

SPring-8利用推進協議会

グリーンサステナブルケミストリー研究会(第4回)

In-situ XAFS法を活用した触媒の分析

JX日鉱日石エネルギー株式会社 中央技術研究所
ソリューションセンター 解析・シミュレーショングループ
木村 信治

2015年12月8日



エネルギー・資源・素材の^{みらい}Xを。

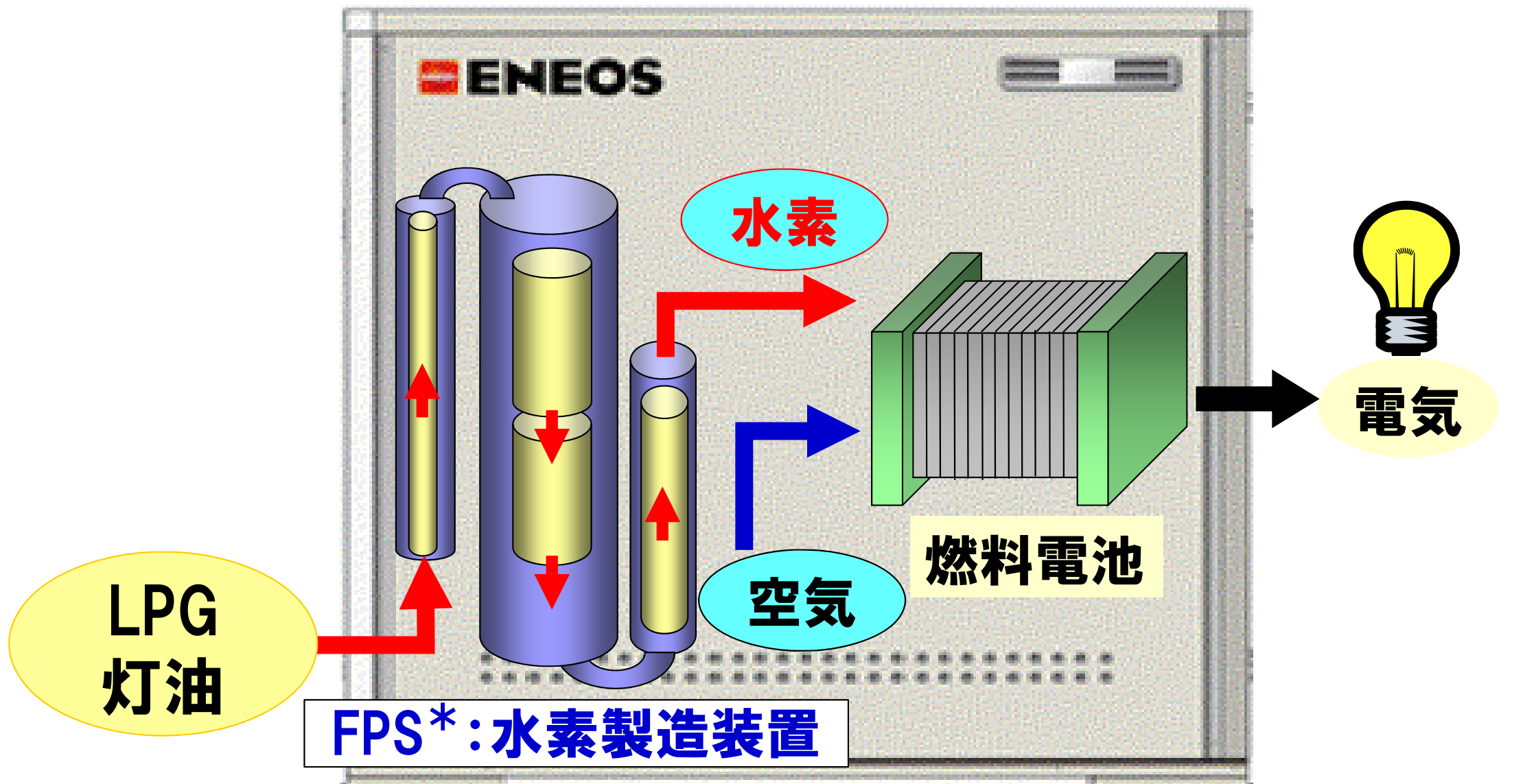
JX日鉱日石エネルギー株式会社

1. 燃料電池用水蒸気改質触媒の分析

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 (2006年度、東大と共同)

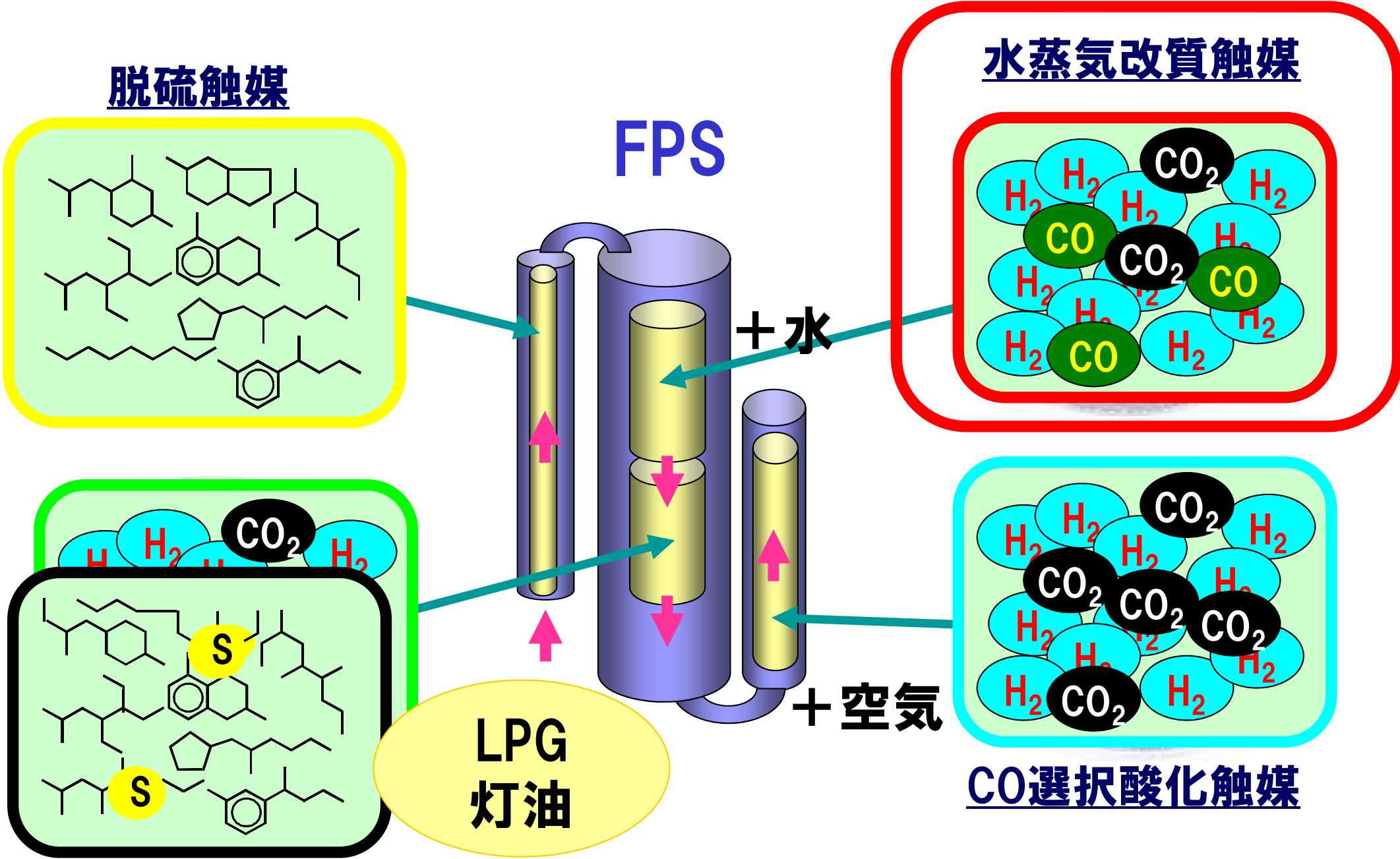
- (1) 定置式燃料電池システムの概要
- (2) 定置式燃料電池の水素製造フロー
- (3) 本研究の背景と目的
- (4) In-situ XAFS法による水蒸気改質触媒の分析
- (5) DSS運転による触媒劣化機構

(1) 定置式燃料電池システムの概要



*Fuel Processing System

(2)定置式燃料電池の水素製造フロー



(3)背景・目的

定置式燃料電池は、毎日起動と停止を繰り返すDSS (Daily Start-up and Shut-down) 運転を採用(触媒:定常反応条件と異なる条件で繰り返使用)

DSS運転において耐久性のある水蒸気改質触媒(Ru系触媒)

Ru系触媒の課題

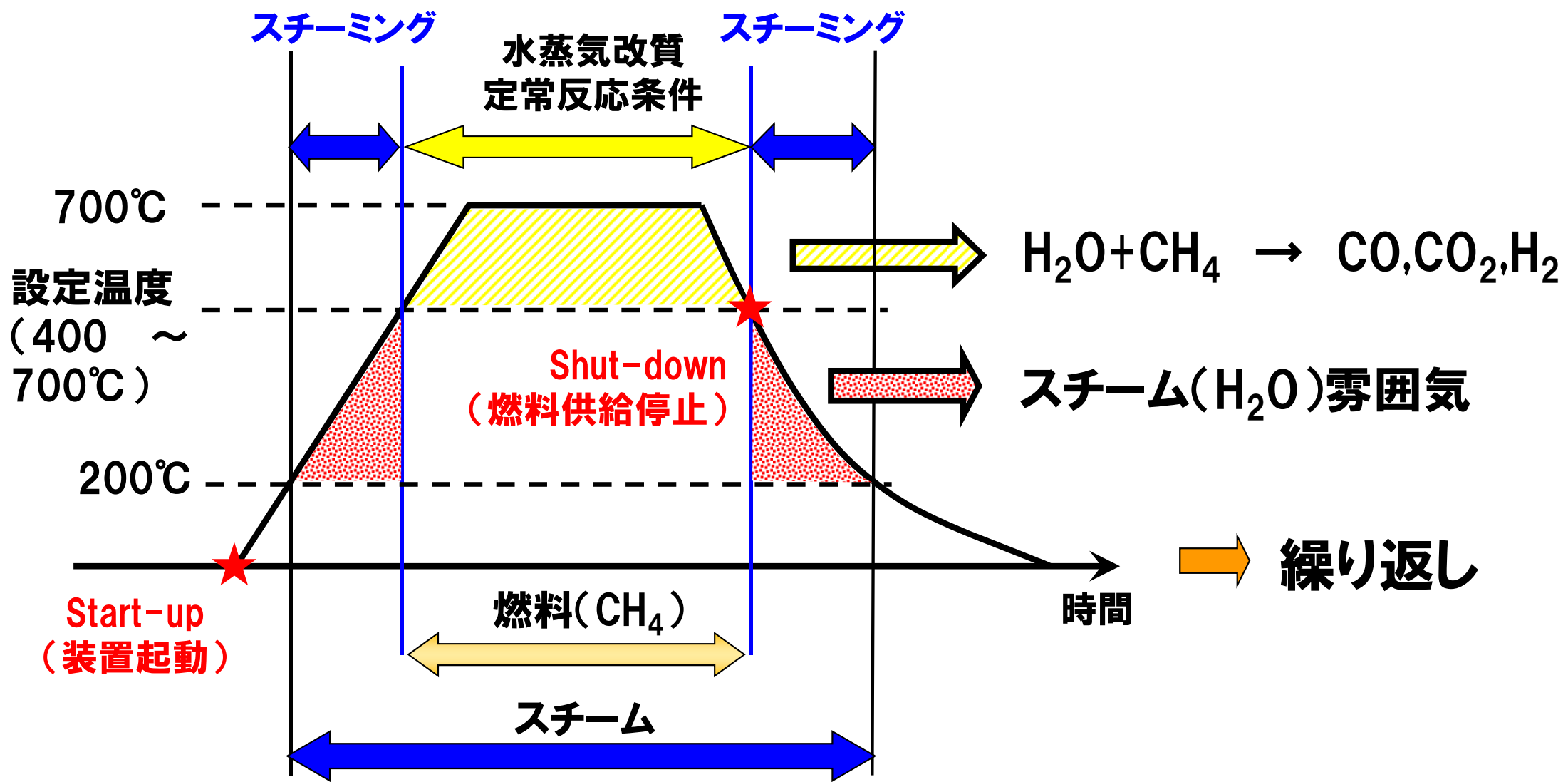
- ・貴金属の高騰
- ・燃料電池システムのコストダウン

Ni系触媒(水蒸気改質触媒としての実績大)
⇒DSS運転により失活

反応時の挙動を把握することで、触媒劣化機構を解明
⇒高DSS耐久性Ni系触媒の開発に向けた指針を提供

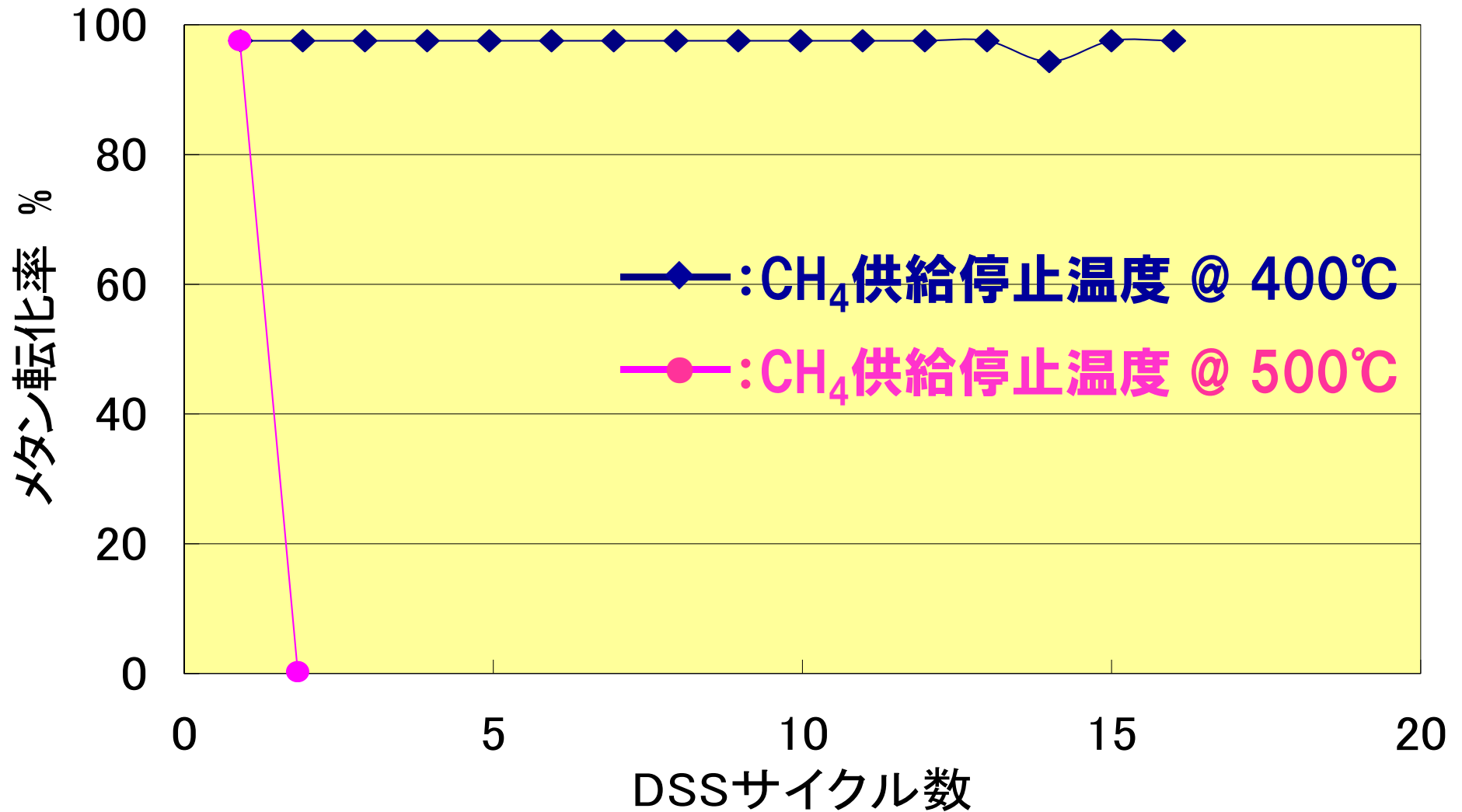
DSS耐久性評価試験条件

DSS: Daily Start-up and Shut-down



触媒: 水蒸気改質反応と水蒸気雰囲気での異なる条件で繰り返し使用

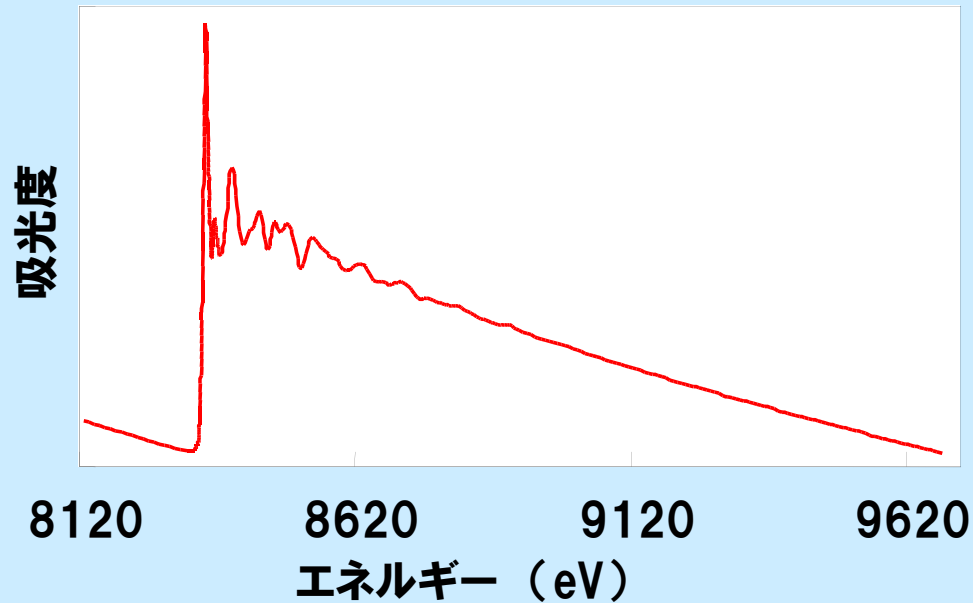
DSS耐久性評価試験結果



CH₄供給停止温度 @ 500°Cでは即失活

(4)水蒸気改質触媒のIn-situ XAFS測定

Ni K吸収端 XAFSスペクトル



(反応条件)

- 700°C水素還元後、
DSS耐久性促進試験条件

(XAFS測定条件)

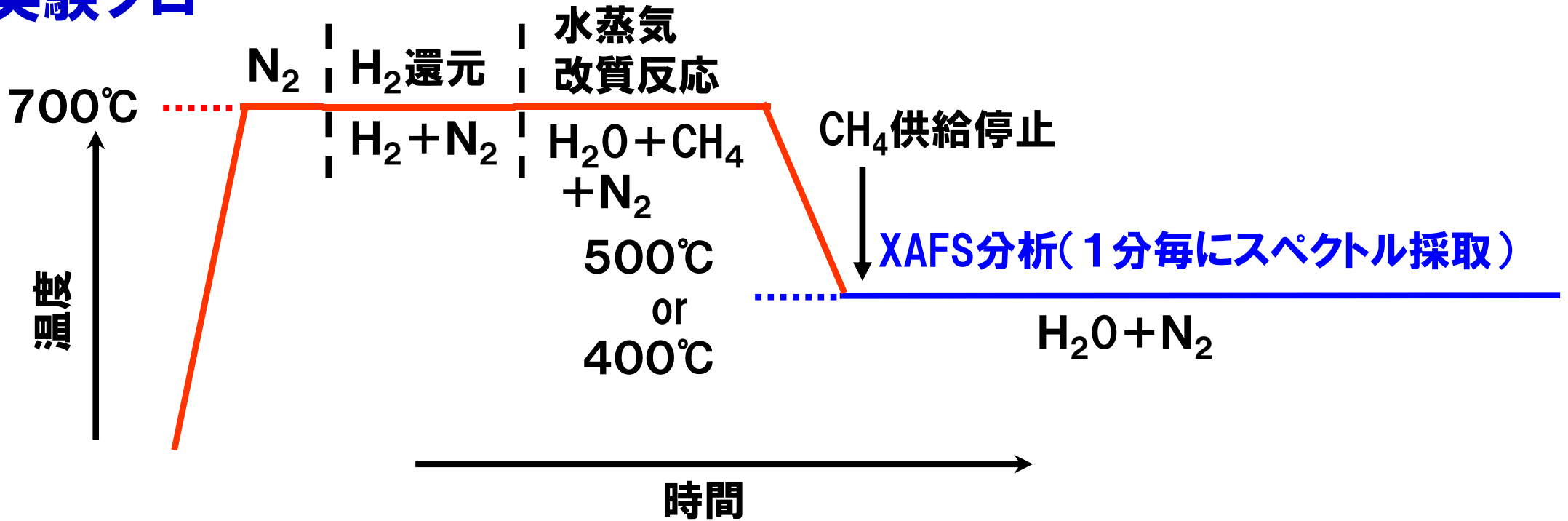
- Q-XAFS法
- 透過法
- Si(111)分光結晶
- Ni K吸収端 (8.1~9.7keV)
- 1min/スペクトル

(XAFS解析)

- REX2000(リガク)

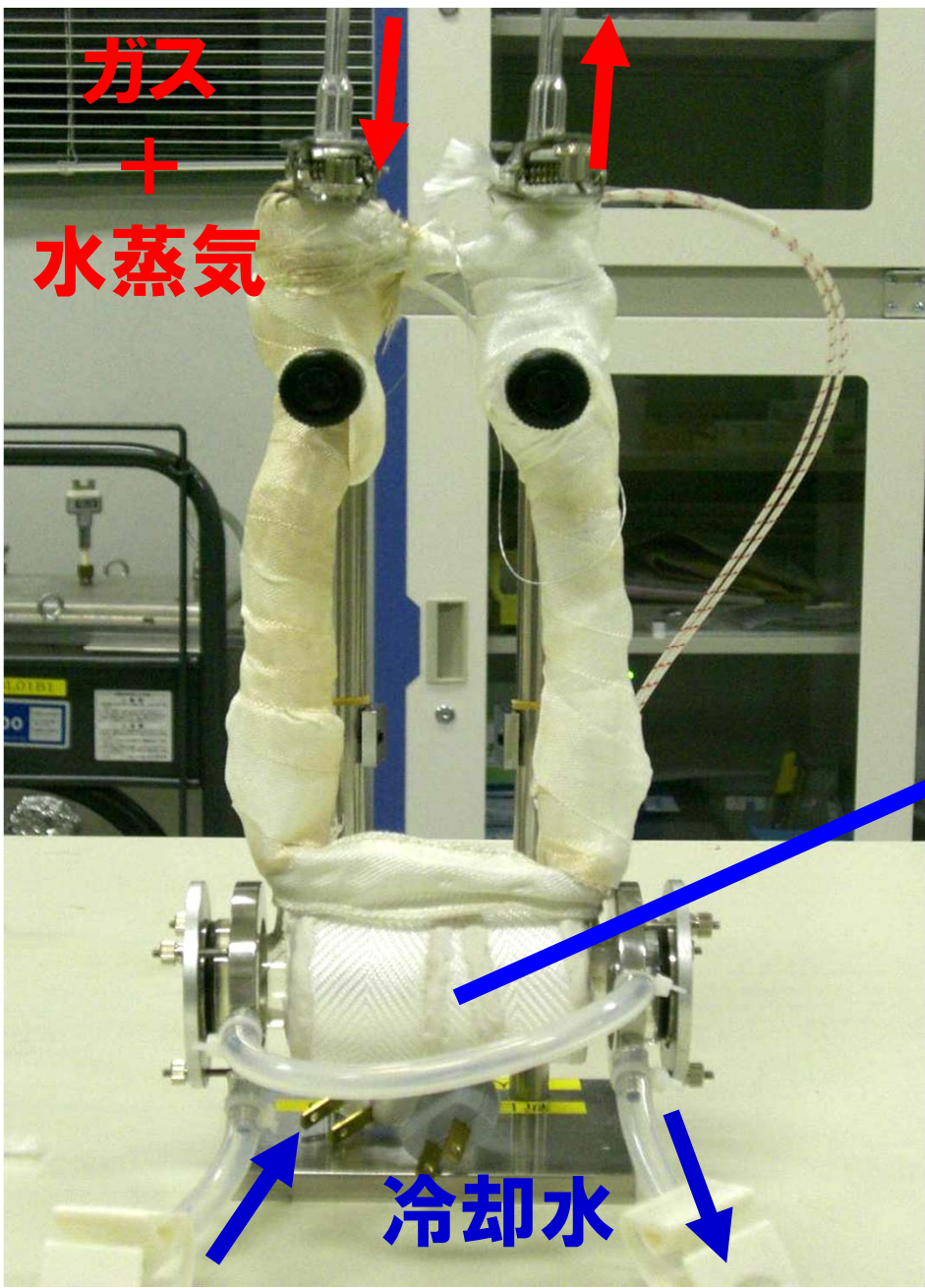
CH₄供給停止温度の影響確認

実験フロー



反応条件	供給ガス(ml/min)	CH ₄ 供給停止温度(°C)
①	N ₂ :41.7, CH ₄ :63.1, H ₂ O:250, (H ₂ :10)	500
②	N ₂ :41.7, CH ₄ :63.1, H ₂ O:250, (H ₂ :10)	400

反応セルの外観

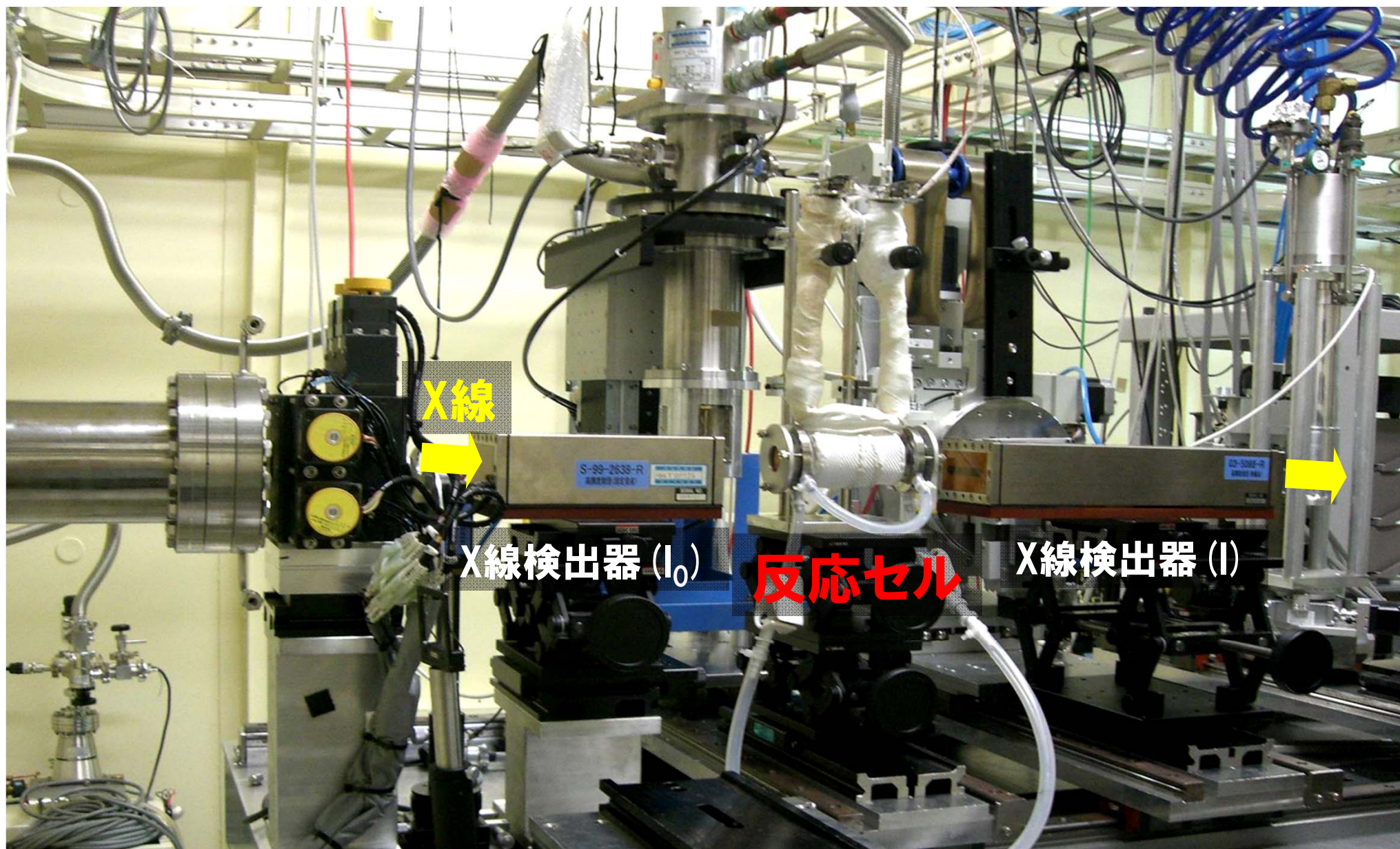


試料ホルダー



錠剤(7mm φ)

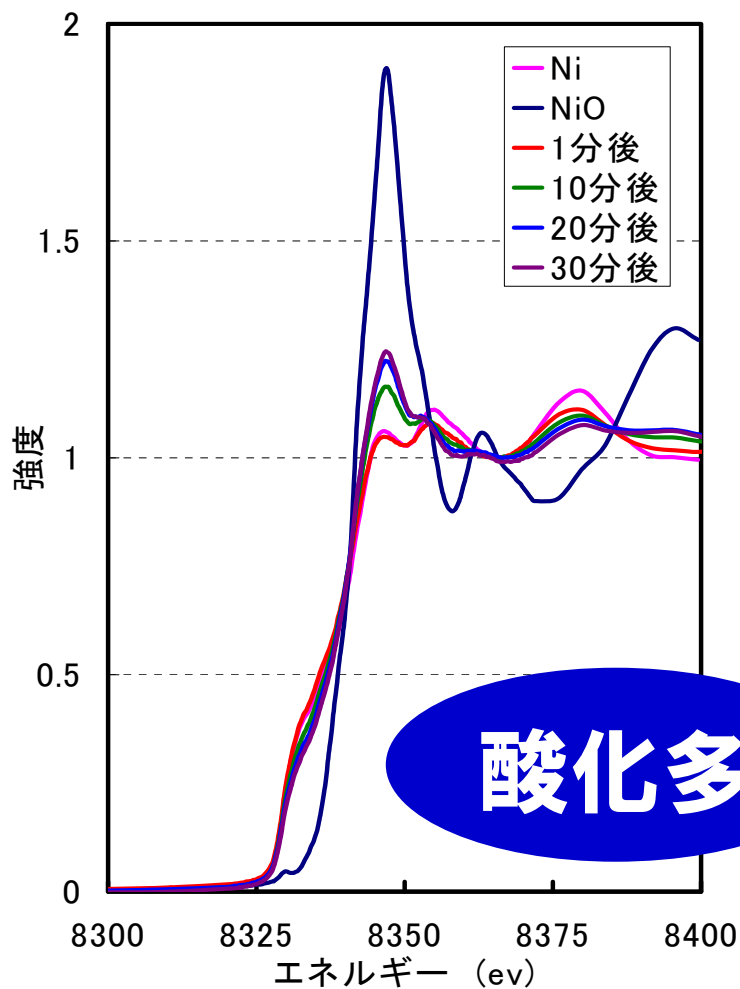
測定装置の外観



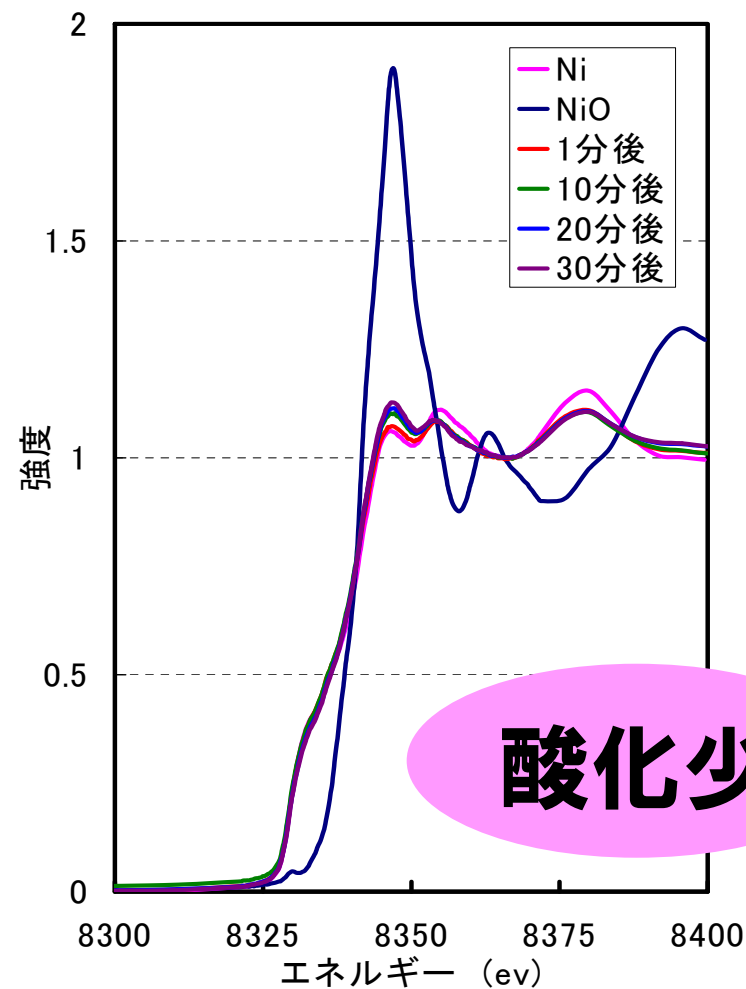
CH₄供給停止温度とNiの状態変化

Ni K 吸収端XANES スペクトル

供給停止温度 @ 500°C



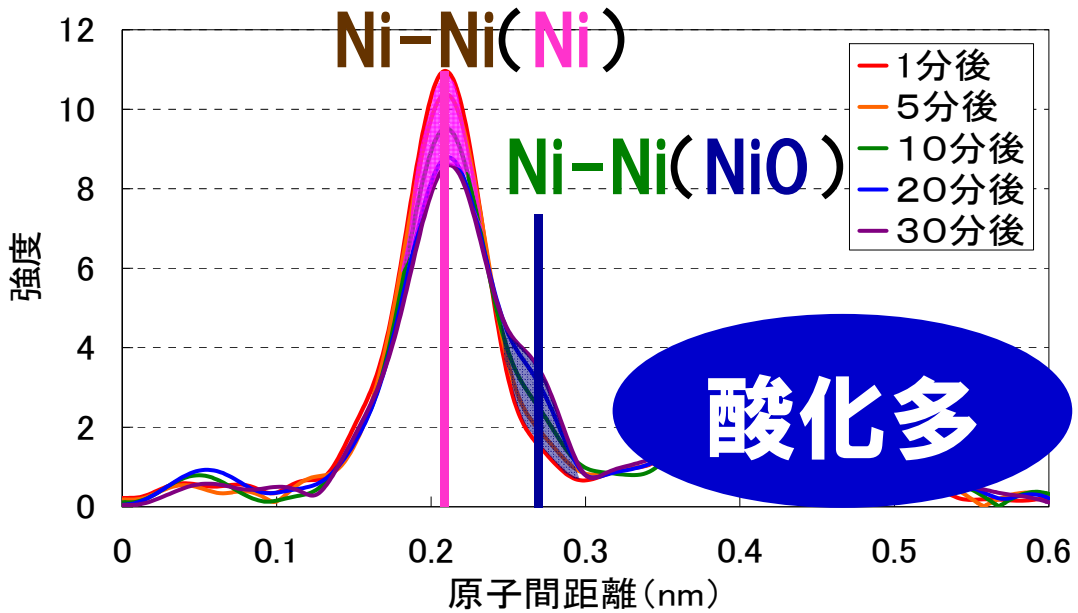
供給停止温度 @ 400°C



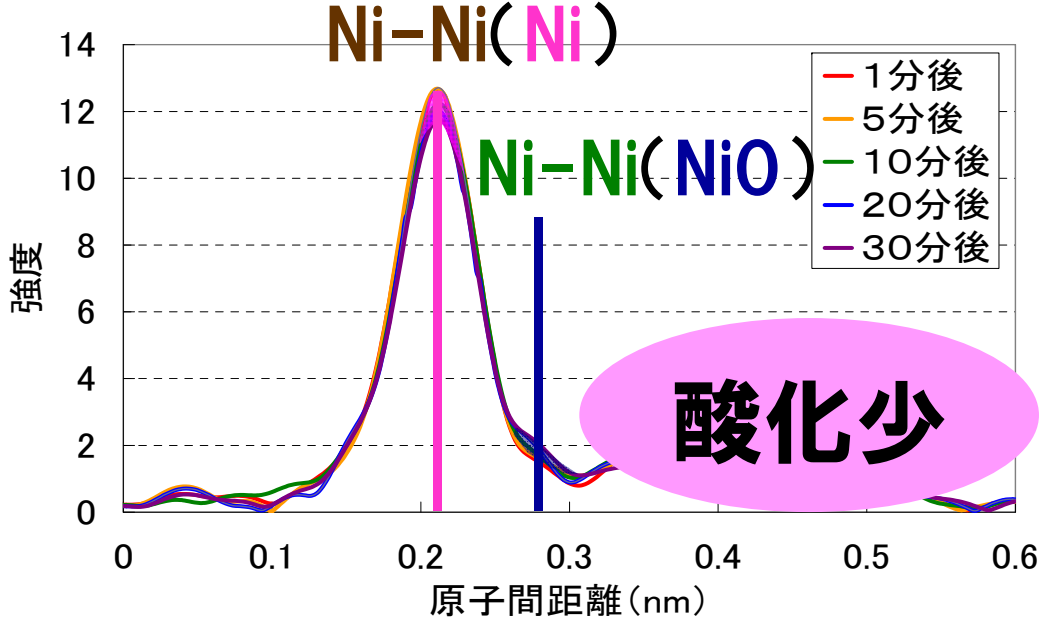
CH₄供給停止温度とNiの状態変化

Ni K吸収端EXAFSのFT

供給停止温度 @ 500°C



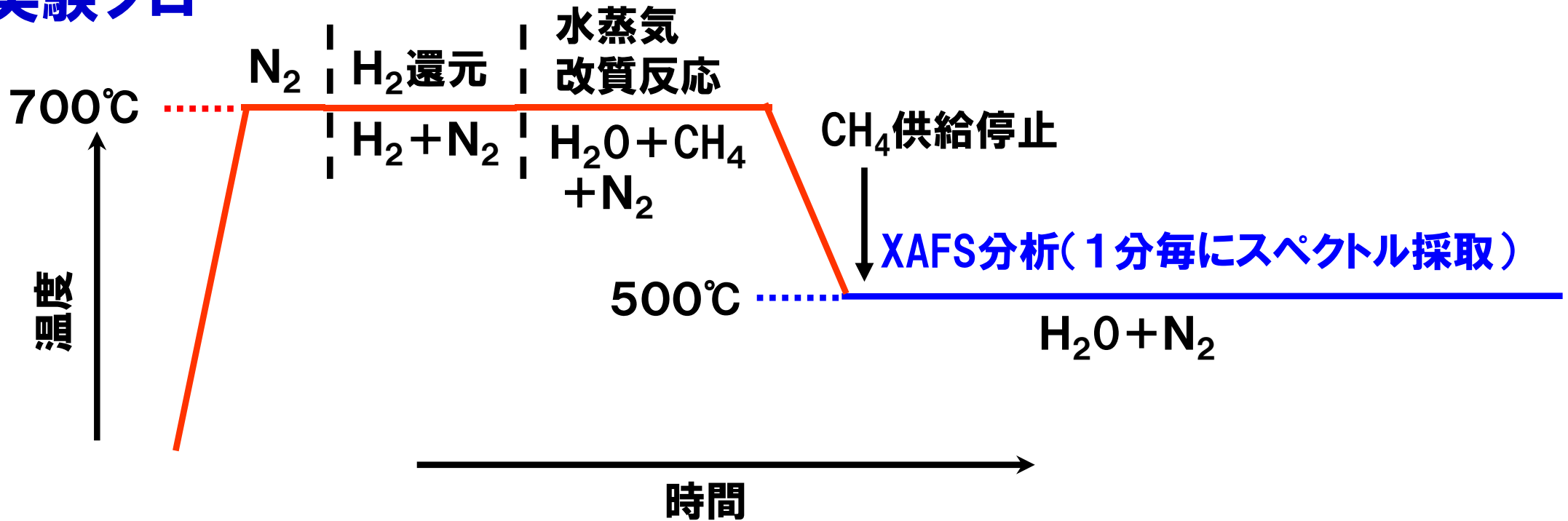
供給停止温度 @ 400°C



酸化により活性が低下

H₂O供給量の影響確認

実験フロー



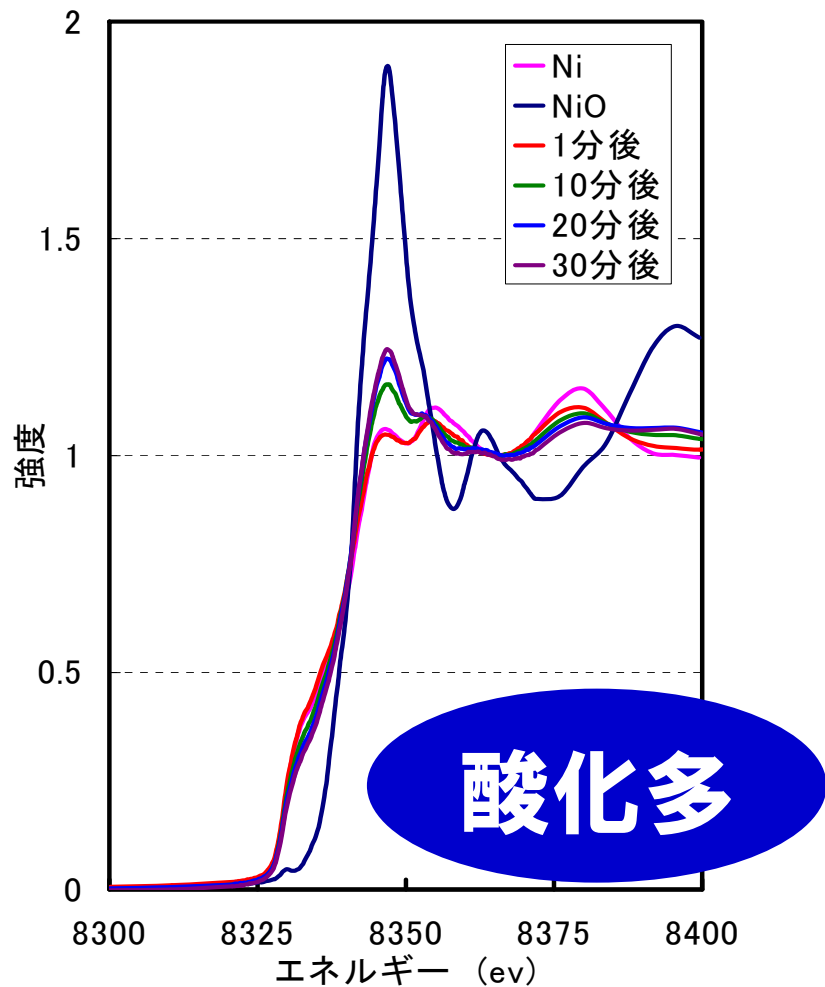
反応条件	供給ガス(ml/min)	CH ₄ 供給停止温度(°C)
①	N ₂ :41.7, CH ₄ :63.1, H ₂ O:250, (H ₂ :10)	500
③	N ₂ :10.0, CH ₄ :20.8, H ₂ O:62.5, (H ₂ :10)	500

H₂O供給量とNiの状態変化

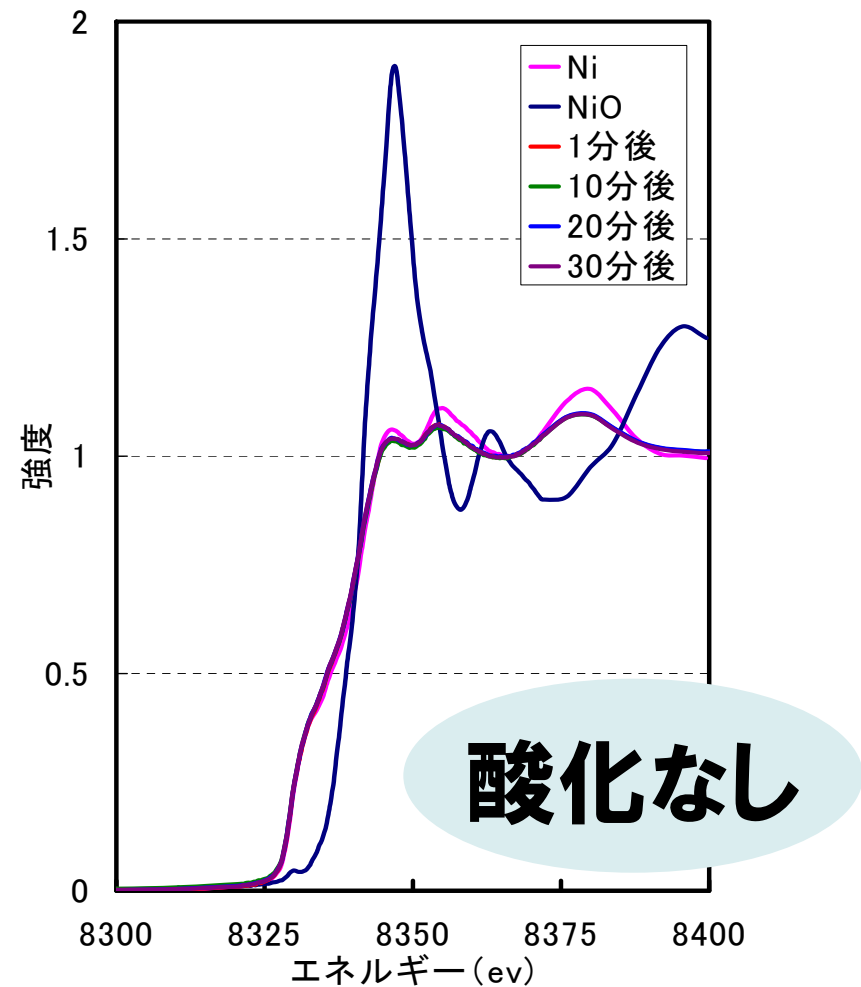
Ni K 吸収端XANES スペクトルの変化

供給停止温度 @ 500°C

H₂O: 250ml/min



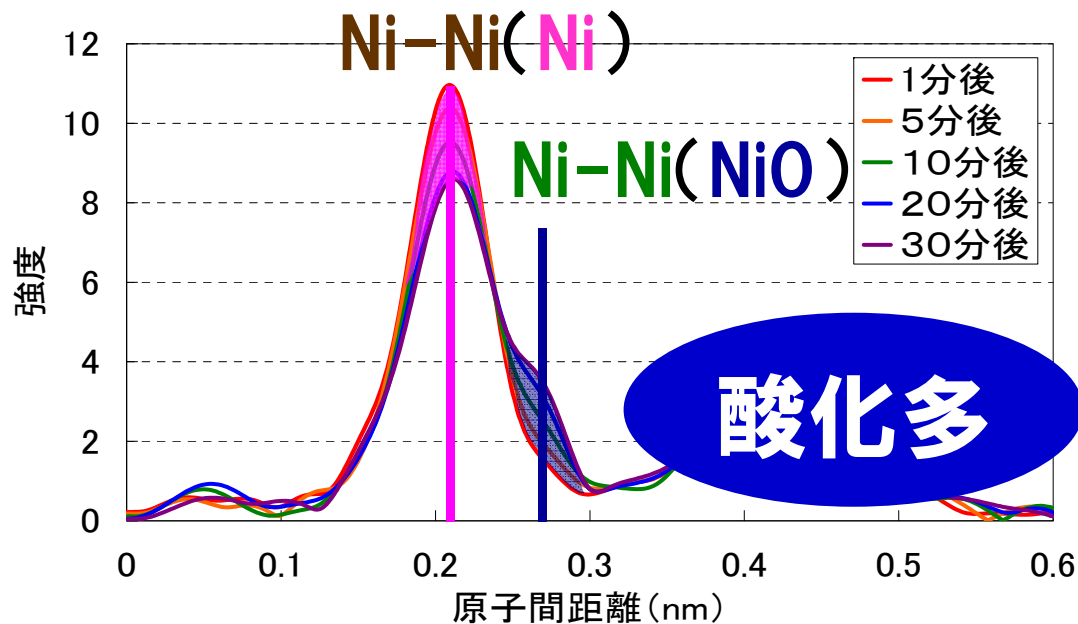
H₂O: 62.5ml/min



H₂O供給量とNiの状態変化

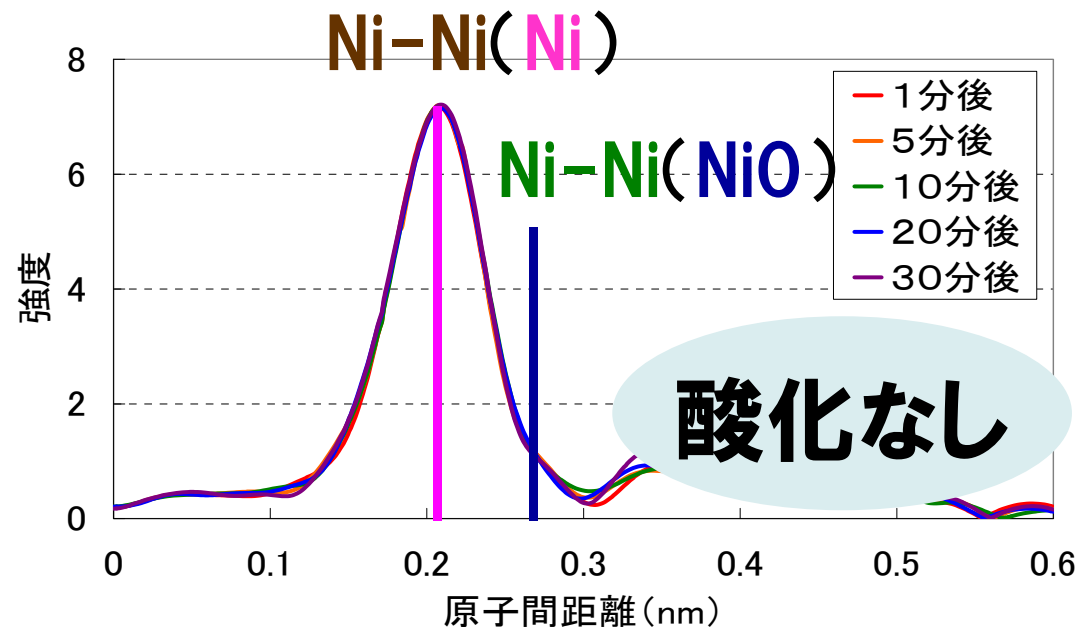
Ni K吸収端EXAFSのFT

H₂O: 250ml/min



供給停止温度 @ 500°C

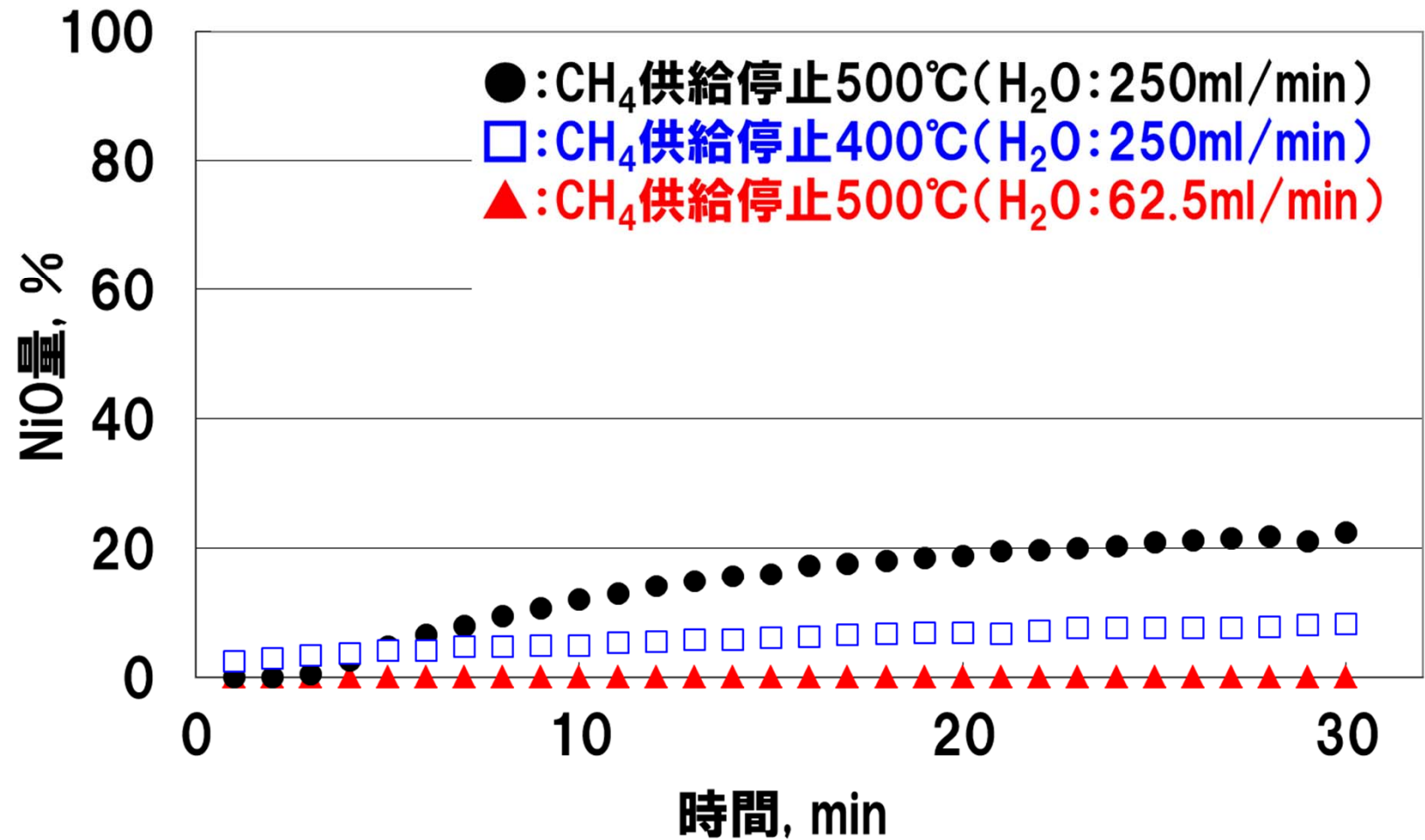
H₂O: 62.5ml/min



H₂O量が少ないと500°Cでも酸化し難い

各反応条件におけるNiO生成割合

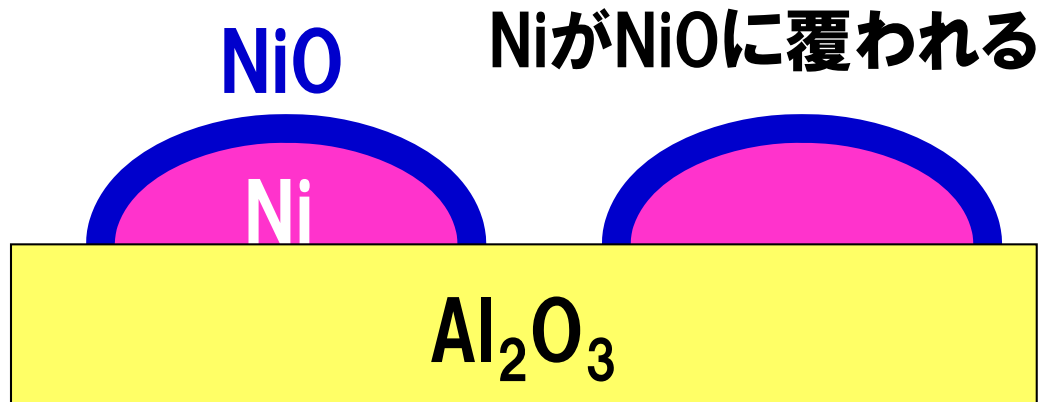
XANESスペクトルのパターンフィッティング



(Ni酸化物の比率: Ni板(金属)と酸化Ni(酸化物)のXANESスペクトルをパターンフィッティングして算出)

(5) DSS運転による触媒劣化機構

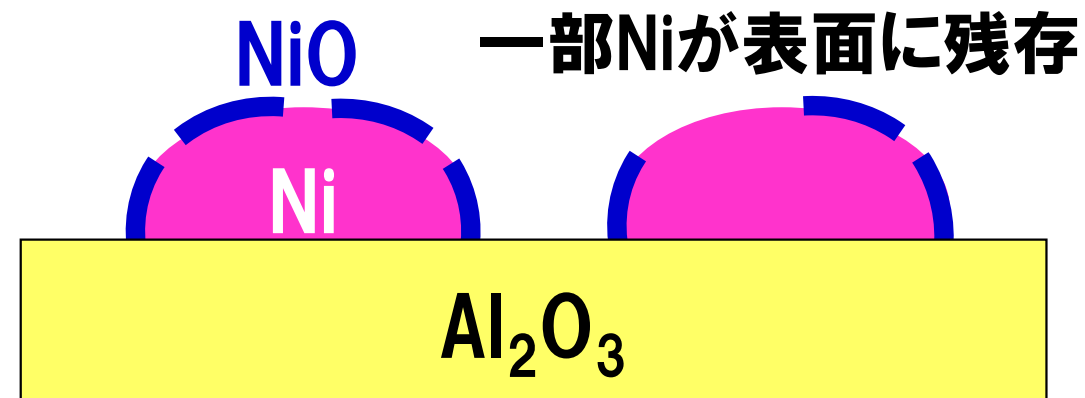
供給停止温度 @ 500°C



再起動時の水蒸気改質
反応が起こらない
⇒触媒失活

供給停止温度 @ 400°C

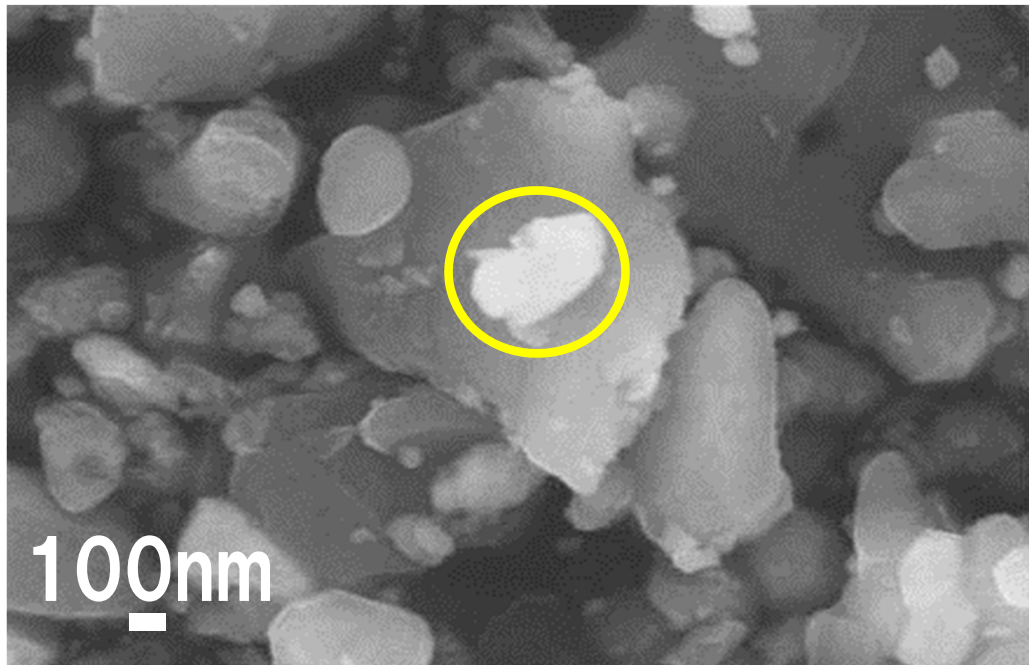
供給停止温度 @ 500°C
(H₂O量減少条件)



再起動時の水蒸気改質
反応により、
H₂発生 → NiOを還元
⇒触媒活性維持

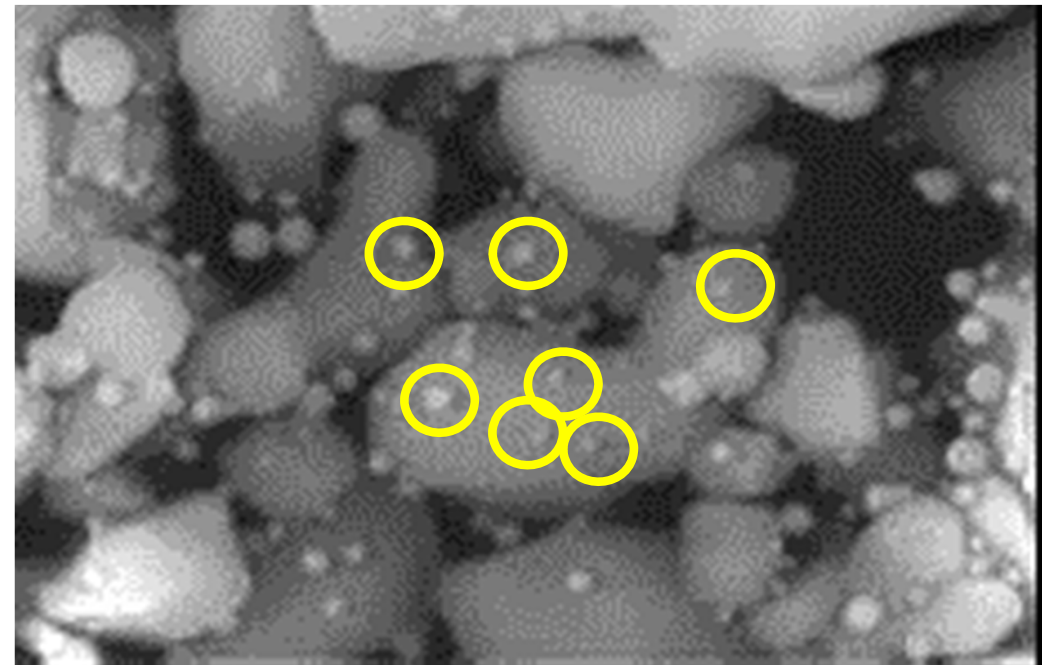
DSS運転後触媒のSEM像

供給停止温度 @ 500°C



Ni凝集

供給停止温度 @ 400°C



Ni分散

500°Cでは酸化と同時に凝集も進行

まとめ

DSS運転による触媒の劣化原因解明

触媒の水蒸気による酸化と同時に進行する凝集が活性低下を引き起こす。

触媒活性低下の抑制の指針

① DSS運転条件最適化

⇒水蒸気の流量を下げて、酸化を抑制

② 高DSS耐久性触媒開発

⇒酸化・凝集しない構造を検討