒の開発が望まれている。電気伝導性をもつカーボンブラックを担体とした貴金属触媒に第二成分を添加した触媒(担持合金触媒)が期待できる。第3に水素中のCO選択酸化反応について取り上げられている。改質反応により生成した水素ガス中には微量のCO

が含まれている。COはその濃度が100 ppm程度であっても燃料電池のPt電極に強く吸着し、活性低下をもたらす。したがって、CO濃度を10 ppm以下に除去する必要がある。COを酸化除去する場合、水素がより多く酸化されると都合が悪い。したがって、COのみ選択的に酸化する触媒の開発が望まれている。担持貴金属触媒にアルカリを添加することで、貴金属の電子状態が変化することは以前から知られている。その効果を期待し、COを選択的に酸化する触媒に本研究では初めて適用された。以上のように、第1章では本研究の背景と研究内容の概要について述べられている。

第2章は、実験方法についてである。本研究で取り上げた3つの反応について、それぞれ触媒調製法、反応実験と結果の解析方法が書かれている。また、触媒のキャラクタリゼーションとして、(i) 水素、CO吸着量測定、(ii) X線回折測定、(iii) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と印画紙現像、(iv) 赤外線吸収スペクトル (IR) 測定、(v) 昇温脱離法 (TPD)、(vi) 窒素 BET 比表面積測定について、原理と実際の操作方法について説明されている。

第3章では「担持 Rh 複合酸化物触媒による CO 水素化反応」の実験結果と考察について述べられている。

SiO<sub>2</sub>担体にRhを担持したRh/SiO<sub>2</sub>触媒に第二成分としてバナジウム酸化物を添加し、高温焼成することでSiO<sub>2</sub>担体上に複合酸化物であるRhVO<sub>4</sub>を生成した。この触媒を還元するとRh微粒子とV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子に分解する。TEM観察によると、その構造は特徴的で、粒子径のそろったRh微粒子が密集し、しかも個々のRh微粒子はV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>により互いに隔てられている。このとき強い金属-酸化物 (Rh-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 相互作用 (Strong metal-oxide interaction: SMOI) が生じた。このSMOIにより、Rh粒子径に比べて水素あるいはCO吸着量が抑制された。その効果は特に高温 (700℃) で焼成した触媒で大きかった。この触媒を用いてCO水素化反応を行ったところ、Rh/SiO<sub>2</sub>触媒に比べてCO転化率が顕著に向上した。また、C<sub>2</sub>含酸素化合物選択性が高いことがわかった。その理由として、COの解離がSMOIによりRh-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面で促進され、また、その界面近傍のRhによるCO挿入反応も促進されていることがわかった。この触媒を意図的に活性劣化させたのち、再び高温で焼成することにより複合酸化物であるRhVO<sub>4</sub>が再生した。これを還元処理することでSMOIが再び起こり、活性の回復することがわかった。さらに、この活性の回復は繰り返し起こることがわかった。SMOIはバナジウム以外の第二成分添加でも起こることがわかった。RhVO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒と同様に、Rh/SiO<sub>2</sub>触媒にニオブ酸化物やマンガン酸化物を添加し高温焼成することで、SiO<sub>2</sub>担体上に複合酸化物であるRhNbO<sub>4</sub>やRh<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>が生成した。これらの触媒もRhVO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒と同様にSMOIを生じ、CO水素化反応に高い活性とC<sub>2</sub>含酸素化合物選択性を示した。また、再焼成による複合酸化物の再生により活性の回復が見られた。

第4章では、「カーボンブラック担持Pt合金およびPd合金触媒によるメタノールの水蒸気改質反応」の実験結果と考察について述べられている。電気伝導性のあるカーボンブラックを担体として、Ptを担持したPt/C触媒に第二成分として亜鉛 (Zn) を添加し高温 (600℃) 還元することで、カーボンブラック担体上にPtZn合金を生成した。この触媒をもちいてメタノールの水蒸気改質反応を行ったところ、メタノール転化率が向上するとともにCO<sub>2</sub>選択性も大きく向上した。貴金属を合金化することでメタノールの分解を抑制し、異なる反応機構 (ギ酸メチル, ギ酸経路) によりCO<sub>2</sub>の選択性が向上 (COの生成を抑制) することがわかった。Pd/C触媒ではさらに顕著な添加効果が見られた。Pd/C触媒にZnを添加し400℃で還元処理を行うと、カーボンブラック担体上にPdZn合金が生成した。この触媒を用いてメタノールの水蒸気改質反応を行ったところ、メタノール転化率、CO<sub>2</sub>選択性ともに顕著に向上した。特に、CO<sub>2</sub>選択性はPd/C触媒では150～350℃の範囲で0であったが、Zn-Pd/C触媒では同じ温度範囲で95%以上であった。Zn-Pt/C触媒と同様に合金化することで反応機構に変化が起こったことによる。また、酸化亜鉛 (ZnO) を担体としたPd/ZnOと比較して、より触媒寿命が長く優れていることがわかった。

第5章では、「アルカリ添加担持貴金属触媒による水素中のCO選択酸化反応」の実験結果と考察につい

て述べられている。Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒に第二成分としてカリウム (K) を添加した触媒をもちいて、水素中の CO 選択酸化反応を行った。Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒では、反応温度をあげても CO が完全に酸化せず、130 ~ 160℃で CO 転化率が横ばいになり 85%程度にとどまった。一方、カリウム添加した K-Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒 (K/Rh 比 =3) では反応温度 130℃で、CO 転化率はほぼ 100%に到達した。また、第二成分の添加の方法についても研究した。その結果、触媒調製法によって触媒活性が大きく異なることがわかった。最も効果的な添加方法は、SiO<sub>2</sub> 担体に Rh を含浸し乾燥した後、カリウム前駆体溶液を逐次含浸することであった。この調製法によって作られた触媒は TEM 観察により、他の触媒と異なって特徴的な構造を持っており、K と Rh が強く相互作用していることがわかった。同様のカリウム添加効果は Rh/USY 触媒についても見られた。さらに、カリウムの添加効果を Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に応用した。すると、これまでにない高活性な触媒が得られた。水素中の CO 酸化の転化率は 95℃ではほぼ 100%に到達し、詳細な分析による残存 CO 濃度は数 ppm であった。反応次数について調べた結果、水素に関する次数が正の値を示したことから、水素の存在が CO の酸化を促進していることがわかった。水性ガスシフト反応について検討したが、この反応に対する触媒活性は低いものであったことや IR 測定の結果などから、水素中の CO の酸化反応は水素の酸化によって生成した表面 -OH 種が関与していると結論されている。

第 6 章では、本論文全体を総括されている。担持貴金属触媒へ第二成分を添加し、その添加効果を C<sub>1</sub> 化学反応へ応用することで、CO 水素化反応、メタノールの水蒸気改質反応および水素中の CO 選択酸化反応へ顕著な効果をもたらしたと結論されている。いずれも無添加の触媒に比べ、格段に触媒性能が向上した。反応により活性点構造の形式が異なっており、CO 水素化反応では金属-酸化物相互作用、水蒸気改質反応では PdZn 合金、CO 選択酸化反応では金属-アルカリ相互作用がキーワードとなり、触媒調製条件に大きく左右されることが述べられている。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

約 1 時間のプロジェクターを用いた伊藤氏の講演の後、種々の質疑応答が行われた。最初に、関連する研究、特に SMSI については所属する研究室で行われているが、どの点が伊藤氏が初めて行ったことであり、独創的であるかについて審査された。その結果、第 3 章において、RhVO<sub>4</sub> 関連触媒を CO 水素化反応に適用したのは伊藤氏が初めてであることが指摘された。また、通常の添加でなく、RhVO<sub>4</sub> 微粒子を出発物質として還元・分散させることが独創的であるとした。第 4 章において、Pd/ZnO 触媒については先行研究があるが、燃料電池への応用をめざし、電気伝導性のあるカーボン担体に应用したことが新しく、PdZn 合金だけでなく PtZn 合金のキャラクタリゼーションも行っていると議論された。第 5 章において第二成分としてアルカリを添加する触媒研究は珍しいことではないが、水素中の CO 選択酸化反応への適用は本研究が初めてであり、世界的に他のグループの論文は見られないことが指摘された。触媒調製法の検討から、fish-egg 構造という第二成分と金属との相互作用がよく、活性点が均質で多く存在することが高活性の理由であり、第 3 章の触媒の電顕観察の結果とも共通性があることも議論された。その他、ナノテクノロジー分野への波及効果、結晶構造の同定、ナノ粒子の単分散性などについて質疑応答があった。

また、伊藤氏の専門分野に関する事項および化学的知識などについて質疑・応答があった。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。