

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656390

研究課題名(和文) バイオガス由来の一酸化炭素を用いる水蒸気分解反応

研究課題名(英文) Decomposition of Water Vapor Using Carbon Monoxide Formed from Biogas

研究代表者

平田 好洋 (HIRATA, Yoshihiro)

鹿児島大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80145458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Co-GDC (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})カソード / GDC多孔質電解質 / Fe-GDCアノードの電気化学セルを用いてCO-H₂O系の反応を400-700 °Cで行った。体積比H₂ / CO₂ = 1の混合燃料が大量に生成した。H₂ガスの割合は、低温で高い値を示した(400 °Cで45% H₂, 40%CO₂)。Coと比較してクラーク数が高くかつ安価であるMnOをカソード材料として検討した。H₂は高温側で生成し、700 °Cでは23-62%の割合となった。

研究成果の概要(英文)：The reaction of CO gas with H₂O vapor was examined at 400-700 °C using an electrochemical cell of Co-GDC (Gd-doped ceria) cathode / porous GDC electrolyte / Fe-GDC anode. The electrochemical shift reaction of CO with H₂O produced a H₂-enriched mixed gas at lower temperatures. After the decomposition of H₂O vapor, no oxidation occurred in Co metal of the cathode. The produced O₂ ions, H₂ fuel and CO gas were transported to the anode through the porous GDC electrolyte. In the anode, CO gas reacts with O₂ ions to produce CO₂ gas and electrons. Fe metal of the anode was oxidized to form Fe₃O₄ and GdFeO₃ through the reaction with GDC. The application of abundant MnO to the cathode for the above-described cell was investigated. In the cathode, oxidation of MnO by H₂O and electrochemical reduction of Mn₃O₄ occurred. H₂ and CO₂ gases were produced through the cell with MnO cathode. The fraction of H₂ gas of outlet gas increased at a high heating temperature and was 23-62% at 700 °C.

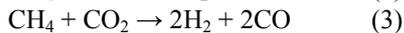
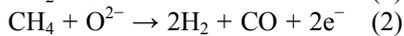
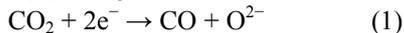
研究分野：無機材料・物性、無機材料化学、複合材料工学

キーワード：バイオガス 一酸化炭素 水素 水蒸気 二酸化炭素 電極 電気化学セル シフト反応

1. 研究開始当初の背景

わが国は世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して 2050 年までに半減する、長期目標を国際社会に提案した。その為には日本も現状から 60-80 % の削減目標を掲げ、世界に誇れる低炭素社会の実現を目指す必要がある。これらを踏まえ低炭素社会づくりの行動計画が閣議決定された(2008 年 7 月 29 日)。一方、我国で使用する燃料(天然ガス・石油・石炭)は、ほぼ 100 % 輸入に依存しており、海外の情勢により安定的な燃料の供給がストップする可能性もある。これに対して、身近に存在する国内の食物残渣(2000 万トン/年間、未利用率 75 %)、焼酎滓(48 万トン/年間)、下水汚泥(8000 万トン/年間、未利用率 30 %)および家畜排泄物(8700 万トン/年間、未利用率 10 %)などのメタン発酵で生成するバイオガスを原料とする水素の活用は、低炭素社会や循環型社会の実現に大きく寄与する。

研究代表者は多孔質で薄いガドリニウム固溶セリア電解質 (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}, GDC)、Ni/GDC カソード、Ru/GDC アノードからなる電気化学反応器を作製した(図 1)。GDC は高い酸化イオン導電性を示し、水素雰囲気では電子導電性も付与される。これに外部より 10⁻⁶-10⁻¹ A/cm² 程度の弱電流を流しつつ、CH₄-CO₂ 混合ガスのドライリフォーミングを試みた。セルのカソード側で電子が導入され下の(1)式により CO₂ の還元が促進され、CO が生成する。アノード側では GDC を経由して輸送された酸化イオンとメタンの反応が起こり、H₂ と CO が生成する。全反応は(3)式となる。



我々はこの反応器に 1-5 V の電圧を印加することで、持続的なガス改質に成功した(鹿児島大学特許 5376381 号、国際出願 PCT/JP2009/061426、Ceram. Inter., 35, 2023-2028 (2009), J. Ceram. Soc. Japan, 117, 1147-1152 (2009), J. Ceram. Soc. Japan, 119 (2011), 794-800)。1993 年 1 月以降の特許調査では、本研究に抵触する特許は見当たらない

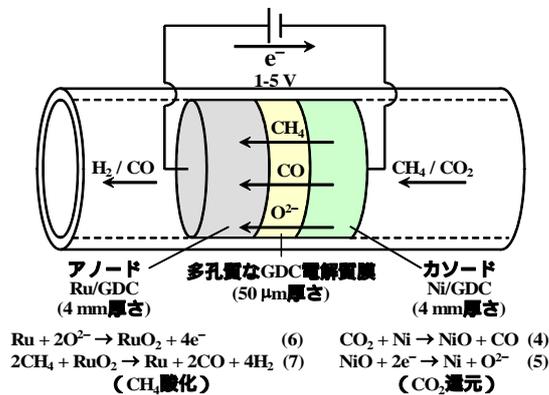


図 1 CH₄-CO₂ 改質器の概略図

った。本研究では、生成した CO の大きな反応性を利用して、H₂O から H₂ を取り出す実験的研究を遂行する。

2. 研究の目的

研究代表者は低炭素社会の実現に向けて、メタン菌の作用で発生する未利用の国産バイオガス(食物残渣、焼酎滓、下水汚泥等から発生し、CH₄ 60 %、CO₂ 40 %を含む)を多孔質の Gd 固溶セリア電解質(GDC)で電気化学的に改質すると、水素と一酸化炭素の混合燃料を瞬時に大量に合成できることを明らかにした(CH₄ + CO₂ → 2H₂ + 2CO)。この燃料は固体酸化物形燃料電池へ供給され発電が可能である。本研究では、生成した燃料中の一酸化炭素をさらに多孔質電気化学セル内で水蒸気と反応させ水素を得る技術を開発する(2H₂ + 2CO + 2H₂O → 4H₂ + 2CO₂)。二酸化炭素を分離した後の高濃度水素ガスは固体高分子形燃料電池へ供給され発電が可能である。分離した二酸化炭素の一部は、メタンに富むバイオガスと再度混合することで水素/一酸化炭素系燃料に変える。二酸化炭素のクローズドシステム化が可能である。

3. 研究の方法

(1) 金属触媒の探索

CO-H₂O 系の反応(CO + H₂O → H₂ + CO₂)を促進させる触媒の探索のために、H₂ 及び CO₂ と各種金属の反応性を検討した。CuO、NiO、Al₂O₃、Fe₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂、SiO₂ の粉体を一軸加圧 100 MPa、等方加圧 150 MPa で直径 10 mm、厚さ 5 mm に成形した。成形後、空気中 800 で 2 h の焼結を行った。焼結体の相対密度は 45.7-67.7%であった。焼結体を石英ウールを用いて磁製管内に固定した。50 ml/min の 3 vol% H₂O-97 vol% H₂ を供給し、800 で 24 h の加熱で金属酸化物の還元を行った。その後、800 で 5 h、50 ml/min の CO₂ を供給した。水素還元後と CO₂ 反応後の生成相を X 線回折(XRD)確認した。

(2) 多孔質電気化学セルを用いた CO と H₂O からの水素製造

Co-GDC (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})カソード / GDC 多孔質電解質 / Fe-GDC アノード

GDC はシュウ酸塩共沈法で作製した。GDC 粉体と Co(NO₃)₂ 水溶液を Co : GDC = 30 : 70 (体積比)となるよう混合して 6 h 攪拌した。その後、凍結乾燥し、空気中 800 で 1 h 仮焼して Co₂O₃-GDC 粉体を得た。Fe(NO₃)₃ を空気中、600 で 1 h 仮焼して Fe₂O₃ 粉体を得た。Fe : GDC = 30 : 70 の体積比になるように混合し蒸留水中に分散させた。これを手動で 20 min 攪拌し自然乾燥させ、Fe₂O₃-GDC 粉体を得た。Co₂O₃-GDC カソード粉体、GDC 電解質粉体、Fe₂O₃-GDC 粉体を積層し、一軸加圧 80 MPa、等方加圧 150 MPa で直径 10 mm のペレットに成形した。Co₂O₃-GDC 電極、Fe₂O₃-GDC 電極の厚さは 5 mm、GDC 電解質

の厚さは0.5 mmであった。成形体を空气中、800 °Cで2 hで共焼結した。Pt線を溶接したPtメッシュをPtペーストを用いて電極の両側に接着した後、電気化学セルをアルミナホルダーに設置して、900 °Cで10分間、ガラスリングを加熱することで封着した。800 °Cに冷却した後、3 vol% H₂Oを含むH₂ガスを50 ml/minで24 h、カソード側へ供給し、酸化物を金属まで還元した(Co₃O₄ + 4H₂ → 3Co + 4H₂O, Fe₂O₃ + 3H₂ → 2Fe + 3H₂O)。その後、1 Vの電圧をポテンショスタットで印加した。81.2 ml/minで供給した10 vol% CO-90 vol% Ar混合ガスと2.9 ml/hで供給した水と混合し、カソード側へ供給した。この時のCO/H₂Oのガスモル比は1/7.35である。出口ガスの組成は、活性炭(60/80メッシュ)及び熱伝導度検出器を有するガスクロマトグラフィーを用いて100 °Cで分析した。

MnOカソードの検討

Coと比較してクラーク数が高くかつ安価であるMnOをカソード材料に用いた。MnSO₄水溶液中にGDCを体積比Mn:GDC=30:70で分散した。その後凍結乾燥、空气中1000 °C、1 hで仮焼してカソード粉体を得た。同様の方法でMnO-GDCカソード/GDC多孔質電解質/Fe-GDCアノードセルを作製し、CO-H₂O混合ガスの反応を行った。

4. 研究成果

(1) 金属触媒の探索

金属酸化物と水素の反応性

CuO、NiO、Fe₂O₃は水素雰囲気中で金属に還元された。その他の酸化物は還元されなかった。この結果は反応の標準ギブス自由エネルギー変化の傾向(図2の縦軸)と一致した。

金属とCO₂の反応

還元されたCu、Ni、FeとCO₂との反応を調べた。Feは800 °CでCO₂と反応しFeOが生成した。一方でCu及びNiはCO₂と反応しなかった。この結果も自由エネルギー変化の計算値(図2の横軸)と一致した。また、生成したFeOは800 °Cでの水素還元によりFeに還元された。

酸化還元が進行する電気化学セルの電極に対して、Feは有力な触媒候補となりうることが明らかとなった。

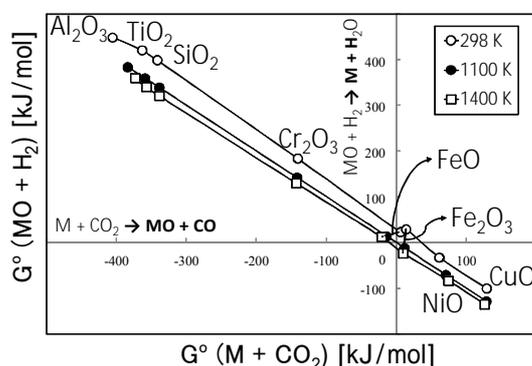


図2 金属とCO₂及びH₂の反応の標準ギブス自由エネルギーの温度変化

(2) 多孔質電気化学セルを用いたCOとH₂Oからの水素製造

Co-GDC (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})カソード / GDC多孔質電解質 / Fe-GDCアノード

図3は、体積比CO/H₂O=1/7.35のガスを400-700 °Cの多孔質GDC電気化学セルに供給したときの出口ガス組成を示す。全温度域で、体積比H₂/CO₂≈1のH₂-CO₂混合燃料が大量に生成した。H₂燃料の割合は、低温で高い値を示した。これは、熱力学的計算による予想と一致する。興味深い結果は、O₂ガスの生成量が少ないことである。X線回折を用いて、シフト反応前後の電極の生成相を調べた。調製時のカソードのCo₃O₄は、シフト反応後に金属Coに還元された。一方、シフト反応後のアノードにはFe、Fe₃O₄、GdFeO₃、GDCの4相が認められた。この結果から、カソード側でCoがH₂Oと反応してCoOとH₂を生成し(Co + H₂O → CoO + H₂)。CoOは電気的に還元されてCoとO²⁻イオンを生じる(CoO + 2e⁻ → Co + O²⁻)。カソード反応はH₂O + 2e⁻ → H₂ + O²⁻で表される。生成したH₂燃料、O²⁻イオン及び供給したCOガスは多孔質GDC層を通りアノードへ移動する。アノードのFe₃O₄において、COによる還元反応(Fe₃O₄ + CO → 3FeO + CO₂)と電気化学的酸化(3FeO + O²⁻ → Fe₃O₄ + 2e⁻)が起こり、COガスとO²⁻イオン間の反応が促進される。GdFeO₃のCOによる還元反応(2GdFeO₃ + CO → 2FeO·Gd₂O₃ + CO₂)と電気化学的酸化反応(2FeO·Gd₂O₃ + O²⁻ → 2GdFeO₃ + 2e⁻)も可能性がある。図3で示した少量のO₂ガスは、アノードでのO²⁻の放電と関係づけられる(2O²⁻ → O₂ + 4e⁻)。

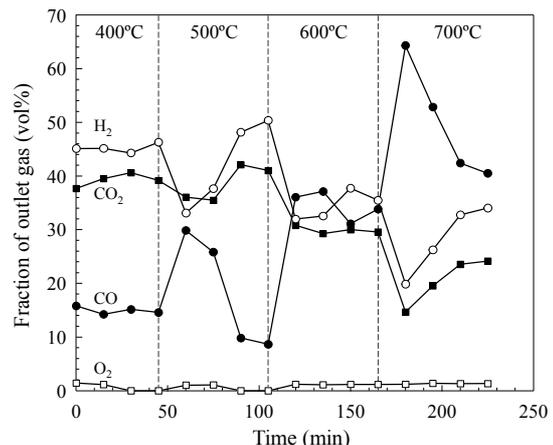


図3 400-700 °CのCo-GDCカソード/GDC多孔質電解質/Fe-GDCアノードセルの出口ガス組成

MnO-GDCカソード / GDC多孔質電解質 / Fe-GDCアノード

図4に実験時の出口ガス割合を示す。H₂はより高温側で生成し、700 °Cでは23.2-62.3%の組成になった。CO₂のガス割合と比べ1.6-5.2倍高い値であった。H₂ガス割合は温度の低下に伴い減少し、400-300 °Cでは5.0%以下となった。全温度域でO₂の生成はほとんど認め

られなかった。反応後の XRD パターンを調査したところ、カソードには MnO が生成し、アノードでは Fe₃O₄ の生成が確認された。カソードでは(8)、(9)式により H₂ が生成する。



アノードでは(10)、(11)式により CO₂ が生成する。



700 で CO₂ の生成量が少ないのは、Fe の酸化に O²⁻ イオンが消費されたことによる(3Fe + 4O²⁻ → Fe₃O₄ + 8e⁻)。

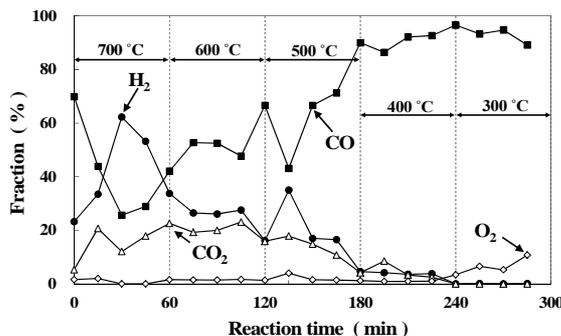


図 4 300-700 の MnO-GDC カソード / GDC 多孔質電解質 / Fe-GDC アノードセルの出口ガス組成

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 4 件)

K. Ueda, Y. Hirata, S. Sameshima, T. Shimonosono, Formation of Hydrogen from the CO-H₂O System Using Porous Gd-Doped Ceria Electrochemical Cell with MnO Cathode and Fe₃O₄ Anode, J. Asian Ceram. Soc., 査読有、3 巻、2015、82-87

DOI: 10.1016/j.jascr.2014.11.002

Y. Hirata, Y. Kisanuki, S. Sameshima, T. Shimonosono, Formation of Hydrogen by Electrochemical Reaction of CO Gas and H₂O Vapor Using Porous Gd-Doped Ceria Electrolyte Cell, Ceram. Inter., 査読有、40 巻、2014、10153-10157

DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.039

Y. Suga, R. Yoshinaga, N. Matsunaga, Y. Hirata, S. Sameshima, Electrochemical Reforming of CH₄-CO₂ Mixed Gas Using Gd-Doped Ceria Porous Electrolyte with Cu Electrode, Ceram. Inter., 査読有、38 巻、2012、6713-6721

DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.061

Y. Hirata, M. Ando, N. Matsunaga, S. Sameshima, Electrochemical Decomposition of CO₂ and CO Gases Using Porous Ytria-Stabilized Zirconia Cell, Ceram. Inter., 査読有、38 巻、2012、6377-6387

DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.010

〔学会発表〕(計 11 件)

上田孝樹、平田好洋、鮫島宗一郎、下之園太郎、多孔質電気化学セルを用いた CO と H₂O からの水素の合成、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島市)、2014 年 9 月 11 日

平田好洋、木佐貫祐、鮫島宗一郎、下之園太郎、水蒸気と一酸化炭素の電気化学反応を利用した水素の合成、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋ウィングあいち、2014 年 1 月 9 日

平田好洋、多孔質電気化学セルを用いるバイオガスからの水素の大量合成と CO₂ ガスの分解、再生可能エネルギー先端技術展 2013、北九州市西日本総合展示場、2013 年 10 月 18 日

平田好洋、バイオガス改質によるクリーンエネルギーの開発、第 3 回おたの研究開発フェア、東京都大田区産業プラザ PiO、2013 年 10 月 4 日

Y. Hirata, S. Sameshima, Potential Application of Porous Electrochemical Cell for Formation of Hydrogen and Decomposition of Carbon Dioxide, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, San Diego, USA, 2013 年 6 月 3 日

古川直樹、平田好洋、鮫島宗一郎、バイオガスを燃料とした固体酸化物形燃料電池の発電性能評価、日本セラミックス協会 2013 年会、東京、2013 年 3 月 18 日

上野真奈、平田好洋、鮫島宗一郎、松永直樹、金属酸化物電極の酸化還元反応を利用した CH₄-CO₂ 混合ガスの電気化学的改質、第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台、2013 年 1 月 9 日

N. Furukawa, Y. Hirata, S. Sameshima, N. Matsunaga, Evaluation of Electric Power of SOFC Using Reformed Biogas, The 14th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 鹿児島、2013 年 1 月 16 日

Y. Suga, R. Yoshinaga, N. Matsunaga, Y. Hirata, S. Sameshima, Electrochemical Reforming of CH₄-CO₂ Mixed Gas Using Porous Gd-Doped Ceria Electrolyte with Cu Electrode, The 29th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 韓国、2012 年 11 月 23 日

Y. Hirata, M. Ando, N. Matsunaga, S. Sameshima, Electrochemical Decomposition of CO₂ and CO Gases Using Porous Ytria-Stabilized Zirconia Cell, The 29th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 韓国、2012 年 11 月 23 日

平田好洋、安藤雅浩、松永直樹、鮫島宗一郎、イットリア安定化ジルコニア多孔質セルによる CO₂ と CO の電気化学的分解、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012 年 9 月 20 日

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：電気化学反応器並びにそれを使用した一酸化炭素及び水蒸気からの水素及び二酸化炭素の製造方法

発明者：平田好洋、鮫島宗一郎、下之園太郎

権利者：国立研究開発法人 科学技術振興機構

種類：特許

番号：特願 2013-168640

出願年月日：2013 年 8 月 14 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

平田研究室HP

<http://ace.cen.kagoshima-u.ac.jp/~muki/index.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

平田 好洋（HIRATA, Yoshihiro）

鹿児島大学・理工学研究科・教授

研究者番号：80145458

(2)研究分担者

鮫島 宗一郎（SAMESHIMA, Soichiro）

鹿児島大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00274861

松永 直樹（MATSUNAGA, Naoki）

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：40405543

（辞退、平成 24 年 8 月 10 日）