

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655197

研究課題名(和文)プロトン輸送混合導電体を利用した新規な低エネルギー消費型水素分離膜

研究課題名(英文)Novel hydrogen separation membrane based on a dual-phase mixed H⁺-e⁻ mixed conductor

研究代表者

寺岡 靖剛 (Teraoka, Yasutake)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：70163904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：炭素材料とナフィオンの混合体膜において、それぞれの相が連結して電子伝導相、イオン伝導相として働く全く新しい概念に基づく「コンポジット型プロトン輸送混合導電膜」について検討した。H₂(高分圧)、Pt触媒|膜|Pt触媒、H₂(低分圧)のセルの配置で選択性100%の水素透過膜が構築でき、膜中のナフィオンの体積分率の向上、膜/Pt/気相(水素)の三相界面の増大のための触媒材料の工夫、雰囲気の水素分圧制御により、1m²の膜で1分間当り0.7リットルの水素が分離できる膜の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The novel H₂ separation membrane with 100% selectivity is proposed based on a dual-phase mixed H⁺-e⁻ mixed conductor. The membrane consists of Nafion as a proton (H⁺) conductor and carbon as an electronic conductor, and each phase forms interconnecting network to make the trans-membrane H⁺ and e⁻ conduction possible. The H₂ separation performance increased with increases in the volume fraction of Nafion in the composite film, in three-phase boundary among Pt catalyst, membrane and H₂ gas, and in humidity of ambient atmosphere. By fine-tuning those parameters, it has been succeeded to fabricate the membrane with the permeation flux of 0.7 mL min⁻¹ m².

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：水素 分離膜 混合導電体

1. 研究開始当初の背景

水素はクリーンなエネルギー源として、その製造と利用は低炭素社会の実現に不可欠である。しかし、炭化水素や水を原料として得られる二次エネルギーである水素を利用するためには、効率的な分離方法の開発が不可欠である。これまで、高分子、ゼオライト、パラジウム、プロトン導電体を用いた膜分離法が世界各国で検討されているが、水素透過選択性、水素透過速度や価格などの点で問題点を抱えている。

低エネルギー消費型酸素分離として酸素イオンの電子を導電種とする混合導電体を用いる手法がある。このイオン輸送混合導電体膜の考え方をプロトン/水素系に応用すれば、選択率 100%で水素分圧差のみを駆動力とする低エネルギー消費型水素分離膜が構築できる。

現在、商業ベースの水素の約 90%は炭化水素類(天然ガス、石油)の水蒸気改質により製造されている。高純度水素製造プロセスの最下流に位置する H₂/CO₂ 分離装置として主に PSA (Pressure Swing Adsorption) が使われているが、PSA では 25~30%の水素回収ロスが発生すると言われている。本研究でターゲットとする水素分離膜は選択率が 100%で、原理的にロスなしに純水素が得られるため、実用に要求される透過速度性能がクリアできれば、低炭素社会における水素利用を加速する新規技術になり得る。

2. 研究の目的

本課題は、低炭素社会実現に不可欠な水素利用のキーテクノロジーの一つである新規な低エネルギー型水素分離法に関する研究である。電子導電体としての炭素材料とプロトン導電体としての固体高分子固体電解質からなる「コンポジット型プロトン輸送混合導電膜」が、100 以下において選択率 100%で水素を分離できる他に類をみない膜として作動するという成果をベースにして、混合導電体利用水素分離のサイエンスの把握と確証、膜材料や水素解離・再結合触媒の検討・高度化を行い、新規水素分離技術としての基盤を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、100 で作動するプロトン導電体/電子導電体コンポジット膜による 100% 水素選択性を持った水素分離膜の開発とその学術基盤の確立を検討するものであり、その目的達成のために以下の項目を検討した。

(1) プロトン導電体と電子導電体からなるコンポジット混合導電体膜;高分子固体電解質と炭素材料を基盤材料に用いるコンポジット混合導電体膜の最適化や緻密膜の作製方法を検討した。

混合導電膜の電子導電体として用いる炭素材料には、カーボンペーパー (CP) およびカーボンブラック (CB) を用いた。CP を用

いた混合導電膜は、CP の表裏両面に 20 wt. % Nafion 分散溶液を吸収しなくなるまで滴下し、Nafion 含浸 CP を 70 で 4 時間乾燥させ、ホットプレス (HP、圧力: 4.8 MPa、温度: 145、時間: 3 min) を行った。その後、プレート温度を 120 (ガラス転移温度) 以下まで急冷し、Nafion-CP 混合導電体膜を作製した。

一方、CB を用いた混合導電膜は、20wt.%Nafion 分散溶液中に CB および 1-プロパノールを分散させ、得られた分散溶液を 70 で 4 時間乾燥させることで作製した。

(2) 水素解離・再結合触媒; Pt 系触媒を用いて触媒材料探索、高分子固体電解質との混合による三相界面拡大策の検討、膜への付与方法を検討した。

水素解離、再結合触媒として、Pt ブラックおよび 46wt%Pt/C を用いた。これらの触媒を 5 wt.%Nafion 分散溶液中に適量分散させ、触媒ペーストを調製した。作製した混合導電膜への触媒塗布は、スパチュラまたはスクリーン印刷法により行った。

(3) 作製した膜の水素透過性能とその水素濃度、温度、膜厚、雰囲気の水蒸気分圧依存性を測定し、高性能水素透過膜を開発するとともに、混合導電型水素透過機構の解明を行った。

水素透過試験装置の概略図を Fig.1 に示す。水素透過速度は作製した膜を隔壁として用いて H₂/N₂ ガスを 50 ml/min 供給し、透過した水素を Ar ガス (200ml/min) でスイープした。透過水素量はガスクロマトグラフにより定量分析し、透過性能を評価した。

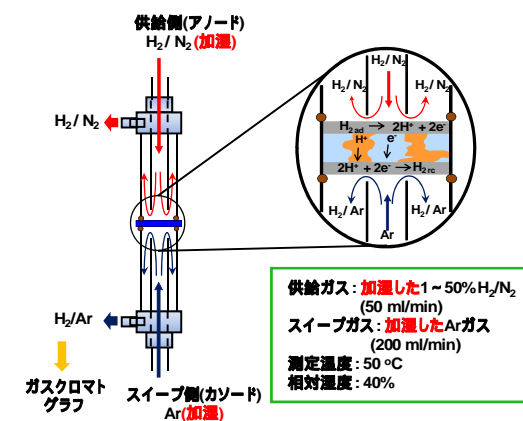


図1 水素透過試験装置の概略図

4. 研究成果

電子導電体に CP および CB を用いた混合導電膜だけでは水素透過は観測されず、触媒を膜両面に塗布することで水素透過が観測された。このことから、プロトン導電体/電子導電体コンポジット膜による水素分離には水素の解離、再結合用触媒が不可欠であり、電気化学的透過が強く支持される。

図2に電子導電体としてCPを用いた混合導電体膜(CP-Nafion膜)の塗布触媒の違いによる水素透過性能を示す。触媒としてPtブラックを単独で塗布した場合(図2B、C)、塗布量が少ないと水素濃度10%以上で透過速度(J_{H_2})が飽和するのにに対し、塗布量が多いと J_{H_2} が増加するとともに、高水素濃度まで濃度依存性を示した。これは、Pt量の増加によりアノード側でのプロトン生成(供給)量が増加するためと考えられる。電極反応が起こる膜/Pt/気相(水素)の三相界面を増やす目的で、Pt触媒とイオノマー(Nafion)の混合物を塗布した。PtブラックはNafion分散液への分散性が低く水素透過能が低下した(図2D)が、Pt/CではNafion分散液への分散性が高く、より少ないPt量(2.0 mg cm⁻²)で、Ptブラックを8.8 mg cm⁻²塗布した膜に近い透過性能を示した(図2E)。また、Pt/C分散溶液に加える1-プロパノール量が多くなるとともに、水素透過速度が減少した。これは、溶液に含まれるNafion重量が減少することで、三相界面形成密度が減少したためと考えられる。これらの結果から、水素透過性能はPt/C-Nafionと混合導電体膜との接触による界面が十分形成されていることが重要であると言える。

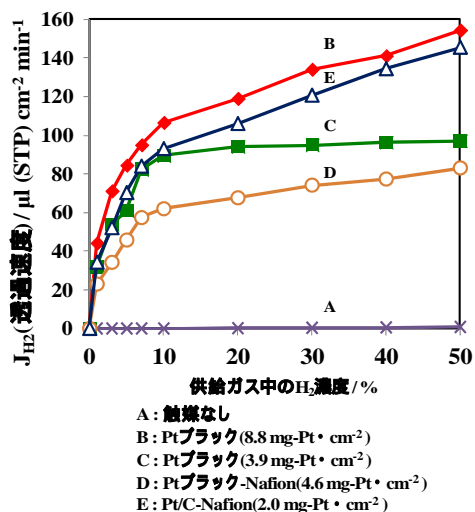


図2 CP-Nafion膜の塗布触媒の違いによる水素透過性能

図2の評価で用いた混合導電体膜では、スパチュラを用いて膜表面に触媒を塗布していたが、触媒塗布量及び塗布状態の再現性が低いという課題があった。そこで、分散剤に1-ヘキサノールを用いたPt/C-Nafion触媒ペーストを作製し、スクリーン印刷法による触媒塗布を試みた。図3にCP-Nafion膜の両面にPt/C-Nafion触媒ペーストをスクリーン印刷法で塗布した膜とスパチュラによる塗布を行った膜について水素透過試験を行った結果を示す。塗布触媒量が同じであれば、どちらの膜でも同程度の水素透過速度を示した。しかしながら、スクリーン印刷法ではスパチュラを用いた場合に比べ、触媒の塗布量や膜の均一性制御に優れており、高い再現性

を示すことが分かった。

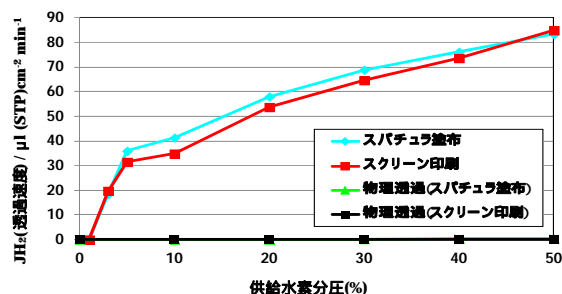


図3 CP-Nafion膜へのPt/C-Nafion触媒ペースト塗布法による水素透過性能。スクリーン印刷法とスパチュラによる触媒塗布膜について評価を行った。

触媒量が透過速度に及ぼす影響について検討するために、同一膜にスクリーン印刷によるPt/C-Nafion触媒の塗布を繰り返し、塗布回数に応じて水素透過試験を行った(図4)。その結果、スクリーン印刷回数の増加(触媒量の増加)とともに透過速度が低下することが分かった。従って、触媒量の増加は水素透過速度には寄与せず、触媒膜厚の増加による拡散段階が影響していると考えられる。

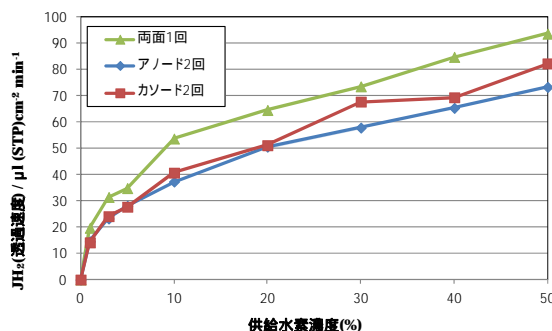


図4 スクリーン印刷回数による透過速度の比較

水素透過速度に影響する因子を特定するために、膜間抵抗値がほぼ同じである二種類のCP(CP1、CP2)を用いて水素透過膜を作製し、水素透過速度を測定した。その結果、触媒膜厚が同じであるにも関わらず、水素透過速度に明瞭な差が認められた(図5)。両者の水素透過速度の違いの原因を明らかにするために、水銀ポロシメトリー測定によりCPの細孔容量の測定を行った(図6)。その結果、CP1とCP2では細孔容積が大きく異なっており、より高い水素透過能を示すCP1は細孔容積がCP2より大きいことが分かった。つまり、細孔容量はNafionの含浸量に関係しているため、プロトン導電体の量が多いほど透過速度が高いと示唆された。

Nafion含浸量の多いCPの透過速度が高い原因としては、プロトン導電体であるNafionの量が多く、プロトン伝導の経路が大きいこと(透過速度 膜内のプロトン伝導速度)、Pt/C触媒とNafionの接触面積が大きいこと(透過速度 触媒プロトン伝導体間のプロトン伝導)が考えられる。これらの結果より、水素透過速度にはプロトン伝導が大きく関わっていることが示唆される。

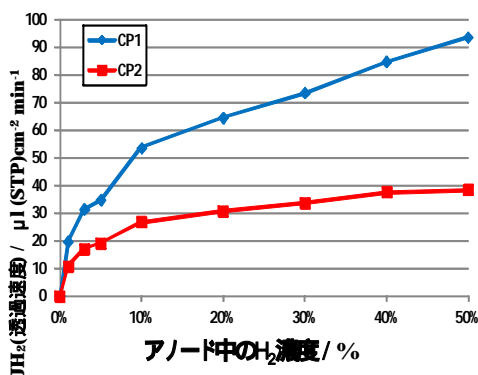


図5 CPの違いによる水素透過速度の比較。

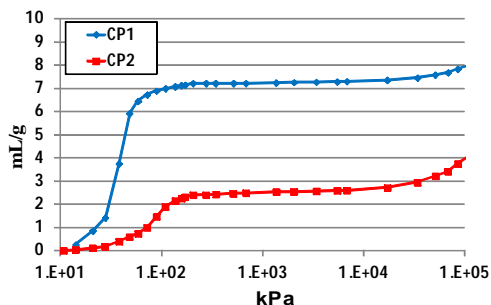


図6 水銀ポロシメトリーによるCPの細孔容積評価。図中のCP1、CP2は図5の結果に対応。

以上の結果より、混合導電体膜を用いた水素透過速度にはプロトン伝導が大きく関わっていることが示唆された。プロトン導電体として用いている Nafion は高湿度になるにつれプロトン伝導度が上昇することが分かっている。そこで、透過速度の湿度依存性について検討を行った。図7にCP-Nafion 膜について、動作温度を 50、相対湿度 40%RH、60%RH、90%RH での透過試験結果を示す。その結果、高湿度なるにつれ透過速度が大きく向上する結果が得られた。また、相対湿度 60%以上ではこれまで確認されていた微量の N₂ 物理透過が確認されなかった。これは、湿度により Nafion が CP 中へ膨潤したことによると考えられる。

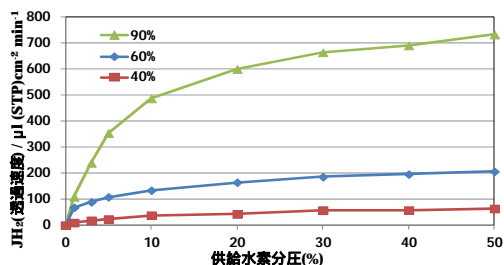


図7 CP-Nafion 膜の水素透過速度の湿度依存性。湿度は 50 での相対湿度を示す。

以上の結果を総合して、電子導電体（炭素材料）とプロトン導電体（ナフィオン）からなる新規な「コンポジット型プロトン輸送混合導電膜」に対して、以下の知見が得られた。
 (1) 炭素材料としては、予め膜状に加工されたカーボンペーパー、ナフィオンと混合後

の成膜時に炭素材料同士が接合して電子導電相として働くカーボンブラック等の粉末を用いることができる。

(2) 炭素/ナフィオンコンポジット膜において、炭素による電子導電性を損なわない範囲で、プロトン導電相として働くナフィオンの体積分率をできるだけ大きくできる構造が好ましい。

(3) 水素透過のためには、コンポジット膜両面に水素の解離、再結合用の Pt 触媒が必須である。Pt の分散度、膜/Pt/気相（水素）の三相界面の増大、拡散抵抗にならない膜厚、Pt 使用量の低減、作製の再現性等の観点から、Pt/C とナフィオンの分散液を適度な厚みでスクリーン印刷する方法が最適である。

(4) ナフィオンのプロトン導電性の水蒸気分圧依存性により、水素供給側、透過側の水蒸気分圧が高いほど水素透過速度も大きくなる。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

Yasutake Teraoka、(特別講演) Carbon Researches in an Inorganic Materials Chemistry Laboratory、The 11th Three Countries Joint Symposium on Carbon Saves the Earth”(The CSE2013)、2013 年 11 月 10-12 日、雲仙(長崎)

早川善久、永長久寛、寺岡靖剛、Pt 触媒/コンポジット混合導電体膜による新規水素分離膜、第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日、福岡

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺岡 靖剛 (Yasutake Teraoka)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
 研究者番号：70163904

(2)研究分担者

(3)連携研究者