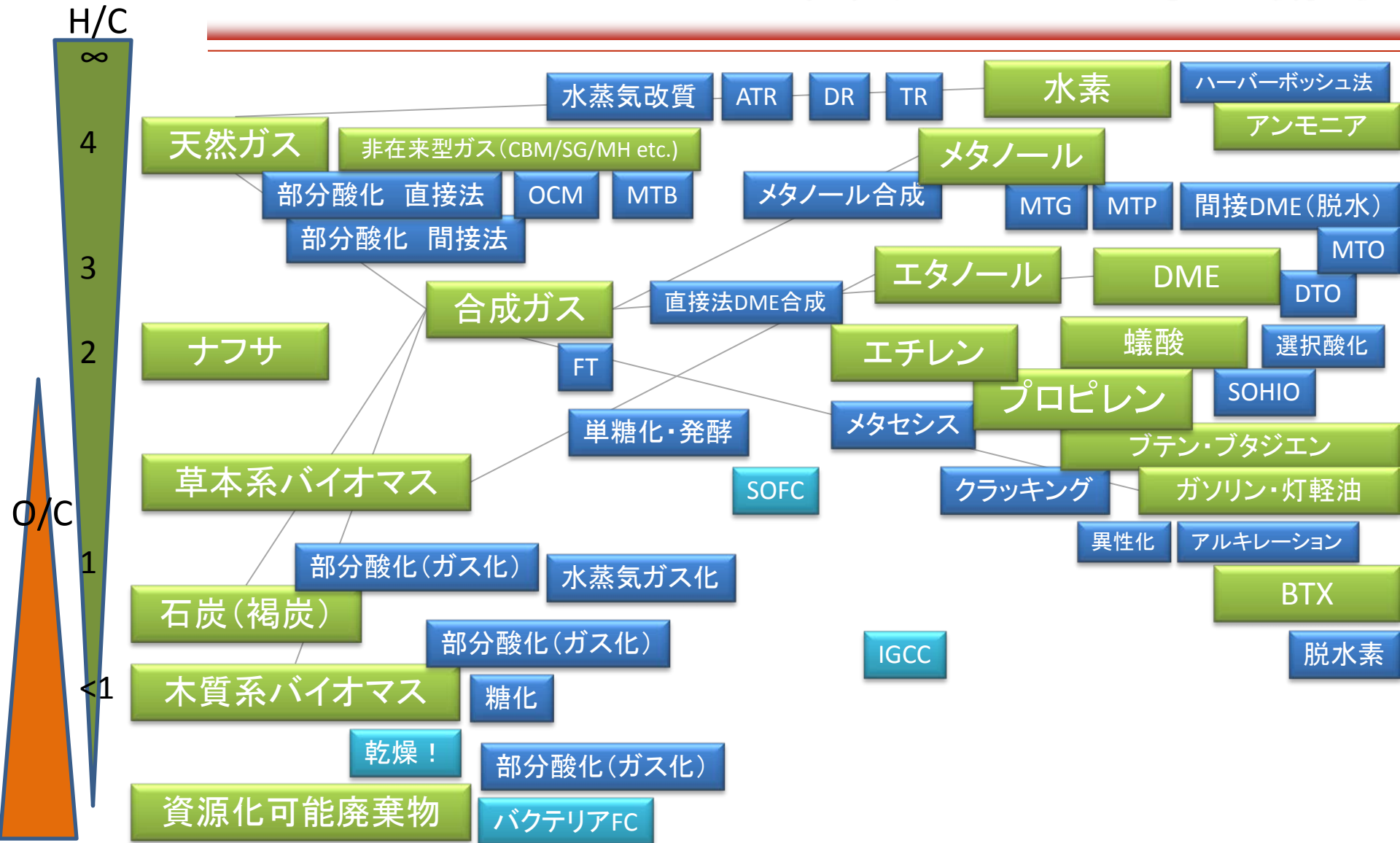

SPring-8利用推進協議会
第2回グリーンサステイナブルケミストリー研究会
2014年7月4日@研究社英語センタービル

担持金属触媒のXAFSによる
微細構造解析と触媒開発

早稲田大学先進理工・応用化学科 教授
JST-CRDSフェロー(兼任)
関根 泰

水素製造とC1化学の俯瞰

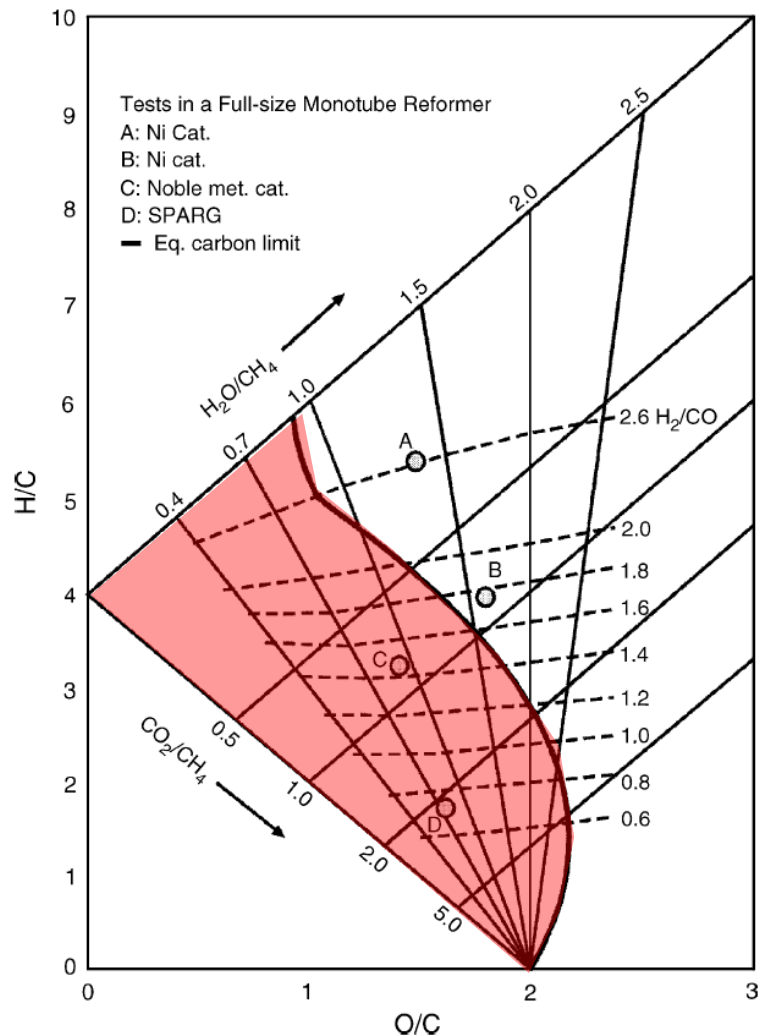


既存の水素製造技術の流れと課題

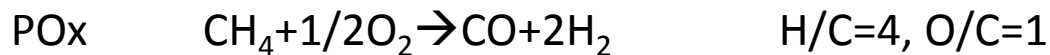
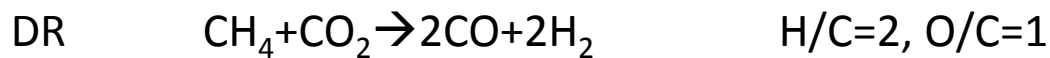
- 脱硫 吸着と水素化脱硫あり Cの数が多いほど難しい LPGに含まれるCOSも除去難
- 改質 水蒸気にて燃料を水素と一酸化炭素・二酸化炭素へと転換 高価な触媒、500－800度程度の温度(メタノールのみ250度程度) 加圧・DR・PO_xでの炭素析出
- 水性ガスシフト(CO変成) 残った一酸化炭素を水蒸気と反応させて水素と二酸化炭素へ 銅系の触媒 量が多いため高価 200－300度 DSSによる触媒の劣化が課題
- PRO_x(選択酸化) さらに微量残った一酸化炭素を酸素で選択的に燃焼、水素と二酸化炭素のみを残す 白金やルテニウム系触媒 200度程度 メタン化という選択肢もあり

- 水素製造システム及び貯蔵システムの今後
- 水素製造触媒コストが改質に対してシフト4倍程度、PRO_x同等、と高価
- 卑金属へのシフトが望まれる
- 高活性化
- 長寿命化＝低炭素析出

熱力学的観点から考えた炭素析出限界

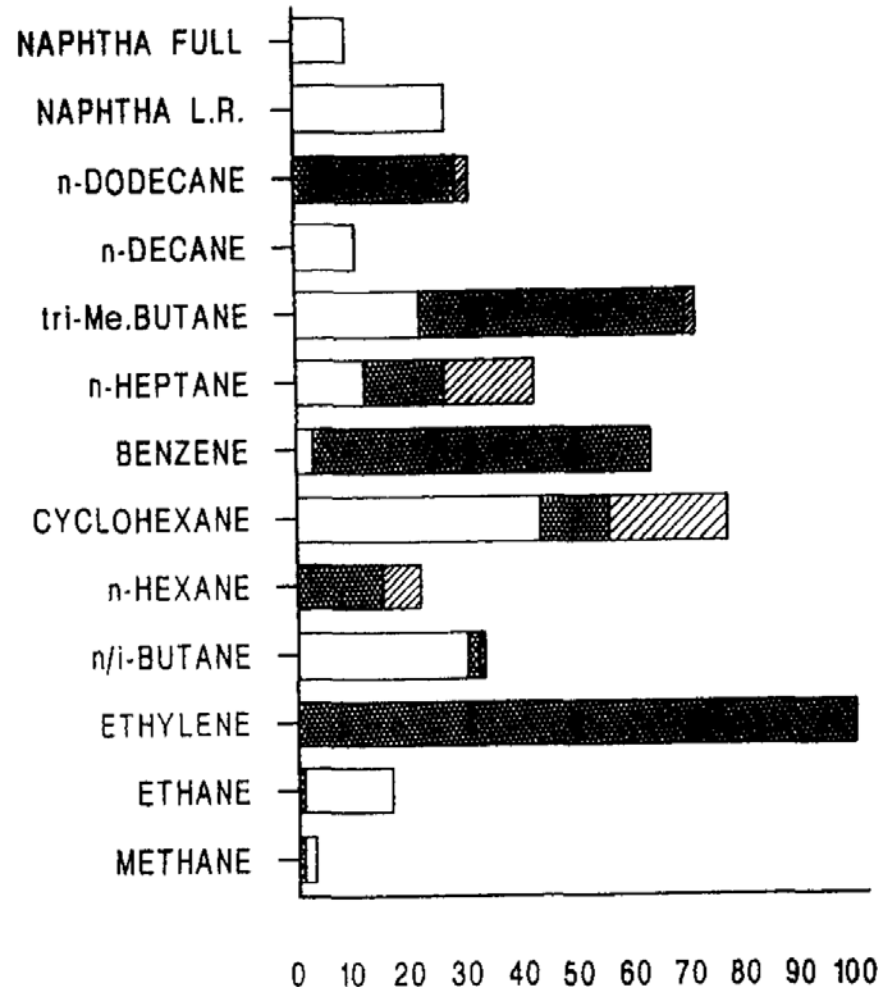


炭素析出はH/C、O/Cそれぞれの比率、温度、圧力に依存する
 左図は25.5気圧におけるメタンからの炭素析出限界(赤い側が炭素不可避)



J.R.Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 111, 4-11, 2006

原料炭化水素と炭素析出のしやすさ



- ✓ 水蒸気改質における炭素生成のしやすさは原料によっても異なる
→エチレンやベンゼンを含む場合は炭素生成が起こりやすい
(左図中黒で示した部分が炭素析出)

炭化水素種と水蒸気改質における炭素生成のしやすさ(D.Trimm)

D.Trimm, *Catal. Today*, **37**, 233-238, 1997; **49**, 3-10, 1999

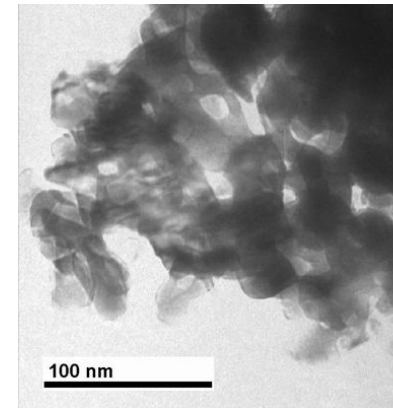
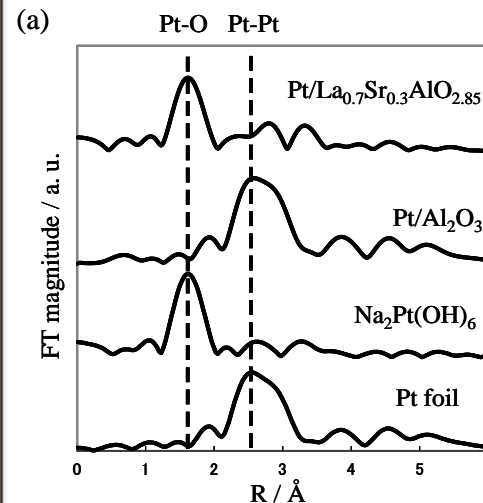
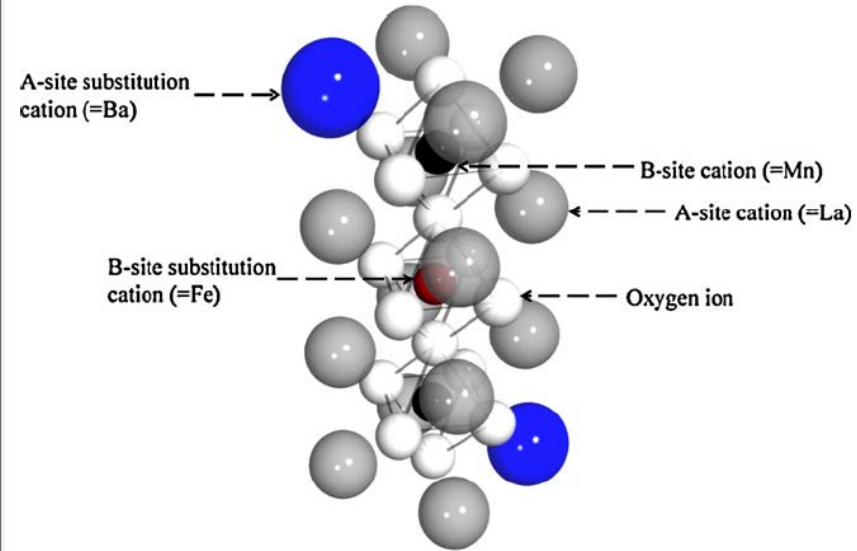
触媒の高性能化の方法としては...

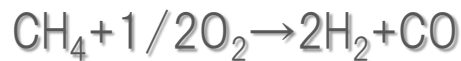
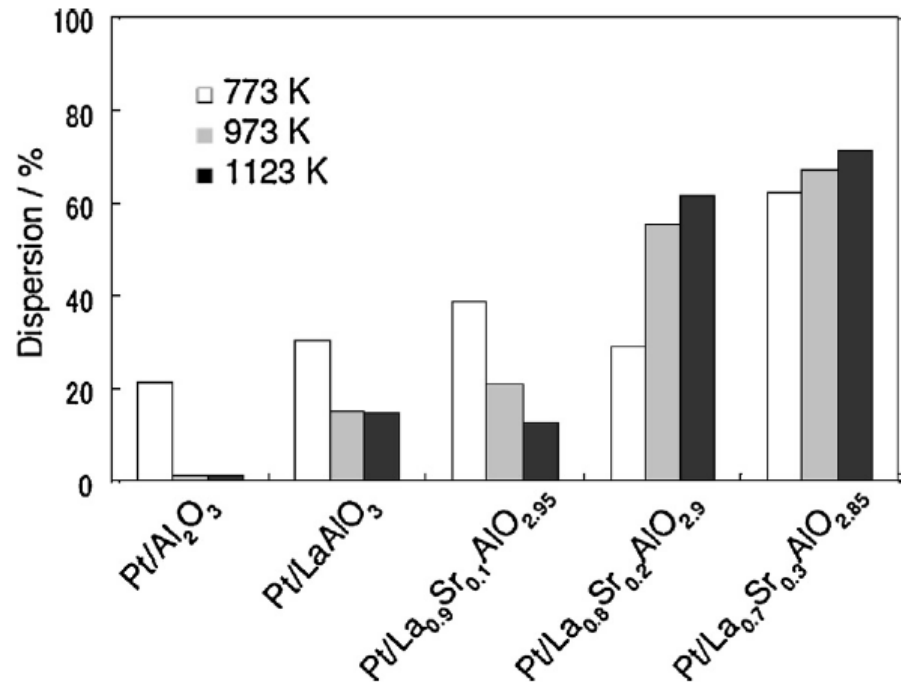
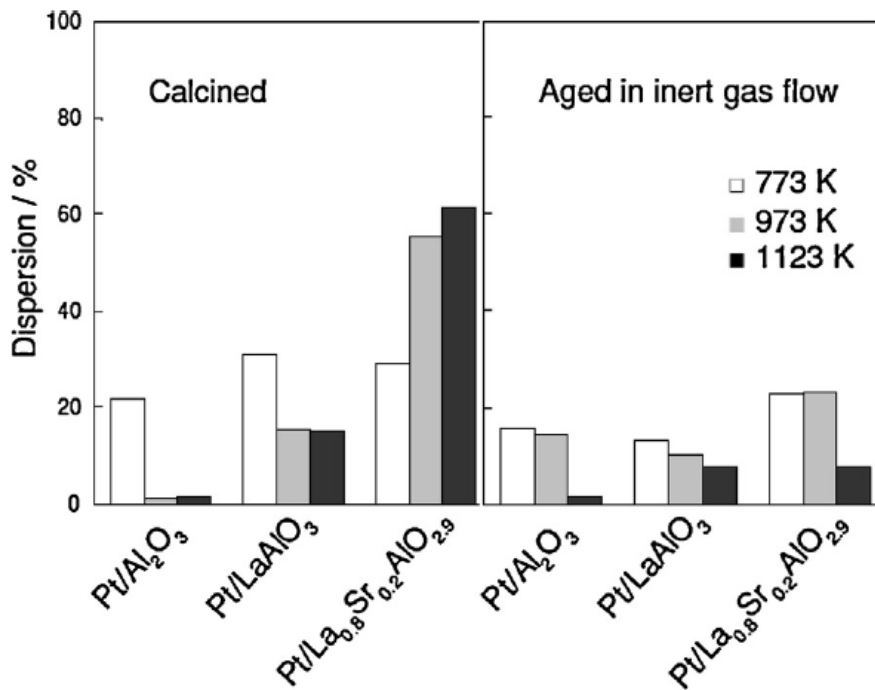
低温で作動する高性能触媒に必要なこと

- ✓ 高い活性を有する活性点構造
(数 nmの金属を担体上に担持)
- ✓ 比表面積が大きい
- ✓ 生成物選択性が高い
(副反応が起こりにくい)
- ✓ 劣化しにくい
(炭素析出や構造変化を抑制したい)

金属を担持する場合は構造を高度に制御
→ SPring-8でのEXAFS/XANES測定など
(主に使っているビームライン BL14B2、他に02や27なども)

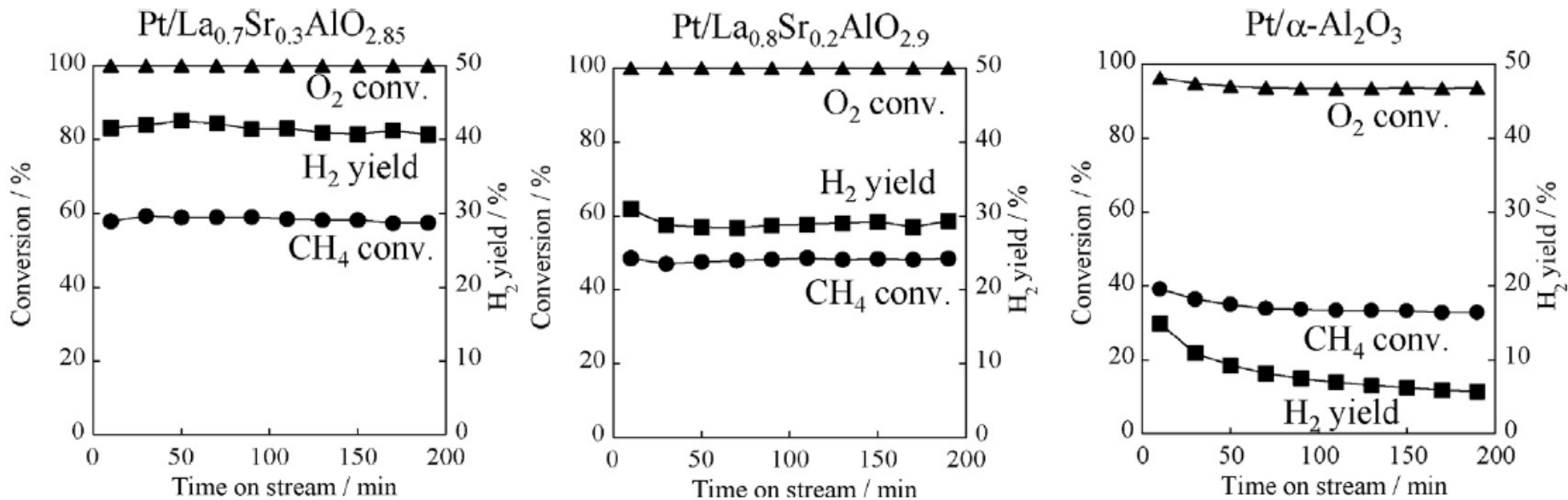
担体の性能を向上させるには
→ 酸化還元特性を生かした反応
→ ペロブスカイト型酸化物などの利用





- ▶ 白金を特定のペロブスカイト型酸化物に担持した触媒が高温の酸化雰囲気にて高い分散度を維持し高い活性を有する
- ▶ 0.2あるいは0.3置換のLSAOだけが酸化雰囲気において特異的な挙動を示す

D. Mukai, Y. Izutsu, **Y. Sekine***, Highly and stably dispersed Pt catalysts supported over La_{1-x}Sr_xAlO_{3-0.5x} perovskite for oxidative methane activation and their structures, *Appl. Catal. A:Gen.*, 458, 71-81, **2013**.



$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ 発熱 シンタリング抑制が課題

▶ 白金を特定のペロブスカイト型酸化物に担持した触媒が高温の酸化雰囲気にて高い分散度を維持し高い活性を有する

$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ 発熱
シンタリング抑制が課題

- SPring-8のBL14B2での *in-situ* EXAFS解析の結果から、LSAOペロブスカイト上の白金は担体の格子酸素と強い相互作用を持つことを発見
- 他の担体ではこういったことが起こらないため高温酸化雰囲気中ですぐに劣化

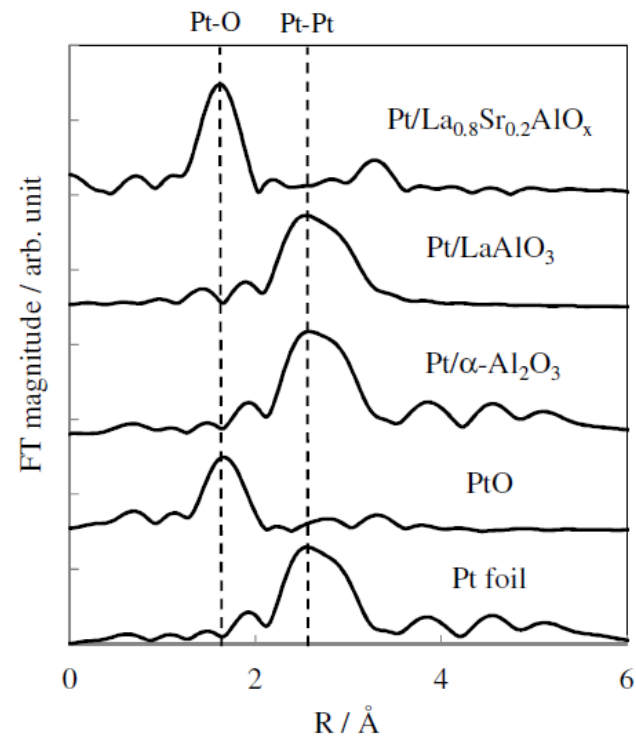
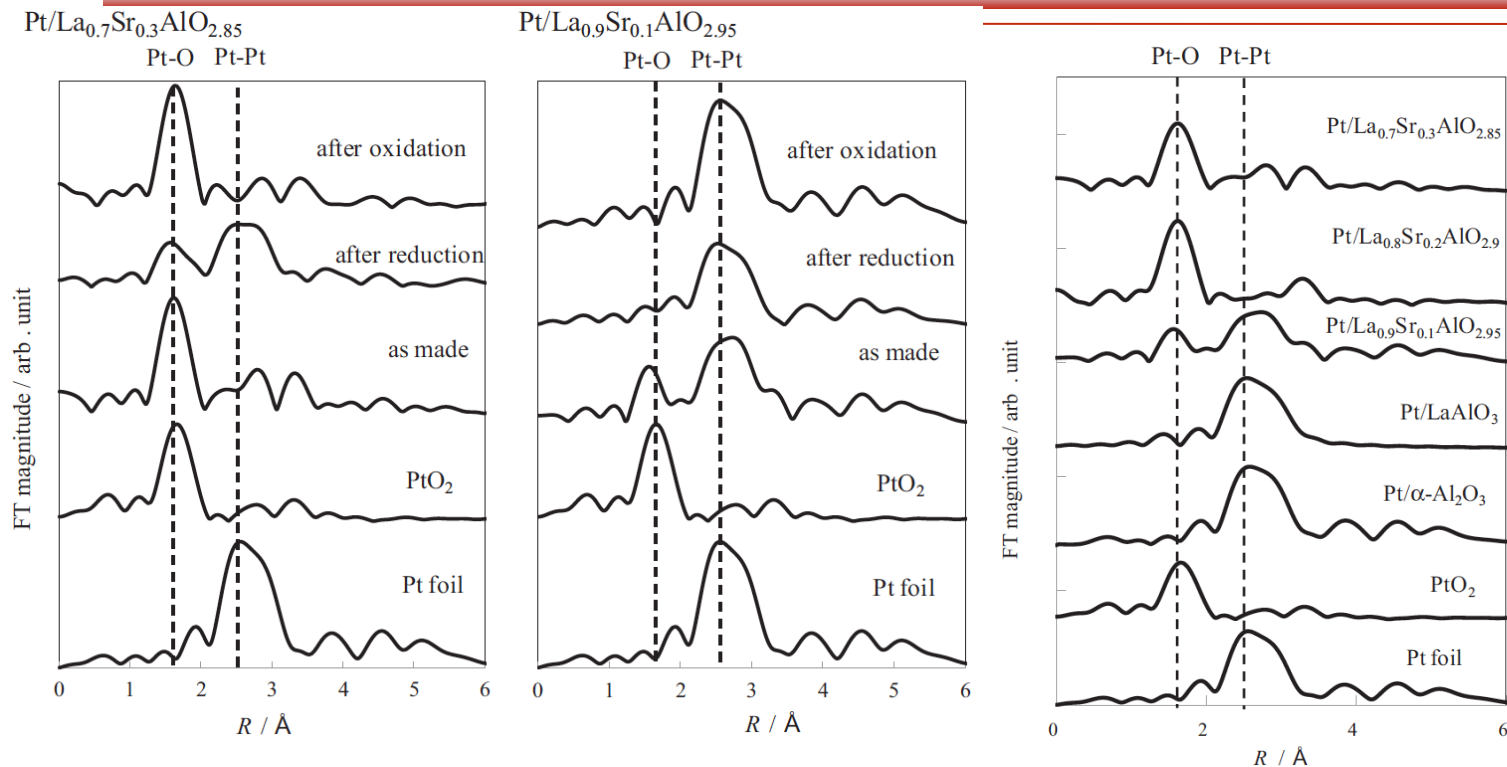


Fig. 2 EXAFS spectra for Pt-L_{III} edge over Pt/ α -Al₂O₃, Pt/LaAlO₃ and Pt/La_{0.8}Sr_{0.2}AlO_x catalysts calcined at 1073 K.

天然ガスからの合成ガス製造のための 部分酸化用高性能触媒開発

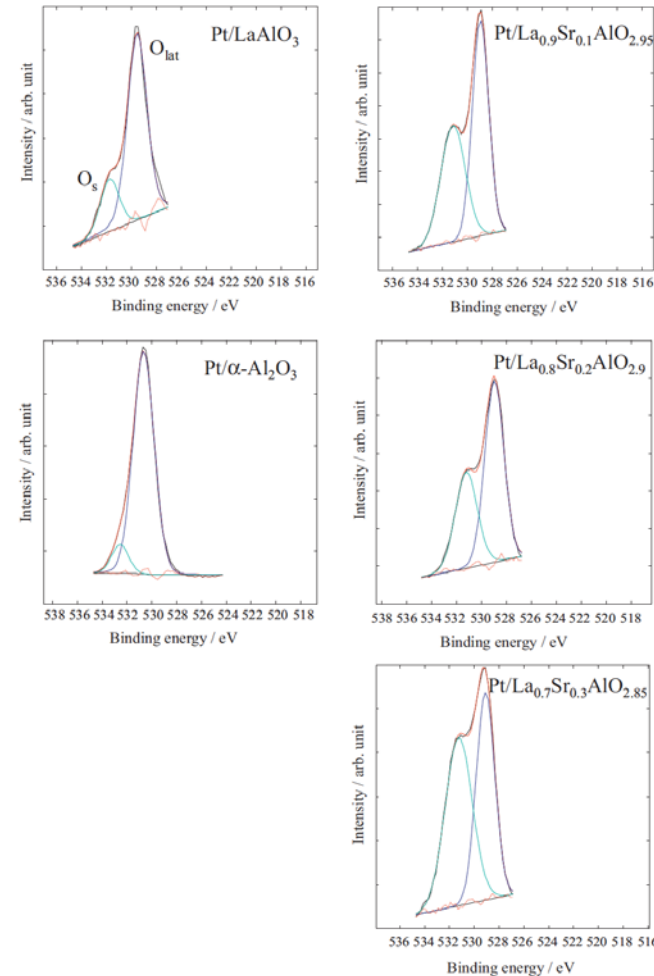
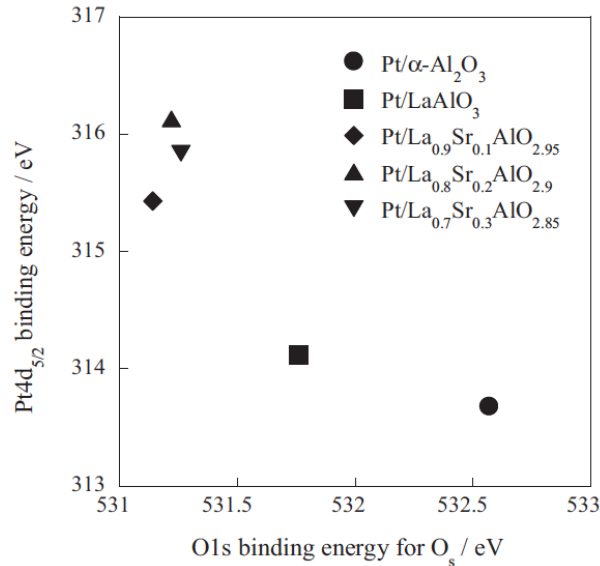
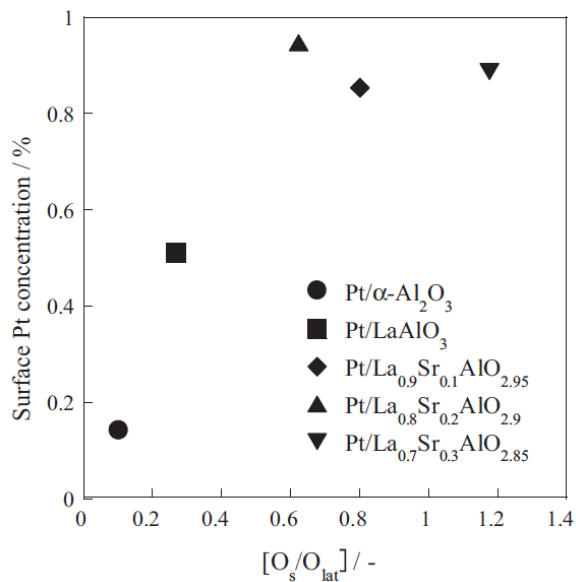


	Shell	CN	R	dE	DW	R _f
Pt/α-Al ₂ O ₃	Pt—Pt	11.28	2.77	0.23	0.054	0.14
Pt/LaAlO ₃	Pt—Pt	10.86	2.77	0.11	0.055	1.16
Pt/La _{0.9} Sr _{0.1} AlO _{2.95}	Pt—Pt	8.85	2.79	2.73	0.062	1.04
	Pt—O	2.25	1.85	-5.27	0.031	
Pt/La _{0.8} Sr _{0.2} AlO _{2.9}	Pt—O	7.64	1.87	-3.82	0.052	0.42
Pt/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{2.85}	Pt—O	6.11	1.87	-2.05	0.054	1.47

D. Mukai, Y. Izutsu, **Y. Sekine***, Highly and stably dispersed Pt catalysts supported over La_{1-x}Sr_xAlO_{3-0.5x} perovskite for oxidative methane activation and their structures, *Appl. Catal. A:Gen.*, 458, 71-81, **2013**.

XPSによる表面酸素の状態観察

▶0.2あるいは0.3置換LSAOにおいては表層酸素量が増えて白金-酸素の相互作用が強くなっていることがわかる
 ▶このことが酸化雰囲気においても白金の高い分散につながっている



D. Mukai, Y. Izutsu, **Y. Sekine***, Highly and stably dispersed Pt catalysts supported over La_{1-x}Sr_xAlO_{3-0.5x} perovskite for oxidative methane activation and their structures, *Appl. Catal. A:Gen.*, 458, 71-81, **2013**.

白金/LSAOにおいて高い分散を維持し高い活性発現
→二匹目のどじょうを狙いNi触媒でも検討
ターゲットとして芳香族の水蒸気改質による水素製造(脱アルキルではありません)
Ni/LSAOは高い活性・安定性・選択性 アルミナなどとは大きな違いが

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%				H ₂ yield/%	Amount of carbon deposition/mg g cat ⁻¹
		CO	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆		
Ni/LaAlO ₃	25.8	33.8	0.9	62.9	2.4	27.6	800
Ni/La _{0.9} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	58.5	31.9	8.5	58.8	0.8	49.5	235
Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ}	58.2	33.3	3.3	62.3	1.1	48.4	57
Ni/La _{0.5} Sr _{0.5} AlO _{3-δ}	52.3	32.7	3.6	63.2	0.5	46.7	52
Ni/α-Al ₂ O ₃	6.3	44.6	0	54.5	0.9	5.6	431
Ni/La ₂ O ₃	14.0	35.7	0	59.0	5.3	14.0	6

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%				H ₂ yield/%	Amount of carbon deposition/mg g cat ⁻¹
		CO	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆		
Ni/LaAlO ₃	25.8	33.8	0.9	62.9	2.4	27.6	800
Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ}	58.2	33.3	3.3	62.3	1.1	48.4	57
Ni/0.13 wt%Sr/LaAlO ₃	27.0	29.9	1.1	67.2	1.8	26.1	617
Ni/1.3 wt%Sr/LaAlO ₃	24.4	27.8	0.8	70.5	0.9	24.6	260

Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%				H ₂ yield/%	Amount of carbon deposition/mg g cat ⁻¹
		CO	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆		
Ni/La _{0.7} Sr _{0.3} AlO _{3-δ}	57.2	31.4	6.1	60.9	1.6	44.1	450
Ni/La _{0.9} Ba _{0.1} AlO _{3-δ}	56.4	32.4	4.0	63.5	0.1	53.2	693
Ni/La _{0.9} Ca _{0.1} AlO _{3-δ}	42.5	28.4	3.3	68.0	0.3	42.3	n.a.

Y. Sekine*, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi, Y. Sugiura, Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts, *Appl. Catal. A:Gen.*, 451, 160-167, **2013**.

LSAOを担体に用いたNi触媒の特異性

- ✓ その1 炭素析出が少ない→ペロブスカイト型酸化物担体の表層酸素が炭素析出除去に効果的な役割
- ✓ その2 活性化エネルギーが温度によって変わる→表層格子酸素が機能できる温度域が重要
- ✓ その3 温度によって分圧依存性が変わる→表層格子酸素の役割と律速段階の変化
- ✓ その4 酸化後でも活性がある→アルミナなどほかの担体では酸化とともに劣化、LSAO上のニッケルは高分散を維持
- ✓ その5 活性や炭素析出量はNi表面積には依存せずNiペリメーターに依存→担体表層酸素とNi上吸着種の相互作用が重要

D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, **Y. Sekine***, Effect of Pt addition to Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} catalyst on steam reforming of toluene for hydrogen production, *Appl. Catal. A:Gen.*, 471, 157-164, **2014**.

D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Tochiya, T. Hashimoto, Y. Sugiura, **Y. Sekine***, *In-situ* IR study for elucidating reaction mechanism of toluene steam reforming over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 466, 190-197, **2013**.

D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, Y. Sugiura, **Y. Sekine***, Structure and activity of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst for hydrogen production by steam reforming of toluene, *Appl. Catal. A:Gen.*, 464-465, 78-86, **2013**.

Y. Sugiura, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, **Y. Sekine***, Oxidation resistance of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 7822-7829, **2013**.

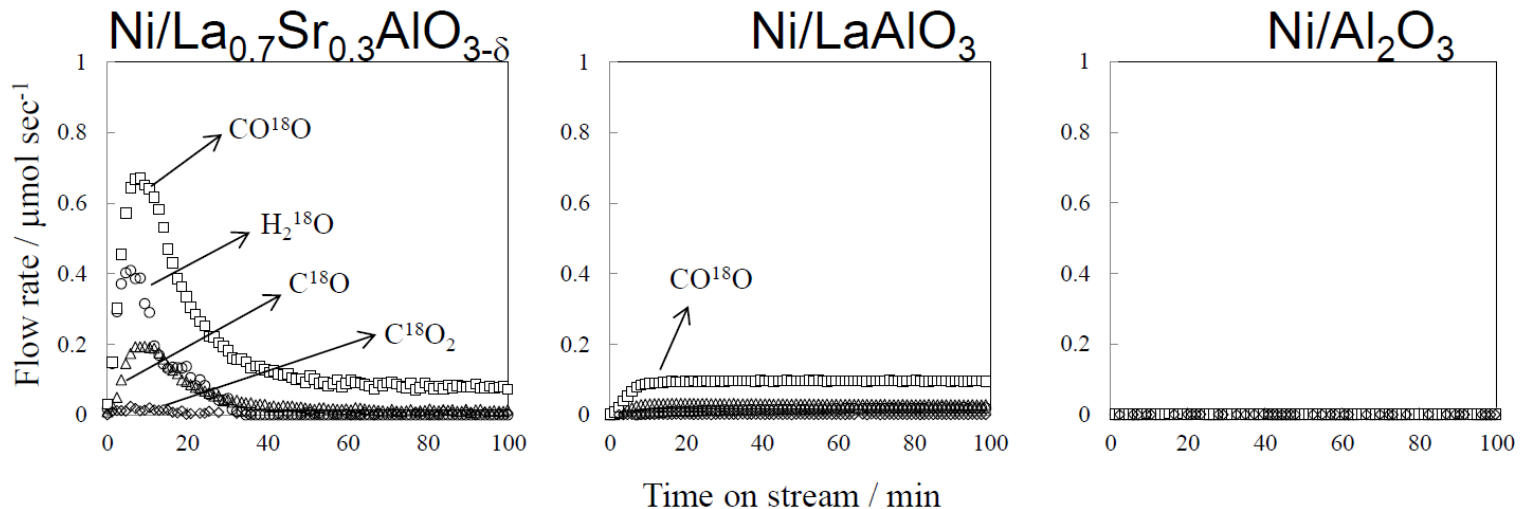
D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, T. Hashimoto, Y. Sugiura, **Y. Sekine***, Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 453, 60-70, **2013**.

Y. Sekine*, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi, Y. Sugiura, Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts, *Appl. Catal. A:Gen.*, 451, 160-167, **2013**.



炭素が出やすい 活性が低い 吸熱反応 NiやRh

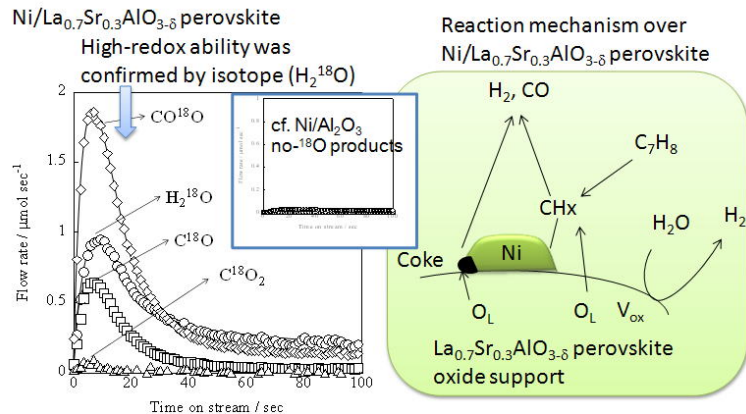
- ▶LSAOを担体とした場合にはなぜ炭素が出にくいのか？
- ▶NiをLSAOペロブスカイトに担持した場合、格子酸素が酸化還元により反応に寄与
- ▶これにより表面炭素前駆体が酸化され触媒上への炭素析出が抑制され高活性を維持



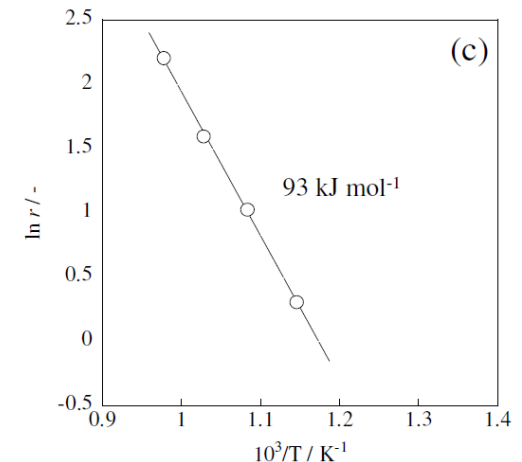
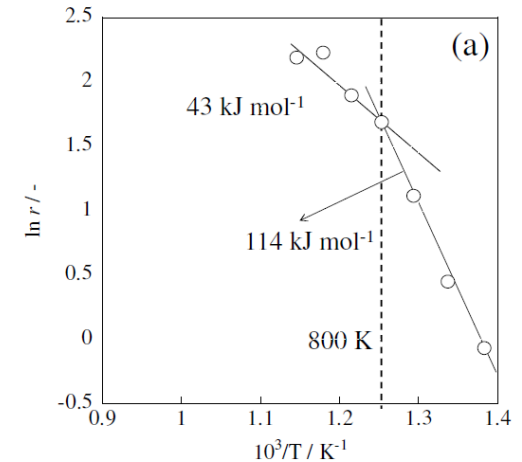
D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, T. Hashimoto, Y. Sugiura, **Y. Sekine***, Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 453, 60-70, **2013**.



- ▶ 芳香族タール改質において、担体の格子酸素の酸化還元が高温側で顕著な効果
- ▶ 活性化エネルギーが温度により変化する

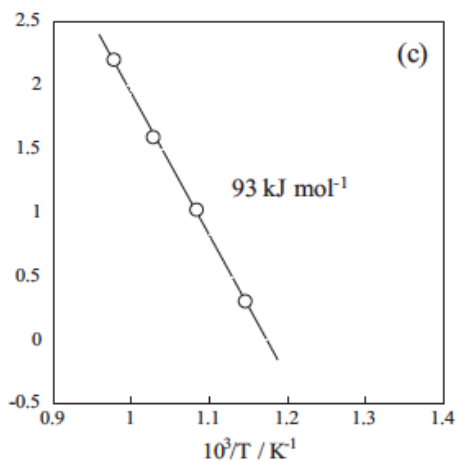
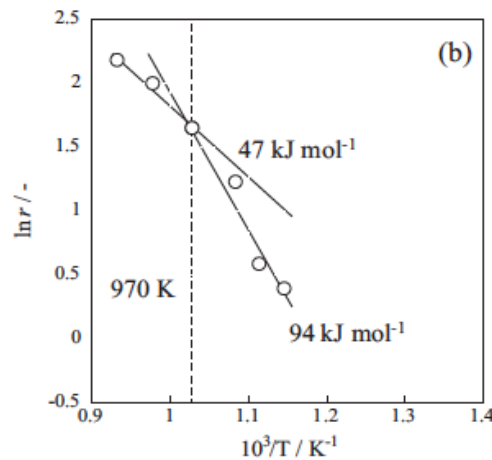
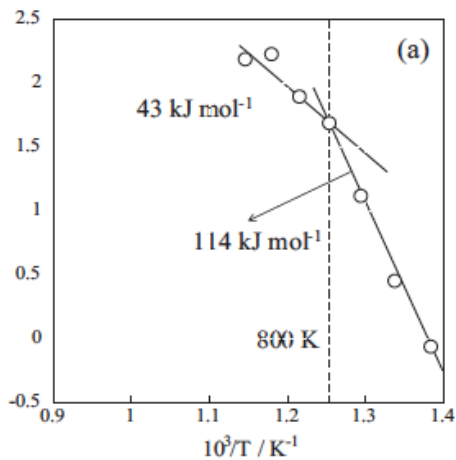


Ni catalyst supported on La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} perovskite shows high activity for steam reforming of toluene and low coke formation thanks to the high-redox ability of its lattice oxygen



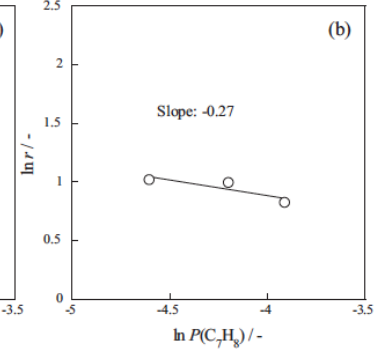
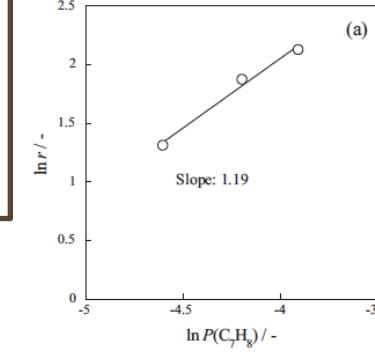
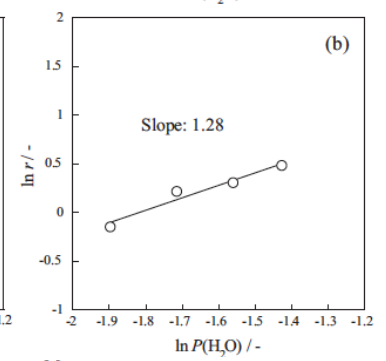
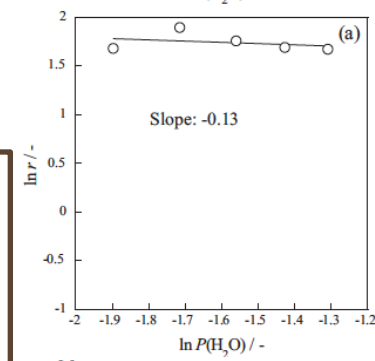
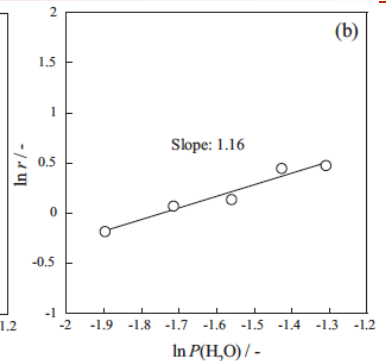
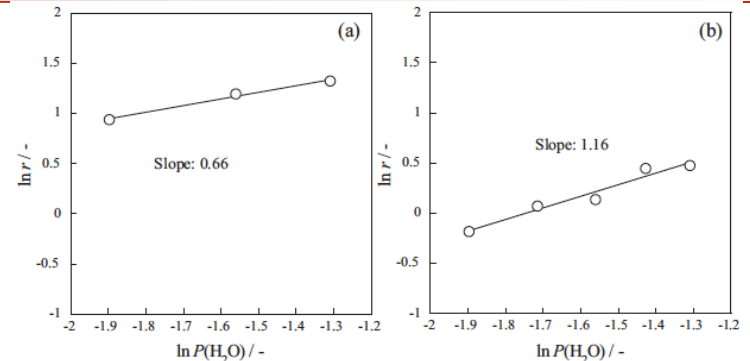
D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, T. Hashimoto, Y. Sugiura, **Y. Sekine***, Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 453, 60-70, **2013**.

Y. Sekine*, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi, Y. Sugiura, Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts, *Appl. Catal. A:Gen.*, 451, 160-167, **2013**.



芳香族タール+H₂O→H₂+CO₂

- 活性化エネルギーが変化する温度を境に高温側と低温側では原料分圧依存性がひっくり返る
- 低温では水に1次、芳香族に0次
- 高温では逆に芳香族に0次、水に1次
- これは格子酸素の寄与によるもの





- Ni/LSAO触媒は高活性、低炭素析出のみならず、酸化耐性を有する
- NiとLSAOペロブスカイトとの相互作用によるもの
- 他の触媒担体では酸化後に金属が凝集し劣化
- LSAO上では酸化後も金属が分散を維持し高い活性

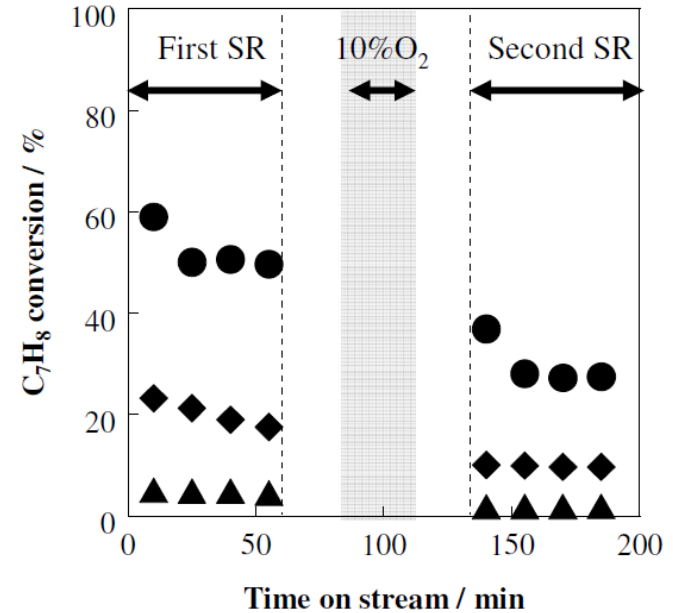
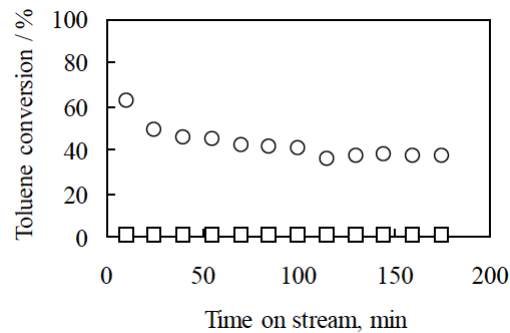
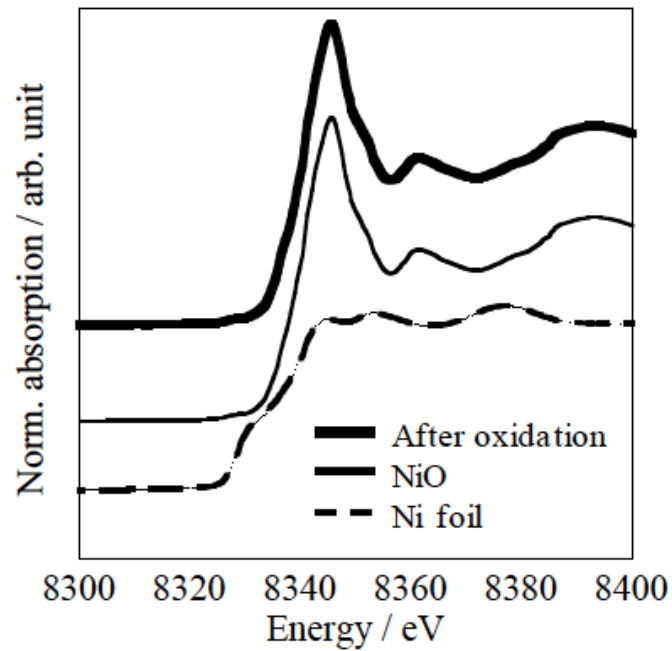
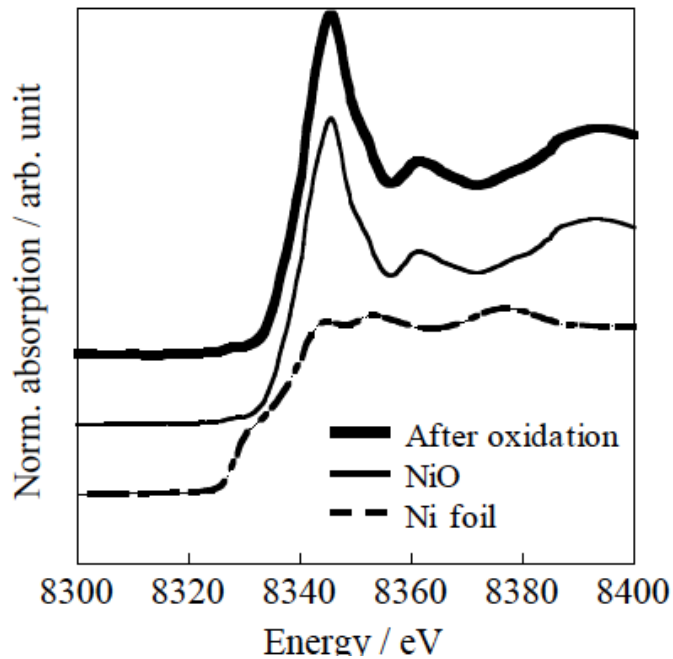


Fig. 1 Effect of oxidative treatment (10% O₂) over Ni/LSAO(●), Ni/LAO(◆) and Ni/α-Al₂O₃(▲).

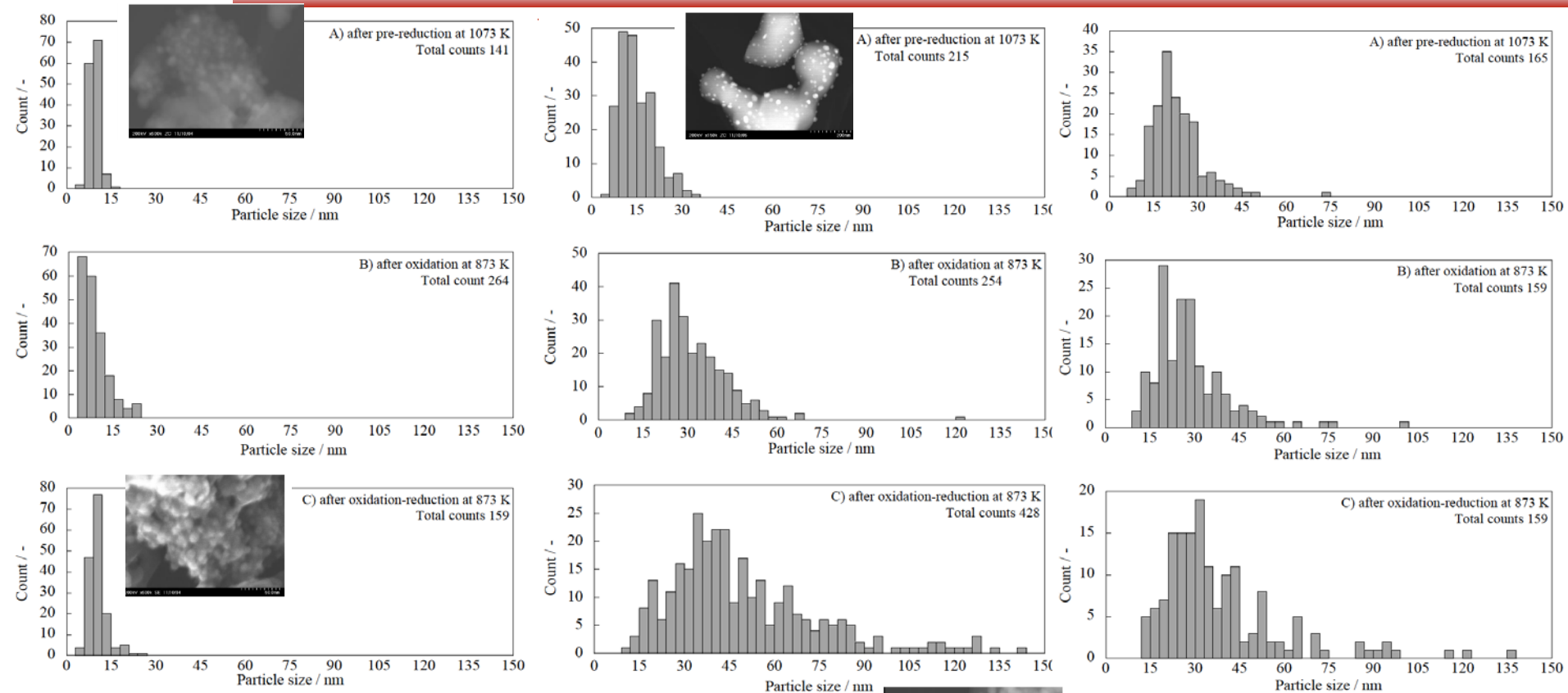


そもそも還元されていないNiは不活性
無還元では反応は進行しない
酸化後の*in-situ* XANES@BL14B2からはNiは酸化状態を取っている



Y. Sugiura, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, **Y. Sekine***, Oxidation resistance of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 7822-7829, 2013.

バイオマスタートールからの水素製造のための 高性能触媒開発

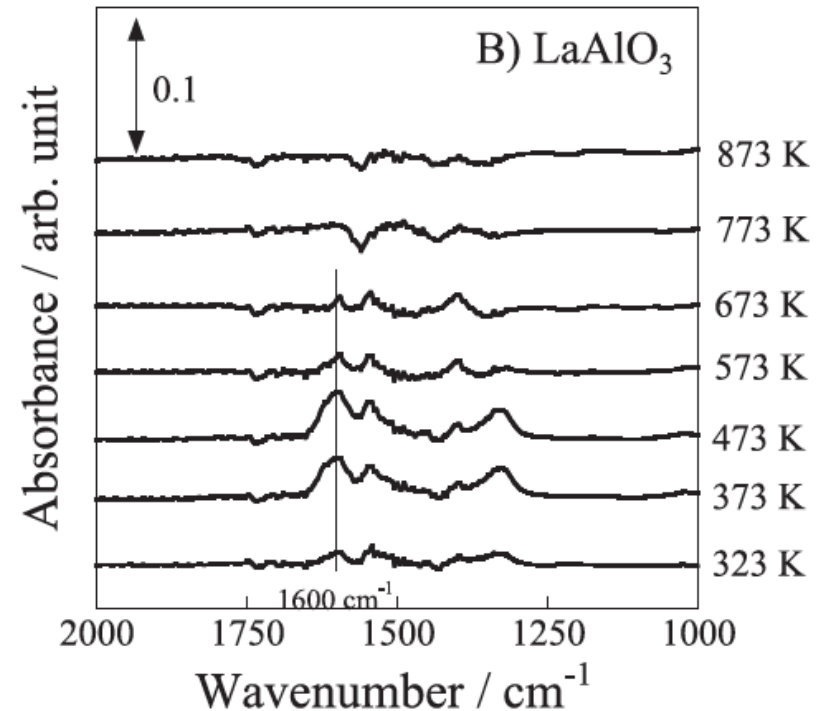
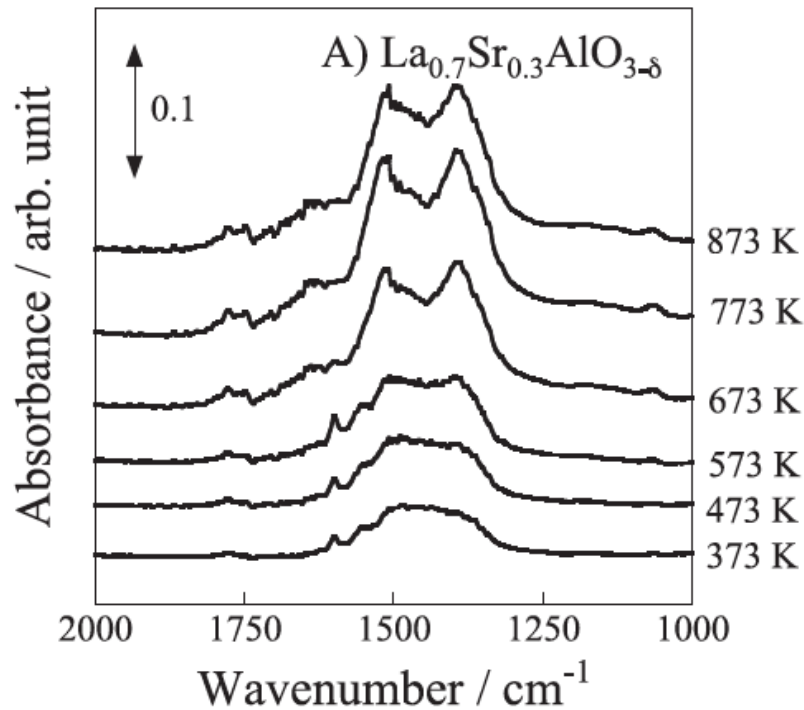


Ni/LSAO
高分散を維持

Ni/アルミナ
酸化と還元により凝集が進む

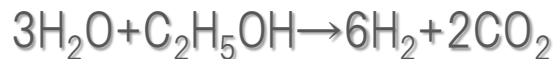
Ni/LAO
酸化と還元により凝集

Y. Sugiura, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, **Y. Sekine***, Oxidation resistance of Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-δ} catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 7822-7829, 2013.



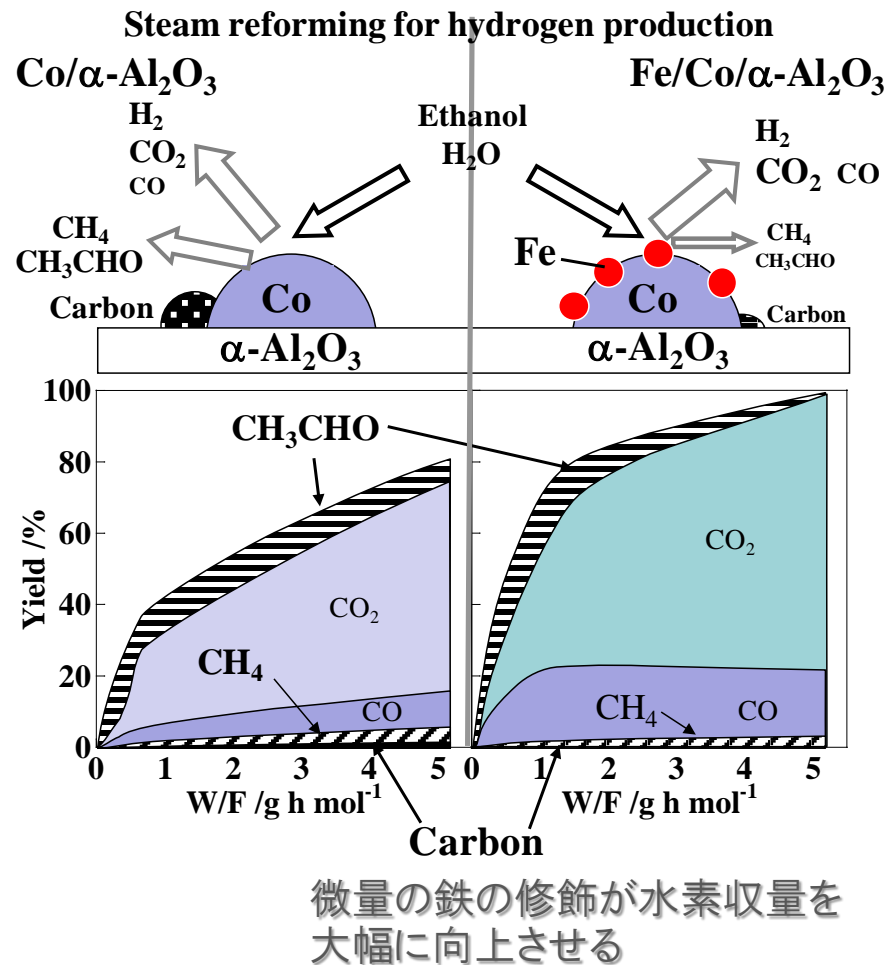
担体への異価カチオン挿入により芳香族吸着が非常に強くなることを見出した
またそのことが本ペロブスカイト型酸化物担体を用いた時の高い活性と相関
担持金属なしではただの吸着だけとなるが、Niを担持し水蒸気を導入したとたんに低い
温度で吸着種が分解(高い水蒸気改質活性と低炭素析出を実現)

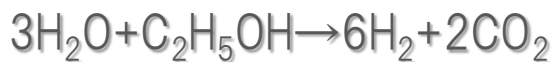
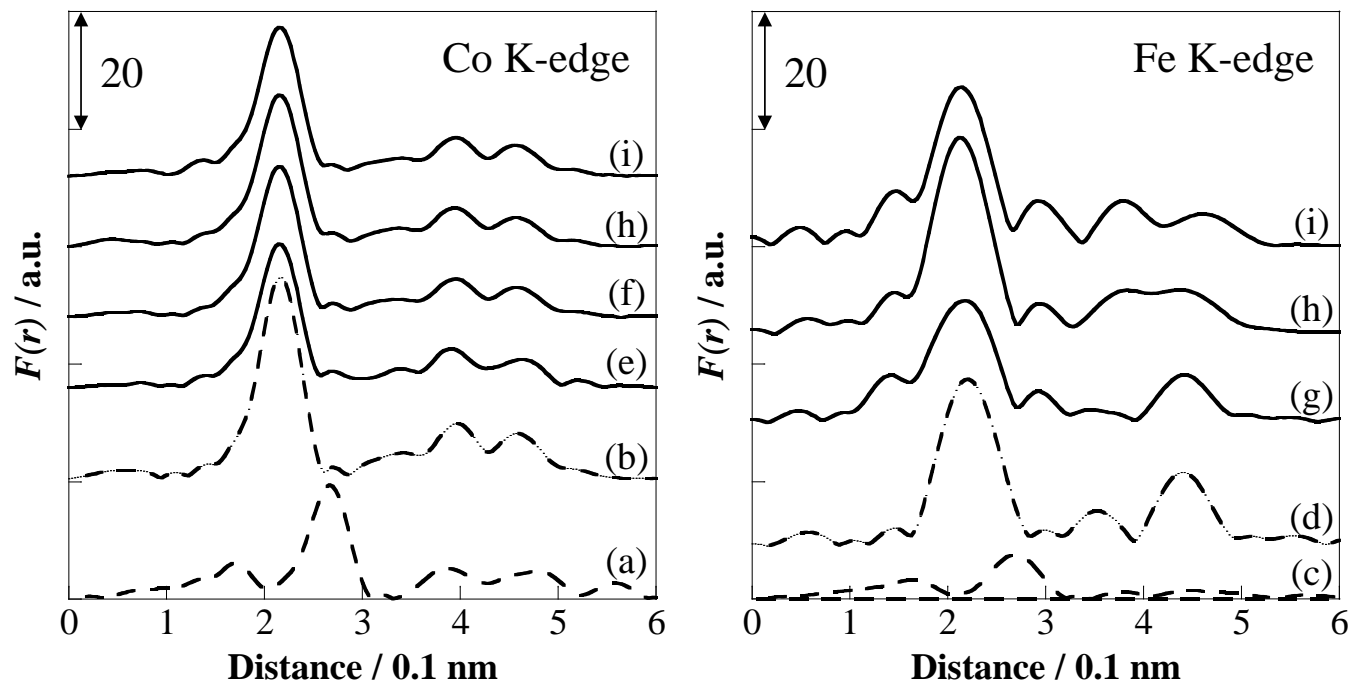
D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Tochiya, T. Hashimoto, Y. Sugiura, Y. Sekine*, *In-situ* IR study for elucidating reaction mechanism of toluene steam reforming over Ni/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 466, 190-197, 2013.



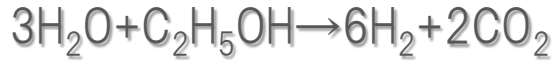
- ▶ 太陽の恵み→バイオマス(植物資源)の単糖類を発酵→エタノール水溶液を得ることができる
- ▶ 近年非可食性のセルロースなどからもセララーゼあるいは触媒反応などと発酵を用いてエタノール水溶液を得ることが可能に
- ▶ このエタノール水溶液は現在、ガソリンと混ぜて使うために完全に水を除いて使う
- ▶ その際に多量のエネルギーを消費

- ✓ エタノール水溶液をそのまま用いて水とエタノールを反応させて水素を取り出す(エタノールの水蒸気改質)反応
- ✓ コバルトを担持した触媒に微量の鉄を修飾すると、飛躍的に高い活性を発現することを発見

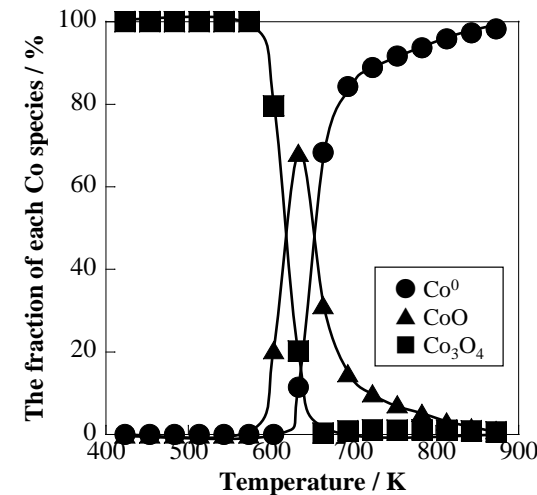
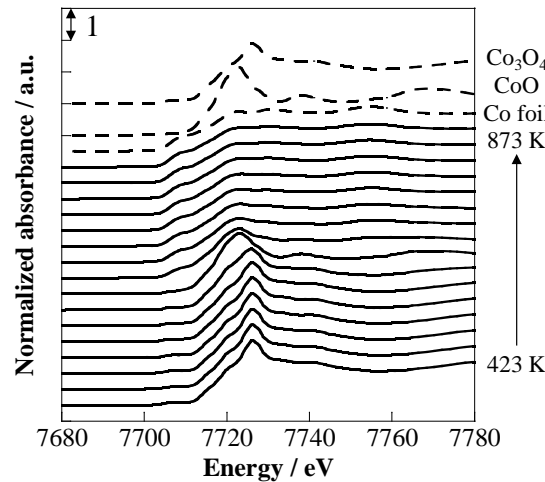
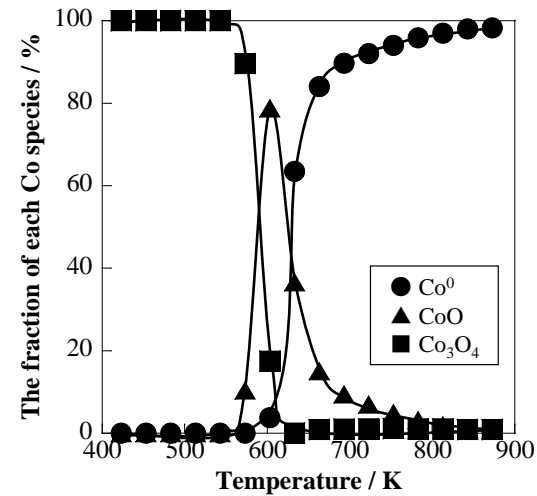
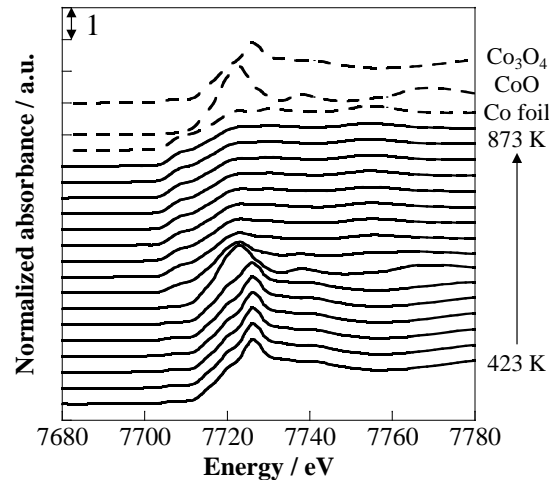




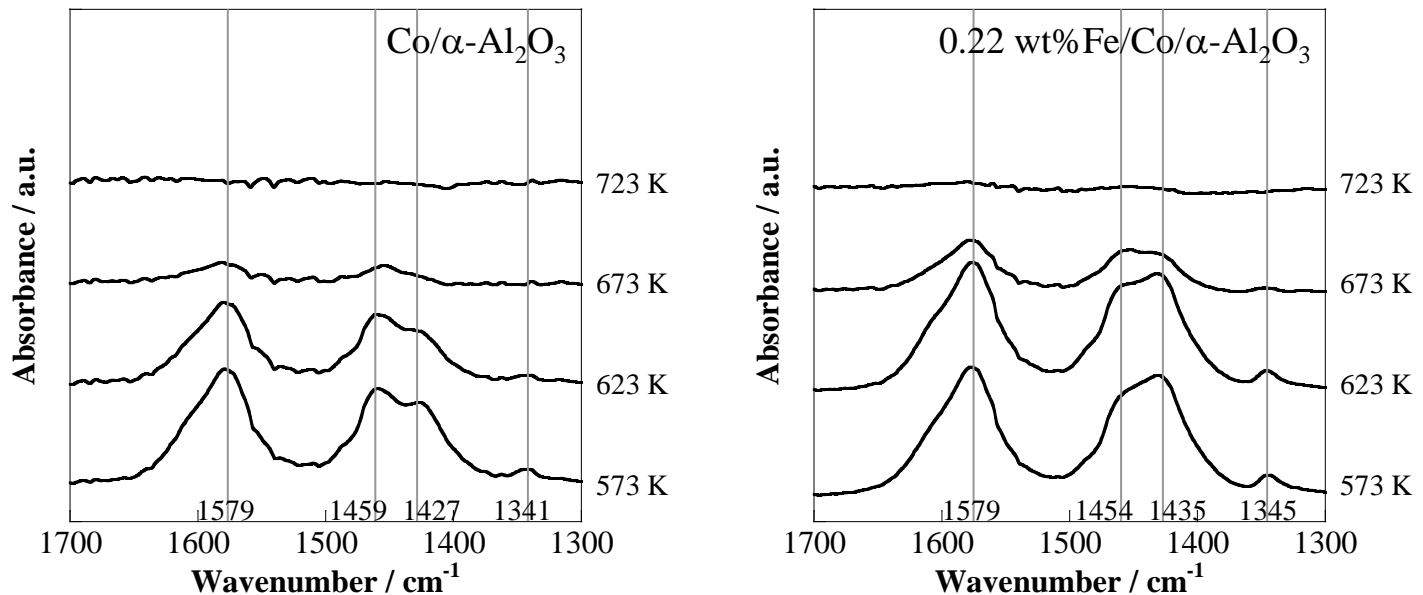
- 触媒に微量の鉄を修飾すると、飛躍的に高い活性を発現
- その際のコバルトと鉄をSpring-8のBL14B2にて *in-situ* EXAFS解析
- コバルトと鉄が合金化し高活性化することを発見



- 触媒に微量の鉄を修飾すると、飛躍的に高い活性を発現
- その際のコバルトと鉄を SPring-8のBL14B2にて *in-situ* XANES解析
- コバルトの還元特性が鉄との合金化によって変化し、このことが高活性化をもたらすことを発見



Y. Sekine*, Y. Nakazawa, K. Oyama, T. Shimizu, S. Ogo, Effect of small amount Fe addition on ethanol steam reforming over Co/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, 472, 113–122, 2014.



- 触媒に微量の鉄を修飾すると、飛躍的に高い活性を発現
- その際のコバルトと鉄へのエタノールの吸着をIRにて解析
- 合金化したコバルトと鉄の上で中間体のアセート種が安定化し副反応を抑制することで水素選択性が向上することを見出した