# 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

# 材料環境部 福元 豊 円城寺隆志 田栗有樹

環境負荷の少ない水素を次世代エネルギーとして実用化するには、資源から水素を効率 よく得るために触媒技術の確立が不可欠である.本研究では、水素製造用原料としてエタ ノールを対象にエタノール改質用触媒について研究を行う.本年度は、エタノール改質型 水素製造触媒の開発として、新規化合物の合成及びシンクロトロン光を用いた XAFS 測定を 行った.化合物はシリカガラスに金属酸化物及び高分子化合物を混合させたゲルを、323K (50℃)で乾燥、さらに 973K (700℃)で焼結させて得た.XAFS 測定からは、乾燥させた 化合物と焼結させた化合物では、構造が大きく変化していることが判った.

1. はじめに

近年,石油など化石燃料の枯渇が懸念される中, 代替エネルギーの一つとして水素が注目されている. 水素と酸素を燃料とする燃料電池からは,理論的に は水のみが生成し環境負荷物質を出さないため,水 素燃料には大きな期待が寄せられている.

水素原料としては様々な物質が提案されているが, 最近ではバイオマス資源から得られるエタノールに 期待が寄せられている.低毒性で,運搬や使用時の 安全性が高く,またバイオエタノール製造に当たっ ては,二酸化炭素排出量がカウントされないため環 境問題への寄与も高い.従って、本研究ではバイオ エタノールを水素原料として選定し、そのエタノー ルを改質する水素製造触媒について検討する.

一般的に、炭化水素化合物の改質は、水蒸気改質 法、部分酸化反応法、またはそれらを組み合わせた オートサーマル改質法の何れかで行われている.水 蒸気改質法は、改質効率は高いが吸熱反応のため外 部から熱を供給する必要がある.一方、部分酸化反 応法は発熱反応であるが効率は低い.オートサーマ ル改質法は、二つの方法を合わせて熱収支を調整す るものであり、理論的には外部からの熱供給が必要 なくなる.本研究では、すでに広く研究され、実用 化にも近い水蒸気改質法を利用することとした.

エタノールの水蒸気改質反応は式(1)で表される. 式(1)で生じた一酸化炭素は,同時に進行する式(2) のシフト反応によってさらに水素へと転換される. 高温型燃料電池(SOFC等)では,シフト反応で一酸 化炭素を燃料として利用することができるが,反応 温度が低温になると一酸化炭素は触媒毒となり活性 低下を引き起こす.

エタノール改質触媒の研究は、触媒表面のエタノ

ール活性化機構等の基礎研究から, 改質効率の向上 を目指した応用研究まで幅広く行われている<sup>1)</sup>.そ れらの研究では、 金属酸化物に(貴) 金属を担持さ せた触媒が多く報告されている. 金属酸化物はエタ ノールを固定する役割を持ち、その後エタノール分 子は(貴)金属粒子により酸化されるという反応機 構が提唱されている. 金属酸化物には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>等, 金属粒子にはPt, Rh, Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Au, Pd 等を利用した例が報告 されている<sup>1)</sup>. 最近では, 触媒効率と共に作動温度 をより低温で行えること、貴金属の使用をできる限 り少なくする、などのコストや実用性を重視した開 発が行われている.しかし、反応温度を下げると、 一酸化炭素や炭素をはじめとする中間生成物による 触媒の被毒が引き起こす活性低下が問題となってい る.

本研究では九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)や当センター保有の装置を利用して,触 媒のナノ構造で活性に影響する条件を見出す.開発 する触媒は金属酸化物に金属を担持させたものを用 いるが,それらはシリカガラスで固定されている点 に特徴を持つ.シリカガラスは高温でも安定であり, 且つシリカガラスで固定されることにより金属の凝 集を防ぐ効果が期待される.

本年度は、研究の手始めとして触媒の合成を行い、 得られた化合物の XAFS 測定(SAGA-LS ビームライン 12, 15)から、合成した試料中の金属状態について 検討した.

### 2. 実験方法

## 2.1 試薬

化合物の合成には、Wako 製の水ガラス(以下 WG と略す)、硝酸、ポリビニルアルコール(以下 PVA と 略す)、ZnCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O、などの試薬を用 いた.

## 2.2 合成方法

合成した試料の詳細を表1に示す.

## 2.2.1 WG-PVA-M (M = Mg, Sn, Zn)

熱湯に溶解させた PVA に, 硝酸と希釈した水ガラ スを激しく攪拌しながら加えた.この混合溶液に金 属塩の水溶液を加え,ポリプロピレンチューブに小 分けした.30℃の恒温槽に一晩静置し,ゲルを洗浄 後に50℃で乾燥させて化合物1,5,9を得た.化合 物1については,高温で焼結して化合物2を得た.

## 2.2.2 WG-PVA+M (M = Mg, Sn, Zn)

熱湯に溶解させた PVA に,硝酸と希釈した水ガラ スを激しく攪拌しながら加えた.この溶液をポリプ ロピレンチューブに小分けし,30℃の恒温槽に一晩 静置した.ゲルを取り出し,金属塩水溶液に一晩浸 漬させた後,50℃で乾燥させて化合物3,6,10を得 た.化合物6については,高温で焼結して化合物7 を得た.

## 2.2.3 WG-PVA-M+M (M = Mg, Sn, Zn)

熱湯に溶解させた PVA に,硝酸と希釈した水ガラ スを激しく攪拌しながら加えた.この混合溶液に金 属塩の水溶液を加え,ポリプロピレンチューブに小 分けした.30℃の恒温槽に一晩静置した.ゲルを取 り出し,金属塩水溶液に一晩浸漬させた後に50℃で 乾燥させて化合物4,8,11を得た.化合物11につ いては,さらに高温で焼結して化合物12を得た.

### 2.3 XAFS 測定の試料調整

Zn0(5.0 mg)をチッ化ホウ素(BN)(0.17 g)と混合 して十分にすり潰した後,錠剤成形器を用いてペレ ットに成型した.測定時は,ポリエチレンの袋に封 入して保持した.Zn薄膜は,8.8 µmのものを用意し た.

化合物1から8については,計算<sup>20</sup>により算出し た適量のBNと混合し,錠剤成形器を用いてペレット に成形した.測定時は,ポリエチレンの袋に封入し て保持した.Sn薄膜は,2.24 μmのものを用意した. SAGA-LSのBL15で測定を行った。

化合物 9 から 12 については、十分にすり潰した試料粉末を、カーボンテープに塗布した. SAGA-LS の BL12 の真空チャンバー中で測定を行った.

## 結果及び考察

## 3.1 化合物 1-12 について

合成方法は、文献<sup>3)</sup>を参考に、適宜改良した.金 属塩溶液を水ガラスと高分子の混合溶液に直接加え てゲル化させている化合物1、5及び9では、加える 元素の種類によって、ゲル化の速度やゲルの様子が

表1 合成した試料の詳細

試料名	色	外観,硬さ
WG-PVA-Zn(化合物 1)	白	硬い,ゲル化早い
WG-PVA-Zn-700(化合物2)	白	粉末
WG-PVA+Zn(化合物 3)	白	硬い,
WG-PVA-Zn+Zn(化合物4)	白	硬い
WG-PVA-Sn(化合物 5)	無 色	硬い, ゆっくりゲ ル化 (2~4 時間)
WG-PVA+Sn(化合物 6)	茶	硬い
WG-PVA+Sn-700(化合物7)	白	粉末
WG-PVA-Sn+Sn (化合物 8)	茶	硬い
WG-PVA-Mg(化合物 9)	白	脆い,部分的しか ゲル化せず
WG-PVA+Mg(化合物 10)	白	脆い
WG-PVA-Mg+Mg	白	脆い
(化合物11)		
WG-PVA-Mg+Mg-700 (ルクポオロ)	白	粉末

大きく異なっていた.

化合物1の場合,ゲル化はすぐに始まり約20分で ppt チューブ内で完全に動かなくなった.一晩放置後 のゲルを取り出しても形状を維持していた.50℃で 乾燥させても,また塩化亜鉛水溶液に浸漬させても, 形状を維持するほど硬かった.化合物5の場合,ゲ ル化はゆっくりと進行し約4時間かかった.ゲルは 無色透明で,取り出しても形状を保持できるほど硬 さがあった.50℃で乾燥させると白色になるが,形 態は保ったままだった.MgCl<sub>2</sub>添加の場合,化合物9 は一見ゲル化はとても速い(約15分)ように見える. しかし,恒温槽で保持後に確認すると部分的にゲル 化しているだけで,大部分が液体のままであった.

ほとんどの試料は白色だったが、 $SnCl_4$ 溶液に浸漬 処理した化合物  $6 \ge 8$ は、50℃で乾燥させると白色 から茶色へと変色した. さらに化合物  $6 \ge 700$ ℃で焼 成すると(化合物 7)、再び白色に戻る、という挙動 を示した.

一般的に、Sn0<sub>2</sub>及びZn0は、ガラス化するときに 中間酸化物として働くとされている<sup>4)</sup>.中間生成物 とは、ガラス中の網目形成に加わることもできるし 修飾酸化物として働くことも可能な物質のことであ る.一方で、Mg0は、ガラスの3次元ネットワークの 間隙を埋めるネットワークモディフィアとして働く とされている<sup>4)</sup>.以上より、ZnCl<sub>2</sub>及びSnCl<sub>4</sub>添加化 合物は、水ガラス中のケイ酸ネットワークに入り込 み網目形成に寄与しているため、硬いゲルになった と考えられる.そして、MgCl<sub>2</sub>添加化合物はケイ酸ネ ットワーク中の隙間に入っているだけのため,完全 なゲルになれなかったと予想される.このことは, MgCl<sub>2</sub>添加化合物では合成の混合濃度が異なると反 応の様子が大きく変化したことからも確認できる.

# 3.2 Zn K-edge XAFS スペクトル

# 3.2.1 Zn0とZn薄膜のXANES

Zn0 ペレットと Zn 薄膜の XANES スペクトルを図 1 に示す.

Zn0は9678.0 eV, Zn 薄膜は9677.3 eV にエッジピ ークが見られた. エッジの立ち上がりはZn 薄膜の方 が低エネルギーに表れていた. ピーク位置は大差が ないが,スペクトルの形が大きく異なっていた. こ の違いは,Zn(II)(Zn0中)とZn(0)(Zn 薄膜)間の原 子種や構造の違いを反映するものと考えられる.



### 3.2.2 Zn0とZn薄膜のEXAFS

2.65Aに確認できた、理論値は2.66Aであり、解 結果が理論値をよく反映できていた。

Zn 薄膜と Zn0 の EXAFS スペクトルのフーリエ変換 を図 2 に示す. Zn 薄膜では, Zn-Zn 間の相互作用が 2.65 Åに確認できた. 理論値は 2.66 Å であり, 解析 結果が理論値をよく反映できていた



図 2 Zn 薄膜と Zn0の EXAFS フーリエ変換 スペクトル, Zn 薄膜(---), Zn0 (----)

一方, Zn0 では, Zn-0 結合が 1.97 Åに確認でき, 理 論値(2.03 Å)をほぼ再現できた.

# 3.2.3 ZnCl<sub>2</sub>添加化合物の XANES

化合物1から4のZn K-edge XANES スペクトルを 図3に示す.化合物2以外のスペクトルはほぼ一致 していた.化合物2と化合物1,3及び4は,それぞ れ焼成体と乾燥体となっており,焼成によりZn(II) 周りの構造が変化したことが示唆される.Zn薄膜と Zn0のXANES スペクトルと比較すると,エッジ付近か ら9690 eV にかけて化合物2はZn薄膜に,そしてそ の他の化合物がZn0に類似していることがわかる. エッジピークによる価数の違いはほとんど差がない ことが図1(Zn0のXANES)から明らかなので,エッ ジピーク以降のスペクトルの形からZn(II)または Zn(0)周りの構造を推察すると,乾燥体ではZn(II) 周りに0原子が多く存在し,焼結により水分が抜け てZn(II)またはZn(0)が多く存在する環境に変化し たことが予想される.



図 3 化合物 1-4の Zn K-edge XANES スペクトル, 1(-・-), 2 (----), 4 (・・・)

## 3.2.4 ZnCl, 添加化合物の EXAFS

化合物1から4のZn K-edge EXAFSのフーリエ変換を図4に示す.乾燥体である化合物1,3及び4では1つしかピークが確認できなかったが,3つの化合物のスペクトルはよく一致していた.XANESの結果から,化合物1,3及び4はZn(II)周りに0が配位している環境が示唆されていることから,図4で現れたピークはZn-0結合に由来すると予想される.しかし,蛍光X線測定では,SiとC1も同時に検出されていることから,このピークにはZn-0だけでなく,Zn-SiやZn-C1の情報も含まれていると考えている.

焼結体である化合物2には大きなピークが2つ確 認できた.XANESの結果では、Zn(II)またはZn(0)が 周囲に多く存在する環境であることが示唆されてい るので、2.7Å付近に現れた小さなピークはZn(II) または Zn(0)間の相互作用を示唆している可能性が 高い.1から2Åに見られるピークは、右肩にショル ダーが見られることから、複数の結合または相互作 用が混在していると予想される.



# 3.3 Sn L(III)-edge XAFS スペクトル 3.3.1 SnCl<sub>4</sub>添加化合物の XANES

Sn 薄膜と化合物の XANES スペクトルを図5に示した. Sn 薄膜は目立ったピークを持たないのに対して,化 合物のスペクトルでは2つのプレエッジピークが特 徴的だった.この比較から,化合物5から8中のSn は無電荷ではないことが示唆される.また,文献<sup>5)</sup> との比較から,Sn(IV)として存在していることがわ かった.尚、色の変化による大きなスペクトルの違 いは見られなかった.ただ,化合物6とこれを焼結 した化合物7のスペクトルを見ると,化合物7では 3960 eV のピークが顕著に表れていた.これは, Sn(IV) $0_2$ のスペクトルでも特徴的なことから,化合 物7はSn(IV) $0_2$ に近い環境,つまり構造が比較的整 った,0が多い環境であると考えられる.



図 5 Sn 薄膜と化合物 **5**−**8** の Sn L(III) − edge XANES スペクトル;**5** (・・・),**6** (---), **7** (---), **8** (-・-), Sn 薄膜(-・・-)

# 3.3.2 化合物 5-8 の乾燥体及び焼結体の EXAFS

Sn 薄膜と化合物のフーリエ変換を図6に示す. 全体的にブロードなスペクトルとなった.

Sn 薄膜では, Sn-Sn 結合によるピークが 3Å付近に 見られた.実際の結晶構造では 2Å以下には結合は存 在しないので, 2Å以下に見られるブロードなピーク は試料調整や測定条件などの人的要因により出てし まったものと考えられる.また, Sn L(III)-edge は, L(II)及び L(I)-edge と近接しており, EXAFS 領域を 十分広く測定することができなかったことも,要因 の一つと考えられる.

一方, 化合物 5 から 8 のスペクトルでは, 2 Åをま たぐ強いブロードなピークが見られた. XANES スペク トルから, Sn(IV)であることが示唆されているので, ピークがシフトしている原因を以下のように考察し た.まず乾燥体 6 と焼結体 7 を比較すると, 化合物 6 から 7 へと結合距離が短い方へシフトしている. XANES スペクトルでは, 化合物 7 が Sn(IV) 02を最も よく再現しており, Sn 周りは 0 原子が多い環境と推 察される.このことは, 蛍光 X線では C1 がほとんど 確認できないことからも支持される.以上より, 焼 結により化合物 6 から C1 が抜け, 0 の影響が強まり ピークが短距離側へシフトしたと考えられる.

乾燥体 5,6 及び 8 についてみると,水ガラスと PVA 及び SnCl<sub>4</sub>を同時に混合した化合物 5 の結合距離が一番短く出ており,次いで化合物 5 を SnCl<sub>4</sub>溶液に浸し て得た化合物 8,及び水ガラスと PVA のゲルを塩化ス ズ溶液に浸漬させた化合物 6 がよく似た位置にピー クを示した. Zn K-edge EXAFS と同様に,近似した 結合は区別が難しく,ピークがブロードな要因の一 つにはこのことがあげられる.さらに、化合物 6 と 7 の比較から得られた結果を参考にすると,化合物 5 は 0 含有量が多く,化合物 6 と 8 は Cl 含有量が多い 組成であると推定される.



3.4. Mg K-edge XAFS スペクトル

化合物 9 から 12 と MgO の XANES スペクトルを図 7 にまとめた.



図 7 Mg0 と化合物 9-12 の Mg K-edge EXAFS スペクトル;9 (---), 10 (-・-), 11 (・・・), 12 (---), Mg0 (-・・-)

Mg0と乾燥体9, 10, 11を比較すると, 化合物9 がMg0とよく似たスペクトルだった. 一方, 化合物 10と11はエッジピークはほぼ一致していたが, 強度 や高エネルギー側の形が異なっていた. SAGA-LSの BL12ではサンプルを直接カーボンテープに塗布して 測定を行うため, サンプルの分散状態がスペクトル に大きく影響する. Mg0, 化合物9と10, 11のスペ クトルの差がそれに起因するかどうかは定かではな いが, 今回の測定結果からは化合物9, 10及び11中 では Mg(II)として存在していることが示唆される.

化合物 11 の焼結体 12 をみると, 化合物 11 のスペ クトルから大きく変化していた. エッジピークはほ とんど変化していないが, 1315 eV にエッジピークと 同程度の強度を持つピークが現れた. エッジピーク よりも高エネルギー側の領域には配位原子が影響し ている. 従って, 焼結により水や C1 が抜けて, Mg(II) を保持したまま構造が変化したと予想される.

### 4. まとめ

高温多湿のエタノール水蒸気改質に耐え得る触媒 を得るために、水ガラス、高分子及び金属塩から成 る試料を合成した.金属塩には、ZnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>及び MgCl<sub>2</sub>を用いた.一般的に、ZnOとSnO<sub>2</sub>はガラスの3 次元構造に直接寄与できる元素であるが、MgOは三次 元網目構造の間隙物質となり易い.その違いが合成 したゲルの状態によく反映され、ZnCl<sub>2</sub>及びSnCl<sub>4</sub>添 加化合物のゲルは固く、MgCl<sub>2</sub>添加化合物では部分的 にしかゲル化しなかった.

金属周りの構造について検討するため SAGA-LS で Zn K-edge と Sn L(III)-edge の XANES 及び EXAFS, さらに Mg K-edge の XANES 測定を行った. XANES から は、金属イオンの価数を推定できた. EXAFS のフーリ エ変換では、近接原子との結合を示すピークが得ら れたが、含有されている元素が複数 (Si, 0, Cl) の ため、ピークがブロードになり、詳細な構造推定に は至らなかった. しかし、焼結体が得られた化合物 については、焼結による構造変化を確認することが できた.

### 参考文献

- 例; (a) Platinum Metals Review, 48(3), 105-115, 2004. (b) Journal of Catalysis, 209, 306-317, 2002. (c) Chemical Communication, 851-852, 2001. (d) International Journal of Hydrogen Energy, 23(12), 1095-1101, 1998. (e) Applied Catalysis B: Environmental, 43(4), 345-354, 2003.
- Spring-8 産業利用推進室, XAFS 試料調整ガイ ドプログラム (<u>http://support.spring8.or.jp/bl14b2/xafs.</u> <u>html</u>)
  a) Jaurnal of Nan-Crustalling Solid 222
- a) Journal of Non-Crystalline Solid, 333, 284-290, 2004., b) Journal of Sol-Gel Science and Technology, 31, 373-376, 2004.
- 4) 材料テクノロジー14 機能性ガラス, 堂山昌男・山 本良一 編, 東京大学出版会
- 5) Hasylab, annual report 2002 (on line).