

機能材料工学専攻	学籍番号	119201	指導 教員	水嶋 生智
申請者 氏名	佐伯 貴紀			角田 範義

論文要旨 (博士)

論文題目	エタノール水蒸気改質による水素生成用触媒の開発および特性評価
------	--------------------------------

(要旨 1,200 字程度)

現在、石油や天然ガスなどの化石燃料が世界中で大量に使用されているが、枯渇や環境破壊などの問題が指摘されている。水素はクリーンな代替エネルギー源であるが、主に化石燃料から製造されているため、根本的な解決策になっておらず、他の製造法が望まれている。最近、再生可能で環境に優しい資源としてバイオマスエタノールが注目されている。そこで本研究では、エタノール水蒸気改質 (SRE) による水素製造用の固体触媒の研究開発を行った。

第 3 章では、SRE における触媒担体と活性金属の効果を調べた。CeO₂ 上に担持した Ni は、他の金属酸化物上よりも容易に還元され、より低温で水素を生成し始めた。また、Ni/CeO₂ は 673 K で高い活性を維持し、炭素析出も抑制されたことから、CeO₂ を担体として用いることとした。Ni/CeO₂ と比較して、Fe/CeO₂ や Mn/CeO₂ は低活性であり、Co/CeO₂ は 673 K ではやや劣るものの、873 K では同等の水素収率を示した。Cu/CeO₂ はより低温で触媒活性を示すが、炭素析出により徐々に劣化した。したがって、Ni/CeO₂ は高活性と高安定性を兼ね備えた触媒であると結論される。また、Ni/CeO₂ と Cu/CeO₂ を物理混合すると活性が向上したことから、Ni と Cu の相乗効果の可能性が示された。

第 4 章では、還元特性、結晶構造、および触媒性能に対する CeO₂ 担持二元金属 Ni-Cu、Co-Cu、および Ni-Fe 触媒の相乗効果を検討した。二元金属触媒は単一金属触媒よりも低温で還元されて合金微結晶を生成した。高活性な Ni や Co と低活性な Cu を組み合わせた Ni-Cu/CeO₂ と Co-Cu/CeO₂ は、673 K において高い H₂ 収率、CO₂ 収率を示し、炭素析出も抑制した。一方、Ni と不活性な Fe との組み合わせ (Ni-Fe/CeO₂) では、反応温度 873 K で NiFe 合金が形成され、高い H₂ 収率と炭素析出抑制を示した。これらの結果は高活性な金属と低活性な金属の合金化が有効であることを示唆している。

第 5 章では、CeO₂ 担持 Ni-Cu 触媒の Ni:Cu 比と金属担持量の効果を調査した。Ni/CeO₂ や Cu/CeO₂ と比較して、Ni-Cu/CeO₂ はより低温で還元されて NiCu 合金粒子を形成した。反応温度 673 K において、Ni/CeO₂ は高い H₂ 収率を示したが、同時に大量の CH₄ と析出炭素を生成した。これらの不要副生成物は Ni の一部を Cu で置換することにより抑制され、両金属濃度が 5wt% のとき最高 H₂ 収率と高い炭素析出抑制効果を示した。同じ組成の物理混合触媒では H₂ 収率が低く、炭素析出が多いことから、合金化が触媒特性改善の重要な因子であることが明らかとなった。

第 6 章では、CeO₂ 担持 Ni-Fe 触媒の組成の影響を検討した。Fe/CeO₂ に比べて、Ni-Fe/CeO₂ 中の Fe 酸化物は低温で還元されて NiFe 合金を形成した。873 K での SRE 反応において、5wt% Ni-5wt% Fe/CeO₂ が最も高い H₂ 収率と高い炭素析出抑制効果を示した。反応温度を下げると、NiFe 合金の一部が分解し、触媒活性が大きく低下したことから、安定して高活性を得るには合金構造の維持が重要であることが示された。

以上の結果は、金属の組み合わせが触媒の還元特性と SRE における低温活性の改善に有効であることを明示しており、燃料電池自動車用の低温 SRE による車上水素生成システム実現の可能性を示している。

year month day
2015 11 16

Department	Department of Functional Materials Engineering	ID	119201
Name	Takanori Saeki		

Supervisor	Takanori Mizushima Noriyoshi Kakuta
------------	--

A b s t r a c t

Title	Development and property evaluation of catalysts for hydrogen production via steam reforming of ethanol
-------	---

(800 words)

Large quantities of fossil fuels such as petroleum and natural gas are consumed in the world today. However, resource depletion and the negative impact of their use on the environment are significant issues. Hydrogen is an alternative clean energy source but its usage is not an ultimate solution because hydrogen is mainly produced from the fossil fuels; therefore, other manufacturing approaches are desired. Recently, biomass ethanol has attracted attention as a renewable and environmentally-friendly resource. In this thesis, the solid catalysts for hydrogen production via steam reforming of ethanol (SRE) were investigated.

In Chapter 3, dependence of SRE on the metal oxide support and first row transition metal catalyst was investigated. Ni supported on CeO₂ was more easily reduced and began to produce hydrogen at a lower temperature than Ni supported on ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, and MgO. Ni/CeO₂ also maintained a high activity at 673 K and inhibited carbon deposition. Therefore, CeO₂ was adopted as the catalytic support. Compared with Ni/CeO₂, Fe/CeO₂ and Mn/CeO₂ were less active. Contrarily, Co/CeO₂ was slightly less active at 673 K, but exhibited a comparable hydrogen yield at 873 K. The Cu/CeO₂ system was reduced more readily and produced hydrogen at a lower temperature, but its activity gradually deteriorated by carbon deposition. Thus it was concluded that Ni/CeO₂ exhibited the best combination of a high catalytic activity and a long stability at 673 K. It was also found that the physically-mixed catalyst of Ni/CeO₂ and Cu/CeO₂ showed a higher catalytic activity than did the monometallic catalysts, indicating a synergistic effect of Ni and Cu on SRE.

In Chapter 4, the synergistic effects of CeO₂-supported bimetallic Ni-Cu, Co-Cu, and Ni-Fe catalysts on the reduction properties, crystal structure, and catalytic performance during SRE were investigated. Both metals in the bimetallic catalysts were reduced at lower temperatures than were the metals in the associated monometallic catalysts, and they formed alloy crystallites. The combination of catalytically-active Ni and Co with less-active Cu (Ni-Cu/CeO₂ and Co-Cu/CeO₂) resulted in increases in H₂ and CO₂ yields and inhibition of carbon deposition during reactions at 673 K. On the other hand, the incorporation of Ni with inactive Fe (Ni-Fe/CeO₂) showed a lower activity than did Ni/CeO₂ at 673 K but exhibited a higher H₂ yield and higher resistance to carbon deposition at 873 K, in which case NiFe alloys were formed. These results indicate the advantages of alloying a catalytically active metal with a less active metal during SRE.

In Chapter 5, the effects of the Ni:Cu ratio and metal loading in CeO₂-supported bimetallic Ni-Cu catalysts on their reduction behavior and catalytic performance during SRE were investigated. Compared with monometallic Ni and Cu catalysts, both the NiO and CuO phases in the bimetallic catalysts were reduced at lower temperatures to form fine NiCu alloy crystallites. At a reaction temperature of 673 K, Ni/CeO₂ exhibited a higher H₂ yield than Cu/CeO₂ but also produced a large quantity of CH₄ and carbon deposits. The undesired byproducts were significantly inhibited by replacing a portion of the Ni with Cu. The highest H₂ yield and excellent carbon inhibition were achieved when the content of each metal was 5 wt%. Notably, a physical mixture of Ni/CeO₂ and Cu/CeO₂ with the same metal contents exhibited a lower H₂ yield and heavy carbon deposition, indicating that alloying is a key factor for synergistic improvement of the catalytic properties.

In Chapter 6, the compositional effects of CeO₂-supported Ni-Fe catalysts on their reduction behavior and catalytic performance for SRE. Compared with Fe/CeO₂, the Fe oxides in Ni-Fe/CeO₂ were reduced at lower temperatures to form NiFe alloy crystallites. The 5wt% Ni - 5wt% Fe/CeO₂ catalyst exhibited the highest H₂ yield and the high resistance to carbon deposition during SRE at 873 K. Lowering the reaction temperature resulted in a partial decomposition of the NiFe alloys and a significant decrease in the catalytic activity, indicating that the conservation of the alloy structures is critical for the stable high catalytic activity.

The above results clearly demonstrate the effectiveness of the combination of metals for improvement in the reduction property and low-temperature catalytic activity for SRE, which indicates the feasibility of on-board hydrogen production systems via lower-temperature SRE for fuel cell vehicles.