

氏名(本籍)	田中久教(茨城県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第5294号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Development of catalyst and elucidation of promoter effect for partial oxidation of methane and preferential oxidation of CO</b> (メタン接触部分酸化反応及びCO優先酸化反应用触媒の開発と助触媒効果の解明)		
主査	筑波大学教授	博士(工学)	神原貴樹
副査	筑波大学教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学准教授	工学博士	谷本久典
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	富重圭一

### 論文の内容の要旨

本学位論文は、メタンの接触部分酸化反応および過剰水素雰囲気におけるCOの優先酸化反应用触媒の開発における、助触媒効果の解明、およびその反応機構への影響に関する研究について述べたものである。

エネルギー資源に対する不安や地球温暖化などの環境問題が深刻となっている現在、よりクリーンなエネルギーの利用かつ高いエネルギー利用効率を持つ技術開発が望まれている。現在使用されている石油資源の代替資源としての天然ガスを有効利用する技術が注目されている。この天然ガスを合成ガソリンやメタノールといった液体燃料に変換するGTLプロセスが盛んに研究されており、その基幹原料である水素と一酸化炭素の混合ガスである合成ガスを製造する反応がメタンの接触部分酸化反応(Catalytic Partial Oxidation; 以下CPO)であり、この反応は比較的低温で高転化率が期待でき、高ガス処理能力による反応器のコンパクト化が可能という、実用化において非常に魅力的な反応である。触媒と反応ガスの接触時間が短くても反応が進行する利点を持つ一方で、律則過程であるメタンの解離を円滑に進行させるための触媒表面が非常に重要である。このCPO反応に対し、Rh/MgOに対しCeO<sub>2</sub>を添加した触媒が高い触媒活性を示したため、その活性向上メカニズムの検討を行い、CPOの反応機構、およびCeO<sub>2</sub>による反応促進機構の評価を行った。また、第二金属としてRhよりも酸化のしやすいFe, Co, Niという卑金属を添加し、その添加量と触媒上の合金微粒子構造、およびそれによるCPO性能への影響について検討を行った。

他方で、エネルギー源としての水素の利用も望まれており、その利用法の一つが水素を燃料とする燃料電池である。水素は一般的に炭化水素系燃料(メタノールやガソリンなど)から製造される。燃料電池を自動車に搭載する、または各家庭でのオンサイトで利用する場合、燃料の供給方法としてメタノールやその他の炭化水素系の燃料を改質して水素を取り出すことが想定されるが、この場合改質過程でCOが副生し、さらにこのCOは数ppmという僅かな量でも白金電極を被毒して電池性能を低下させるという問題があり、除去が必要である。この過剰に水素が存在する条件下で低濃度のCOを優先的に酸化する反応がCOの優先酸化反応(Preferential Oxidation of CO; 以下PROX)である。本反応は、過剰に存在する水素の酸化という副反応

を抑え、微量の CO を優先的に酸化するため、触媒設計上、表面吸着種の制御が重要な反応である。一般的に使用される Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に対し、アルカリ金属である K を添加した触媒は顕著な低温活性を示すことが報告されている。様々なアルカリ金属を添加した Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて、その活性向上メカニズムに関しての検討を行い、アルカリ金属の種類と添加量の影響の検討を行った。

これらの反応を例として、酸化反応が円滑に進行する助触媒添加によるヘテロアンサンプル形成、および活性化サイトの分担効果という観点で触媒表面の設計を試みた。

メタンの接触部分酸化反応において、Rh/MgO 触媒に対し Ce/Rh = 4 という量の CeO<sub>2</sub> を添加することで活性が向上すること、ホットスポットの生成を抑制することができることを見出した。これは CeO<sub>2</sub> を添加することで担持した Rh 微粒子と表面を被覆した CeO<sub>2</sub> における還元種の相互作用によりメタン解離活性化能が向上すること、かつ添加した CeO<sub>2</sub> により触媒の耐酸化性が向上したことから、このような効果が得られたと考えられる。また部分酸化反応の触媒層温度分布測定におけるホットスポット抑制は、CeO<sub>2</sub> による耐酸化能向上による吸熱反応である水蒸気改質反応が酸素の存在する酸化領域から起きるため、発熱反応であるメタンの酸化の起こる酸化反応領域と、吸熱反応である水蒸気改質が起こる還元反応領域が重なるためであると考えられる。

同様に、メタンの接触部分酸化反応における Fe・Co・Ni という卑金属による Rh/MgO の修飾効果について調べた結果、水素の昇温還元測定から各添加卑金属の還元のしやすさは Fe、Co、Ni という順になることが分かった。また形成する合金微粒子の粒子径の透過型電子顕微鏡による観察から、Ni 添加により Rh と Ni の合金微粒子が高分散化するのに対して、Fe では逆に凝集する、Co は添加しない場合とあまり変わらないという結果となった。また過剰量の金属を添加すると、添加卑金属の粒子径は大きくなり、凝集しやすくなる挙動が得られた。また X 線微細吸収構造解析 (EXAFS) 測定の結果より、Rh との親和性は Co が Ni よりも大きく、Ni は均一な合金を形成するのに対して、Co は偏析しやすいことが分かった。最適量の Co (Co/Rh = 1) および Ni (Ni/Rh = 1.5) を Rh/MgO に添加することで CPO の向上が見られたが、Fe を添加した触媒では正の添加効果は見られなかった。これらの CPO 活性は触媒中金属の耐酸化性と密接に関係があり、最適量の Co を添加した触媒では最適な触媒合金微粒子の表面が形成されており、この表面で劇的なホットスポットの抑制効果が発現していることが分かった。

過剰水素中の CO 優先酸化反応において、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) の添加効果を検討したところ、K が最も高い効果を示し、その触媒では CO 酸化反応の H<sub>2</sub> による劇的な反応促進効果が見られた。この水素の存在による CO 酸化反応の促進効果は、水素の酸化により生成する OH 基によるものであり、この OH 種は反応中 Pt 表面に存在すると考えられる。添加したアルカリ金属との相互作用によりその被覆率が変化していると考えられる。またその相互作用はアルカリの塩基の強さおよび量により依存しており、結果として最適量の K を添加した Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い性能を示したと考えられる。さらに H<sub>2</sub>O の添加効果の違いから、活性種 (OH 種) と添加アルカリ金属の相互作用は H<sub>2</sub>O により大きく影響を受けることが示唆される。TEM 観察、CO の昇温脱離測定、FTIR 測定などの物性評価より、多すぎるもしくは強すぎる塩基を加えると Pt 粒子は凝集すること、また塩基の添加により Pt 粒子は電子不足状態にあることが分かり、これらにより CO 優先酸化の活性が変化したと考えられる。また反応中の FTIR 測定による触媒表面の CO の吸着状態の変化から CO の吸着量の低下が観察された。PROX 活性の高い触媒では反応中に表面に水素と酸素からなる OH 基のような種が形成され、この OH 基と吸着 CO の反応により反応が進行することが示唆された。つまり OH と最適量のアルカリイオンの相互作用により、高い CO 酸化活性を示す表面 OH 種の被覆率が向上している可能性が高い。このような効果により水素による CO 酸化反応の促進効果が起こると考えられる。以上の結果から最適量の K を添加した Pt 触媒が高い PROX 活性を示すのは K の中程度の塩基が OH 種とアルカリ金属イオンとの相互作用に対し最適な強さであり、水素の酸化をさせずに CO を酸化させる OH 種の被覆

率向上によるものであることが分かり、助触媒効果の重要性を意味している。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

天然ガス変換の技術は、石油代替エネルギーの観点で重要であり、燃料電池には二酸化炭素の排出削減に対して有効であり、技術開発が求められている領域である。本論文の前半は、天然ガスの主成分であるメタンを一酸化炭素と水素の混合ガスである合成ガスへと効率的に高速変換する触媒に関する研究であり、本反応システムに有効な Rh-Co 及び Rh-CeO<sub>2</sub> 系触媒の開発に成功し、そこでの Co 及び CeO<sub>2</sub> の助触媒機能を解明し、触媒設計指針を示した点で評価できる。また、後半の水素中の一酸化炭素の優先酸化反応においては、Pt 触媒への様々なアルカリ金属イオンの添加効果を検討し、反応機構への影響を明らかにした点が評価できる。両方の触媒系において、触媒調製から、反応特性評価、触媒構造解析、反応機構解析に基づいて助触媒効果を解明した点が高く評価される。

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。