

2009A 期 萌芽的研究支援課題研究報告書

課題番号	2009A1662		
課題名	時間分解 <i>in-situ</i> XAFS 法を用いた水性ガスシフト反応用銅系触媒の起動停止処理による活性低下機構の検討		
課題責任者	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科博士後期課程 西村 俊		
利用ビームライン	BL-01B1	利用期間	2009/4/20 10:00 – 2009/4/23 10:00 9 シフト
共同実験者	京都大学大学院工学研究科 大山順也、寺村謙太郎、宍戸哲也、田中庸裕 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 岩谷賢、高垣敦、海老谷幸喜		

要旨

家庭などの小規模発電源に導入が進められている燃料電池システムでは、頻繁な起動停止に伴う触媒の性能劣化が課題となっており、触媒の耐久性の向上が切望されている。本研究課題では、燃料電池システムの一つである CO シフト反応用触媒に着目し、in-situ XAFS 法による模擬的な起動停止運転下での触媒挙動を検討した。その結果、水蒸気処理を施した起動停止運転により激しい酸化還元雰囲気変動が生じていることが分かった。さらに、耐久性の異なる触媒を比較したところ、耐久性が高い触媒では耐久性が低い触媒に比べて水蒸気処理によって Cu^0 から Cu^+ へ酸化される Cu 種の割合が極めて高いこと、水蒸気処理を繰り返してもその酸化される Cu 種の挙動が変化しないことが分かった。このことから、触媒の活性低下は起動停止処理に伴う激しい酸化還元雰囲気変動により生じること、さらに耐久性が高い触媒では酸化還元雰囲気変動に対して安定な Cu 種が多く含まれていることが分かった。

1. 目的および背景

近年、石油枯渇や温暖化防止の観点から、よりクリーンで高効率な新エネルギーシステムの開発が進められている。その中の一つに燃料電池を用いた分散型発電システムが挙げられる。燃料電池の燃料は酸素と水素であり、酸素は大気中から、水素は従来のインフラを活用して都市ガスなどの炭化水素類を改質することで供給する方法が考えられている。炭化水素類から水素を供給する場合、改質反応後に副生する CO の除去が不可欠であり、本研究の対象である CO シフト反応は、燃料電池システムに不可欠な反応である。

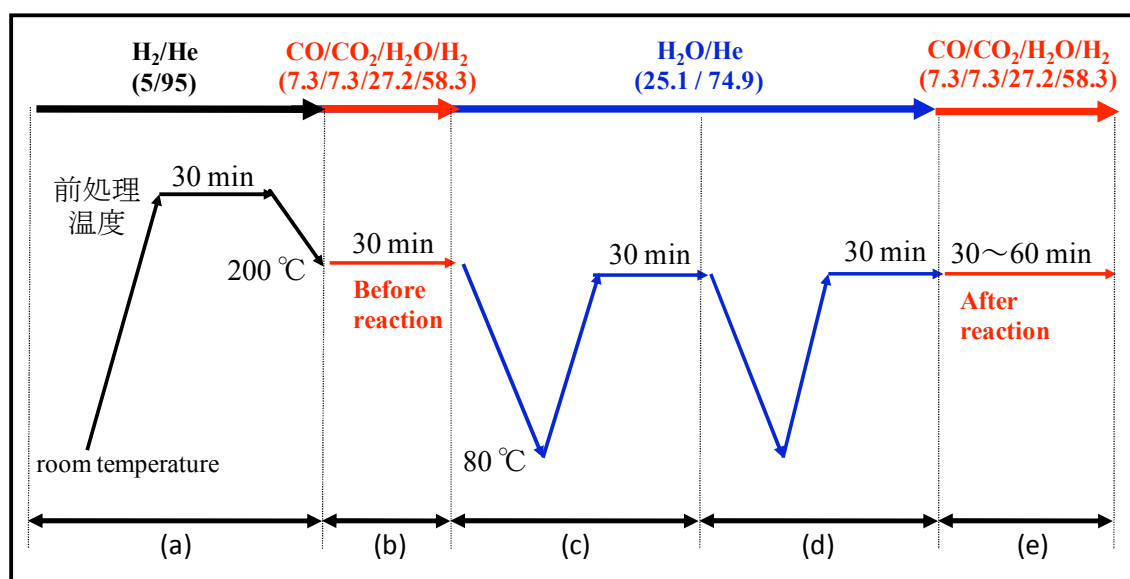
小規模な分散型発電システムにおいては、従来の雰囲気変動が少ない定置運転とは異なり、日常の生活スタイルに応じて頻繁に起動停止を行う雰囲気変動が激しい運転が予想される。この頻繁な起動停止は、燃料電池システムに用いられる触媒に大きな負荷を与え、起動停止を繰り返すことで触媒性能が著しく低下することが大きな課題となっている。しかしながら、起動停止に伴う触媒の活性低下機構については未だ不明瞭な点が多く、起動停止処理雰囲気における触媒の挙動を追跡することで、その要因が明らかにできることが期待される。

本検討では、起動停止を模した運転スキームを設定し、in-situ XAFS 法を用いた触媒のその場観察を行うことで、これまで明らかにされてこなかった起動停止運転下での触媒挙動について検討を試みた。

2. 実験・解析方法

我々はこれまでに、水蒸気処理を施した模擬的な起動停止運転 (Scheme 1 に類似の測定プロファイルを示す) に対する触媒の耐久性の検討を行い、Cu-Al-Ox 系において調製法によりその耐久性に違いが認められること、更には耐久性が高い触媒は工業用触媒 MDC-7 (SUD-CHEME 社製 Cu/Zn/Al 系触媒) よりも高い耐久性を有することを見出している[1]。そこで、本検討では水蒸気処理に対しての耐久性が低い含浸法で調製した IMP-Cu-Al-Ox 触媒 (IMP 触媒)と、水蒸気処理に対する耐久性が高い共沈法で調製した CP-Cu-Al-Ox 触媒 (CP 触媒)を用い、比較検討した。

測定は、SPring-8 BL01B1 にて、イオンチェンバー検出器を用いた透過法により行った。Io には N₂(100)、I には N₂(75)Ar(25)を使用し、主たる活性サイトである Cu 種の触媒挙動を検討するため、Cu-K edge (8.98 keV) の *in-situ* Quick XAFS 測定を行った。反応セルには株式会社京和真空製の時間分解 XAFS フローセル (ASPF-20-03) を用い、1 スペクトル 60 s で測定した。反応スキームとしては、a) 還元処理過程、b) 水蒸気処理前 CO シフト反応過程、c) 水蒸気処理過程、d) 水蒸気処理後の CO シフト反応過程を設定した (Scheme 1)。酸化還元挙動の検討には、XANES のパターンフィッティング (decomposed method) を用いた。すなわち、室温で標準試料である Cu metal (Cu⁰), Cu₂O (Cu⁺), CuO (Cu²⁺) の XANES スペクトルを測定し、標準スペクトルの足し合わせにより作成した合成スペクトルと測定したスペクトルの比較により、Cu 種の価数割合を算出した。本報告書には、横軸に時間、左軸に Cu 種の存在割合、右軸に測定温度 (温度プロファイル) を表記することで示した。



Scheme1 水蒸気処理を施した起動停止運転の温度プロファイル

3. 結果、考察

<水蒸気処理の影響>

まず、耐久性が高い CP 触媒を用い、水蒸気処理を繰り返すことによる Cu 種への影響を検討した。Fig. 1A, B に水蒸気処理を 1 回, 2 回と施した際の Cu 種の割合変化を示す。還元処理後の Cu 種はほとんどが Cu^0 として存在しており、水蒸気処理前の反応中でもその組成は変化しなかった。また、水蒸気処理により $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ への酸化が徐々に進行し、温度を昇温・保持する過程でその変化が激しく起こることが見て取れた。さらに、その後反応ガスを導入すると $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ の急激な還元が生じ、水蒸気処理前と同様の組成に戻った。このことから、本検討で使用した水蒸気処理により、 Cu^0 と Cu^+ 間での急激な酸化還元変動が生じていることが分かった。

一方、水蒸気処理を 2 回にした場合、水蒸気処理 1 回の場合と同様の酸化還元変動が確認された。 Cu^0 から Cu^+ に酸化される割合は、水蒸気処理を繰り返すことで増加するものの、再度反応ガスを導入すると、水蒸気処理前と同様の組成に戻った。文献[1]で報告したように、水蒸気処理の繰り返しにより、ほとんどの Cu 系触媒において触媒活性の低下が確認されていることから、触媒活性の低下の要因として、水蒸気処理中に酸化される Cu 種の割合が増加することが、活性低下に深く関係していることが示唆された。反応ガスを再度導入した後の組成が水蒸気処理前の組成と同程度であることから考えると、水蒸気処理を繰り返すことで水蒸気処理後に生じる急激な還元に伴う発熱量が増し、Cu 種の凝集を促進し失活するのではないかと考えている。EXAFS の Cu-Cu 配位数の変化は Cu^0 の挙動と一致し、水蒸気処理中では次第に減少し、反応中では水蒸気処理の前後に関わらずおよそ 11~12 であった。配位数の比較からは、水蒸気処理と凝集の明確な関連は分からなかった。

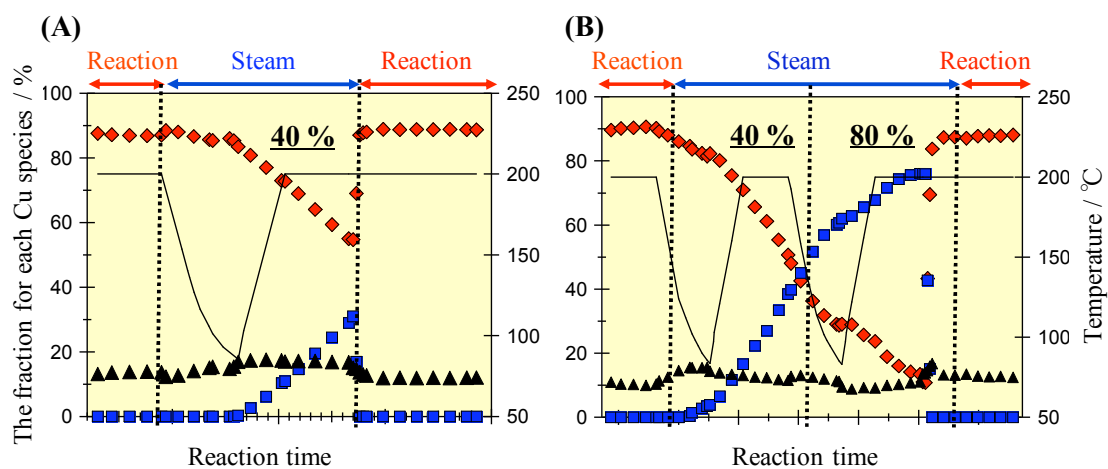


Fig. 1 CP 触媒における Cu 種の価数変化, (A) 水蒸気処理 1 回, (B) 水蒸気処理 2 回

<IMP 触媒と CP 触媒の比較>

耐久性が低い IMP 触媒について、水蒸気処理を 2 回施した際の Cu 種の価数変化の結果を Fig. 2A に示す。IMP 触媒も CP 触媒の結果 (Fig. 1B) と同様に、水蒸気処理を繰り返すごとに $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ の酸化される割合が増加し、再度反応ガスを導入すると $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ の急激な還元を経て、水蒸気処理前の組成に戻るということが分かった。しかしながら、IMP 触媒と CP 触媒では水蒸気処理中に Cu^+ まで酸化される Cu^0 の量に違いが認められ、CP 触媒は IMP 触媒よりもおよそ 4 倍も多く酸化されやすい Cu 種を有していることが分かった。

Fig. 2B に、予め実験室にて水蒸気処理を 10 回施した CP 触媒を用いた Cu 種の価数変化の結果を示す。Fig. 1B の結果と比較すると、耐久性が高い CP 触媒では、水蒸気処理を 10 回施した後も酸化されやすい Cu 種が多く、その挙動も変わらないことが分かった。 TEM および XRD の結果から、CP 触媒では水蒸気処理によりあらたに針状結晶が形成されていることが確認されており、その針状結晶により Cu 種が水蒸気処理後も安定に保持されることで、激しい酸化還元雰囲気変動に対して高い耐久性を保持しているのではないかと考えている。

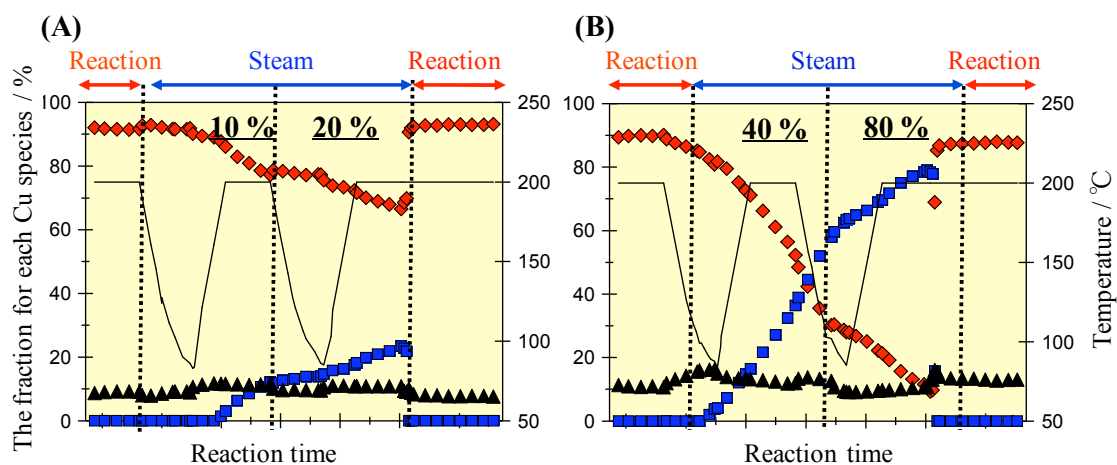


Fig. 2 Cu 種の価数変化; (A) IMP 触媒 (B) 水蒸気処理を 10 回施した CP 触媒

<今後の展望>

今回の検討で、水蒸気処理を繰り返すことによる Cu 種の変化、および耐久性が高い触媒は酸化還元雰囲気変動に対して安定な Cu 種を有していることが分かった。今後、同様の手法を用いて、劣化後の触媒の Cu 種の挙動変化や、反応も組み合わせた起動停止運転による連続した変化を追跡することで、起動停止運転中の触媒挙動ならびに触媒の活性低下機構の仕組みが明らかにできることが期待される。

4. 参考文献

[1] Tetsuya SHISHIDO, Shun NISHIMURA, Yusuke YOSHINAGA, Kohki EBITANI, Kentaro TERAMURA, and Tsunehiro TANAKA,
“High Sustainability of Cu-Al-Ox Catalysts against Daily Start-up and Shut-down (DSS)-like Operation in the Water Gas Shift Reaction” *Catalysis Communications*, **2009**, *10*, 1057-1061.

5. 口頭発表

(成果番号 ; 14888)

第七回触媒化学ワークショップ (2009.08.10-08.12) Ise, Japan

CO シフト反応用 Cu-Al-Ox 系触媒の水蒸気処理に伴う構造と酸化還元特性の変化に関する検討

西村俊、宍戸哲也

(成果番号 ; 14890)

触媒討論会 (2009.09.27-09.30) Miyazaki, Japan

Cu-Al-Ox 系 CO シフト反応用触媒における水蒸気処理の影響の検討

西村俊、海老谷幸喜、宍戸哲也、田中庸裕

(成果番号 ; 14893)

The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis (2009.10.14-10.16) Akita, Japan

High Activity and Sustainability of Cu-Al-Ox catalysts Against the DSS-like

Operation for the Water Gas Shift Reaction

Shun Nishimura, Kohki Ebitani, Tetsuya. Shishido, Tsunehiro Tanaka