

- ①実施課題番号：2006B0159
- ②実施課題名：In-situ XAFS による燃料電池用水蒸気改質触媒の劣化機構解明
- 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：

[利用目的および利用成果の概要]

燃料電池の早期普及が望まれている中で、耐久性向上や装置本体の低価格化といった重要な課題が残されている。改質器の主要部材である触媒は現在高価な Ru 系が用いられているが、装置本体のコストを下げるためにも低価格な Ni 系触媒への転換が必要である。しかし、これまでの研究から一般的な Ni 系触媒は、400℃の H₂O 下で燃料供給を止めた場合には活性が維持されるのに対して、500℃で燃料供給を止めると触媒劣化が起き失活するため、燃料電池特有の DSS 運転(Daily Start & Stop) には耐えられないことがわかっている。本研究は、システムの普及に欠かせない低価格の定置式燃料電池開発に直結する耐久性の高い Ni 系触媒の開発の指針を得るために、触媒の劣化原因究明の一環として行った。

水蒸気改質に用いる Ni 系触媒について in-situ XAFS 測定を行い触媒の構造解析を実施した。その結果、Ni は改質反応時において金属状態であったのに対して、500℃および 400℃で燃料供給を停止すると、酸化物状態に変化していくことがわかった。

[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水蒸気改質反応条件下で Ni 系触媒の Ni K 吸収端の 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：Ni 系触媒（担体：アルミナ）

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=8.1~9.7keV、温度=室温から 700℃まで昇温し、H₂還元および水蒸気改質反応 (CH₄+H₂O) を実施。その後 500℃および 400℃まで冷却し CH₄ を停止して H₂O 下で XAFS 測定を行った。

測定時間=1 スペクトルあたり 1 分

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。

CH₄ の供給を停止後の XANES スペクトル (図 1) は時間経過と共に NiO の吸収位置の強度が増加していること、また EXAFS のフーリエ変換結果 (図 2) において金属 Ni の Ni-Ni 結合のピークの横に NiO 由来と推定される Ni-Ni 結合のピークが認められることから、CH₄ の供給を停止することで触媒の酸化が進行していくと推定された。さらに 400℃に比べ 500℃のほうがより酸化速度が速いことがわかった。

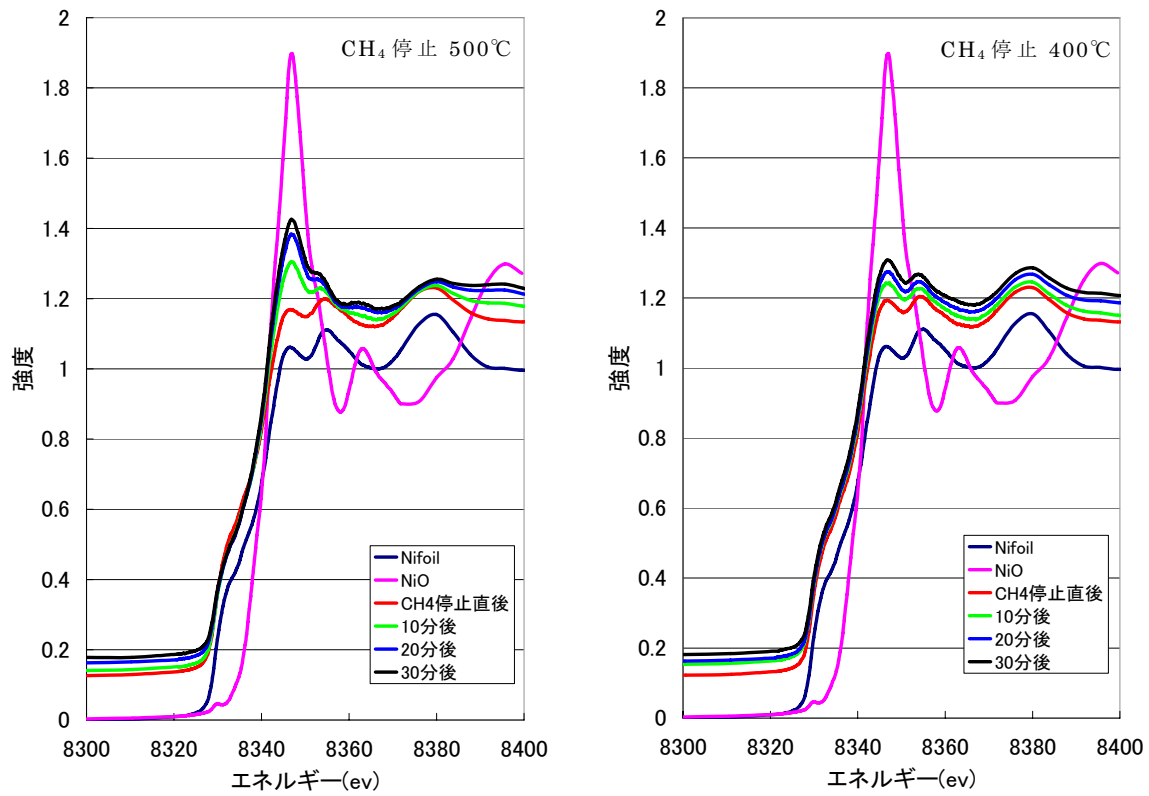


図1 Ni K吸収端 XANES スペクトル

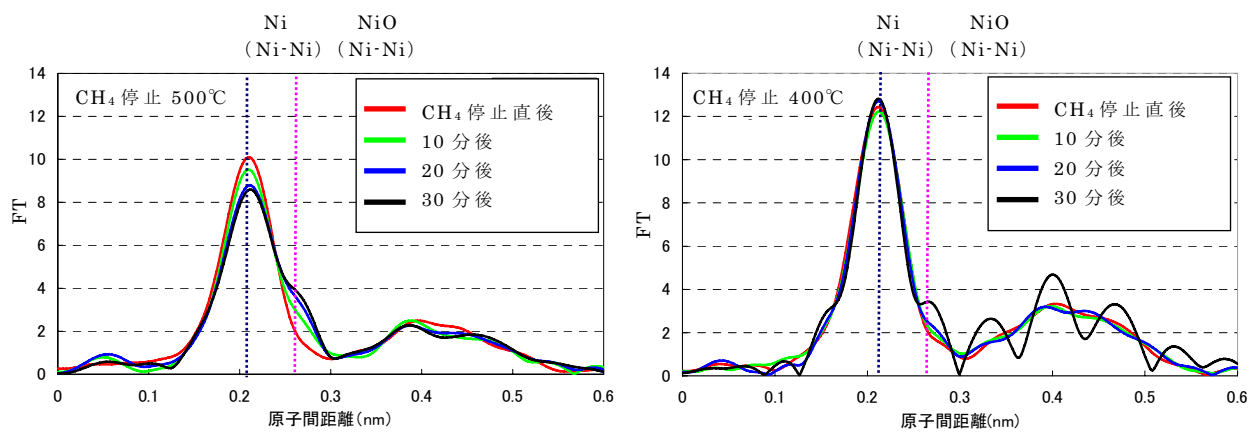


図2 Ni K吸収端 EXAFS のフーリエ変換