



# エタノール水蒸気改質用 Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の XAFS 構造解析

水嶋 生智、 佐伯 貴紀  
豊橋技術科学大学

## 1. 測定実施日

平成 26 年 2 月 26 日 10 時 00 分 – 14 時 00 分 (1 シフト)、BL5S1

## 2. 概要

エタノールの水蒸気改質反応において、Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒は Ni/CeO<sub>2</sub> や Fe/CeO<sub>2</sub> よりも高い触媒活性を示す。その原因を明らかとするため、Ni-Fe/CeO<sub>2</sub> 触媒の Fe 吸収端および Ni 吸収端における XAFS を測定し、構造解析を行った。

## 3. 背景と研究目的

バイオマスの発酵によって得られるエタノールは、環境に優しい次世代の燃料として注目されている。これを燃料電池に用いるには水素への変換が必要であり、エタノールの水蒸気改質反応 ( $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ ) による水素製造用触媒の開発が盛んに行われている。我々は種々の担持遷移金属触媒について検討し、Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒が反応温度 600°C において比較的高い活性を示すことを明らかとした。同条件における Fe の触媒活性は乏しかったが、Fe と Ni を組み合わせた FeNi/CeO<sub>2</sub> 触媒は、Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒よりも高い水素収率を示した。この原因を明らかとするため、本研究では還元処理した FeNi/CeO<sub>2</sub> 触媒の構造を XAFS により解明することを目的とした。

## 4. 実験内容

試料： 硝酸ニッケルと硝酸鉄の混合水溶液に CeO<sub>2</sub> 粉末 (110 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) を加え、湯浴上で蒸発乾固したのち、110°C で乾燥した。その後、500°C で 3 時間焼成し、水素気流中 400 または 600°C で 2 時間還元した。再酸化を防止するため、還元

後の試料をなるべく空気に触れないように流動パラフィンに浸漬し、一部をセルロース粉末で希釈しディスクに加圧成形して XAFS 測定に用いた。

測定： BL551 の硬 X 線 XAFS 装置により、透過法で Fe および Ni の K 吸収端 XAFS を測定した。

## 5. 結果および考察

還元前の Fe/CeO<sub>2</sub>、Ni/CeO<sub>2</sub>、および FeNi/CeO<sub>2</sub> 触媒には、Fe および Ni の酸化物が存在することが確認された。Fig.1 および Fig.2 に還元処理後の EXAFS とそのフーリエ変換をそれぞれ示す。参照のため、Fe 箔と Ni 箔の結果も示し

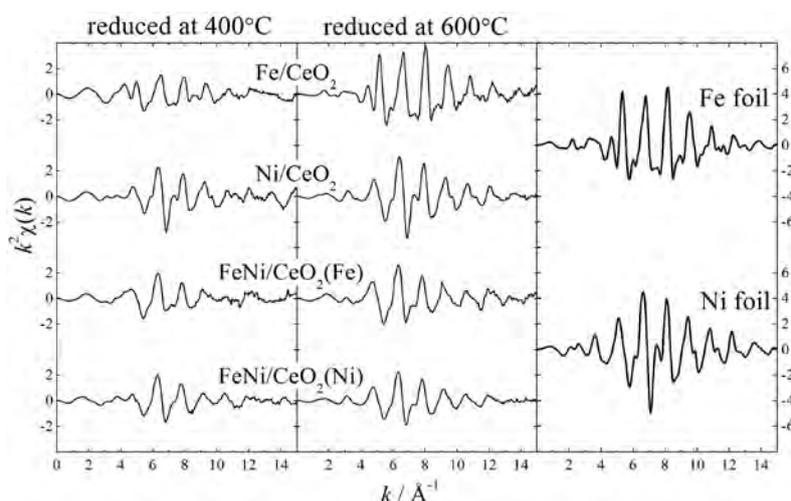


Fig.1 Fe/CeO<sub>2</sub>、Ni/CeO<sub>2</sub>、FeNi/CeO<sub>2</sub> 触媒および Fe 箔、Ni 箔の EXAFS

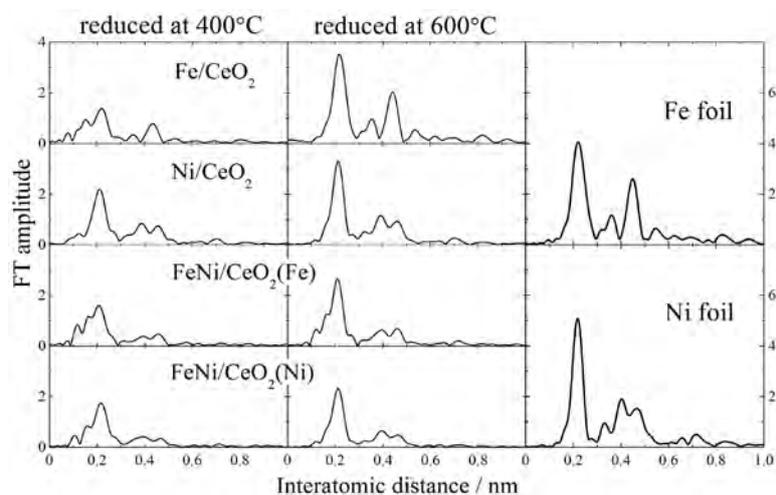


Fig.2 Fe/CeO<sub>2</sub>、Ni/CeO<sub>2</sub>、FeNi/CeO<sub>2</sub> 触媒および Fe 箔、Ni 箔の EXAFS のフーリエ変換

た。還元温度 400°Cにおいて、Ni/CeO<sub>2</sub>中の Ni は還元されて金属 Ni を形成したが、Ni 箔に比べて強度が小さいことから、微粒化していることが窺える。Fe/CeO<sub>2</sub>触媒中の Fe や FeNi/CeO<sub>2</sub>触媒中の Fe や Ni も還元されたが、Fig.2 中のメインピークよりも短距離側に Fe-O や Ni-O のピークが存在することから、一部は未還元状態であると考えられる。

還元温度が 600°Cになると、いずれも EXAFS 強度が増加し、還元が進行したことがわかる。Fe/CeO<sub>2</sub>触媒の EXAFS は体心立方(bcc)構造の Fe 箔のスペクトルとほぼ同じである。一方、Ni/CeO<sub>2</sub>触媒の EXAFS は面心立方(fcc)構造の Ni 箔のスペクトルと類似しているが、強度が弱く、微細な金属 Ni 粒子であると考えられる。

FeNi/CeO<sub>2</sub>触媒の Ni K 吸収端 EXAFS は fcc 構造に特徴的なスペクトルであるが、Fe K 吸収端 EXAFS は、Fe 箔とは全く異なり、むしろ Ni 箔に近く、fcc 構造をとっていることがわかる。すなわち、Fe は Ni とともに fcc 構造の FeNi 合金を形成したことを示しており、これがエタノール水蒸気改質反応に対する高触媒活性の一因であると推察される。

## 6. 今後の課題

今回は試料を流動パラフィンに浸漬することによって還元処理後の再酸化の防止を試みたが、空気との接触を完全に防止できたわけではないので、触媒が一部再酸化されている可能性を否定できない。今後は *in-situ* セル中で還元処理を行うことにより空気を完全に遮断して構造を解明するとともに、昇温還元過程における XAFS を連続的に観測することによって、合金粒子の形成過程を調査する。また、400°Cで高活性を示す NiCu/CeO<sub>2</sub>触媒の構造解析も行う予定である。