

エタノール改質型水素製造触媒の メカニズム解明とその開発

(放射線利用・原子力基盤技術試験研究事業)

- 研究期間:平成19～23年度
- 担当者:佐賀県工業技術センター 材料環境部
福元豊、矢野昌之、平井智紀、帆秋圭司、
円城寺隆志、田栗有樹、久間俊平

佐賀県試験研究機関シンクロtron放射光利用発表会 2012.3.26

研究の目的と背景



研究の目的と背景

平成19年度～

『エタノールから水素を取り出す触媒の開発』

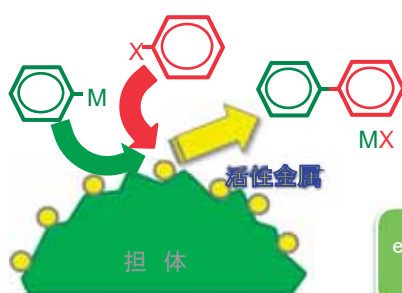
『シンクロtron光を利用した測定により、活性発現の要因を明らかにする』

(表) バイオエタノールの次世代エネルギーとしての利点・欠点

利点	欠点
取扱いの安全性 貯蔵、輸送が容易	食糧との競合 →食物残渣、食糧以外の植物からのエタノール製造技術開発が進んでいる
CO ₂ 削減効果が見込まれる (カーボンニュートラル)	効率性 →改質温度が高いため、新たな反応系の開発が必要

触媒とは

特定の化学反応の反応速度を速める物質で、自身は反応の前後で変化しないもの。



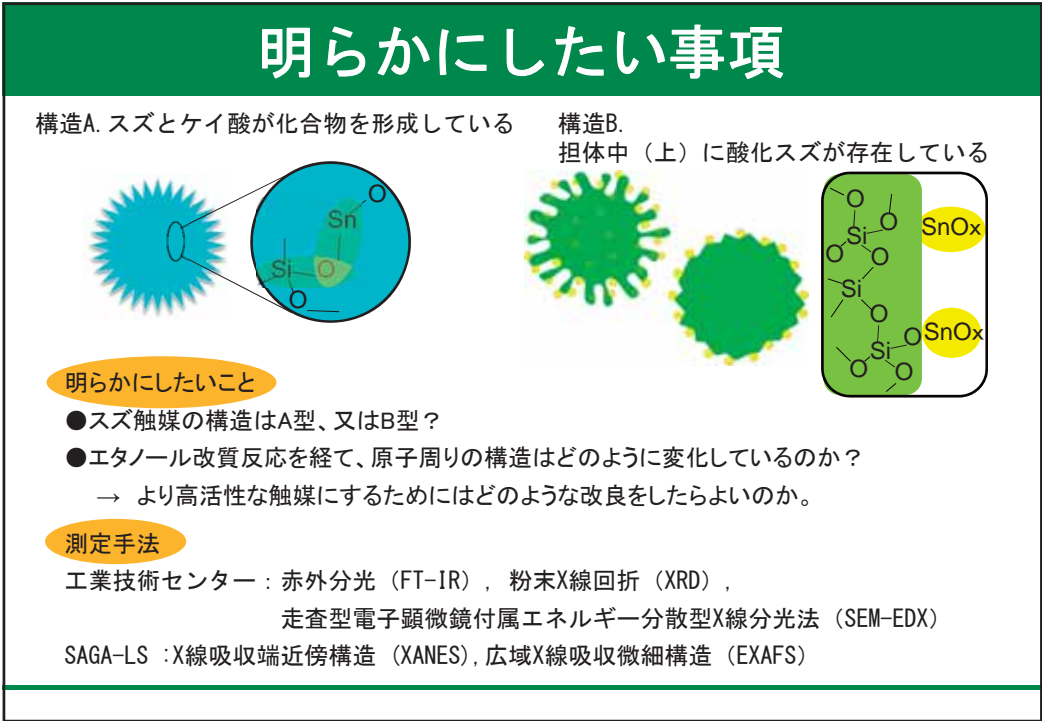
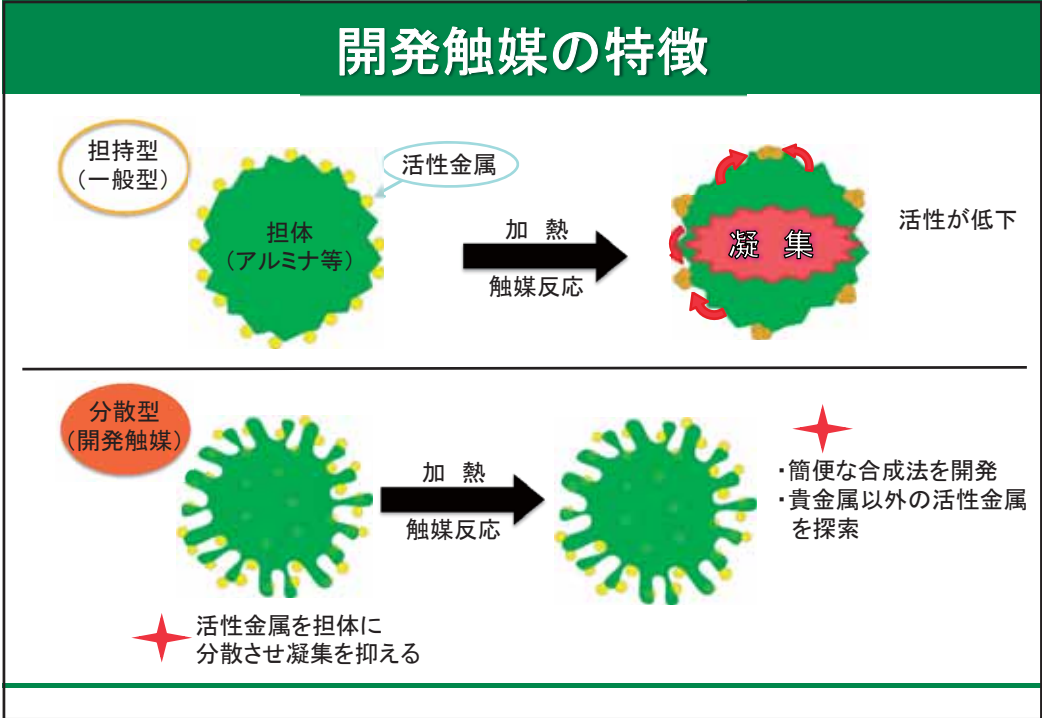
ex) 石油の改質
(石油化学原料の精製)

ex) 有害ガスの改質
(自動車マフラー)

ex) 汚染物質の浄化
(光触媒(酸化チタン))

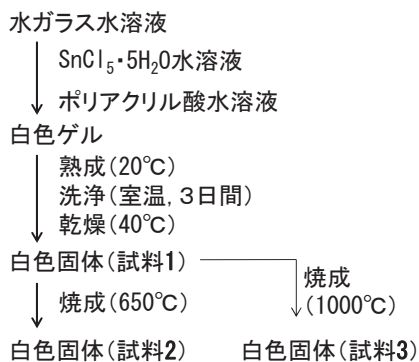
<課題>

- ・高価な貴金属や希少金属(レアメタル)が使用されている。
- ・反応中に活性成分の凝集が生じ、次第に性能が低下してしまう。
- ・触媒の合成過程が複雑である。



スズ触媒の合成

<合成方法>



<エタノール改質能の評価>



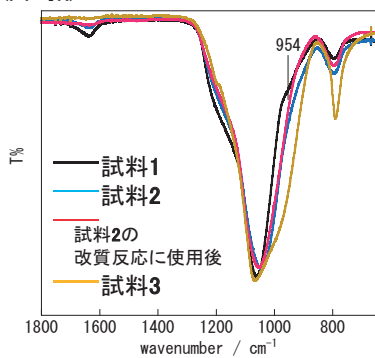
写真：評価装置（工業技術センター）

（表）試料2のH₂生成量

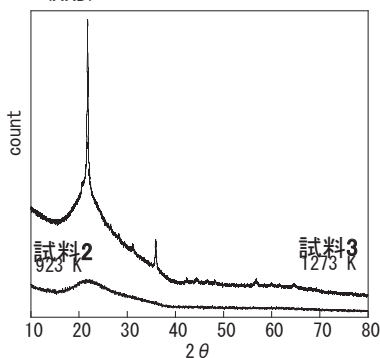
化合物	水素収率 (%)
Sn触媒	17

測定結果（FT-IR, XRD）

<FT-IR>



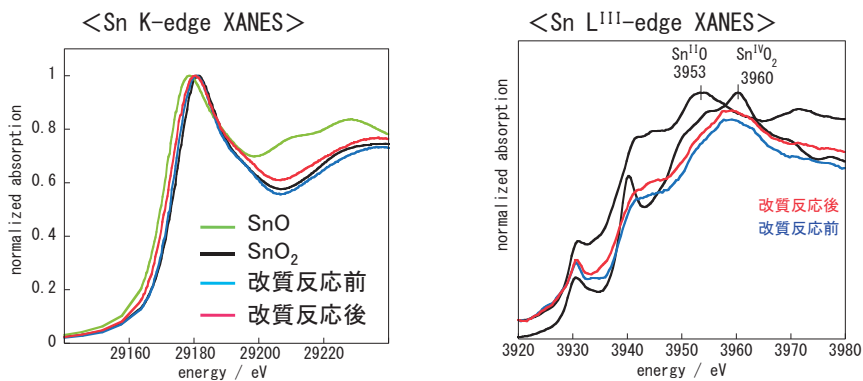
<XRD>



- Si-O-Sn結合を示唆する情報が得られた
 - ・ ピークシフト
 - シリカ (1080 cm⁻¹)
 - スズ触媒 (1070~1040cm⁻¹)
 - ・ 954 cm⁻¹にシオルダー
- 高温焼成によりピークのブロード化

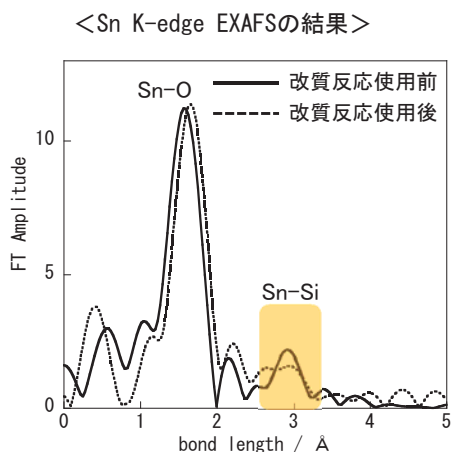
- 高温焼成によりシリカ由来ピークのみ観察

測定結果（試料2のXANESスペクトル）

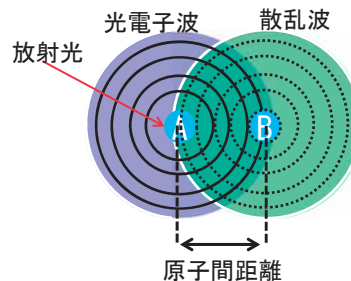


- XANESスペクトルには、原子の価数、配位構造が反映される。
- L^{III}-edge XANESスペクトルでは、プレエッジが観察される。
- どちらのスペクトルも改質反応使用後には、Sn(IV)からSn(II)への還元が進行していることを示唆している。

測定結果（試料2のXAFSスペクトル）



- Sn-Si相互作用が確認できた。
- エタノール改質反応へ使用後には構造変化が予想される。



光電子波と散乱波が干渉してEXAFS振動を与える。干渉が起こる程度の距離に存在するが、結合はない原子との関係を【相互作用】と表記している。

Sn触媒の構造推定

<測定のみとめ>

FT-IR: -Si-O-Sn結合あり

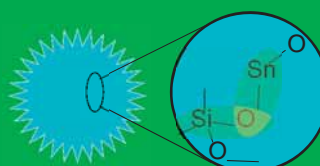
XRD: 1000°Cまでアモルファスを維持
改質反応へ使用後もアモルファスを維持

XANES: 改質反応へ使用前 Sn(IV)
改質反応へ使用後 Sn(II)へ還元傾向あり

EXAFS: Sn-O結合、Sn-Si相互作用あり

<結論>

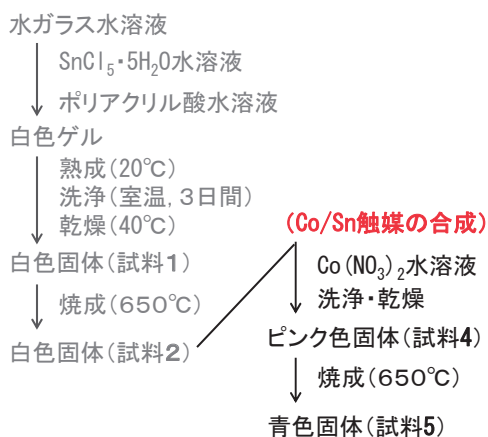
構造A. シリカと化合物を形成している



Co/Sn触媒の合成

Sn触媒の改良: M/Sn触媒 (M = Co, Ni, Zn)

<合成方法>



<エタノール改質能の評価>

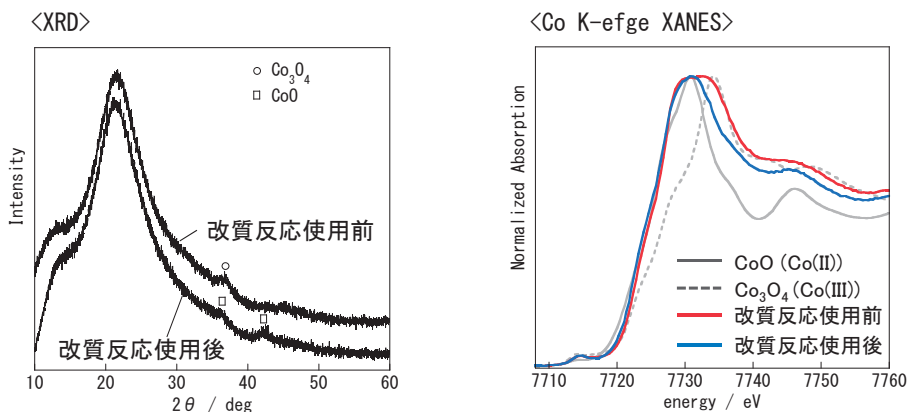


写真: 評価装置 (工業技術センター)

(表) H₂生成量

化合物	水素収率(%)
Sn触媒(試料2)	17
Co/Sn触媒(試料5)	22

測定結果（試料5のXRD, Co K-edge XANES）

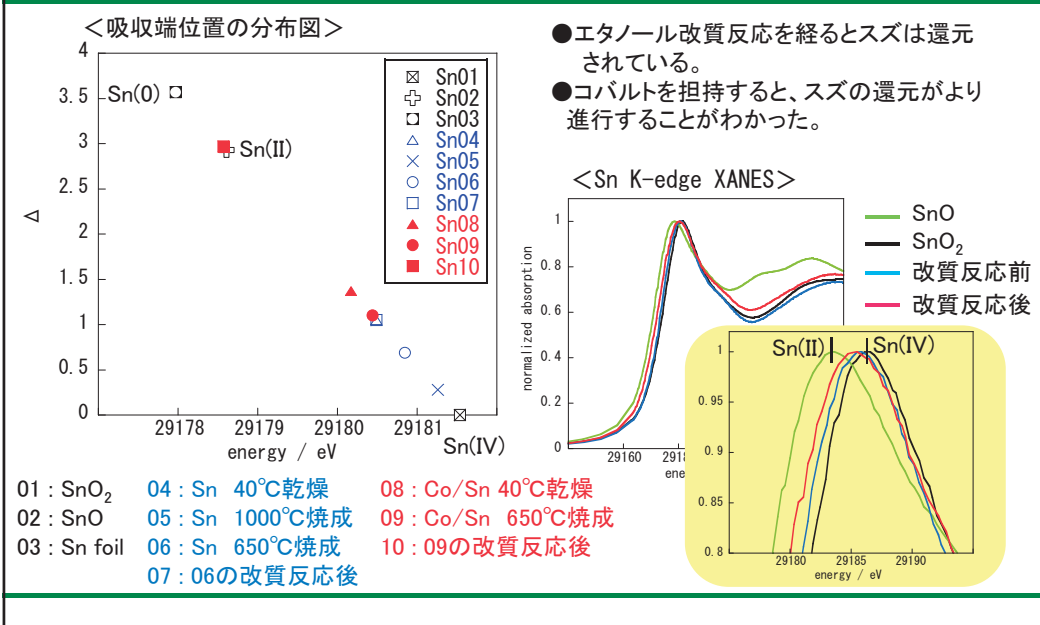


●エタノール改質反応を経るとコバルトが還元していることが示唆された。

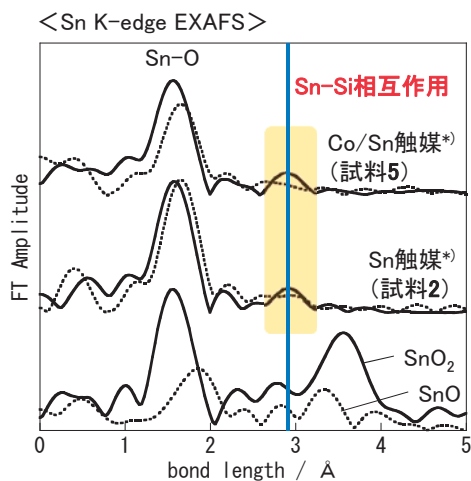
改質反応へ使用前 → Co_3O_4 Co(II, III)

改質反応へ使用后 → CoO Co(II)

測定結果（Sn K-edge XANESスペクトル）



測定結果 (Sn K-edge EXAFS)

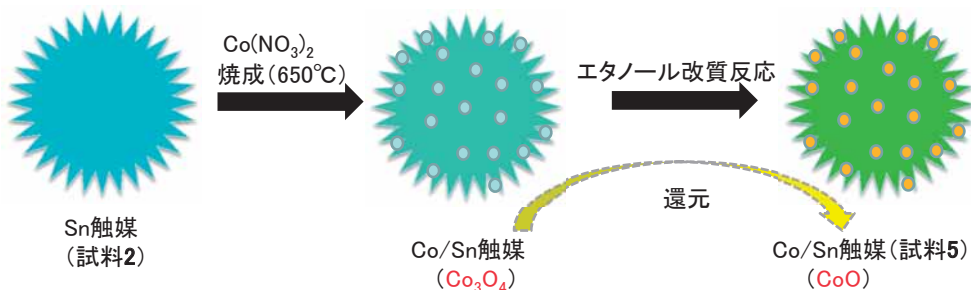


- Co/Sn触媒 (試料5) においても、Sn-Si相互作用が確認された。
- 改質反応を経るとスズ原子周りの構造変化が示唆された。

*) Sn触媒及びCo/Sn触媒について
 — 改質反応使用前
 - - - 改質反応使用后

Co/Sn触媒のまとめ

- Co/Sn触媒 (試料5) は、Sn触媒 (試料2) よりも若干エタノール改質活性が上昇した。
- Sn触媒 (試料2) にコバルトを担持すると、スズは還元傾向にある。特に、エタノール改質反応を経ると、還元が進行する。
- Co/Sn触媒 (試料5) は、Sn-Si及びCo-Si相互作用が確認できた。



総括

明らかにしたいこと

- スズ触媒の構造はA型、又はB型？

構造A. スズとシリカが化合物を形成している

構造B. 酸化スズが担体中(上)に存在している

- エタノール改質反応を経て、原子周りの構造はどのように変化しているのか？

→ より高活性な触媒にするためにはどのような改良をしたらよいのか。



分かったこと

- Sn触媒は、ケイ酸化合物を形成していることが示唆された。(A型)

- Sn触媒は担持した酸化コバルトと相互作用を持ち、エタノール改質反応を経て還元された。

→ Sn原子が周囲の環境に対して敏感に酸化還元されることが分かった。

放射光を利用した測定の紹介

- 常温、大気下でのXAFS測定
- 高温、大気下でのXAFS測定
- 高温、水素雰囲気でのXAFS測定
- 粉末X線回折測定



図：粉末X線回折装置



図：XAFS測定
(常温、大気下)



図：XAFS測定(高温測定用セル)