

平成 22 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360366
 研究課題名（和文） 高活性シフト触媒と中温作動プロトン伝導体による新規水素製造—分離法の検討
 研究課題名（英文） Hydrogen production and separation processes employing proton conductor and water-gas shift reaction catalyst
 研究代表者
 江口 浩一（EGUCHI KOICHI）
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00168775

研究成果の概要（和文）：

200°CにおいてCsH₂PO₄/SiP₂O₇複合体を電解質とした電気化学セルを使用し、水素製造—分離過程の検討を行った。アノードへ加湿した一酸化炭素を供給し、通電した場合、カソードにおいて水素の生成が確認され、その生成量はファラデー則から予想される値と一致した。この結果より電極上で電気化学的に水性ガスシフト反応が進行することが明らかとなった。その際のアノード過電圧は加湿水素供給時と比較して非常に大きかった。アノードガス上流部分に水性ガスシフト活性を有する銅系触媒を設置すると、アノード過電圧は低減した。これは触媒上で水素が生成することに起因した。

研究成果の概要（英文）：

Electrochemical hydrogen pumping was investigated with a cell consisting of CsH₂PO₄/SiP₂O₇ composite electrolyte at 200°C. When humidified carbon monoxide was fed to the anode, the evolution rate of hydrogen at the cathode obeyed the Faraday's law. In this system, the water gas shift reaction was promoted electrochemically at the anode during polarization. The overpotential was much higher in humidified carbon monoxide than in humidified hydrogen. The Cu spinel catalyst located upstream of anode gas reduced anodic overpotential at low current densities due to the formation of hydrogen over the catalyst.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

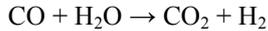
科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：水素ポンプ、中温作動、水性ガスシフト反応、無機酸素酸塩、水素製造、複合酸化物

1. 研究開始当初の背景

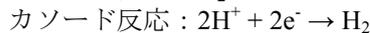
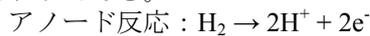
水素(H₂)は将来の新しいエネルギー媒体として期待されており、現在、炭化水素や含酸素化合物の部分酸化、水蒸気改質、自己熱改質により製造されている。一連の水素製造プロセスにおいて、水性ガスシフト反応は高温で生成した一酸化炭素(CO)を多く含む改質ガスを、水蒸気(H₂O)との反応によってH₂と二酸化炭素(CO₂)に変換するものである。

水性ガスシフト反応：



シフト反応は発熱反応であるため平衡論的には低温ほど有利であるが、実際には触媒活性が十分となる200-250°C程度の温度で運転される。一般的な触媒としてはCu/ZnO/Al₂O₃が挙げられる。

このような過程で生成したガス中にはH₂だけでなくCOやCO₂が含まれるため、高純度のH₂を得るには分離操作も重要となる。有効なH₂分離手法の一つとして、電気化学反応を利用した水素ポンプが挙げられる。この方法では、電解質にプロトン伝導体を使用した電気化学セルにおいて、アノードにH₂を供給し、外部から通電することにより、カソードでH₂を生成させる。それぞれの電極反応は以下のとおりである。



その結果、カソードで高純度H₂を得ることができる。我々は200-250°Cの中温領域で優れたプロトン伝導性を有する無機酸素酸塩複合体固体電解質(CsH₂PO₄/SiP₂O₇、導電率：約50 mS cm⁻¹)を開発し、良好な燃料電池特性・安定性を確認してきた。

以上のことから、我々は触媒反応器と電気化学デバイスの動作温度領域が一致する点に着目した。この二つのデバイスを組み合わせることで、改質ガスから水性ガスシフト反応によって生成した水素を電気化学的に移動させ、CO、CO₂を含まない高純度のH₂を精製するシステムを構築することが可能となると考えた。

2. 研究の目的

(1) CsH₂PO₄/SiP₂O₇複合体を電解質とした電気化学セルの水素ポンプとしての基本特性を検討する。

(2) この電気化学セルのアノードへ加湿COを供給し、水素生成一分離装置としての動作性能を明らかにする。

(3) シフト反応に活性を有する触媒を使用した触媒反応と電気化学反応とを組み合わせた水素生成一分離装置の可能性について評価する。

3. 研究の方法

(1) CsH₂PO₄/SiP₂O₇複合体を電解質、カーボン担持白金(Pt/C)を電極に使用した電気化学セル(Pt/C | CsH₂PO₄/SiP₂O₇ | Pt/C)を作製した。水素ポンプとしての基本特性を検討するために、アノードへ加湿H₂ (30% H₂O/H₂)を供給し、通電した際のカソードにおけるH₂生成量をガスクロマトグラフにより測定した。またインピーダンス測定により電気化学セルの安定性を評価した。

(2) 加湿CO (30% H₂O/CO)を電気化学セルのアノードへ供給し、(1)と同様にカソードに生成したH₂量を測定した。また、その際のアノード過電圧を評価した。アノードのPt量と過電圧の関係についても検討した。

(3) アノードガスの上流部分に銅系スピネル触媒(CuFe_{1.5}Mn_{0.5}O₄)を設置した。本触媒は200-250°Cにおいて水性ガスシフト反応に活性を有する。設置には、銅系触媒を充填した改質器を使用する方法と銅系触媒とPt/C触媒の2層から成る複合電極を使用する方法を採用した。(2)と同様に加湿COを供給し、アノード過電圧を評価した。

4. 研究成果

(1) 200°Cにおける水素生成一分離手法を確立するために、電気化学セル(Pt/C | CsH₂PO₄/SiP₂O₇ | Pt/C)の利用可能性について検討した。アノードには加湿H₂を供給した。カソードには加湿アルゴン(Ar)または少量のH₂を含む加湿Arを供給した。カソードガス中のH₂の有無はインピーダンスに大きな影響を与えた。少量のH₂を加えることによりインピーダンスは非常に小さくなった。この結果は、電極近傍と電極から離れた沖合のH₂濃度差が減少し、カソード反応が促進されたことを示唆した。以後、カソードには少量のH₂を含む加湿Arを供給して実験を行った。

カソードにおけるH₂生成速度を測定した(図1)。点線はファラデー則に基づき計算した理論生成速度である。2回の測定結果は理論値と一致し、高い再現性を示した。電流密度1000 mA cm⁻²を通電した際、アノード-カソード間の電位差が約5V上昇した。開回路状態でのインピーダンスを測定したところ(図2)、1回目の測定前後ではオーム抵抗の大きな変化は見られなかったのに対し、2回目の測定後ではオーム抵抗および分極抵抗の増加が確認された。この結果は、1000 mA cm⁻²の通電時の反応過電圧が大きく、電解質の部分的な分解が引き起こされたことに起因する。しかし、H₂生成量は理論値と一致していることから、電解質の部分的な劣化は水素ポンプの電流効率に影響しないことが明らかとなった。以上のことから、本電気化学セル

が水素ポンプへ使用できることが示された。

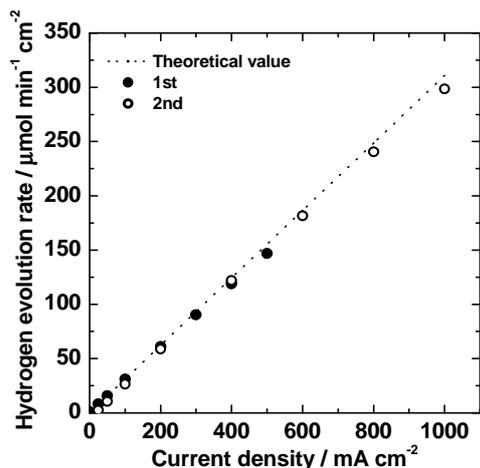


図1 アノードへ加湿 H₂ を供給し、通電した際のカソードにおける H₂ 生成速度と電流密度の関係。

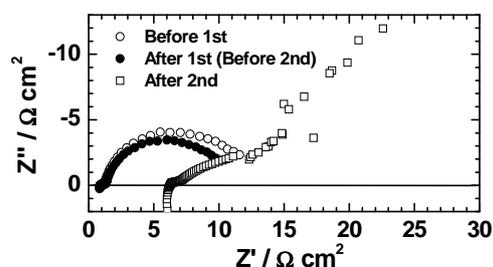


図2 アノードへ加湿 H₂ を供給した際の開回路状態でのインピーダンス。

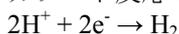
(2) 電気化学セル (Pt/C | CsH₂PO₄/SiP₂O₇ | Pt/C) のアノードへ加湿 CO を供給し、水素生成-分離特性を調べた。まずこの条件におけるアノード反応について検討した。電極に使用した Pt 触媒は 200°C において水性ガスシフト反応に対して不活性であることが知られており、実際に開回路状態ではアノードにおいて H₂ の生成はほとんど確認されなかった。また通電中、図 3 及び次式に示すように、アノードでは電気化学的に促進された水性ガスシフト反応と水の電気分解が起こる可能性が考えられる。

(a) 電気化学的水性ガスシフト反応

アノード反応：

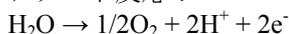


カソード反応：

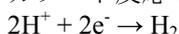


(b) 水の電気分解

アノード反応：



カソード反応：

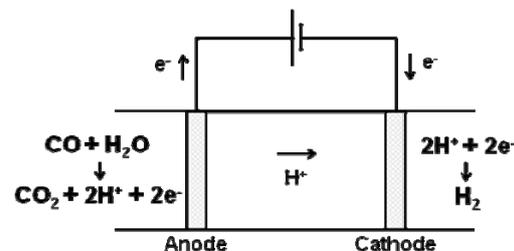


そこで通電中のアノード反応を特定するた

めに、アノードで生成する CO₂ 量をガスクロマトグラフにより測定した。その結果を表 1 に示す。計算値はファラデー則に従い電気化学的水性ガスシフト反応が進行した際に生成が予想される CO₂ 量である。実測値は計算値に近く、水性ガスシフト反応がアノード上で電気化学的に促進され、H₂ の生成-分離が行われたことが明らかとなった。また加湿 CO または加湿 Ar (30% H₂O/Ar) をアノードに供給した際の過電圧を測定した(図 4)。加湿 CO を供給した場合の方が過電圧は低く、この結果からも電気化学的水性ガスシフト反応がアノード上で進行することが示唆された。

加湿 CO を供給した場合のカソードにおける H₂ 生成速度は、加湿 H₂ を供給した場合と同様、ファラデー則から計算した値と一致した(図 5)。この条件におけるアノード反応過電圧について評価した。加湿 H₂ を反応ガスとした場合と比較して、加湿 CO を供給すると 2 桁以上高い過電圧を示した。そこでアノードの Pt 担持量の増加により過電圧の低減を試みた(図 6)。その結果、過電圧は低減したが、大幅な改善には至らなかった。また Pt 担持量によらず、電流密度の対数に対する過電圧の傾きは変化せず、反応機構が同じであることが示唆された。以上の結果より、Pt 触媒のみでは電気化学的に加湿 CO から H₂ の生成-分離を行うことが困難であることが明らかとなった。

(a) 電気化学的水性ガスシフト反応



(b) 水の電気分解

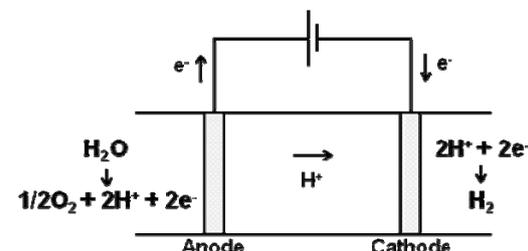


図3 (a)電気化学的水性ガスシフト反応、(b)水の電気分解

表 1 通電中のアノードにおける CO₂ 生成速度

電流密度 / mA cm ⁻²	CO ₂ 生成速度 / μmol min ⁻¹ cm ⁻²	
	実測値	計算値
5	1.28	1.55
10	2.98	3.11

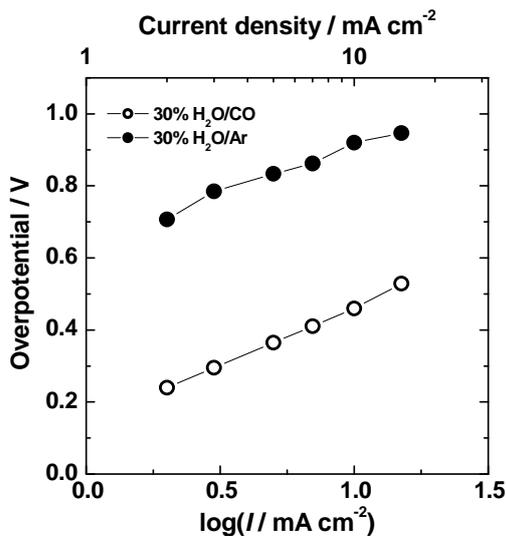


図 4 加湿 CO または加湿 Ar を供給した際の
アノード過電圧変化。

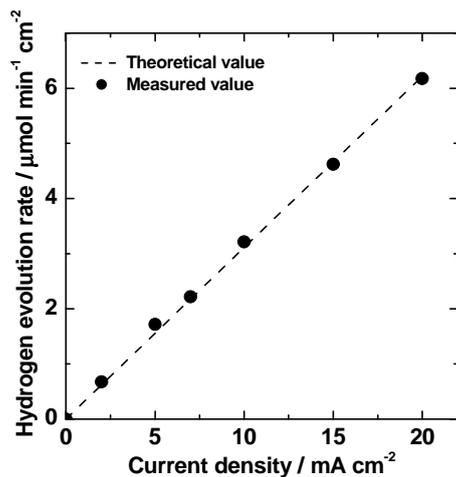


図 5 アノードへ加湿 H₂ を供給し、通電した
際のカソードにおける H₂ 生成速度と電流密
度の関係。

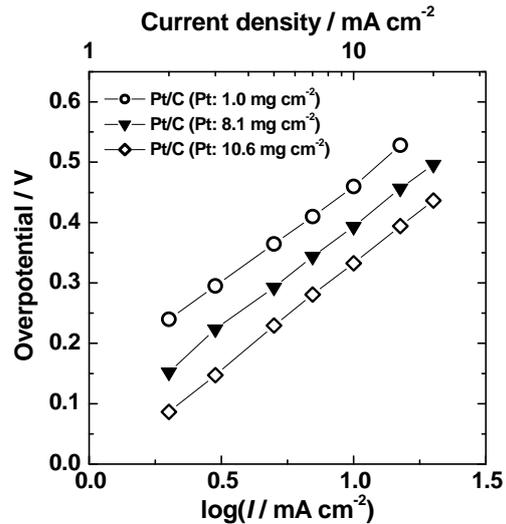


図 6 アノードの Pt 担持量を変え、加湿 CO
を供給した際のアノード過電圧変化。

(3) Pt 電極触媒により電気化学的水性ガスシフト反応が進行するが、その反応過電圧は非常に大きい。そこでアノードガスの上流部分に銅系スピネル触媒(CuFe_{1.5}Mn_{0.5}O₄)を設置し、触媒的水性ガスシフト反応を進行させ、生成した H₂ を水素ポンプで分離することを試みた。

まず、図 7 に示すようにアノードガス上流にシフト反応活性を有する触媒(銅系スピネル CuFe_{1.5}Mn_{0.5}O₄ とアルミナ Al₂O₃ の混合触媒)を充填した改質器を設置し、改質器の空間速度と反応温度がアノード過電圧へ与える影響を検討した(図 8、9)。改質器へ供給する加湿 CO ガスの流速を低下させ、空間速度を小さくすると、シフト反応が進行するため、アノード過電圧は減少した。また改質器の温度が 100°C および 200°C の場合、改質器を使用しない場合と同程度の過電圧を示したことから、200°C 以下においてスピネル触媒上でほとんどシフト反応が進行していないことが示唆された。250°C の場合、低電流密度域でアノード過電圧の低減が認められ、改質器が有効であることが分かった。しかし、高電流密度域になると改質器を使用しない場合よりも高い過電圧を示した。

次に、スピネル触媒と Pt 触媒の 2 層から成る複合電極をアノードに使用し、その過電圧を測定した(図 10)。電極に塗布できるスピネル触媒の量は少ないため、触媒的なシフト反応における空間速度は非常に大きくなった。しかし、改質器を使用した場合と同様に、複合電極を用いたセルにおいても低電流密度域で、アノード過電圧の低下が確認された。通電する電流密度を大きくすると、電極の多孔性が十分でないため、ガス拡散が阻害され、

大きな過電圧が認められた。以上の結果より、シフト反応用触媒の設置位置や電極微構造を最適化することにより、加湿 CO からの H₂ の製造・分離をより効率的に行うことが可能であると考えられる。

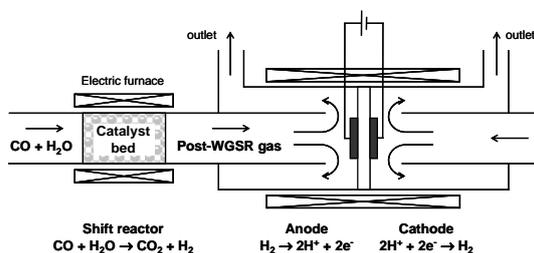


図 7 改質器を前段に設置した水素ポンプ。

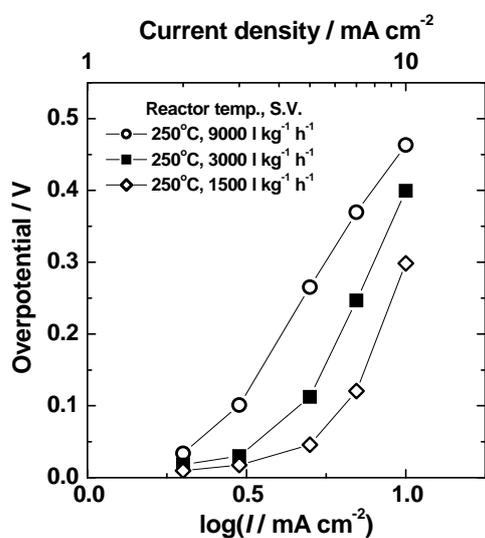


図 8 加湿 CO を供給し、改質器の空間速度を変化させた際のアノード過電圧変化。

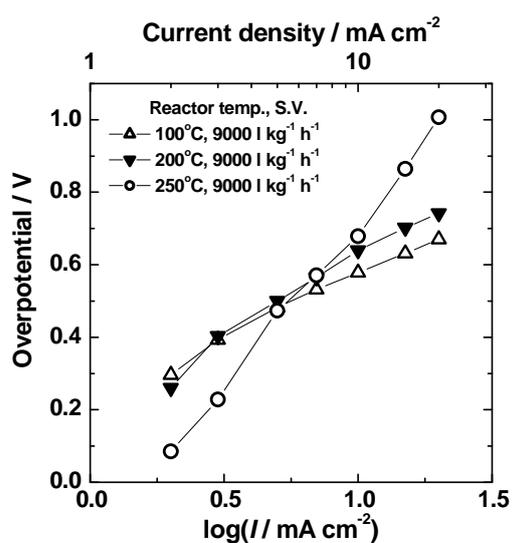


図 9 加湿 CO を供給し、改質器の温度を変化させた際のアノード過電圧変化。

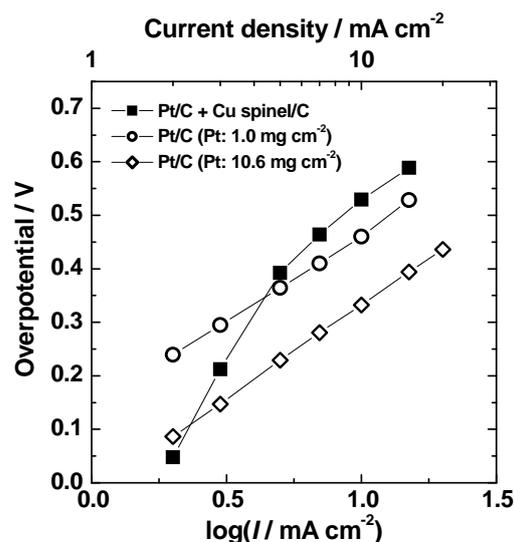


図 10 加湿 CO を供給した際のアノード過電圧変化。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Electrochemical Hydrogen Production from Carbon Monoxide and Steam with a Cell Employing CsH₂PO₄/SiP₂O₇ Composite Electrolyte, Journal of the Electrochemical Society, 156(12), 2009, B1389-B1393, 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Electrochemical hydrogen production with a cell employing CsH₂PO₄/SiP₂O₇-based composite at intermediate temperatures, 17th International conference on Solid State Ionics, 2009.7.1, Toronto
- ② 室山広樹、松井敏明、菊地隆司、江口浩二、中温作動水素ポンプを用いた電気化学的水性ガスシフト反応、電気化学会第 76 回大会、2009.3.30、京都

6. 研究組織

(1)研究代表者

江口 浩一 (EGUCHI KOICHI)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00168775

(2)研究分担者

菊地 隆司 (KIKUCHI RYUJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40325486

(2007年度)

松井 敏明 (MATSUI TOSHIAKI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90378802