

# 無電解めっきで創製した銅系構造体（プレート型） 触媒に関する研究

大 倉 広 宙

要 旨

熱伝達性や負荷応答性などに優れた壁面型触媒反応器を燃料電池発電システムの改質器や CO 変成器として構築することで、装置の起動・停止や負荷変動に対して迅速に対応することを可能にし、燃料電池発電システムのさらなる実用化に繋がる。この壁面型触媒反応器の構築には、従来のペレット型の粒状の触媒とは異なるプレート型の構造体触媒の開発が必要である。

本論文では、燃料電池発電システムの改質器や CO 変成器用の構造体触媒の開発を目的に、新規な創製方法である無電解めっき法により調製した銅系構造体触媒のメタノール水蒸気改質反応や CO シフト反応特性を評価した。加えて、その触媒特性の発現が、構造もしくは電子的な要因によるものかを明らかにするために触媒の物理化学的特性を詳細に検討した。以下に本論文の各章の要旨を述べる。

第 1 章では、燃料電池発電システムの改質器や CO 変成器で用いられる触媒の問題点を指摘し、それを改善するための構造体触媒に関する特長やこれまでの開発状況について触れながら、本研究の目的とその背景について述べた。また、本研究の内容についても概説した。

第 2 章では、改質器や CO 変成器で用いられるメタノールの水蒸気改質反応や CO シフト反応用の構造体触媒を無電解めっき法により調製し、その触媒性能を評価した。その結果、アルミニウム基板上に無電解めっきで調製したプレート型触媒は、銅めっき前の中間めっきで用いる金属種によって反応特性が変化した。その中でも亜鉛と銅成分の中間に鉄成分をめっきした Cu-Fe/Zn 系プレート型触媒は、メタノールの水蒸気改質反応や CO シフト反応に対して高い性能を示し、市販の工業用と比較して、同等もしくはそれ以上の性能を有していた。さらに、この触媒は、耐酸化性の求められる通常の銅系粒状触媒とは異なり、むしろ反応前に酸化処理することで触媒活性が大きく向上し、興味深い特性を有することが明らかとなった。この酸化による活性向上は、メタノールの水蒸気改質反応の経時試験による活性劣化後においても観察され、身近に存在する空気によって触媒活性の回復が図れることが示唆された。

第 3 章では、酸化に対するプレート型触媒の挙動に関して、プレート型触媒と市販の工業用触媒の酸化に対する触媒特性の比較や触媒の物性測定を行ない、酸化による活性発現に関する知見の集積を行なった。その結果、市販の工業用触媒では、酸化処理よりも還元処理したほうが活性は高く、酸化処理温度の増加とともに活性の低下を示した。一方、プレート型触媒は酸化処理温度を高くしても活性はほぼ変わらず、むしろ酸化処理 300°C よりも 350°C や 400°C の方が高い活性を示し、本触媒の好酸化性が特異的な特性であることがわかった。前処理条件の違いによる BET 比表面積と活

学位記番号と学位：博第 38 号，博士（工学）

授与年月日：平成 20 年 3 月 20 日

授与時の所属：大学院工学研究科機械システム工学専攻博士後期課程

性との間に相関性は見られず、酸化処理による活性向上は活性点の質や構造の変化が示唆された。物性測定から、酸化処理した触媒では表面近傍に CuZn 合金種が観察され、このことが活性向上に関与していることが示唆された。そして、この CuZn 合金種の形成に、触媒調製時の初めにめっきした下地層中の亜鉛の挙動が関わっていることが推論された。

第4章では、Cu-Fe/Zn系プレート型触媒のめっき層中の亜鉛の挙動と触媒特性との相関性について検討するために、調製後の乾燥過程を変化させた触媒とこれまで通りに乾燥した触媒とを比較した。その結果、触媒調製後の乾燥雰囲気や反応前の前処理によって、触媒活性は大きく変化し、元素分析の結果より触媒めっき層中の亜鉛の分布も異なっていた。空气中室温で通常に乾燥しその後酸化処理した活性の高い触媒は、めっき層中の亜鉛が表面近傍に多く分布しており、還元処理した触媒では、表面近傍に亜鉛は僅かに存在していた。一方、調製後に非酸素雰囲気へのヘリウム中で強制的に乾燥した触媒では、酸化処理を施しても活性は低く、同様に水素で強制乾燥した触媒も活性は低かった。ヘリウム中で強制乾燥した触媒では、めっき層中の亜鉛はほとんど基板に近いバルク層中に存在し、表面近傍では見られなかった。このことから、触媒めっき層中の亜鉛は、酸化雰囲気によって表面近傍に移動することが示唆された。XRD測定による結晶構造の解析より、活性の高い空气中で乾燥した触媒は、酸化処理ではっきりと CuZn 合金種が観察され、還元処理した場合もわずかに見られた。また、ヘリウムで強制乾燥した触媒では合金種は確認されなかった。酸化雰囲気によって、バルク層から移動してきた亜鉛が表面近傍で銅と近接に存在して CuZn のサイトを構築することが、触媒の酸化による活性向上に関与していると考えられた。また、酸化処理後と酸化処理後に改質反応を行なった触媒の銅の原子価は、金属状態ではない酸化状態であった。本プレート型触媒の金属銅の比表面積と活性との間に相関性は確認されず、活性サイトの構築にはほとんど寄与していないと考えられる。

第5章では、触媒の酸化によって形成した CuZn のサイトが、メタノールの改質活性や CO シフト活性を高める要因を検討するために、触媒表面上の化学種の吸着状態について、FT-IR 測定を中心に検討を行なった。IR 測定の結果、メタノールの水蒸気改質反応や CO シフト反応はどちらも、反応中間種として formate 種の形成を経て反応が進行することが推測された。この formate 種について、触媒上へのギ酸の吸着による IR スペクトルから、触媒上には主に一座で吸着した monodentate 型と二座で吸着した bridge 型の2種類の吸着状態の異なる formate 種が観察された。monodentate 型の formate 種は、空气中で乾燥し酸化処理した触媒でピーク強度が大きく、CuZn サイト上で形成しやすいことが示唆された。この formate 種は反応性が高く、IR スペクトルのピーク面積と触媒活性との間に相関性がみられ、改質反応やシフト反応の触媒活性に影響することが推測された。このことから酸化処理によって活性が向上するのは、酸化雰囲気によって CuZn のサイトが構築し、そのサイト上で反応性の高い monodentate 型の formate 種が多くできるためと考えられる。また、触媒表面上に吸着したメタノールや一酸化炭素の IR スペクトルより、酸化処理した触媒は、メタノール改質反応の反応中間体の一つであるメトキシ基の反応性が高いことや、一酸化炭素の吸着力が弱いことが明らかとなった。

第6章では、Cu-Fe/Zn系プレート型触媒の酸化による活性向上について速度論的な知見から考察を加えるために、プレート型触媒上での CO シフト反応の動力学的測定を行なった。その結果、酸化処理や還元処理した触媒はともに、反応物である一酸化炭素分圧の増加により初期反応速度が阻害された。しかし、酸化処理した触媒は、還元処理した触媒に比べ、初期反応速度に対する一酸化炭素の阻害が小さいことがわかり、弱く吸着した一酸化炭素の存在が活性向上に寄与していることが

示された。この弱く吸着した一酸化炭素の存在は FT-IR 測定からも観察された。酸化処理した触媒と還元処理した触媒の活性化エネルギーの測定から、酸化処理した触媒は還元処理した触媒よりも活性化エネルギーの値が小さく、活性サイトの質が高いことが示唆された。この活性サイトの質の向上は触媒の酸化処理による CuZn サイトの形成によるものと考えられた。

第 7 章では、本論文で得られた結果を総括した。

主指導教員 村中 健

## A study on structured (plate-type) copper-based catalyst prepared by electroless plating

Hiomichi OHKURA

### Abstract

A hydrogen production system included steam reforming of methanol and CO shift reaction is attracting interest as a reaction system that generates hydrogen for fuel cells. Considering strict usage of such fuel cell, the reformer and CO shift converter requires a quick response to load fluctuation, a downsized reactor dimension, and an effective exchange of heat energy in the reaction. The wall-type reactor equipped with plate-type catalyst would respond to such demands. In order to develop plate-type catalysts for such wall-type methanol reformer and wall-type CO shift converter, this study investigated reforming and shift performances of a plate-type copper based catalyst prepared by electroless plating on an aluminum substrate. In addition, the relation between catalytic performances and physicochemical properties of the prepared catalyst were investigated to clarify what structural and electrical factors effected on the catalytic property.

The methanol steam reforming and CO shift performances of the plate-type copper catalyst prepared by electroless plating varied greatly, depending on the metal selected in intermediate plating before copper plating. The Cu-Fe/Zn catalyst prepared by intermediately plating iron demonstrated high performance for reforming and shift reaction. Being oxidized by air stream before reaction, the Cu-Fe/Zn catalyst provided much higher performance for reforming and shift reaction rather than being reduced by hydrogen stream. The reforming and shift activity of the oxidized Cu-Fe/Zn catalyst was higher than that of the commercial granular catalysts. In addition, even after the activity of the Cu-Fe/Zn catalyst declined by durability test of the successive changes over five days in the reforming, it could restore its initial activity by reoxidation.

Concerning about catalytic property change toward oxidation, when the commercial-type granular catalyst was oxidized, its activity is declined for reforming and shift reaction. This tendency is the same behavior of activity deterioration as occurs with ordinary copper-based catalyst. Thus, catalytic property of the Cu-Fe/Zn catalyst was very interesting from the viewpoint of the catalytic chemistry. Based on the measurement of the physicochemical properties of the plated catalyst, a comparison with catalytic activity and BET specific surface area of the Cu-Fe/Zn catalyst suggested that there was no correlation between them. The obtained results indicated that the order of catalytic activity for the plated catalysts cannot be accounted by only the surface area of catalyst. By XRD measurement of same catalysts, a

CuZn alloy (orthorhombic) was observed on the oxidized catalyst. Further, such CuZn alloy would be formed in the surface layer by oxidation, causing the migration of zinc component to the surface and proximity existence to copper component.

Catalytic activity was varied not only by pre-treatment condition before reaction, but also drying condition after preparing the catalyst. The methanol reforming and CO shift performances became lower when the catalyst was subjected to forced drying in helium stream after plating. Although the catalyst dried in helium showed improvement in catalytic activity by oxidation, such activity was very poor compared with that of the catalyst normally dried in air. Same result was also obtained when the catalyst dried in helium was reduced, demonstrating the lowest activity of all. Physicochemical measurement of the plated layers showed that the zinc located in the bulk layer would migrate to the surface layer if the plated catalyst was conventionally air-dried and subsequently oxidized. While, the reduction treatment brought about only a small amount of zinc migration, the CuZn alloy was barely formed. For the catalyst dried in helium after plating, the intensity of zinc component was low near the surface although it was oxidized. Drying the catalyst in a non-oxidizing atmosphere caused these results. Thus, zinc in the plated layer would migrate in an oxidizing atmosphere. As is seen for the formation of CuZn alloy species, the existence of zinc in proximity to copper caused the formation some active-site with high performance of reforming and shift reaction. The valence of the copper species at the surface was cationic after oxidation treatment and after reforming reaction of oxidized catalyst. The presence of metallic copper surface area on the plated catalyst hardly contribute to the formation of active site.

To clarify a cause of such positive effect of oxidation on the Cu-Fe/Zn catalyst, FT-IR measurement were performed on investigating adsorbed state of reactant such as methanol, carbon monoxide, water and formic acid. The IR results indicated that the both reactions proceed by a reaction mechanism via the formation of formate species. From the result about formic acid, formate species were adsorbed on the catalyst in the form of monodentate-type or bridge-type. There was linear relation between the IR peak area of monodentate-type and catalytic activity of the catalyst. For the oxidized catalyst after dried in air, the proportion of the monodentate-type formate group was higher. Considering with the catalytic activity, the formation of monodentate-type formate group would progressed the reforming and shift performance. It was assumed that the zinc migration to form the proximity existence to copper at the surface was related such formation of formate group. In addition, the large amount of carbon monoxide weakly adsorbed on catalyst were observed on the oxidized catalyst, comparing to that of the reduced catalyst. Activity of methoxy group adsorbed on the oxidized catalyst dried in air was higher than that of oxidized catalyst dried in helium.

A kinetic study for CO shift reaction on the plate-type catalyst was conducted at 140°C–200°C and atmospheric pressure. The reaction rate revealed that a carbon monoxide molecule was strongly adsorbed on the plated surface, and water molecule was weak adsorbed on the surface. Furthermore, the reaction rate was depressed by carbon dioxide and hydrogen. Activation energy over the oxidized catalyst was lower than that over the reduced catalyst.

The obtained result expected the formation of active-site on the surface by oxidation treatment, such as CuZn species.

Professor (Chairperson) Takeshi MURANAKA