

平成14年10月15日

報道機関 各位

広島大学総務部大学情報室長
西田良一

燃料電池用水素製造触媒の開発に成功

このことについて、本学大学院工学研究科の竹平勝臣教授が、別紙のとおり安価なニッケル金属を用いて高価なロジウム金属に匹敵する新しい触媒の開発に成功しましたので、お知らせいたします。

【お問い合わせ先】

広島大学大学院工学研究科
教授 竹平勝臣
TEL: (0824) 24-7744
(ダイヤルイン)

[発信枚数; A4版 8枚(本票含む)]

○[研究開発概要](#)

平成14年10月15日

燃料電池用水素製造触媒の開発に成功

広島大学大学院工学研究科 竹平勝臣
広島県産業科学技術研究所

触媒調製の錬金術：

安価なニッケル金属を安定に高分散担持させることにより、高価なロジウム金属に匹敵する高活性・高耐久性の天然ガス改質触媒の製造に成功した。

近年、地球温暖化などの環境問題に対処するために、クリーン・エネルギー供給源としての小規模分散型電力供給システムの確立が要請され、マイクロガスタービンと並んで燃料電池(Fuel Cell)の技術開発が世界各国で極めて精力的に行われている。現在、最も期待されているのは低温で作動する固体高分子電解質(polymer Electrolyte)を用いる燃料電池(PEFC)であり、PEFC本体の開発と同時にその燃料としての水素の製造も重要な開発課題となっている。水素を安価に且つ大量に安定供給するには、現状では天然ガスあるいはメタノールなどの水蒸気改質による以外には手段は無い(図1)。民生用、即ち家庭用あるいは自動車用などの小規模分散型電源として用いられる燃料電池に水素を供給するには、以下のような高性能の改質触媒が必要である。

- 燃料電池は小型の装置で大きな電力を安定供給するために大量の水素を必要とし、従って少量で十分に作動する極めて高活性の触媒が必要である。
- 燃料電池は頻繁に始動・停止が反復され、また空気の混入などが起こるので、従来の触媒に比べて高い耐久性が要求される。
- 燃料電池には多くの貴金属触媒が用いられるので、改質器を含めての製造コストを低減するには安価な触媒の製造が要請される。

以上のような社会的・技術的要請の下に、広島県産業技術研究所では燃料電池用水素製造のための触媒開発を5年間のプロジェクト研究(プロジェクト・リーダー:広島大学大学院工学研究科 教授 竹平勝臣)として行ってきたが、安価で且つ高性能の天然ガス改質触媒を製造することに成功した。この触媒はニッケルなどを主体とする安価な活性成分をマグネシアおよびアルミナに担持したものであるが、その製造方法としての「固相晶析法」(Solid Phase Crystallization: spc-法: [添付資料参照](#))に特徴を有する。この方法により調製された触媒上では、ナノメートルサイズの活性金属超微粒子が表面にくさびを打ち込んだようにしっかりと担持されており、極めて高い活性と耐久性とを有する。例えば、この方法をメタンの水蒸気改質用触媒の製造に用いたときには、ニッケル金属を用いても高価なロジウム金属と同程度の活性と、従来のニッケル触媒には見られない耐久性を有する触媒が得られた。具体的には、単立触媒体積に対して単位時間当たり約100万倍の体積のガスを処理する能力を有し(図2)、また寿命実験でも600時間の反応で全く活性劣化を示さなかった(図3)。これらの性能は高価なロジウム金属を担持した触媒のそれに匹敵する。市販のニッケル触媒ではガスの処理能力は低く、且つ寿命実験においても明瞭な活性劣化が認められた。また、この系の触媒の活性金属としては、高活性で且つ高耐久性であることが知られているロジウムあるいはルテニウムの価格がニッケルの約1000倍あるいは100倍程度であることを考慮すると、安価で且つ高性能の担持ニッケル触媒が得られるこの触媒調製法の効果がよく理解できる。

さらに、担持金属触媒としては最も理想的な形と言われるエッグ・シェル型担持触媒の調製にも成功した(図4)。このエッグ・シェル型担持触媒では、触媒粒子の表層部に活性金属が言葉ど

おり“卵の殻”のように一定の厚みをもって担持されている触媒を言う。得られたエッグ・シェル型触媒の活性は同じ量のニッケルを含む他の触媒よりも高く、且つその耐久性にも優れている。このような触媒の利点は、触媒粒子表面の細孔構造を有効に反応に利用することができることと、反応中の触媒粒子間の摩擦による活性金属の磨耗が無いことである。このエッグ・シェル型担持触媒の調製は、このマグネシウム・アルミニウム系のハイドロタルサイト構造に特有の“メモリー・エフェクト”と呼ばれる現象を利用することにより行われるが、活性金属層の厚みあるいは触媒粒子の表面細孔構造を制御することが可能であり、これからの担持金属触媒の調製技術に新しい分野を開拓したともいえる。

以上の触媒調製で得られた成果は、

- 燃料電池用水素製造のための触媒として実用レベルに達した触媒が得られた。
- 担持金属触媒の調整法として新規で且つ汎用性のある手法を開拓した

の2点のにあるが、前者の水素製造触媒については、その実用化に向けての検討を開始したところである。

本件問合せ先: 広島大学大学院工学研究科物質科学システム専攻
教授 竹平勝臣
〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1
Tel. & Fax.: 0824-24-7744
E-mail: takehira@hiroshima-u.ac.jp

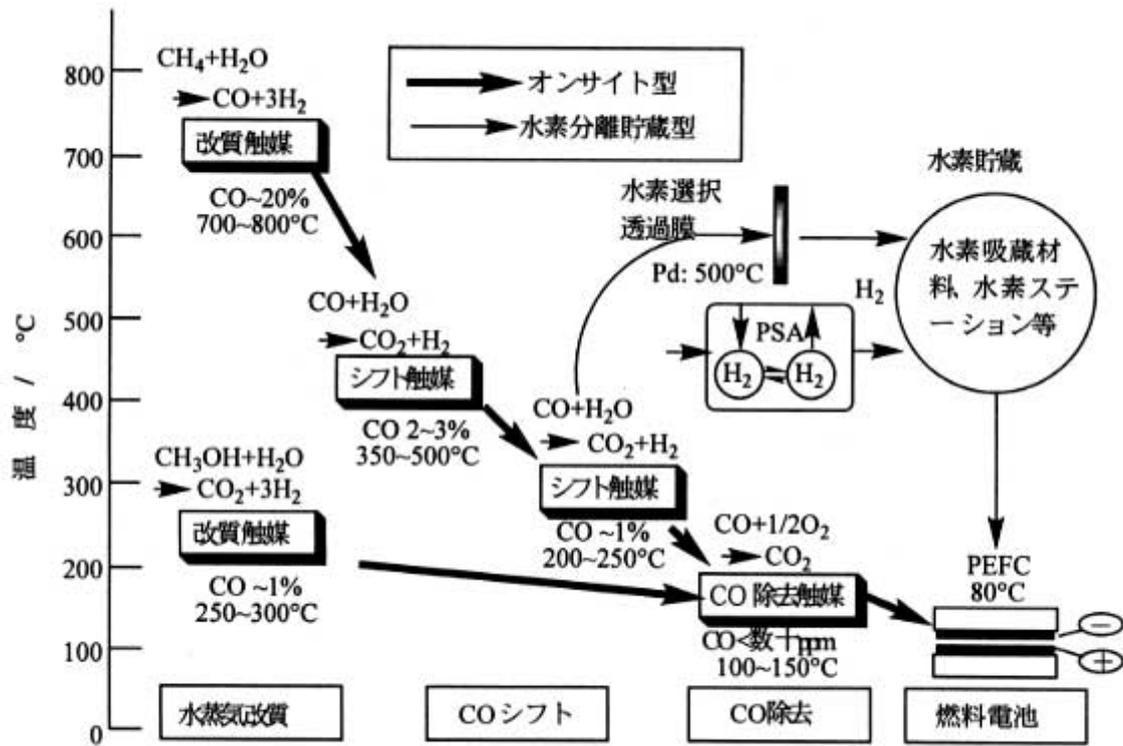


図1 燃料電池への水素供給

添付資料

「固相晶析法」(Solid phase crystallization : spc-法)
について

「固相晶析法」とは、高性能の担持金属触媒を調製するための新規な手法として発明者らが提案しているものであり、固相反応により活性金属種を触媒内部から表面に析出させる手法を言う。担持金属触媒は燃料電池用水素製造のみならず、多くの石油精製、石油化学工業プロセス、さらには自動車触媒、各種の工場の排気ガス処理用触媒等に用いられており、一般に高分散された金属粒子表面もしくは金属粒子と担体との界面が活性サイトとして働く。従来の担持金属触媒の調製は浸漬担持法、即ち担体を活性金属塩の水溶液中に浸して、金属成分を担体表面に吸着させ、乾燥・焼成・還元する方法により行われている。金属の表面積もしくは金属粒子と担体との界面は金属粒子が高分散されるほど大きくなり、従ってナノメートルサイズの高分散金属粒子が望ましいが、逆にこのような高分散された金属粒子は、表面活性が大きいために表面を移動して相互にくっつきあって巨大粒子になりやすい。これを防ぐためには、金属微粒子を担体表面にしっかりと保持して、動かなくする必要がある。このような安定な金属超微粒子を触媒表面に生成させることを目的として、新規触媒調製法として「固相晶析法」を提案した。即ち、従来の浸漬担持法では外部から活性金属種を担体表面に付着されるのに対して、固相晶析法では発想を逆転して固相反応により固体粒子内部から活性金属種を表面にしみ出させる。この方法によると、構造中にイオンとして含まれる金属種が還元されて表面に拡散するために超微粒子を生成させ、しかも超微粒子が触媒表面にくさびを打ち込んだように生成するので、安定で且つ高活性の触媒が得られる。このような考え方で、触媒の担体成分と活性金属成分とを含む前駆体化合物を調製し、これを焼成、還元することにより活性成分のみを金属として表面に析出させることにより触媒調製を行った。

例えば、具体的には、マグネシウムとアルミニウムとを含むハイドロタルサイトという層状化合物を原料として、これにニッケルを加えることにより得られる前駆体を焼成・還元処理することにより高性能の触媒が調製される(図5)。ハイドロタルサイトは原料金属塩の水溶液にアルカリを加える共沈法により、水溶液中で極めて簡便に合成することができ、その触媒形成のための焼成・還元処理においても特に困難は無い。この触媒調製においてはハイドロタルサイトの結晶構造中のマグネシウムをニッケルが一部置換した形の前駆体を得られ、ここでニッケルが高分散していること、さらに焼成により得られたマグネシウム・アルミニウム酸化物前駆体中にニッケルが均一に固溶しているところに特徴がある。この二段階での分散性向上効果のために得られる触媒上でのニッケルの分散度は高く、しかも担体との親和性が大きく、高活性で且つ高耐久性の触媒が得られると考えられる。

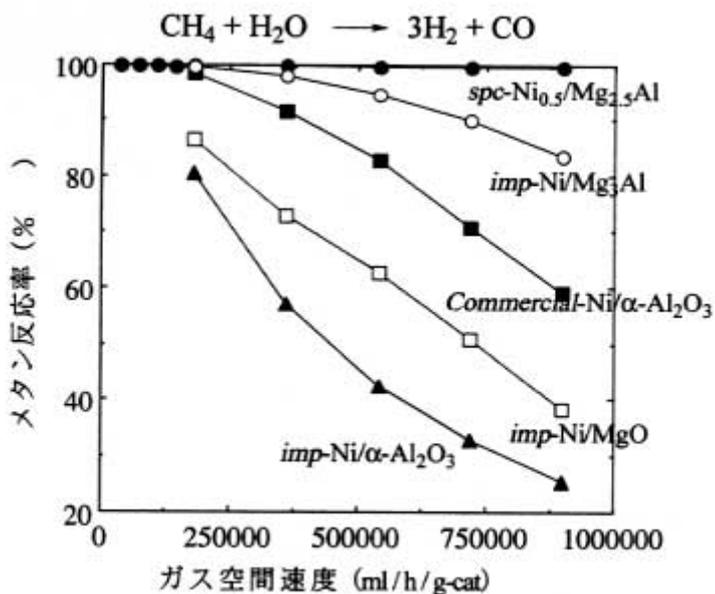


図2 触媒 ($\text{spc-Ni}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Al}$) のガス処理能力

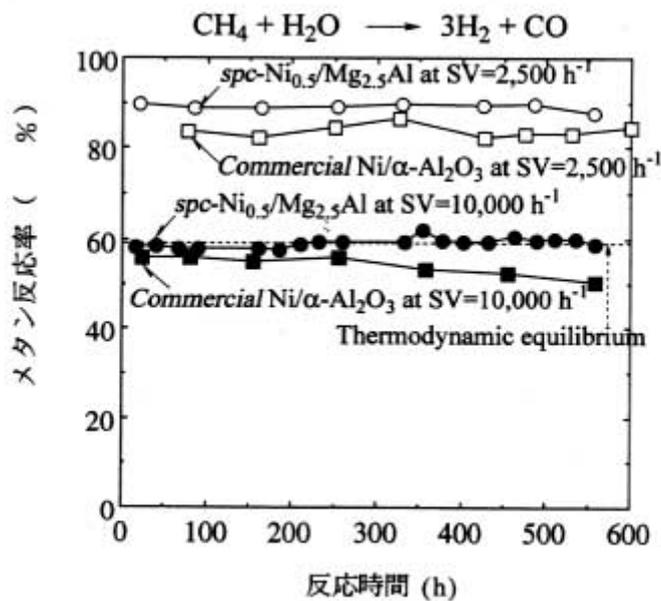


図3 触媒 ($\text{spc-Ni}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Al}$) の寿命

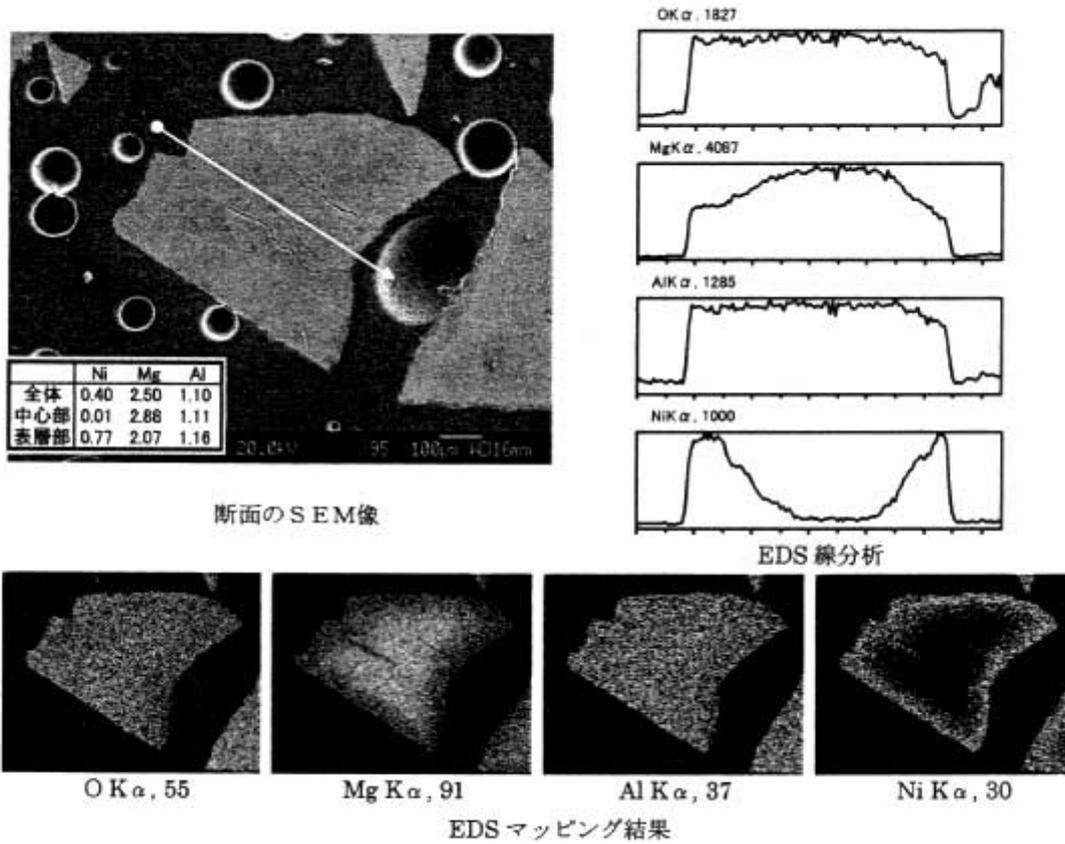


図4 エッグ・シェル型担持ニッケル触媒の走査型電子顕微鏡写真と線分析結果

図5 *spc*-Ni/Mg-Al 触媒の調製
固相晶析法(*spc*:- Solid Phase Crystallization)

