


学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏	さとう かつとし 佐藤 勝俊	
学位論文題目	水素製造用担持金属触媒の開発及び燃料電池システム用改質器の瞬時起動プロセスの構築に関する研究			
<p>燃料電池システムは次世代の環境調和型発電システムとして期待されており、その周辺技術である水素製造に関する研究も近年盛んに行われている。本研究では、小型の燃料電池システムで問題となる頻繁な起動停止に対応可能な水素製造反応として、炭化水素と酸素を反応させる酸化的改質反応、および酸化的水蒸気改質反応について、液化石油ガスの主成分である $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ をモデル物質に用いて研究を行った。</p> <p>第一に、$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の酸化的改質反応に利用する触媒の開発を行った。工業的に利用されている活性成分である Rh, Ru 等の貴金属を安価な卑金属で代替するため、担持 MgO 触媒を調製し、第 4 周期元素の活性金属としての利用について検討した。調製した触媒を用いて $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の酸化的水蒸気改質反応を行った結果、Ni, Co が改質反応に対する活性を有していることが示された。特に Ni は、一般に改質反応で問題となり易い耐酸性、耐炭素析出性に優れた有望な活性金属であった。更に、活性金属を Ni に固定した上で、担体となる金属酸化物を変えて実験を行った。その結果、従来の水蒸気改質反応用触媒に広く利用されてきた Al_2O_3 よりも、MgO の方が炭素析出耐性や酸化耐性の面で優れた性質を有していることが明らかになった。特に、燃料電池内蔵型の改質器に求められる起動性については、システムの再起動を想定した実験において、他の金属酸化物担体が高 SV 条件では全く活性を示さなかったのに対し、MgO のみが活性を示すという結果を得た。これは MgO の酸素活性化能が高く、反応ガス中の酸素を効率的に利用するためであることが、昇温反応実験から示唆された。この様に優れた特性を示した Ni/MgO 及び Co/MgO について、調製法の改良による触媒性能の向上を検討した。金属前駆体含浸時の担体の破壊を防ぐため、前駆体水溶液の pH を中性付近に制御する方法をとったところ、Ni/MgO, Co/MgO 共に触媒活性の向上に成功した。調製法の改良は特に活性点の粒径制御に効果があり、Ni/MgO では酸化耐性の向上、Co/MgO では炭素析出の抑制に対して有効であった。</p> <p>第二に、改質器の瞬時起動に関する研究を行った。特に、触媒の活性の低温での発現を目的として触媒の探索を行ったところ、その過程で高温の還元処理を行った CeO_2 担体触媒を用いることで、$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の酸化的改質反応を常温から駆動させることが可能である事を見出した。これは、還元処理によって生成した CeO_2 の還元相が酸素に暴露することで発熱し、触媒反応に対して熱を供給するという、固体反応と触媒反応の協奏とでも言うべき現象である。また更に担体の探索を進めた結果、CeO_2 に ZrO_2 を複合化した $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ が、非常に優れた還元酸化特性を示し、低温で還元処理を行っても、常温で反応を駆動することが出来る有望な担体であることを見出した。</p>				

学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	佐藤 勝俊
論文題目	水素製造用担持金属触媒の開発及び燃料電池システム用改質器の瞬時起動プロセスの構築に関する研究		
主査	瀧田祐作		
審査委員	宇田泰三		
審査委員	石原達己		
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>小型燃料電池システム用の水素製造の実用には、安価で高性能な触媒開発と反応開始時の高い応答速度の獲得の問題が残されている。本研究はこの問題について取り組み、炭化水素の酸化的改質反応の採用によって、ニッケル系の高活性触媒の開発を行うとともに、改質反応の瞬時開始システムの構築に成功した。</p> <p>(1) 安価で高性能な触媒開発 燃料電池用の改質触媒には高空間速度条件での高い活性、酸化処理に対する高い耐性が求められるが、このためには高価な貴金属を利用する必要があった。そこで、工業的に利用可能な、安価な卑金属を用いた触媒の開発について検討し、Ni/MgO が高活性触媒であることを見出した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ni を MgO に担持すると Ni 分散度が向上することと、MgO の塩基性により炭素析出が抑制されること、Ni/MgO では Ni 金属は Ni-MgO 固溶体の上に担持されており、その構造が酸化に対する耐性を向上させることを見出した。Ni/MgO は、燃料電池システムの再起動を想定した反応条件においても活性を示し、実用性を持つ高活性触媒であることを見出した。 • Ni/MgO の調製法の改良を検討した。塩基性担体の破壊を防ぐため、原料水溶液の pH を中性付近に制御することにより、酸化に対する耐性の高い 30 nm 程度の粒径を有する Ni 粒子を高濃度に生成させることに成功した。これにより高空間速度での水素生成速度を大幅に向上させることができた。 <p>(2) 反応の瞬時開始システムの構築 改質反応はその進行に数百度程度の温度を必要とする。従って、起動の際の触媒層の昇温に時間が必要であり、これが燃料電池システムの迅速な起動を妨げる最大の要因となっている。この問題を解決するため、還元した触媒金属 and/or 担体の酸化熱を利用する瞬時昇温システムを考案した。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 還元した触媒の酸化熱によって酸化改質反応の開始温度まで急速に昇温するために必要な材料の条件として、(1)十分な酸化の発熱量を有すること、(2)改質反応で生成する還元性ガスで十分に再還元されること、(3) 空気での酸化反応が十分に速いこと、が必要である。この条件を満たす触媒系を探索したところ、原子価の変化が可能で、還元状態でも結晶構造が安定に維持される蛍石型構造の酸化物が担体として適しており、特に Rh/CeO₂ が優れた触媒であることを見出した。 • 以上の結果を基に、蛍石型構造を維持し CeO₂ にイオン半径の小さい Zr を複合させることによって、CeO₂ の結晶構造を緩め、酸素イオンの反応性を向上させることによって、酸化還元特性を向上させることを確かめ、100℃という非常に温和な条件での還元処理によっても瞬時加熱を可能とする Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒系を見出した。 <p>以上の様に、本研究は材料の特性を利用して、新しい触媒と触媒プロセスを構築することに成功したもので、材料化学のみならず燃料電池の実用化に対する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>			