

学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな 氏名	さごう ふみあき 佐郷 文昭 
学位論文題目	n-ブタンとジメチルエーテルからの水素製造用担持卑金属触媒の開発に関する研究		
<p>エネルギー問題、地球温暖化などの環境問題を解決するために、太陽光発電、風力発電とともに燃料電池が注目されている。燃料電池では燃料の水素製造手法として最も実用的な方法として、触媒を用いた化石燃料からの水素製造がある。しかしながら、触媒のコーキングや活性の安定性の問題、低コスト化など解決すべき課題が多い。そこで本研究では、①高活性な Ni 触媒の開発及び担体と活性金属との相互作用の解明、②コーキングを抑制した触媒の開発、③ジメチルエーテルの水蒸気改質反応用の高安定性触媒の開発、を目的とした。</p> <p>①では Ni を触媒金属として選定し、通常行われている、蒸発乾固法や incipient wetness 法ではなく、ゾルゲル法により種々の ZrTiO₄, TiO₂, ZrO₂ 担体を調製し、担体及び金属担持触媒の構造、活性について検討を行った。ゾルゲル法で調製し、Ni 担持後水素還元処理を行った、Ni/TiO₂ 触媒では TiO₂ はルチル相、Ni/ZrO₂ 触媒では ZrO₂ は単斜晶と一部斜方晶の混合物であった。ところが、Ni/ZrTiO₄ では ZrTiO₄ は斜方晶のみが生成しており、ゾルゲル法では均一な複合酸化物が得られることが分かった。</p> <p>次に Ni を異なる酸化物担体に担持した触媒の n-ブタンの酸化的改質反応 ($n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 9\text{H}_2$) 特性の検討を行った。Ni/TiO₂ の初期転化率は 68% と低く、経時的活性低下が大きかった。Ni/ZrO₂ は 84% という高い初期転化率を示したが、活性は時間とともに緩やかに低下した。一方 Ni/ZrTiO₄ では、83% の高い初期転化率を示すとともに、非常に安定して、活性低下は見られなかった。また活性測定後の触媒上の炭素析出量を調べたところ Ni/ZrTiO₄ では 3.0wt% しか炭素は析出していなかったが、Ni/TiO₂ では 26.3wt%、Ni/ZrO₂ では 8.4wt% の炭素が析出していた。このようにゾルゲル法で均一な酸化物とすることによって炭素析出が大きく抑制されることがわかった。</p> <p>この原因について調べるため Ni の状態分析を行った。O-K 殻の EELS(電子エネルギーロス分光)解析、XPS(X 線光電子スペクトル)より、Ni/TiO₂ 触媒では SMSI(Strong Metal Support Interaction)により、金属粒子の周囲を酸化物が這い上がった構造を有することが確認できた。さらに、XPS の価電子帯スペクトルの評価により、Ni の周辺構造について調べたところ、TiO₂ や ZrO₂ 担体の触媒では XPS の Ni3p 電子のピークが観察されたが、ZrTiO₄ 担体では観察されなかったことから、ZrTiO₄ 担体では TiO₂ 担体よりも SMSI 効果が大きく、金属酸化物がほとんど Ni 金属粒子を覆っていることが示唆された。</p> <p>②では Ni/ZrTiO₄ 触媒の炭素析出能の抑制を図るために、強塩基性の La₂O₃ のドーブと、H₂O の吸着点となるシラノール基を生成する SiO₂ のドーブの効果について検討した。その結果、La₂O₃ 添加では炭素析出量は 3.7wt% でほとんど効果は見られなかったが、SiO₂ 添加では 0.6wt% まで減少し、大きな炭素析出抑制効果が見られた。SiO₂ を添加した触媒は無添加の触媒より、触媒の酸化能が上昇しており、炭素の酸化除去が促進されたためと推定できた。これは TiO₂ や ZrO₂ よりも小さな部分電荷を有する SiO₂ が電子受容体として作用し、Ni と吸着酸素の親和性が向上したためであると考えられる。</p> <p>③では加水分解と改質反応の 2 段よりなるジメチルエーテルの水蒸気改質に、これまで報告のない酸性の金属リン酸塩(SAPO-34, AlPO₄)に改質触媒である Cu を担持した触媒が、既往の触媒よりも高活性を示すことを見出した。この触媒は前段と後段の反応ともに高活性を示したが耐久性が劣っていた。そこで、AlPO₄ に Cu/CeO₂ を粉砕混合した二元機能触媒を構成したところ、Cu/AlPO₄ よりも高い活性を有し、しかも高い耐久性を有する触媒を調製することができた。</p> <p>以上、ゾルゲル法を用いて TiO₂、ZrO₂、SiO₂ を均一に複合化させた担体を調製することによって、優れた活性及び耐炭素析出性を有する触媒の開発に成功し、DME の改質反応用の新触媒を開発した。</p>			

学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	佐郷文昭
論文題目	n-ブタンとジメチルエーテルからの水素製造用担持卑金属触媒の開発に関する研究		
主査	瀧田祐作		
審査委員	秋鹿研一		
審査委員	宇田泰三		
審査委員	井上高教		
審査委員	永岡勝俊		
審査結果の要旨 (1000字以内)			
<p>エネルギー問題、地球温暖化などの環境問題の解決のために、燃料電池が注目されている。燃料電池用の水素製造には触媒を用いた化石燃料からの水素製造が最も実用的と考えられる。しかし、触媒への炭素析出や活性の安定性の問題、低コスト化などの課題がある。そこで本研究では、高活性 Ni 触媒開発のための ZrO_2-TiO_2 担体の新規調製法と炭素析出の抑制法、およびジメチルエーテルの改質用高活性触媒の開発を目的とした。</p> <p>触媒金属として Ni を選定し、未だ達成されていない TiO_2-ZrO_2 系の均一相の新規調製法について検討を行った。ゾルゲル法で標準的条件で触媒を調製したところ、ZrO_2-TiO_2 系でも構成酸化物の混合物が生成した。ところが、調製条件を種々変化させることによって斜方晶のみの $ZrTiO_4$ が生成する調製条件を見出し、ゾルゲル法では均一な複合酸化物が調製可能であることを見出した。</p> <p>この触媒の n-ブタンの酸化的改質反応 ($n-C_4H_{10} + 2O_2 + 4H_2O \rightarrow 4CO_2 + 9H_2$) 特性を調べたところ、Ni/$TiO_2$ は初期活性は低く、経時的活性低下が大きいのにに対し、Ni/ZrO_2 は高い初期活性を示すが、緩やかに活性は低下した。これに対し、Ni/$ZrTiO_4$ は、高い初期活性を示すとともに、活性の低下は見られなかった。また反応中の触媒への炭素析出は Ni/TiO_2 (26.3wt%析出)、Ni/ZrO_2 (8.4wt%) はかなり高かったが、ゾルゲル法で均一な酸化物とした Ni/$ZrTiO_4$ では 3.0wt%にまで抑制された。</p> <p>O-K 殻の EELS(電子エネルギーロス分光)解析、XPS (X線光電子スペクトル)より、Ni/TiO_2 では SMSI 効果が弱く金属粒子の周囲を酸化物が這い上がった構造であるが、$ZrTiO_4$ 担体では SMSI 効果が大きく、金属酸化物がほとんど Ni 金属粒子を覆っていることが明らかとなった。これが炭素析出が小さい原因と推定された。</p> <p>さらにこの触媒の炭素析出能に関する第 3 成分のドーピング効果について調べた。その結果、強塩基性の La_2O_3 添加では抑制効果は見られなかったが、SiO_2 を添加してシラノール基を生成させると大きな炭素析出抑制効果が見られることを見出した。シラノール基が酸化還元能を増大させることを証明した。</p> <p>このほか、ジメチルエーテルの水蒸気改質に、これまで報告のない金属リン酸塩 ($SAPO-34$, $AlPO_4$) が、既往の触媒よりも高活性を示すことなどを見出した。</p> <p>以上、本研究ではゾルゲル法を用いて TiO_2、ZrO_2、SiO_2 を均一に複合化させた担体の調製法を見出し、n-C_4H_{10} からの水素製造反応に優れた特性を有する触媒の開発に成功し、その効果の発現機構をあきらかにしたものであり、材料化学、触媒化学に寄与するところが大きい。よって本研究は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。</p>			