

## 重点産業利用課題報告書

- ①実施課題番号：2007A1929
- ②実施課題名：In-situ XAFS による燃料電池用脱硫剤の反応機構解明
- ③実験責任者所属期間および氏名：新日本石油(株) 木村信治
- ④使用ビームライン：BL01B1
- ⑤実験結果：以下に示すとおりである。

### [利用目的および利用成果の概要]

エネルギー効率と環境対応性に優れた燃料電池の早期普及が望まれている中で、定置式燃料電池システムの耐久性は少なくとも5年(4万時間)を担保する必要がある。しかし耐久性の向上は未だ課題として残されており、特に水素製造装置で使用している触媒の耐久性向上は難度の高い最重要課題である。LPG、灯油を燃料とした水素製造装置は、脱硫、改質、COシフト、選択酸化の4段階の触媒反応を行うことで、発電に適した水素を製造するが、これらの反応過程において硫黄被毒、コーキング、シンタリングなどにより触媒劣化が起こる。このうち硫黄被毒による触媒劣化については、脱硫過程でいかに硫黄化合物を吸着・捕集できるかが改質反応以降に使用される各触媒の劣化の抑制につながると考えられている。

これまでの研究で、燃料であるLPGおよび灯油中の硫黄化合物の種類により脱硫剤への吸着・蓄積量が異なることが明らかになっている。しかし、硫黄化合物の種類の違いにより何故吸着・蓄積量が異なるかは明らかになっていない。脱硫剤の高活性化、長寿命化のためには、硫黄化合物と活性種との相互作用の機構解明とその制御が重要である。本研究は、硫黄化合物の吸着・蓄積の大きい脱硫剤開発の指針を得るために、脱硫過程における反応機構解明の一環として行い、以下の結果を得た。

脱硫剤として用いるAgゼオライト触媒について模擬脱硫反応下(TBM (t-Butyl mercaptan) および DMS (Dimethyl sulfide) のそれぞれの雰囲気下)におけるAg K吸収端のin-situ XAFS測定を行った結果、活性種であるAgの経時構造変化は認められなかった。

### [利用方法、利用の結果得られた主なデータおよび結論]

BL01B1ステーションにおいてAgゼオライト触媒のAg K吸収端についてin-situセルを用いて模擬脱硫反応下でQ-XAFS測定を行った。試料および測定条件を以下に示した。

測定試料：Agゼオライト触媒

XAFS測定条件：分光結晶=Si(111)、測定法=透過法、測定エネルギー範囲25.3~26.9keV(Ag K吸収端)、測定時間=1スペクトルあたり1分、温度=室温、供給ガス=①TBM(100ppm)/N<sub>2</sub>バランス、②DMS(100ppm)/N<sub>2</sub>バランス、流量=10ml/min

XAFSスペクトルは、解析プログラムREX2000(リガク製)を用いて解析を行った。

TBM 供給前の Ag ゼオライト触媒の XANES スペクトル (図 1) から Ag ゼオライト触媒の Ag は標準物質として測定した Ag、Ag<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>S とは異なる化学結合状態であることがわかった。次に TBM を in-situ セル内に供給しながら XAFS 測定を行った結果、30 分経過しても XANES スペクトル (図 2) に変化は認められなかった。そこで測定後の試料を確認したところ、in-situ セルのガス入口側に面した部分のみが茶色く変色していることがわかった。このことから触媒に TBM が吸着され、何らかの反応が起こっていることが示唆される。触媒の変色は表層のみであることからバルクの構造情報を与える透過法では、XANES スペクトルに変化が認められなかったものと推定される。そこで、表面の測定に有効な蛍光法により、変色部の構造情報が得られると考えられるので、今後は蛍光法による測定が可能な in-situ セルの検討を行い、脱硫過程における反応機構を解明したい。なお、供給ガスを DMS に変えても、TBM 同様に Ag の経時構造変化は認められなかった。

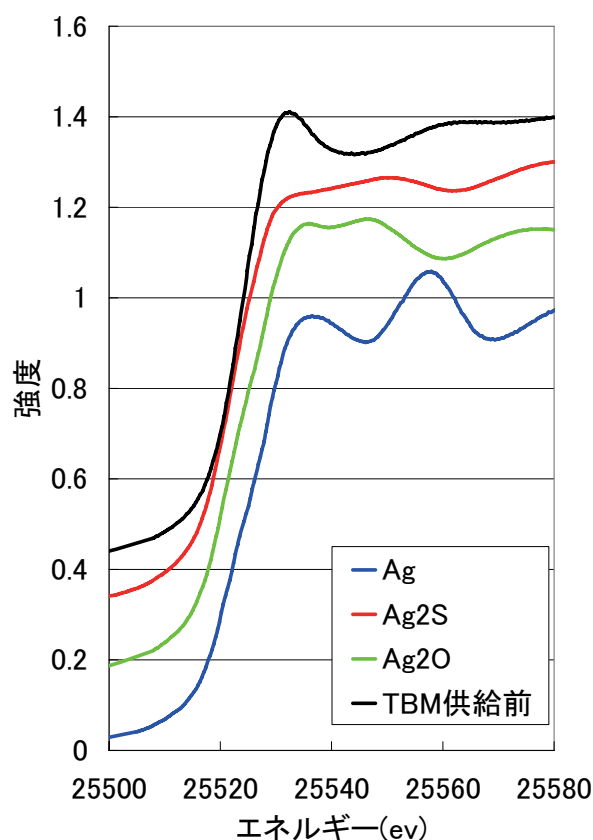


図 1 Ag K 吸収端 XANES スペクトル

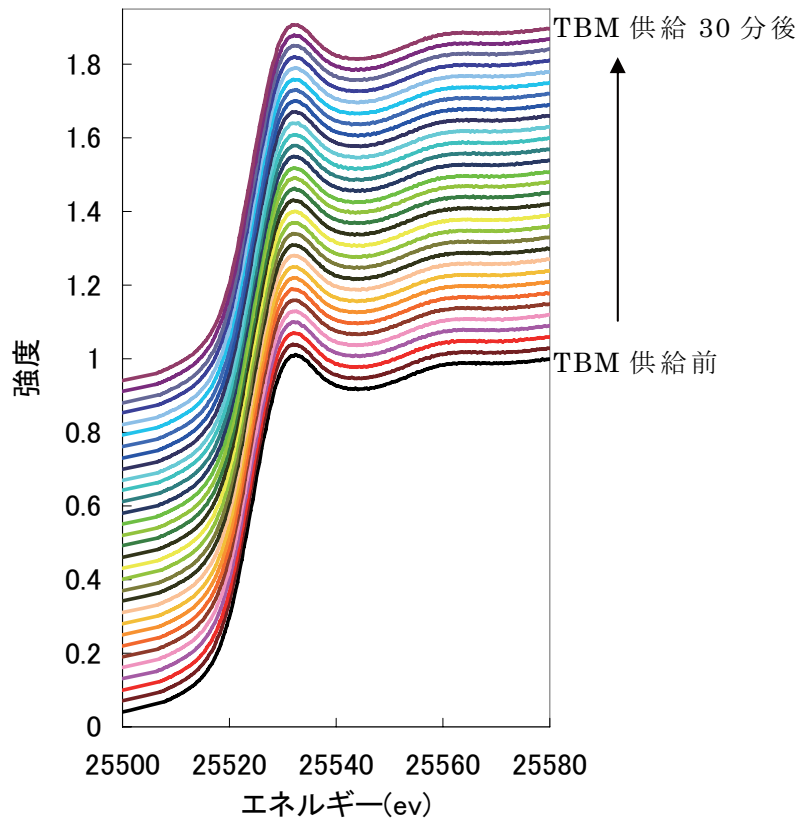


図2 Ag K 吸収端 XANES スペクトルの経時変化