

氏名	やま さき みち あき 山崎 倫 昭		
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成12年9月13日		
学位授与の根拠法規	学位規定第4条第1項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料物性学専攻		
学位論文題目	ニッケル基非平衡合金を前駆体とする二酸化炭素のメタン 化触媒の開発と活性発現因子の解明		
指導教官	東北大学教授 井上 明久		
論文審査委員	主査	東北大学教授 井上 明久	東北大学教授 山村 力
		東北大学教授 八田 有尹	

論 文 内 容 要 旨

地球温暖化が問題となっている。この温暖化対策として最も現実的な方法として固体触媒を用いた二酸化炭素の有用物質への転換が挙げられる。そこで二酸化炭素の接触水素化反応の中で最も高速に反応が起こるメタン化反応用の高活性触媒を開発することを目的として研究を行い、必要な元素を固溶限に関わらず必要量含む単相合金である非晶質合金を前駆体とする新規ナノ結晶触媒の創製を試みた。

本論文は全編六章からなり、以下その概略について述べる。

第一章「序論」では、二酸化炭素排出量増大にともなう地球温暖化についてその社会的・技術的対策を含めて概説し、本論文著者らが提案・推進する「グローバルCO₂リサイクル」の概要を実証プラントの説明とともに述べた。さらに二酸化炭素の接触水素化固体触媒および非晶質合金触媒の既往の研究について概説するとともに、本研究の目的と意義について述べた。

第二章「測定原理と実験方法」では、本研究で行った実験方法および測定原理を述べた。本研究で用いた非平衡合金触媒前駆体は液体急冷単ロール法、ガスアトマイズ法により作製した。これら合金前駆体に酸化還元処理を施しジルコニア担持ニッケル触媒とした。触媒活性の評価は、実際に二酸化炭素と水素を1:4の割合で触媒を装填したリアクタに流し反応を起こさせ、生成するガスをガスクロマトグラフィーにより定量分析して行った。触媒の構造解析にはX線回折を用い、表面観察および分析には走査電子顕微鏡観察およびX線光電子分光法を用いて行った。窒素ガスおよび水素ガス吸着量の測定をそれぞれ77Kと298Kで容量法を用いて行い、各触媒のBET表面積と細孔分布曲線、金属分散度、表面ニッケル原子数を算出した。水素の化学吸着量からは、1) 活性サイトが表面ニッケル原子であり、2) 化学吸着した

水素原子一つは表面ニッケル原子一つに解離吸着すると仮定した上で一活性サイト当たり単位時間に何回反応が起こったかを示すターンオーバー数を算出した。二酸化炭素の吸着サイトとなる塩基性点の評価を昇温脱離法を用いて行った。

第三章「非晶質Ni-Zr二元合金薄帯を前駆体とする触媒の特性評価」では、液体急冷単ロール法で作製した非晶質Ni-Zr合金薄帯を前駆体とすると、酸化還元処理によって金属状態のニッケルがジルコニアに担持されたNi/ZrO₂触媒が得られ、従来の含浸法で作製したNi/ZrO₂触媒よりも二酸化炭素のメタン化反応に対し高活性であることを明らかにした。このとき担体酸化物となるジルコニアは室温で安定に存在する単斜相と高温で安定に存在する正方晶の両相からなり、この準安定正方晶ジルコニアにニッケルを担持したものが特に二酸化炭素のメタンへの変換に対する高い触媒活性を備えていることを明らかにした。これは合金前駆体時の組成を変えることにより制御でき、ニッケル含有量の増加とともに正方晶ジルコニアの割合は増大し、その結果、一活性サイト当たりの触媒能を示すターンオーバー数は増大する。しかし、表面ニッケル原子数は、合金のニッケル含有量の増加とともに、ニッケルの凝集が起こるために返って減少し、ニッケル含有量が50at%をこえると触媒全体の活性は低下することがわかった。つまり、Ni/ZrO₂触媒上での二酸化炭素のメタン化反応に影響を及ぼす因子は、1) 正方晶ジルコニアの存在比、2) 活性サイトである表面ニッケル原子の数であり、それぞれの値が大きいほど高活性を示す。以下に結果をまとめる。

- (1) ニッケル含有量を30-70at%の範囲で連続的に変化させた非晶質Ni-Zr合金前駆体を酸化還元処理することにより、多孔質なナノスケールの結晶からなるジルコニア担持ニッケル触媒を得た。これらの触媒は含浸法で作製したジルコニア担持ニッケル触媒より高活性である。
- (2) 473K以下の低温域では非晶質Ni-40Zr, Ni-50Zr合金触媒が最も高活性を示す。
- (3) 担体であるZrO₂には、正方晶ジルコニアと単斜晶ジルコニアの二種類が存在し、ニッケル含有量が大きい触媒ほど正方晶ジルコニアの割合が高い。
- (4) ターンオーバー数はニッケル含有量の増加とともに増大する。このターンオーバー数の増大と正方晶ジルコニアの割合が増大する傾向が一致していることから、正方晶ジルコニアに担持されたニッケルの方が単斜晶ジルコニアに担持されたニッケルより高活性であることが示唆される。
- (4) 非晶質Ni-Zr合金を酸化することによって生成する正方晶ジルコニアは、1073-1373Kの間で不可逆的に単斜晶ジルコニアへ相転移する。
- (5) 前駆体合金のニッケル含有量を増大すると、ターンオーバー数は増大するが、表面ニッケル原子数は返って減少するため、非晶質合金触媒の活性は中間組成であるNi-40Zr, Ni-50Zr合金触媒で最も高い値を示す。
- (6) Ni/ZrO₂触媒上での二酸化炭素のメタン化反応に影響を及ぼす因子が、1) 正方晶ジルコニアの存

在比, 2) 表面ニッケル原子数, であることが明らかとなった.

第四章「非晶質Ni-Zr合金薄帯触媒前駆体への第三元素添加の効果と触媒特性」では, 非晶質Ni-Zr合金前駆体に第三元素を添加し更なる活性の向上を目指した. 第三章で正方晶ジルコニアの割合が高く, 表面ニッケル原子数が多いほど, 二酸化炭素のメタン化触媒の活性が高いことを述べた. しかしながら, Ni-Zr二元系でこれら二つの因子の値を同時に高めることは困難であることも明らかとなったため, ニッケル含有量を増すかわりに正方晶ジルコニアを安定化する希土類元素を前駆体合金に添加し活性の向上を試み, これが正方晶ジルコニアの割合を増すだけでなくニッケルの分散も促進し, 活性を向上させることを見い出した. 特に非晶質Ni-Zr-Sm三元合金を前駆体とする触媒についてX線回折およびガス吸着量測定を中心にキャラクタリゼーションを行い, 以下の結果を得た.

- (1) 473Kにおいて5at%以上サマリウムを添加したNi-(40-x)Zr-xSm合金触媒はNi-40Zr合金触媒より高活性である.
- (2) 473K以下の低温域においてNi-(25, 35, 45, 55, 65)Zr-5Sm合金触媒のなかではニッケル含有量が多いNi-25Zr-5Sm合金触媒が最も高活性である.
- (3) Ni-Zr二元合金触媒前駆体へのサマリウムの添加は,
 - (i) ニッケル-リッチな組成域において正方晶ジルコニアの優先的な生成に有効である.
 - (ii) ニッケル-リッチな組成域においてニッケルの高分散化, 微細化を促進する.
 - (iii) CO₂ガスの吸着サイトとなる塩基性点を増す.
- (4) ターンオーバー数はニッケル含有量の増加とともに増大し, またサマリウムに由来した新たな活性サイトの生成が示唆された.

第五章「実用化を目指した触媒作製とその特性」では, 単ロール法で作製した薄帯試料での実験結果をもとに, 量産性の高いガスアトマイズ法での触媒作製を試み, 急冷凝固Ni-Zr-Sm合金粉末前駆体を酸化還元して調製した触媒の特性を評価し, 以下の結論を得た.

- (1) ジルコニア担持ニッケル触媒を急冷凝固Ni-ZrおよびNi-Zr-Sm合金粉末を酸化還元処理することにより作製した.
- (2) 急冷凝固Ni-Zr合金粉末は強固なジルコニア大気酸化皮膜で覆われており, 耐酸化性が高く, 活性発現に効果のある正方晶ジルコニアが予備酸化過程で生成されない.
- (3) Ni-Zr合金にサマリウムを5at%添加することにより, 予備酸化処理による合金の酸化が促進され, かつ正方晶ジルコニアが優先生成された. その結果, 触媒活性も向上した.
- (4) 急冷凝固Ni-Zr-Sm合金粉末触媒は, 一段目のリアクタでの反応後に, 生成した水蒸気を取り除き再び二段目のリアクタに通すことにより95%以上のメタン転換率を示すことを確認した.

第六章「総括」では, 各章で得られた結果を要約し総括した.

以上、ニッケルとジルコニウムを組み合わせた均一固溶体を前駆体として用いることにより、1) ジルコニア中にニッケルが微細に分散した多孔質構造を比較的自由に実現出来ること、2) 非晶質合金相が酸化によって平衡相へと移行する際に、本来準安定相である正方晶ジルコニアに担持したニッケル触媒という従来材料の持ちえない新奇な性質をもつ特異相を生じ得ることが明らかとなった。これまでの非平衡・非晶質合金材料の研究は、主として非平衡相そのものの特性に焦点をあてた材料開発が中心であったが、本研究では、非平衡相から平衡相への移行過程において従来結晶質材料では実現しない準安定相が生じることを見出し、非平衡合金の触媒前駆体としての可能性を示すことができた。今後、この均一固溶体である非晶質合金を前駆体として得られる特異相の生成過程がより系統的に解明されることにより、表面制御機能材料、高活性電極材料、高活性触媒材料等の開発において新たな発見、新たな分野の開拓が期待される。

審査結果の要旨

本論文は、二酸化炭素排出による温暖化を防止する二酸化炭素リサイクルを指向して、必須要素である二酸化炭素の接触水素化によるメタン生成に高活性な触媒を非平衡合金を前駆体として作製することに成功し、その活性発現因子を明らかにしたものであって全編六章よりなる。

第一章は序論であり、本研究の社会的、技術的背景および目的を述べている。

第二章では、実験方法を述べている。

第三章では、単ロール法で作製した非晶質 Ni-Zr 合金薄帯を前駆体とし、酸化還元処理を施して得られた ZrO_2 担持 Ni 触媒が二酸化炭素のメタン化に高活性であることを見いだしている。この触媒担体である ZrO_2 は安定相である単斜相と準安定相である正方晶からなり、正方晶 ZrO_2 に Ni を担持した触媒が特にメタンへの変換に対する高い活性を備え、Ni/ ZrO_2 触媒の活性支配因子として、1) 正方晶 ZrO_2 の割合が高く、2) 活性サイトである表面 Ni 原子数が多い触媒が高活性を示すことを明かにしている。これら因子は、触媒前駆体である合金の組成を変えることにより制御でき、Ni 含有量の増加によって、正方晶 ZrO_2 の割合を増し、一活性サイト当たりの触媒能を示すターンオーバー数を増すことができる。一方、表面 Ni 原子数は合金の Ni 含有量の増加と共に減少するため、合金の Ni 含有量が 50at% をこえると触媒全体の活性は低下することをつきとめた。

第四章では、Ni-Zr 二元系では二つの因子の値を同時に高めることは困難であるという隘路を打開するために、Ni 含有量を増加する代わりに正方晶 ZrO_2 を安定化する希土類元素を前駆体合金に添加して活性の向上を試み、これが正方晶 ZrO_2 の割合を増すだけでなく Ni の分散も促進し、活性を向上させることを見いだしている。

第五章では、単ロール法で作製した試料での実験結果をもとに、量産性の高いガスアトマイズ法での触媒作製を試み、急冷凝固 Ni-Zr-Sm 合金粉末を酸化還元して調製した触媒が高活性を示すことを明らかにしている。

第六章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、二酸化炭素のメタン化に高活性な Ni/ ZrO_2 触媒をニッケル基非平衡合金を前駆体として作製することに成功したものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。