



# エタノール水蒸気改質用 Ni-Cu および Ni-Fe 触媒の XAFS 構造解析

水嶋 生智  
豊橋技術科学大学

## 1. 測定実施日

平成 26 年 6 月 19 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1  
平成 26 年 6 月 25 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1  
平成 26 年 9 月 17 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1  
平成 26 年 9 月 18 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

## 2. 概要

還元雰囲気です温しながら連続的に Ni、Cu、および Fe の K-edge XAFS を測定することにより、エタノール水蒸気改質用 Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> および Ni-Fe/CeO<sub>2</sub> 触媒の還元過程における構造変化を調査した。

## 3. 背景と研究目的

再生可能で環境に優しい新規燃料としてバイオマスエタノールが注目されている。[1] エタノールを燃料電池に利用するには水素への変換が必要であり、水蒸気改質法( $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ )はその有力な方法の一つである。この反応に対して、CeO<sub>2</sub> を担体とする Ni-Cu および Ni-Fe 触媒は、それぞれ 400 、600 において Ni 触媒よりも高い水素生成能を示すとともに、触媒上への炭素の析出を抑制することが確認された。[2] 触媒は反応中に還元されて活性種を形成しているため、還元過程の構造変化を知ることは触媒特性を理解するうえで重要である。本研究では、還元雰囲気です温しながら連続的に Ni、Cu、および Fe の K-edge XAFS を測定することにより、Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> および Ni-Fe/CeO<sub>2</sub> 触媒の還元過程における構造変化の解明を試みた。

## 4. 実験内容

金属硝酸塩の混合水溶液に  $\text{CeO}_2$  粉末を加えて蒸発乾固し、乾燥、焼成 (500 °C、3 h) して Ni-Cu/ $\text{CeO}_2$  および Ni-Fe/ $\text{CeO}_2$  触媒を調製した。これらに窒化ホウ素粉末を加えて混合・成形し、in-situ セル中で 4%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  を通じながら室温から 600 °C まで昇温した。あいちシンクロトロン光センター-BL5S1 にて、昇温中における Ni、Cu、および Fe の K-edge XAFS の変化を Quick 法で連続的に観測した。比較のため、単一金属触媒 (Ni/ $\text{CeO}_2$ 、Cu/ $\text{CeO}_2$ 、Fe/ $\text{CeO}_2$ ) についても同様な測定を行った。

## 5. 結果および考察

昇温により XAFS スペクトルが変化し、触媒が還元される様子が観察された。Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ Ni-Cu/ $\text{CeO}_2$ 、Ni-Fe/ $\text{CeO}_2$  触媒の Ni、Cu、および Fe の K 吸収端におけるホワイトラインの強度変化を示す。比較のため、単一金属触媒の結果も示した。ホワイトライン強度の減少は、触媒中の金属酸化物粒子が還元されて金属粒子に変化することを示している。Ni-Cu 触媒中の Cu の還元は 160 °C 付近から始まり、Cu の還元が完了する 230 °C 付近から Ni が還元された。単一金属触媒に比べると、Cu の還元温度は約 40 °C、Ni については約 100 °C も低温化した。一方、Ni-Fe/ $\text{CeO}_2$  触媒では、Ni は 300 °C 付近から、Fe は 350 °C 付近から還元が始まり、Fe については Fe/ $\text{CeO}_2$  触媒よりも約 140 °C も低温で還元されることがわかった。以上のように、2 種金属が共存すると、いずれの金属も還元温度が低下することが示された。

## 6. 今後の課題

本研究では水素雰囲気における構造解析を行ったが、今後は実際の反応雰囲気 (エタノール + 水) における構造を XAFS により解析し、触媒特性との関係を明らかにしていきたい。

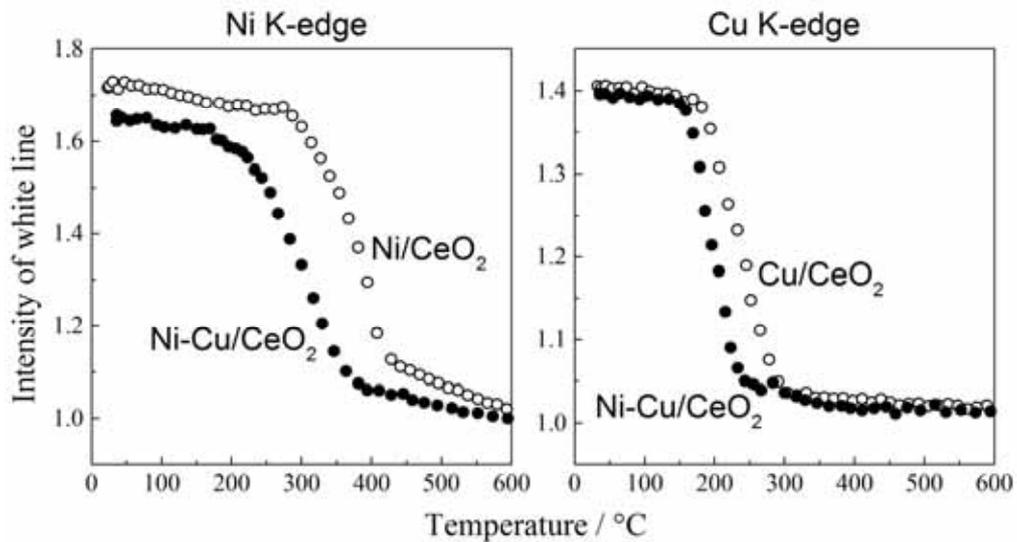


Fig. 1 Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> 触媒および Ni/CeO<sub>2</sub>、Cu/CeO<sub>2</sub> 触媒の還元過程におけるホワイトラインの強度変化

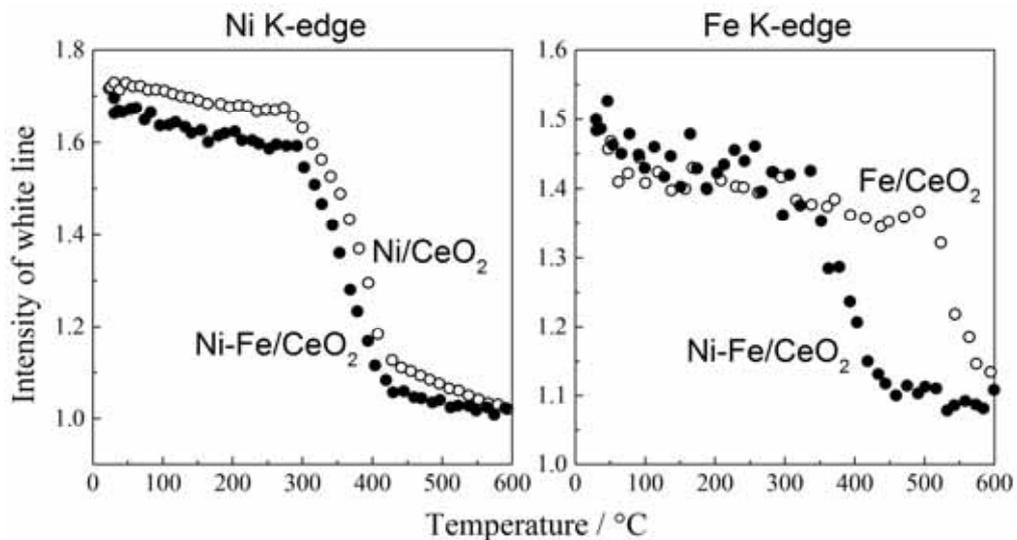


Fig. 2 Ni-Fe/CeO<sub>2</sub> 触媒および Ni/CeO<sub>2</sub>、Fe/CeO<sub>2</sub> 触媒の還元過程におけるホワイトラインの強度変化

#### 参考文献

- [1] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 3238–3247 (2007).
- [2] T. Saeki, H. Ohkita, N. Kakuta, T. Mizushima, submitted to *J. Ceram. Soc. Jpn.*