

課題番号：

2006A0217及び2006A0131

課題名：

In-situ XAFS による、異なる雰囲気での燃料電池用改質系触媒の物性変化の検討 (I) ()

実験責任者所属機関及び氏名：

出光興産株式会社 中央研究所 燃料電池プロジェクト 河島 義実

使用ビームライン：

BL01B1

実験結果：

1. 背景

定置用燃料電池システムは、実用段階に入っているが、燃料を改質して水素に変換する改質触媒の劣化メカニズムについてはあまり分かっていない。特に家庭用の燃料電池システムでは毎日、起動停止を繰り返し使用することが想定されており、現在、停止時における各種パージガスの種類、パージガス雰囲気での立上げの方法等が検討されている。そして、これらの種々の起動停止過程での雰囲気の変化が、改質系触媒の物性、性能に大きく影響するものと考えられる。本検討(課題番号 2006A0131 及び課題番号 2006A0217)においては、改質系触媒のうち、燃料改質ガスから燃料電池の電極触媒を被毒する一酸化炭素を除去する Cu 系シフト触媒の雰囲気変化による物性変化を Cu 元素の状態変化に焦点を当てて検討した。酸化安定化された市販 Cu 系シフト触媒の還元前処理による活性化状態、反応雰囲気での安定性、水蒸気処理・酸化処理による物性変化、還元・酸化の繰り返しによる物性変化を定性的に観測することができた。また、Reference として金属銅(Cu)、酸化銅(I)(Cu₂O)、酸化銅() (CuO)、水酸化銅(Cu(OH)₂) の XAFS 測定を行い、結果の定量解析を実施した。

2. 利用方法及び利用の結果選られた主なデータ

(1) 実験方法

利用したビームラインは BL01B1。Cu-K 殻 Quick-XAFS により測定を行った。Si(111)2 結晶分光器を用いて $\theta = 13.2 \sim 10.7 \text{deg}$ (8,658 ~ 10,648 eV) までを 0.0005 deg/step (total : 5000 point) 刻みで、1 スキャンあたり 50 sec で測定を実施した。加熱可能な石英ガラス製 in-situ セルを用い、水素、ヘリウム、水蒸気含有ガスで処理できるようラインを組み、以下の反応雰囲気条件で XAFS 測定を行なった。Cu 系シフト触媒は市販 (ズードケミー触媒製) の MDC-7 (CuO:40wt%, ZnO:50wt%, Al₂O₃:10wt%) を用い、リファレンス試料として Cu foil の in-situ セルによる各反応温度での昇温測定および、XANES 領域解析用の標準物質 (Cu foil、Cu₂O、CuO、Cu(OH)₂) の測定を実施した。

(2) 結果

図 1 に標準 Cu foil を各反応温度で測定した結果を示す。測定温度が高温になるにつれて、熱振動による配位構造の揺らぎにより、金属 Cu の Cu-Cu 結合のフーリエ変換強度が低下し、ピークもブロード化している事が判る。したがって、データの解析には、各反応温度での Cu foil データと Debye-Waller 因子() を計算し解析に用いた。また、図 2 に Cu 系シフト触媒の価数

情報を解析するための標準試料 (Cu foil、Cu₂O、CuO、Cu(OH)₂) の XANES スペクトルを測定した結果を示す。これらのデータを用いることで、各触媒の反応雰囲気下、パージ雰囲気下での Cu 系シフト触媒の状態を解析した。

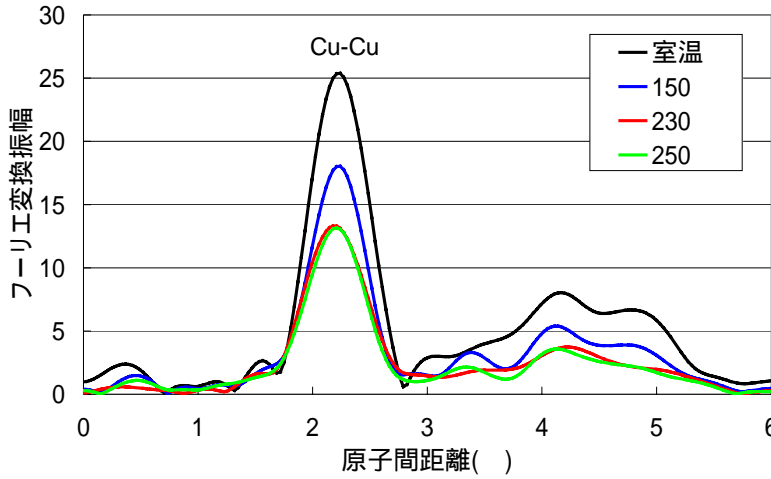


図1 Cu foilの各反応温度でのCu-K殻 XAFS解析結果

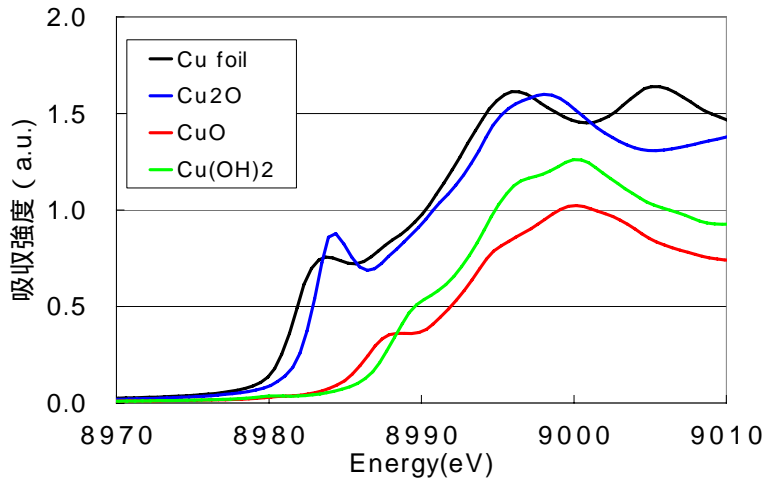
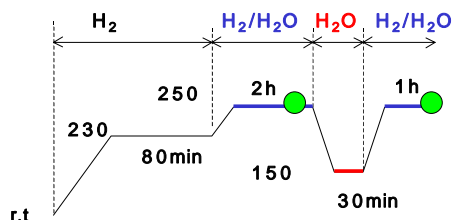


図2 Cu標準化合物のCu-K殻 XANESスペクトル

図3に150、250での水蒸気パージ実験の実験パターンを示す。また、表1に各温度での水蒸気パージと水素による還元を繰り返した際のCuの平均配位数、Cu平均粒子径の変化を解析した結果を示す。表1より、250での触媒活性化終了後に水蒸気パージを行うことにより、いずれの水蒸気パージ条件においても、金属Cuの平均配位数が大きくなっていることがわかる。平均配位数データより、金属Cuの結晶形状をFCC構造の立方体と仮定してCuの平均結晶子径を算出すると、パージ前が25前後、150パージ後が76、250パージ後が40であった。このことは触媒上の金属Cuの凝集が水蒸気パージで促進される事を示しており、実際の燃料電池での起動停止においては、Cu系シフト触媒はスムーズに酸化還元を繰り返すものの、水蒸気

による酸化およびその後の水素による還元の繰り返しが Cu 系シフト触媒上で起こる場合、触媒上の Cu の凝集が引き起こされている可能性がある。

(1) スチームパージ (150)



(2) スチームパージ (250)

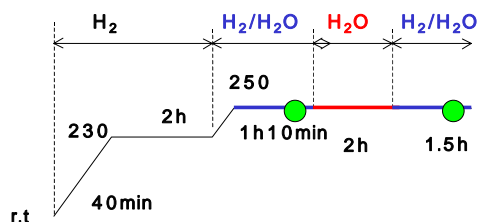


図3 Cu触媒のスチームパージ条件

表1 Cu触媒のスチームパージの影響

H ₂ Oパージ150	N	R()	D()	R-factor
250 還元終了時	10.5	2.55	26	0.068
250 再還元後	11.5	2.55	76	0.131

H ₂ Oパージ250	N	R()	D()	R-factor
250 還元終了時	10.3	2.55	24	0.103
250 再還元後	11.0	2.55	40	0.079

Cu foil: 配位距離=2.556 (), 配位数=12, $\sigma=0.098(250)$ として解析
 平均結晶子径は平均配位数から算出した。
 (Cuの結晶子形状をFCC構造で立方体と仮定した際の一辺の長さ)

表2に250℃水蒸気パージ中の触媒中のCu原子の価数変化をXANESパターンフィッティングで解析した結果を示す。水蒸気パージ時間の増大と共に金属Cuが酸化され1価、2価の酸化物に変化している事が判る。また、250℃還元終了時でもCu1価が11.1%存在していることは、Cuと担体であるZnOの相互作用によるものと考えられる。

表2 250 スチームパージ中のCuの価数変化
(XANESパターンフィッティング結果)

ホールド時間 (min)	Cu-foil (%)	Cu ₂ O (%)	CuO (%)	R-factor (%)
0	88.9	11.1	-	0.012
30	84.5	15.6	-	0.012
60	70.9	26.5	2.6	0.012
90	54.5	41.7	3.8	0.011
120	40.1	53.4	6.5	0.011

今後、更なるデータ解析を進め、今回種々の条件で雰囲気を変化させたCu系シフト触媒の劣化機構の解析、燃料電池の起動停止条件の考察を実施していく予定である。

以上