
不定比酸化物を用いる水からの水素製造

(研究課題番号07805071)

平成7年～平成8年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 小俣 光司
(東北大学工学部助教授)

目次

はじめに	1
1. 目的	1
2. 研究組織	1
3. 研究経費	1
4. 研究発表	
(1)学会誌等	1
(2)参考論文	2
(3)口頭発表	2
成果の概要	4
発表論文	9
参考論文	19
口頭発表要旨	21

はじめに

1. 目的

この報告書は平成7～8年度文部省科学研究費補助金基盤研究(C)(2)により行った研究の成果をまとめたものである。

低酸素分圧下で昇温すると格子酸素より酸素が発生する現象は、ペロブスカイト酸化物、スピネル酸化物などの各種の複合酸化物、Co, Mn, Pr, Tbなどの単独酸化物など、いくつかの事例について知られている。一方、低酸化状態の酸化物（本研究では金属は除外した）で、水を還元する能力があるのは各種の熱力学的データを用いて計算したところ、Ce, Nb, V, Ti, Fe, Snの酸化物など僅かしかない。これらの両成分を含む酸化物の複合化などにより、高温における酸素放出能と低温における水の還元能の両方を有する酸化物系を構築できれば、熱的なサイクルのみで水を分解することが可能となる。本研究ではそのような機能を持つ酸化物の合成を目的とした。

2. 研究組織

研究代表者：小俣 光司 (東北大学工学部助教授)

研究分担者：山田 宗慶 (東北大学工学部教授)

3. 研究経費

平成6年度	1,300	千円
平成7年度	700	千円
計	2,000	千円

4. 研究発表

(1)学会誌等

1. Kohji Omata, Toshiya Ehara, Ieyasu Kawai and Muneyoshi Yamada
Methane-water redox reaction on A_2SnO_4 (A= Mg, Ca, Sr, Ba) oxide to produce C2 hydrocarbons
Catalysis Letters, 45 (1997) 245-248
2. Kohji Omata, Xiaohong Li, Shouming Yu, Yilu Fu and Kaoru Fujimoto
Oxidative Coupling of Methane with Substituted Strontium Titanate Perovskite
Sekiyu Gakkaishi, 39 (1996) 7-11

(2)参考論文

1. Kohji Omata, Osamu Yamazaki, Kazuyuki Tomita and Kaoru Fujimoto
Oxidative Coupling of Methane on an ABO_3 Type Oxide with Mixed Conductivity
Journal of Chemical Society, Chemical Communication

(3)口答発表

1. 小俣光司、松本 周、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(9)
スズ系複合酸化物の焼成過程の検討
第81回触媒討論会、1998年3月
2. 小俣光司、松本 周、蟹田博司、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(8)
共沈法によるスズ系酸化物調製
第80回触媒討論会、1997年9月
3. 松本 周、蟹田博司、石井保則、小俣光司、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(7)
Sr-Sn系酸化物調製時における有機酸添加の結晶構造への影響
日本化学会第72回春季年会、1997年3月
4. 小俣光司、松本 周、蟹田博司、江原俊也、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(6)
スズ系酸化物の活性酸素種の比較
第79回触媒討論会、1997年3月
5. 松本 周、蟹田博司、石井保則、小俣光司、山田宗慶
水を酸化剤とするOCM反応におけるスズ系酸化物の高活性化
化学系7学協会連合東北地方大会、1996年10月
6. 小俣光司、江原俊也、河相家康、松本 周、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(5)
スズ系複合酸化物調製時の有機酸添加効果
第78回触媒討論会、1996年10月

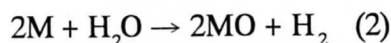
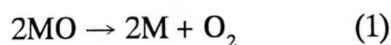
7. K. Omata, T. Ehara, I. Kawai, M. Yamada
Methane-Water Redox Reaction on A_2BO_4 Type Oxide to Produce C2 Hydrocarbons
第5回日中石炭C1化学シンポジウム、1996年5月
8. 小俣光司、江原俊也、河相家康、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(4)
スズ系複合酸化物への添加物効果
石油学会第45回研究発表会、1996年5月
9. 小俣光司、江原俊也、河相家康、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(3)
スズ系複合酸化物の活性酸素種の検討
第77回触媒討論会、1996年4月
10. 江原俊也、小俣光司、石井保則、山田宗慶
水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応(2)
スズ系複合酸化物の活性と結晶構造
第25回石油・石油化学討論会、1995年11月
11. 江原俊也、小俣光司、石井保則、山田宗慶
スズ系酸化物による水を酸化剤とするメタンの酸化的カップリング反応
石油学会第45回研究発表会、1995年5月

研究成果の概要

本研究では熱的なサイクルで水を分解することを目的として、高温における酸素放出能と低温における水の還元能の両方を有する酸化物系を探索するために酸素脱離-水交互導入法による酸化物の適性を検討した。しかしながら、酸素と水素の両方を生成する酸化物系を見出すことはできなかった。本研究の狙いとするところは、つまるところ、無駄な副生物なしに、水素を製造するプロセスを開発することである。従って、格子酸素を、還元剤の単なる完全燃焼ではなく、有用なケミカルズの酸化的な合成に利用できるのであれば、還元剤を用いて強制的に格子酸素を反応に利用しても、なんら、プロセスの価値を損なうものではなく、酸化生成物によっては、むしろ好ましいと考えられる。そこで、炭化水素中、最も部分酸化の困難とされるメタンを還元剤としてエチレンを合成することを試みた。その結果、 K_2NiF_4 型を有するアルカリ土類金属とスズの複合酸化物が、活性、選択性とも高いことを見出した。

1. 複合酸化物を用いる水の分解反応

Co_3O_4 と CeO_2 の酸化の平衡図を図1に示す。高温側では Co_3O_4 が式(1)により酸素を放出し、低温側では Ce_2O_3 が式(2)により水を分解して水素を放出する能力があることがわかる。



ここで、図中酸化物Aは仮想的な酸化物であるが、もしこのような挙動を示すものがあれば、単独で(1),(2)を組み合わせた水分解のサイクルが成立する。さらに、B、Cのような挙動であれば、動作温度が近接してくるので、さらに好都合である。本研究は例えばCo-Ceを組み合わせ、このような挙動を示す複合酸化物を合成することを目的とする。

まず、熱力学的な検討を行った。金属まで還元されると結晶構

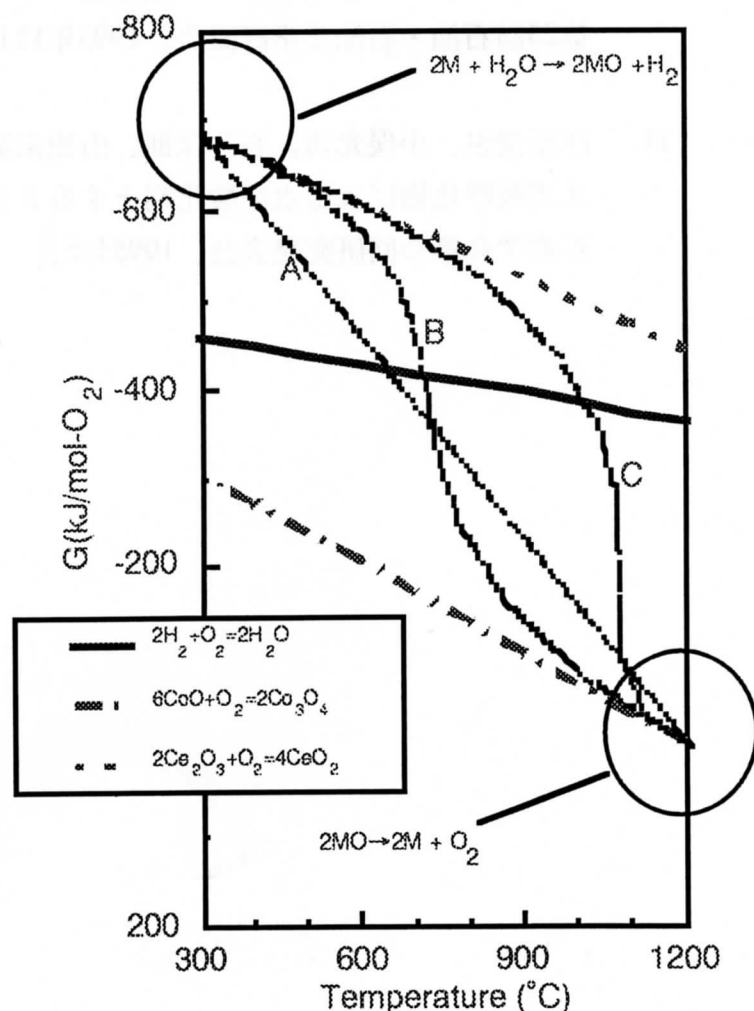


図1 低酸化数酸化物の酸化反応の ΔG

造を保ち難いと思われるので部分還元酸化物が存在することを条件に選んだ酸化物について図1と同様な平衡計算を行った(表1)。

表1 部分還元酸化物の酸化反応の ΔG に基づく分類

Aグループ	酸化の ΔG が水生成より負のグループ Nb(II), V(II), Ce(III), Nb(IV), Sn(II), Fe(II), (W(IV))
Bグループ	高温で酸素を脱離するグループ Ag(I), Pb(II), Mn(III), Tb(III), Pr(III), Re(VI), Mn(II), V(IV), Co(II)
Cグループ	中間のグループ Cu(I), Re(IV), Mo(IV), Sb(III), V(III)

これらの中、主にAグループの酸化物では、酸化数が低く、酸化され易く、水すら還元できる。一方Bグループは高温で酸素分子を放出することが期待される。

実験は図2のラインを用い、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ でArまたは $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 中昇温し生成物をTCDで定量した。その結果、高温側、アルゴン気流中で酸素を放出した酸化物は、単独酸化物

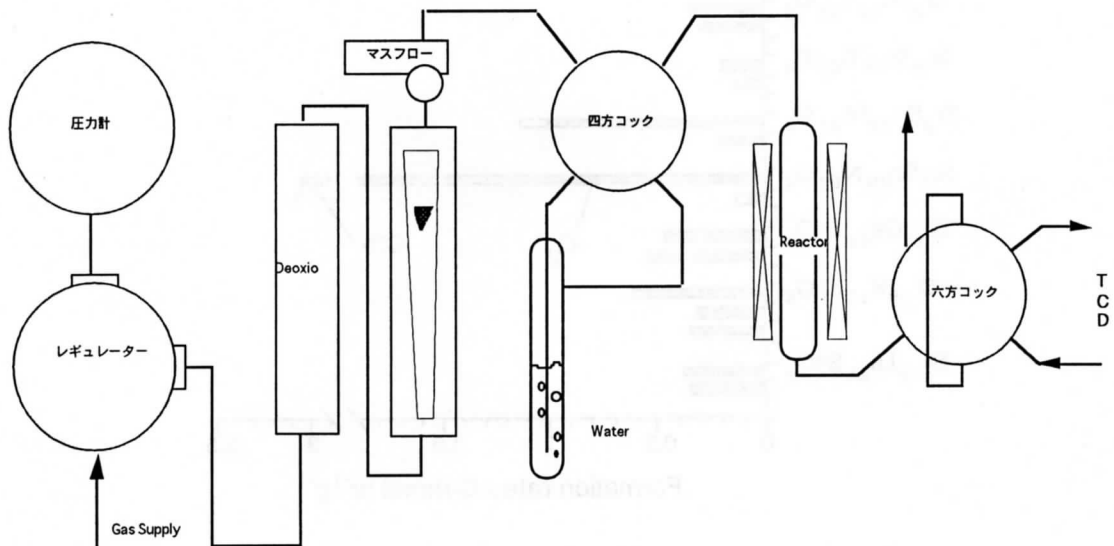


図2 TPDラインフローシート

では Co_3O_4 , PrO_2 , MnO_2 であり、複合系においてはFe, Co, Mn, Pr, Agを含む系であった。一方、水/アルゴン気流中で水素の発生が観測されたのは、単独酸化物ではSn, Ce酸化物であり、複合系においては、Sn, Ce, Nb系酸化物であった。

水を還元するサイトとしてCeが有望と考えられたので、重点的にセリウム系について検討を行った。その結果、Ag, Rh等と複合化する事によりセリウム系酸化物から酸素の脱離が見られたが、その後の水の導入によって、水素の発生は見られず、酸素と水素の両方を生成する酸化物系を見出すことはできなかった。

2. 酸化物の格子酸素を用いるメタンの酸化反応

酸化物を低酸化状態にするために、メタンを還元剤として利用した。ただし、上述のように、有用な生成物としてエチレン、エタンを得ることを目的とした。熱力学データによると、通常の反応温度の範囲で、メタンからの酸化的なエチレン製造、ならびに水の還元を利用できる単独酸化物は、酸化スズと、酸化鉄しかない。後者は活性が高いものの、選択性に乏しいため、酸化スズ系の複合酸化物について検討した。その結果、 K_2NiF_4 型を有するアルカリ土類金属との複合酸化物が、活性、選択性とも高いことを見出した。なかでも、 Sr_2SnO_4 が活性が高く、本反応系に有効であった。本構造は、ペロブスカイトの類縁構造であり、活性中心のSnに対して、アルカリ土類金属が近接して存在することが、高選択性の理由であると考えられる。さらに、各種添加物効果を検討した(図3)。

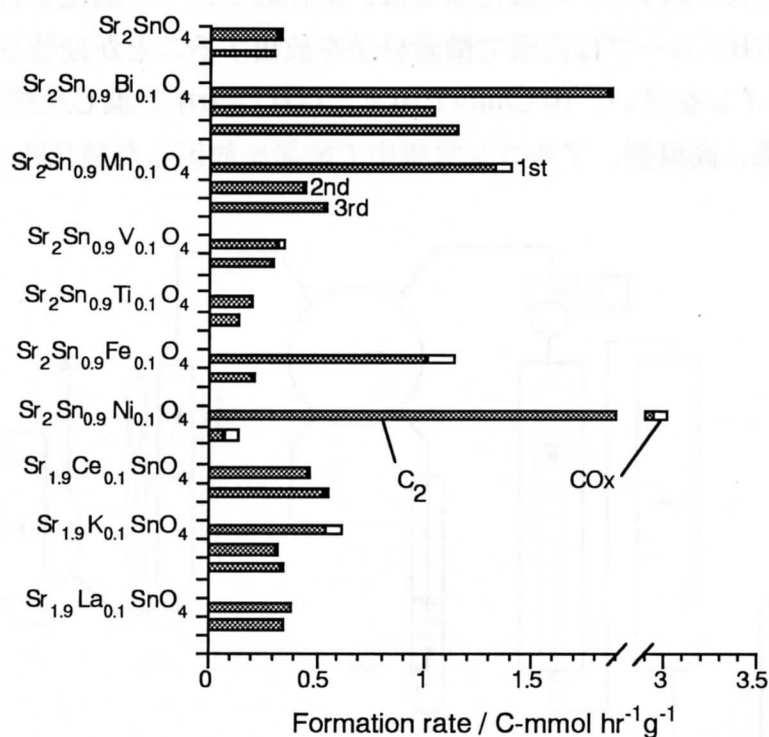


図3 Sr_2SnO_4 の最高活性に対する添加物効果

Bサイトへの添加は活性に影響し、Bi, Mn, Fe, Niが有効であった。特にBiは繰り返し反応後の活性が高かった。Biの添加量について検討したところ、Snに対して5%添加が、活性、再生度、いずれの観点からも有効であった。

通常、バルク酸化物を用いる際の問題点は表面積が低いこと、重量あたりの活性が低くなることである。この点を克服するために酸化物調製時にクエン酸を添加するクエン酸法などが知られている。本酸化物系で、有機酸の添加効果を検討したところ、クエン酸よりもリンゴ酸の添加が有効であった(図4)。これらの添加効果について検討するために、酸化物の焼成温度を変え、無添加系との比較を行ったところ、リンゴ酸添加により、表面積が高く保たれること、また、より低温で、 K_2NiF_4 構造が発達

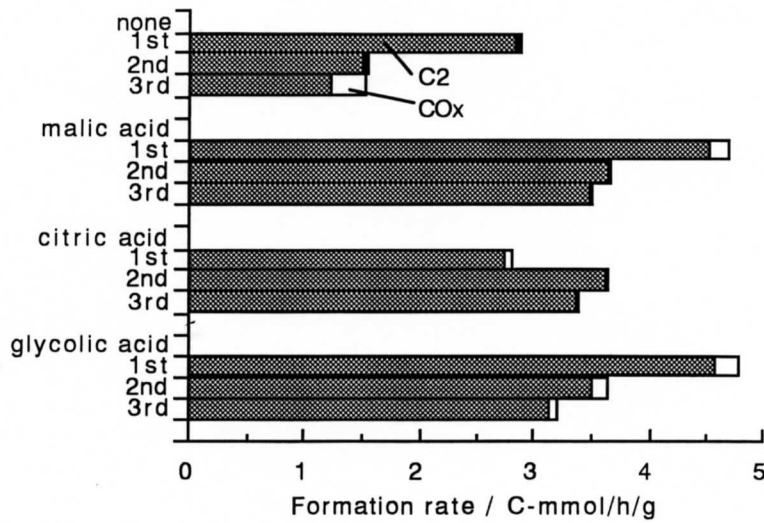


図3 Sr₂SnO₄の最高活性に対する調製時の有機酸添加効果

するために、表面積あたりの活性が高いこと、の2点が確認された。両者の複合効果により、低温での重量あたりの活性が高くなるものと思われる。

以上より、K₂NiF₄構造が本反応系に有効であることが示されたが、その理由については明らかとはいえない。活性中心であるSn周辺の構造、並びにそれにとまなう表面吸着酸素種の特異性に由来するものと考えられるが、表面酸素種をXPSにより検討したところ、格子酸素、炭酸塩以外に電子不足酸素種があることが推定された。これらは、高温においてはO₂⁻として存在すると思われるが、アルカリ土類金属炭酸塩の分解や格子欠陥で生じるホール(h⁺)と格子酸素の反応、などにより生成することが報告されており、いずれもOCM反応の活性酸素種であると言われている。特定の構造中に、これらの酸素種が生じる可能性もある。

以上のように、イナートガスにより還元された酸化物を用いた水の分解は進行しなかったが、さらに還元力の強い還元剤を用いることにより、分解が進行し、水素が発生した。還元剤の変換という観点からは、気相酸素ではなく、酸化物の格子酸素による酸化反応が進行するため、種々の酸素種の利用が可能になる。つまり、目的反応に応じた酸化物を利用することで部分酸化反応の選択率を向上させることが可能となった。

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。