

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5072200号  
(P5072200)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B O 1 J 23/42</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 23/42	M
<b>B O 1 J 23/46</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 23/46	3 O 1 M
<b>B O 1 J 23/63</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 23/56	3 O 1 M
<b>B O 1 J 37/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 37/08	
<b>C O 1 B 3/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 1 B 3/38	

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-193649 (P2005-193649)  
 (22) 出願日 平成17年7月1日(2005.7.1)  
 (65) 公開番号 特開2007-7599 (P2007-7599A)  
 (43) 公開日 平成19年1月18日(2007.1.18)  
 審査請求日 平成20年6月17日(2008.6.17)

(73) 特許権者 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
 (73) 特許権者 000004237  
 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 (74) 代理人 100093230  
 弁理士 西澤 利夫  
 (72) 発明者 飯島 澄男  
 愛知県名古屋市瑞穂区弥富町紅葉園7-4  
 04  
 (72) 発明者 湯田坂 雅子  
 茨城県つくば市東光台2-8-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタン水蒸気改質用触媒とその製造方法並びにこれを用いた水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カーボンナノホーンに貴金属の1種以上または貴金属とランタニド金属の各々1種以上が担持されていることを特徴とするメタン水蒸気改質用触媒。

【請求項2】

担持されている金属が、Pt、Ru、Eu・Ptのいずれかであることを特徴とする請求項1のメタン水蒸気改質用触媒。

【請求項3】

請求項1または2の触媒の製造方法であって、貴金属または貴金属とランタニド金属の化合物溶液とカーボンナノホーンとを混合し、蒸発乾固あるいは吸着担持することを特徴とするメタン水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項4】

カーボンナノホーンを、あらかじめ酸化処理あるいは水素処理した後に金属の化合物溶液と混合することを特徴とする請求項3のメタン水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項5】

請求項3または4の方法における蒸発乾固あるいは吸着担持後に、200 ~ 350の温度において水素接触処理することを特徴とするメタン水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項6】

請求項1または2の触媒を用い、メタンの水蒸気改質反応によって水素を製造することを特徴とするメタンの水蒸気改質反応による水素の製造方法。

## 【請求項 7】

200 ~ 700 の反応温度により水蒸気改質反応を行うことを特徴とする請求項 6 のメタンの水蒸気改質反応による水素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、燃料電池の燃料等としての水素をメタンの水蒸気改質反応により製造するのに有用な新しい触媒とその製造方法、並びにこれを用いたメタン水蒸気改質による水素の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

燃料電池の燃料である水素は、天然には産出しないため、何らかの方法で製造しなければならない。現状ではメタンからの水蒸気改質による製造が最も重要な手法である。ただ、メタン改質は吸熱反応であるため、現状では、水素の製造には500 以上、より実際的には700 - 800 程度で高温加熱しながら反応させる必要がある。しか、固体電解質燃料電池は80 程度で作動するので、高温をかけるのはエネルギーの無駄であり、水素の製造もより低温で行うのが望ましい。コージェネレーションと組み合わせるなど効率化の手法もあるがそれでも80 で作動する燃料電池に対して700 以上もの高温をかけることはエネルギーの無駄である。さらに700 - 800 の高温条件とするため、水素製造装置が巨大なものとなるという欠点も生ずる。

20

## 【0003】

このような現状において、水素の製造方法についての様々な検討が進められており、メタンやその他の炭化水素の水蒸気改質による水素の製造や水素への交換に、Pt (白金)、Pd (パラジウム)、Rh (ロジウム)、Ru (ルテニウム) という貴金属、あるいはニッケル (Ni) をアルミナ、セリア、シリカ等の酸化物担体に担持した触媒を用いることも提案されている (たとえば特許文献 1 - 3)。また、一方、メタンの水蒸気改質反応とは異なるが、酸化物担体や黒鉛化カーボンファイバまたはカーボンナノファイバ担体にパラジウム (Pd) とニッケル (Ni) という極めて特定の組合せの金属を担持した触媒を用いて炭化水素の分解によって水素を製造する方法が知られてもいる (特許文献 4)。

## 【0004】

30

しかしながら、これまでのところ、簡便に、より低い温度での高効率でのメタンの水蒸気改質反応によって水素製造を可能とすることは実際的には成功していないのが実情である。

## 【0005】

このような状況において、上記の問題を解決できる新しい技術手段が確立されるのであれば、より低い温度での水素製造が可能となれば、装置の小型化も可能となり、自動車への搭載の道も開ける。また、家庭用燃料電池システムへの搭載も容易なものとなる。

【特許文献 1】特開 2002 - 255508 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 190742 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 243018 号公報

40

【特許文献 4】特開 2004 - 74061 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、以上のような背景から、従来技術の問題点を解消して、従来の500 以上、実際には700 - 800 という高温条件を必要とすることなく、より低い、500 未満の反応温度において高効率での水素製造を可能とする、メタン水蒸気改質用の新しい触媒とこれを用いた水素製造方法を提供することを課題としている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

50

本発明者は、上記の課題を解決するための方策について鋭意検討を進めてきた。その過程においてカーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等のナノサイズの細孔性炭素材が極めて大きな表面活性を有することに着目し、この細孔性炭素材を用いたメタン水蒸気改質用の触媒を探索してきた。このようなナノサイズの細孔性炭素材への着目は、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンというナノ物質の開発とその応用についての研究開発を先導してきた本発明者による科学的知見の集積と、その可能性についての期待に基づくものであった。

【0008】

本発明は、以上のような発明者による検討の結果から導かれたものであって、従来の技術からは全く予期、予見することのできない優れた触媒活性と、これによるメタン改質反応での高効率な水素製造を可能としている。

10

【0009】

すなわち、本発明は以下のことを特徴としている。

【0010】

第1：カーボンナノホーンに貴金属の1種以上または貴金属とランタニド金属の各々1種以上が担持されているメタン水蒸気改質用触媒。

【0011】

第2：担持されている金属が、Pt、Ru、Eu・Ptのいずれかである上記の触媒。

【0013】

第4：上記の触媒の製造方法であって、貴金属または貴金属とランタニド金属の化合物溶液とカーボンナノホーンとを混合し、蒸発乾固あるいは吸着担持するメタン水蒸気改質用触媒の製造方法。

20

【0014】

第5：カーボンナノホーンを、あらかじめ酸化処理あるいは水素処理した後に金属の化合物溶液と混合するメタン水蒸気改質用触媒の製造方法。

【0015】

第6：上記の製造方法における蒸発乾固あるいは吸着担持後に、200～350の温度において水素接触処理することを特徴とするメタン水蒸気改質用触媒の製造方法。

【0016】

第7：上記の触媒を用い、メタンの水蒸気改質反応によって水素を製造するメタンの水蒸気改質反応による水素の製造方法。

30

第8：200～700の反応温度により水蒸気改質反応を行う上記の水素の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

上記のとおりの本発明の触媒によれば、200以上、より好ましくは350～500の反応温度域において高い反応性を示し、従来公知のNiやRu等の触媒よりも、より低い反応温度で、高い水素生産性を実現する。水素の生成開始温度も200～300と低い温度となる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0018】

本発明のメタン水蒸気改質用触媒においては細孔性炭素材が用いられるが、このものは各種のものであってよいが、より望ましくは、500nm以下のナノサイズのナノカーボン材が好適に考慮される。たとえばC60、C70等のフラーレンやそのファイバーあるいはチューブ体、単層または多層のカーボンナノチューブやカーボンナノホーン、あるいはそれらの集合体、変性体が好適な代表例として示される。ここで変性体とは、たとえば、炭素骨格に開口させたものや、開口部を閉鎖したもの等も含まれる。細孔性炭素材としては、活性炭やグラファイト等でもよいが、上記のとおりナノサイズの細孔性炭素材が好適に考慮される。ここで「細孔性」とは微細な細孔を有していることを意味しており、これらの細孔は、その内径は一般的には100nm以下、さらには数十nm以下であるこ

50

とが好適に考慮される。

【0019】

本発明の触媒では、細孔性炭素材は、1種以上のものを用いることができ、これらの細孔性炭素材には、貴金属の1種以上のものが、もしくは貴金属とランタニド金属の各々1種以上のものが共に担持されている。

【0020】

貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ru、Ir、In、Au、Ag等が例示されるが、なかでも、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Ru（ルテニウム）、Rh（ロジウム）が好適なものとして考慮される。ランタニド金属も各種であってよいが、たとえば、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Nd（ネオジウム）、Yb（イットルビウム）が、また同類としてY（イットリウム）やSc（スカンジウム）が好適なものとして例示される。

10

【0021】

ランタニド金属は単独では高い触媒活性を示さないが、貴金属と共存させることにより触媒活性を顕在化する。

【0022】

さらに、必須ではないが、安定化等のために必要であればアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の1種以上を添加してもよい。

【0023】

ナノカーボン材を用いる際には、カーボンナノチューブ（NT）、カーボンナノホーン（NH）等は、これまでに本発明者らが確立した方法等の公知の方法をはじめとして各種手段で製造、調製されたものを用いることができる。これらの上記のとおりの変性体についても同様である。

20

【0024】

細孔性炭素材に対しての貴金属やランタニド金属の担持量については、特に限定的ではないが、貴金属の場合は、細孔性炭素材に対して、重量比で0.01～0.1、ランタニド金属の場合には、0.001～0.1の範囲とすることが好適に考慮される。

【0025】

本発明の触媒は、触媒調製の公知手段をはじめとして各種の方法で製造することができる。たとえば蒸発乾固の方法によることができる。この方法では、貴金属やランタニド金属の化合物、たとえば無機酸塩、有機酸塩、あるいは錯体化合物等の溶媒溶液を細孔性炭素材と混合し、蒸発乾固する。あるいはまた、吸着担持の方法によってもよく、たとえば、金属化合物と細孔性炭素材の溶媒溶液を混合攪拌し、金属成分を吸着担持した後に濾過する方法によって触媒調製することができる。

30

【0026】

溶媒は、金属の化合物を溶解するものであれば各種であってよく、アルコール等の揮発性、あるいは低沸点のものが好ましく用いられる。

【0027】

以上のような本発明の触媒の調製においては貴金属やランタニド金属の担持位置や担持粒子径を制御するために以下のような手段が考慮されてよい。

40

【0028】

<1>細孔性炭素材もしくはあらかじめ酸化処理、還元処理または酸化・還元の処理が施された細孔性炭素材を金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させる。

【0029】

<2>細孔性炭素材をあらかじめ酸化処理、還元処理または酸化・還元処理した後に金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させる。

【0030】

<3>前記酸化処理は、酸素や、水蒸気、二酸化炭素等の1種以上による200～1200での加熱または酸化剤による処理とする。

50

## 【0031】

< 4 > 前記酸化処理は、酸素濃度 1 % 以上の気流中での温度 200 ~ 600 の範囲の加熱処理とする。

## 【0032】

< 5 > 前記酸化処理は、過酸化水素、そして硝酸、塩酸等の無機酸のいずれか、もしくはその混合物を用いる液相酸化処理とする。

## 【0033】

< 6 > 前記還元処理は、水素または還元剤による 200 ~ 1200 での加熱処理とする。

## 【0034】

< 7 > 前記還元処理は、水素濃度 0.1 % 以上の気流中での温度 300 ~ 1000 の範囲の加熱処理とする。

## 【0035】

< 8 > 前記酸化・還元処理は、酸化処理に続いての還元処理もしくは還元処理に続いての酸化処理とする。

## 【0036】

< 9 > 前記金属成分含有溶液は、水溶液またはアルコール溶液とする。

## 【0037】

< 10 > 前記金属成分溶液は、金属の塩または錯塩のいずれかか、もしくはその混合物の溶液とする。

## 【0038】

< 11 > 前記金属成分溶液は、貴金属成分の溶液であって、炭素材料には貴金属が担持されることとする。

## 【0039】

< 12 > 前記金属成分含有溶液は、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au、Ag、ランタニド金属の錯塩の少なくとも 1 種の水溶液またはエタノール溶液とする。

## 【0040】

< 13 > 前記金属成分含有溶液は、白金アンミン、ビスエタノールアンモニウム白金、ジニトロジアミン白金のいずれかの水溶液またはエタノール溶液とする。

## 【0041】

< 14 > 前記金属成分含有溶液との接触による担持位置の制御は、溶液の水素イオン濃度の変化により行う。

## 【0042】

< 15 > 前記金属成分含有溶液と混合し、さらに超音波処理を行った後に蒸発乾固させる。

## 【0043】

< 16 > 金属の担持位置は、カーボンナノホーンまたはカーボンナノチューブの壁面、外側先端、内側先端および粒子相互の間のうちの少なくともいずれかとする。

## 【0044】

< 17 > 担持される金属の平均粒径を 0.5 nm ~ 5 nm の範囲とする。

## 【0045】

また、本発明の触媒については、蒸発乾固もしくは吸着担持した後に、メタン水蒸気改質反応前に水素によって前処理することも有効である。この水素による触媒処理は、通常 200 ~ 350 の温度において 10 分 ~ 数時間行うことが考慮される。この処理は、たとえば金属の硝酸塩を用いて調製した触媒等の場合、反応前処理として特に有効である。

## 【0046】

本発明の触媒を用いてのメタンの水蒸気改質方法による水素の製造においては、その反応プロセスの方式は各種であってよく、たとえば固定床ガス流通の反応方式が採用される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

反応における水蒸気メタン比は一般的には1以上、より好ましくは2以上とすることが考慮される。本発明の触媒は、一般的には100 ~ 800 の反応温度の範囲において触媒活性を有しており、特に従来に比べて低い温度、つまり700 未満の反応温度で高い活性の発現を可能としていることが特徴である。このような観点からは、反応温度は、通常200 以上700 以下、さらには、300 ~ 600 の範囲を目安とすることができる。いずれの場合も、従来法において望ましいとされてきた700 ~ 800 という反応温度に比べるとはるかに低い反応温度での高い触媒活性によるメタン水蒸気改質反応が可能とされている。

## 【 0 0 4 8 】

なお、800 以上においては、本発明の触媒では水素の製造効率の向上はほとんど期待できない。また、本発明の触媒の場合には、200 ~ 300 という低い温度範囲において水素生成が開始されるという特徴がある。

## 【 0 0 4 9 】

また、反応温度が300 ~ 600 の範囲においては、水素発生量が5 %を超える水準が期待される。

## 【 0 0 5 0 】

この発生水素量については次のように定義される。

## 【 0 0 5 1 】

すなわち、出口ガスの水素濃度をMH、メタン濃度をMM、CO<sub>2</sub>濃度をMC<sub>2</sub>、CO濃度をMC<sub>1</sub>とすると、

$$\text{発生水素量} = \text{MH} / (\text{MH} + \text{MM} + \text{MC}_1 + \text{MC}_2) \times 100 (\%)$$

となる。

## 【 0 0 5 2 】

また、反応のためのSV（単位体積当たりのガス流量）は、投入メタンが全て水素に変換されたと仮定した場合の水素のSV、すなわち水素理論SVが一般的には3000 hr<sup>-1</sup>以下とすることが考慮される。

## 【 0 0 5 3 】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。なお、以下の例によって発明が限定されることはない。

## 【実施例】

## 【 0 0 5 4 】

金属化合物の溶液とSWNH（単層カーボンナノホーン）を用いて、蒸発乾固法により以下の触媒を調製した。

## 【 0 0 5 5 】

実施例1：Pt / SWNH（Pt 4 wt % 担持）

実施例2：Ru / SWNH（Ru 2 wt % 担持）

実施例3：Eu・Pt / SWNH（Pt 4 wt %、Eu 0.1 mmol / SWNH 1 g 当たりを担持）

調製に際しては、たとえば実施例1の場合にはSWNH 96 mgにPtの量で8 mgのPtアンミン（IV）溶液を加えて1時間攪拌した後、ろ過を行い10 mLの純水で3回洗浄を行った。そののち、フィルター上に残った試料を窒素流通下で乾燥させ（室温）、Pt / SWNH触媒を得た。

## 【 0 0 5 6 】

実施例2のものも同様とした。

## 【 0 0 5 7 】

また、実施例3の場合には、上記方法により得られたPt / SWNH 99 mgに、Euの量で1 mgの硝酸Eu溶液を加えよく攪拌した後、窒素流通下で蒸発乾固させた（室温）。得られた試料を300 1時間の水素流通処理を行い、硝酸銀の除去を行った。

## 【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

なお、上記SWNHとしては、Ar雰囲気中でグラファイトターゲットを用いたレーザーアブレーションにより製造したものをを用いた。

【0059】

また、比較のために、以下のものを同様の蒸発乾固法により調製した。

【0060】

比較例1：SWNH

比較例2：Eu/SWNH (Eu 0.1 mmol / SWNH 1 g 当たりを担持)

比較例3：Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ni 4 wt % 担持)

比較例4：Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ru 4 wt % 担持)

これらの触媒を用いて、理論水素SV = 1250 hr<sup>-1</sup>、水蒸気メタン比3.5の条件下にメタン水蒸気改質反応を行った。なお、測定装置にはアジエント社のマイクロガススクロを使用した。

10

【0061】

表1は、反応温度(反応管内温度)350 と450 の場合の発生水素量(%)を示したものである。

【0062】

【表1】

発生水素量 (%)

<u>試験No.</u>	<u>350°C</u>	<u>450°C</u>
実施例1	27	30
実施例2	25	28
実施例3	35	37
比較例1	<1	<1
比較例2	<1	2
比較例3	3	5
比較例4	4	5

20

30

また、図1は、実施例1および3の触媒と、比較例2および3の発生水素量(%)の反応温度依存性を示したものである。なお、図中では炉温( )を示しているが、床温、すなわち反応管内温度は、炉温 - 40 である。

【0063】

以上の結果から、実施例1~3の触媒が、従来の反応温度に比べてはるかに低い温度で優れた水素生成の触媒活性を有していることがわかる。

40

【0064】

また、表2には、水素の発生開始温度を示した。本発明の実施例は、250~300の温度において水素発生を開始していることがわかる。

【0065】

【表 2】

試験No.	水素発生開始温度 (°C)
実施例 1	300
実施例 2	290
実施例 3	250
比較例 3	520
比較例 4	480

10

なお、上記実施例 1 の触媒について調製直後と、450 の温度での状態を観察した。図 2 に示したように、ほとんど大きな変化がないことがわかる。

【0066】

また、窒素吸着量の温度による変化も評価したが、300 ~ 450 においてほとんど変化していないことが確認された。

【図面の簡単な説明】

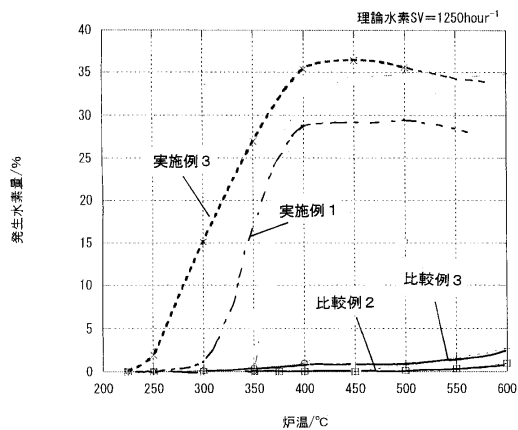
【0067】

【図 1】発生水素量 (%) の反応温度依存性を例示した図である。

20

【図 2】Pt / SWNH (実施例 1) 触媒の場合の調製直後と 450 の温度での状態を例示した電子顕微鏡写真である。

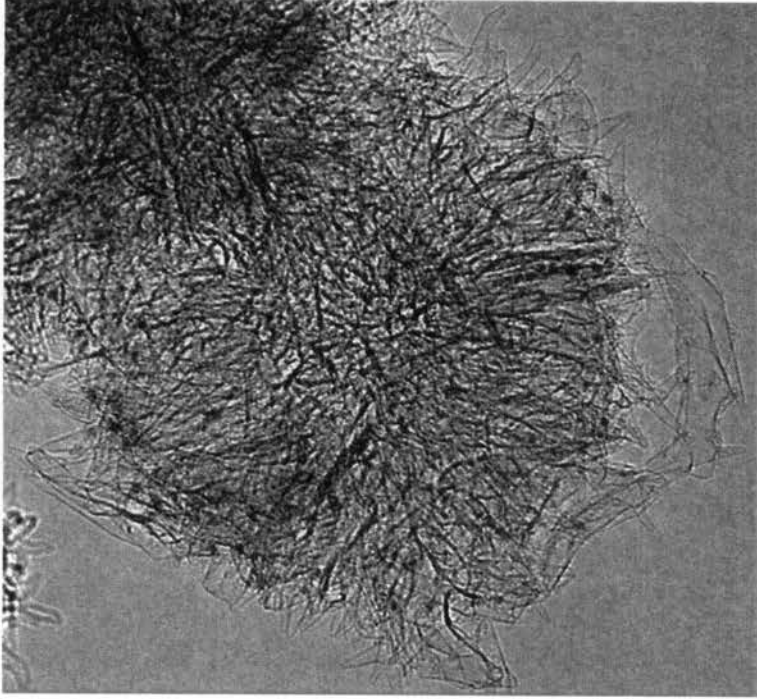
【図 1】



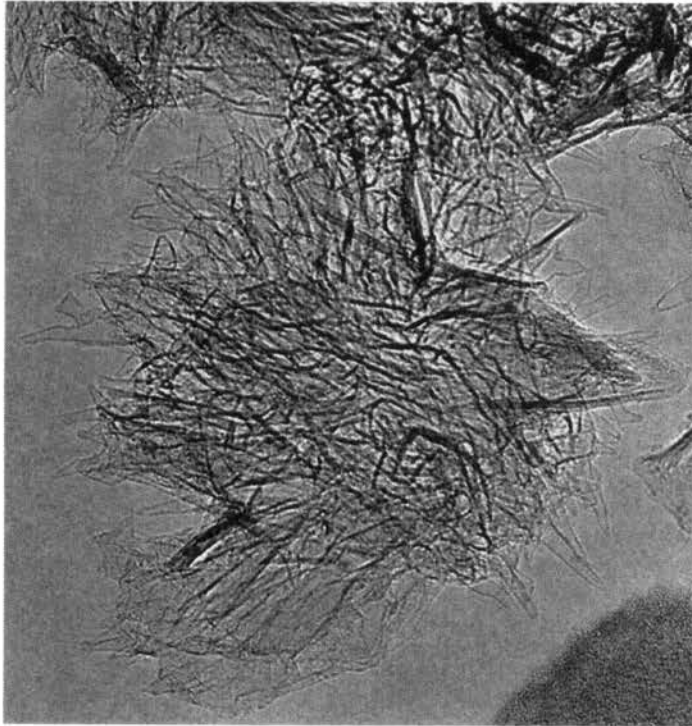


【図2】

450度測定後



Pt/SWNH Asprep.



---

フロントページの続き

(72)発明者 村田 克之

茨城県つくば二の宮2-15-4 木村ロイヤルマンションIIII102

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開2001-035522(JP,A)

特開2003-095613(JP,A)

特開2005-034836(JP,A)

特開2004-082033(JP,A)

特開2003-272660(JP,A)

特開2005-066592(JP,A)

特開2003-025297(JP,A)

橋本綾子他,カーボンナノホーンへの白金粒子の担持における酸化処理の効果,第16回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集,2002年11月25日,第92頁~93頁

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01J21/00-38/74

C01B3/00-6/34

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)