

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4551538号  
(P4551538)

(45) 発行日 平成22年9月29日(2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1J 23/89 (2006.01)</b>	BO1J 23/89 M
<b>BO1J 35/04 (2006.01)</b>	BO1J 35/04 331A
<b>BO1J 37/30 (2006.01)</b>	BO1J 37/30
<b>CO1B 3/40 (2006.01)</b>	CO1B 3/40
<b>HO1M 8/06 (2006.01)</b>	HO1M 8/06 G

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-213093 (P2000-213093)	(73) 特許権者	000136561
(22) 出願日	平成12年7月13日 (2000.7.13)		株式会社フルヤ金属
(65) 公開番号	特開2002-28490 (P2002-28490A)		東京都豊島区南大塚2丁目37番5号
(43) 公開日	平成14年1月29日 (2002.1.29)	(74) 代理人	110000626
審査請求日	平成19年7月12日 (2007.7.12)		特許業務法人 英知国際特許事務所
前置審査		(72) 発明者	島宗 孝之
			東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株式会社フルヤ金属内
		(72) 発明者	赤塚 重治
			東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株式会社フルヤ金属内
		審査官	田澤 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水蒸気改質触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

板状の金属多孔体に、ルテニウム又はルテニウムを含有する合金からなる触媒物質を酸液からのイオン置換を行うことにより担持させることを特徴とする水蒸気改質触媒の製造方法。

【請求項2】

前記金属多孔体が、金属フォーム又は金属短繊維焼結体であることを特徴とする請求項1記載の水蒸気改質触媒の製造方法。

【請求項3】

前記金属多孔体が、鉄、ニッケル又はそれらの合金からなることを特徴とする請求項1又は2記載の水蒸気改質触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタノールやメタン類を水蒸気と反応させて水素を含有するガスを得るための水蒸気改質触媒の製造方法に係り、特に車載用燃料電池の燃料改質装置（反応装置）に組み込まれる水素製造プロセスに有効な水蒸気改質触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

低温型燃料電池、特に近年もっとも注目を集めている高分子固体電解質型燃料電池等の燃

料には純粋な水素が使われる。

又、現在では車載用燃料電池の燃料として水素ポンベからの水素ガスや、水素を吸蔵させた水素吸蔵金属からの水素ガスを受けて燃料電池を運転させること等が試みられている。ところで、このような水素ポンベや水素吸蔵金属は水素ガスを定期的に補充（供給）する必要があることから、水素供給基地（水素スタンド）の設置が必要になる。そのためにこれらを実用化させるためには今後かなりの時間を要するものと考えられる。

【0003】

又、これらに変わるものとして自動車に燃料電池の燃料改質装置を搭載し、メタノールを燃料として積載してこのメタノールを水蒸気と反応させて水素を取り出しながらそれを燃料電池に供給する新たな試みが行われている。

10

ところで、燃料改質装置に使用される改質触媒にはクロム等の非貴金属が従来使用されていた。この非貴金属は改質温度が700 以上と高くなること、改質装置が大型になること等の問題と共に、改質におけるエネルギー効率が悪くなるといった問題が指摘されていた。特に燃料電池に使用する水素は改質水素で最も問題となる水素ガス中の一酸化炭素濃度を1 ppm程度又はそれ以下に抑えることが必要といわれ、改質器（反応器ともいう）に付帯する改質装置が大きくなると共に、更に余分なエネルギーを必要とするという問題がある。

【0004】

又、このような問題を解決するために改質触媒として最近では白金族金属の一つであるルテニウム金属を使うことが行なわれている。これにより、水素源をメタノールとした場合、改質温度を400 以下まで下げることが可能となる。又、ブドアル平衡反応からは一酸化炭素濃度も併せて下げることができるとされている。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、最近ではルテニウム触媒の活用が注目されているが、車載用燃料電池用としては小型で能率の良い改質装置を製作するためには必然的に触媒も小型で高活性のものが必要になる。

【0006】

この様に注目されているルテニウム触媒として、従来ではアルミナペレットの表面にルテニウム金属を担持させたペレット状触媒が主流であるため、有効触媒面積に比較して、触媒見掛け体積が極めて多くなる。又、重量的にも大きくなるという問題を有していた。

30

そこで、小型軽量にして有効触媒面積を多くする方法としては前述のアルミナペレットの粒径を小さくすると共に、発泡アルミナ等の中空アルミナ担体を使って体積当たりの触媒面積を大きくする考えがあるが、この場合は圧力損失が多くなることにより、メタノールと水蒸気との混合ガスを送るブローワー等の圧送装置が大型になることや、又安定な運転がし難くなること、更に圧力損失が大きい故にガス流通が悪くなり未反応物の除去等に問題が出てくる。

従って、通常ペレットの平均粒径2～5 mm程度が限界であり、それにより微少な粒を使うことは不可能であるばかりか、触媒の見掛け体積が大きくなるという問題になる。

【0007】

40

又、このような問題を解決するために金属製のエクスパンドメッシュを使い、その表面にルテニウム金属を担持することも考えられるが、このエクスパンドメッシュではその面積が比較的小さく、又重量的には担体そのものが無垢であることから、どうしても面積当たりの重量が大きくなってしまふという重量的な面で問題があった。

【0008】

本発明はこの様な従来事情に鑑み、長年に亘って数々の実験を積み重ねて本発明に至ったものであり、その目的とする処は、小型軽量で、大表面積の有効触媒面積が得られ、しかも、圧力損失が無く高性能の触媒活性が得られる車載用燃料電池に好適な水蒸気改質触媒の製造方法を提供することにある。

【0009】

50

**【課題を達成するための手段】**

課題を達成するために本発明は、酸液からのイオン置換を行うことにより、触媒担体となる板状の金属多孔体に、ルテニウム又はルテニウムを含有する合金からなる触媒物質を担持させる水蒸気改質触媒の製造方法である。

**【0011】**

又、本発明では上記金属多孔体として、金属フォーム又は金属短繊維焼結体である。ここで、金属多孔体が金属フォームからなる場合、触媒物質はフォームの厚さ方向に連通状に点在（存在）する連続気孔群の孔面や気孔群を三次元的に繋ぐ枝部等のフォーム全体に均一に担持されるものである。

又、本発明では上記金属多孔体の材質が鉄、ニッケル又はそれらの合金である。

10

又、本発明では上記ルテニウムを含有する合金である触媒物質は、 $Ru : Pt = 90 : 10$ （モル）である。

**【0012】****【発明の実施の形態】**

本発明の実施の具体例を説明する。

図1は本発明水蒸気改質触媒Aの実施形態の一例を示し、触媒担体1となる板状の金属多孔体としては金属フォームが望ましい。この金属フォームの見掛け上の表面積は投影面に対して50~100倍であり、エクスパンドメッシュが略2倍であることから、極めて大きいことになる。しかも、その重量は厚さが同じ板から製作されたエクスパンドメッシュが板に対して1/2であるのに対し、金属フォームでは約1/10であることから、極めて軽量であることが分かる。

20

因みに、金属フォームはウレタンフォーム等を芯材とし、そのフォーム表面に金属層を電気メッキによって形成した後に、芯材であるウレタンフォームを焼成により除去することで製作する。

従って、本発明が触媒担体1として使用する金属フォームは、極めて軽量で、しかも、芯材となるウレタンフォームの形状や厚みを任意に調節することで、その形状や厚みを自由に選択できるという利点を有する。又、板状で、その厚さ方向に連通状に点在（存在）する連続気孔群や気孔群を三次元的に繋ぐ枝部等を有する断面構造であるが故に大表面積の有効触媒面積が得られる。又、この様に大表面積のフォームに対するガスの透過についても抵抗は通常の編みメッシュ並みであり極めて小さい。

30

**【0013】**

触媒担体1に担持する触媒物質2としては、白金族金属が特に優れているが、その中でも安定でしかも還元能に優れているのがルテニウムである。

この触媒物質2としてはルテニウム単体でも良いが、ルテニウムに白金、パラジウム等その他の白金族金属を加えたルテニウム合金でも良い。

**【0014】**

これらのルテニウム又はルテニウム合金を金属フォームに担持する場合には、金属フォームが三次元的であるのでイオン化傾向を利用することで容易にしっかりした担持が可能となる。即ち、ルテニウムはイオン化傾向が極めて小さくルテニウム金属を含有する酸性の水溶液に金属フォームを浸漬すると、金属が溶出すると共に、置換反応によってルテニウム金属が金属フォームの表面に付着し易くなる。

40

ここで、酸性溶液を使用するのは酸性溶液によって金属フォームの表面に金属が溶出し、僅かではあるが水素が発生し、それがルテニウム金属の還元により有効に働いてよりしっかりしたルテニウム金属が析出することからである。

**【0015】**

例えば、ニッケルフォームを触媒担体1として使用し、塩化ルテニウム酸の10%塩酸溶液に浸漬すると、一部のニッケルが溶出すると共に、置換反応によって表面に黒色のルテニウム金属が析出する。この置換反応は液中に含有するルテニウム金属が略完全に無くなるまで続く。この時、塩酸溶液の色が塩化ルテニウム酸の褐色からニッケルの淡緑色になる。

50

尚、液中のルテニウムが略完全に無くなった時点で置換反応は終了するが、時として反応物が無くなってもニッケルの溶出が起り、水素が発生することがあるので、その直前で反応を止めると良い。

又、触媒担体 1 にルテニウム金属を担持するための置換反応時間としては特に限定されるものではないが、例えばルテニウム金属の担持量（厚さ）にもよるが、略10分程度で良い。温度は室温で良い。この時、加熱することで反応速度を上げることも可能である。

【0016】

以上の製法により製作された触媒担体 1 の表面にはルテニウム金属特有の表面積が大きく高活性な所謂ルテニウム黒の状態のルテニウム金属が析出する。代表的には塩化ルテニウム酸の 5 ~ 10% 塩酸水溶液に触媒担体 1 である金属フォームを室温で浸漬させる。

10

【0017】

尚、触媒を合金とする場合もルテニウム金属（白金族金属）のイオン化傾向はほぼ同じであり、ニッケルや鉄に比較して大きく異なるために液に混合液とするだけで目的の組成の合金層が得られるものである。これにより、有効な触媒を製作することができる。

【0018】

又、水蒸気改質反応して水素を得る物質がメタノールの場合、改質温度は400 程度から、メタンの場合には700 程度から、又ガソリンの場合では更に高温となるが、触媒自体は安定である。この時、金属フォームからなる触媒担体 1 は不安定になることがあり、使用温度に応じて金属フォームの仕様を変化させることが重要である。即ち、メタノールでは最も細かく、しかも表面積が大きい金属フォームを使用することができるが、メタン、その他の場合においては耐熱性を考慮したフォーム構造、例えばフォームを形成する肉厚（フォームの厚さ方向に連通状に点在（内在）する連続気孔群を三次元的に繋ぐ枝部の厚さ（線径））を大きくする等の必要性がある。

20

【0019】

次に、実施例 1 ~ 3 を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】

実施例 1

触媒担体 1 として見掛け厚さが 5 mm のニッケルフォームを用いる。このニッケルフォームは市販品の住友電工社製の商品名：セルメット、或いはエルテックシステムズ社製の商品名：レテック等を使用してもよいが、前述したようにウレタンフォーム等を用いて必要に応じて製作する。このニッケルフォームに触媒物質 2 としてルテニウムを担持させた。

30

即ち、塩化ルテニウム酸（ $H_2RuCl_6$ ）の 10% 塩酸水溶液を用意し、ニッケルフォームは中性洗剤で洗浄脱脂を行う。その後、60 ~ 10% 塩酸液に浸漬して表面の活性化を行う。これを更に脱イオンで十分に洗浄した後、室温で塩化ルテニウム酸液に浸漬する。

これにより、最初の 3 分は、全く反応が見られなかったが、その後、ニッケルフォームの表面が黒化すると共に液の色が薄くなり、淡緑色に変化した。この時点で急に水素発生が起ったので液から上げて水洗いを行った。すると、フォームの厚さ方向に連通状に点在（存在）する連続気孔群の孔面や気孔群を三次元的に繋ぐ枝部等のフォーム全体が黒色の被覆に覆われていることが確認された（図 1 の拡大図参照）。

40

【0021】

そして、得られた本発明の水蒸気改質触媒 A（以後、本製品という）を溶解して分析したところ、投影面に対して  $70g/m^2$  のルテニウムの析出が見られた。又、この時のルテニウムの回収率は 93 ~ 95% であることが分かった。

又、触媒として温度 400 におけるメタノールの改質反応試験を行った。この時、本製品を 10g、アルミナ粒子にルテニウムを担持させた従来の水蒸気改質触媒（以後、比較品という）を 100g 夫々反応器に入れ、夫々に水蒸気とメタノールとの混合ガスを通して改質反応試験を行って見たところ、比較品では圧力損失が 0.5 気圧であったが、本製品では圧力損失が殆ど認められなかった。これにより、本製品は容易に改質できることが分かった。

50

又、100時間連続して改質反応試験を行ってみたところ、本製品と比較品の両者ともに特段の変化は認められず本製品は比較品と同様に触媒として有効であることが分かった。

【0022】

実施例2

触媒担体1として見掛け厚さが10mmで、フォームを形成する肉厚(線径)が見掛け上2mmのニッケルフォームを用い、実施例1と同じ製法で板状の水蒸気改質触媒Aを製作した。この時、担持させる触媒物質2としてRu:Pt=90:10(モル)の組成からなるルテニウム合金を用いた。詳しく述べると、ニッケルフォームを処理する処理液を5%塩酸とし、これにRu:Pt=90:10(モル)の比率で混合させた塩化ルテニウムと塩化白金との混合液を用い、これを実施例1と全く同じ製法条件でニッケルフォームの表面に付着させた。これにより、ニッケルフォームの表面が黒色の被覆で覆われた。

10

【0023】

得られた水蒸気改質触媒Aを用いてメタンを水蒸気と反応させる水蒸気改質試験を行った。この時の反応温度は700である。すると、ほとんど圧力損失が無い状態で十分に改質が行なわれることが確認された。

【0024】

実施例3

触媒担体として見掛け厚さ3mmの鉄製短繊維焼結体を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で水蒸気改質触媒を製作した。

得られた水蒸気改質触媒を前述の実施例2と同じメタンを水蒸気と反応させる水蒸気改質反応試験を行った。すると、極めて良好な改質効率で水素が得られることが確認された。尚、斯かる改質試験では反応で得られた水素、CO<sub>2</sub>、及びCOの混合ガスを精練し、それにより得たCOは加熱用として使用したのでエネルギー効率は60%以上となることが分かった。但し、この時の生成水素中のCO濃度は10ppm程であり、再精製が必要であることが確認された。

20

【0025】

尚、実施例1~3において得られた本発明の水蒸気改質触媒Aを改質器に組み込む場合には厚めに製作した一枚の触媒Aを、又、それよりも薄く製作した数枚の触媒Aを多層に組み込む等任意である。又、数枚を多層に組み込む場合には各触媒A間に隙間を空ける等任意である。

30

【0026】

【発明の効果】

本発明の水蒸気改質触媒の製造方法は叙上の如く構成してなることから下記の作用効果を奏する。本発明によれば、ルテニウム又はルテニウム合金からなる触媒物質を担持させる板状の金属多孔体からなる触媒担体は鉄、ニッケル又はそれらの合金を用いて製作した金属フォーム又は金属短繊維焼結体である。それ故に、小型軽量で、大表面積の有効触媒面積を有する水蒸気改質触媒が得られる。従って、改質器に組み込むことで、高性能の触媒活性が得られる小型軽量の改質装置を製作することが可能になる。即ち、メタノール、メタン類を燃料とする燃料電池、特に車載用燃料電池の改質装置を極めて軽量且つ小型化することができる好適な水蒸気改質触媒を提供することができる。

40

【0027】

又、本発明によれば、ガスの透過についても抵抗は通常の編みメッシュ並みである。即ちガスの圧力損失が殆ど無いことから、改質触媒にガスを送るブロー等々の圧送装置の圧送能力は小さくて済む。

従って、前述したように改質器のみならず小型の圧送装置で済むことから、車載用燃料電池の改質装置として好適な水蒸気改質触媒となる。

【0028】

又、本発明によれば、触媒担体へのルテニウム又はルテニウム合金の担持を酸液からのイオン置換により行うことから、前述した高性能の触媒活性が得られる水蒸気改質触媒を簡単且つ安価に製作することができる。

50

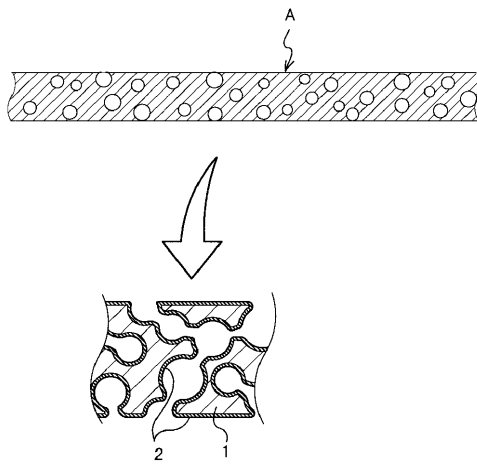
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明水蒸気改質触媒の実施形態の一例を示した断面図

## 【符号の説明】

A : 水蒸気改質触媒      1 : 触媒担体  
2 : 触媒物質

【図1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第00/026137(WO,A1)  
国際公開第00/006295(WO,A1)  
特開昭58-032001(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01J 21/00-38/74

C01B 3/00-3/58

H01M 8/00-8/24