

ジメチルエーテルの改質による燃料電池用水素製造： 高活性CuFe₂O₄スピネル触媒, 1000時間活性を維持

イノベーションプラザ京都における育成研究 平成16年度採択課題

「燃料電池への利用を目的とした水素製造用スピネル触媒の開発」

代表研究者 京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 教授

江口 浩一



固体高分子形燃料電池（PEFC）は実用化に向けて活発な研究がなされており、燃料である水素をいかに貯蔵し、あるいは供給するかは今後に残された課題の1つである。ジメチルエーテル（DME）は、安全で比較的容易に水素に変換できるエネルギー媒体であり、これを変換してPEFC用の水素を製造する高活性で高耐久性な銅系スピネル触媒を開発した。

■ 研究内容, 研究成果

DMEからの水素製造では、DMEの水和反応と水と反応で生成するメタノールの水蒸気改質反応の二つの反応が起こる。DMEの水和反応には比較的高い温度が必要であるため、メタノール水蒸気改質に用いられる一般的な銅触媒では耐熱性が低く、熱による劣化が避けられない。本研究で開発した新規銅触媒は、銅を含むスピネル酸化物均一相をいったん形成後、還元することにより高分散の銅を母体酸化物であるスピネル化合物上に生成させた触媒で、このように生成した銅は母体酸化物と強い相互作用を保有しているため、焼結による熱劣化を受けにくい。その結果、従来触媒に比して極めて高い低温活性と耐熱性を示す。実際に還元処理により、30~40nmの銅がスピネル上に生成することを透過型電子顕微鏡観察により確認した（図1）。開発した触媒では、CuFe₂O₄スピネルを含む触媒が最も高活性で、DMEの転化率が350℃でほぼ100%、副生成物のメタンの生成がほとんどないという優れた反応成績を示した（図2）。さらにDMEの改質活性および耐久性を向上させるため、DMEの水和反応が起こる酸触媒のアルミナとCuFe₂O₄スピネルの混合物を空气中で熱処理したところ、新しい結晶相が生成し、耐久性と活性がさらに向上することを見出した（図3）。375℃という銅触媒としては非常に高い反応温度で触媒活性を1000時間程度維持した（図4）。またNiや

Coを第三成分としてCuFe₂O₄スピネルに添加するとさらに耐久性が向上することを見いだした。

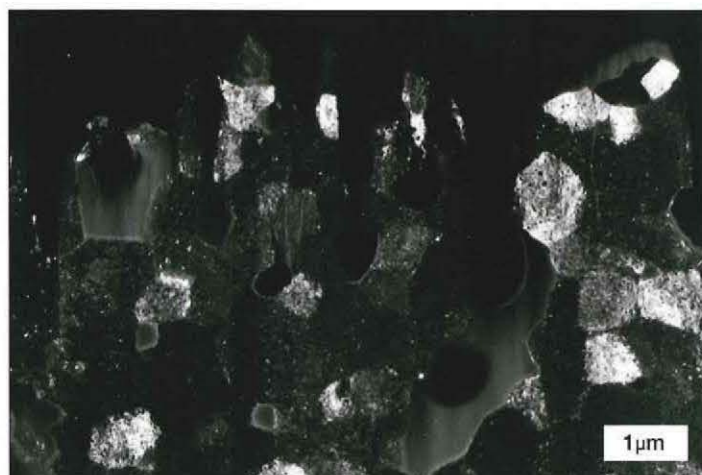
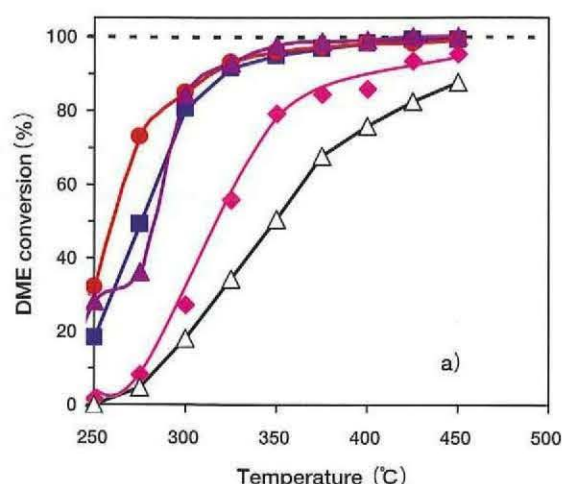


図1 250℃で水素還元処理したCuFe₂O₄のTEM像（暗視野像）。輝度の高い部分が金属銅。0.5μmから1μmの大きなCu粒子に加えて、スピネル相と判断される暗い部位の部分に、非常に小さな明瞭なスポットが見られる。これらは金属銅で、大きさは均一ではないが、50nm以下のCu粒子である。

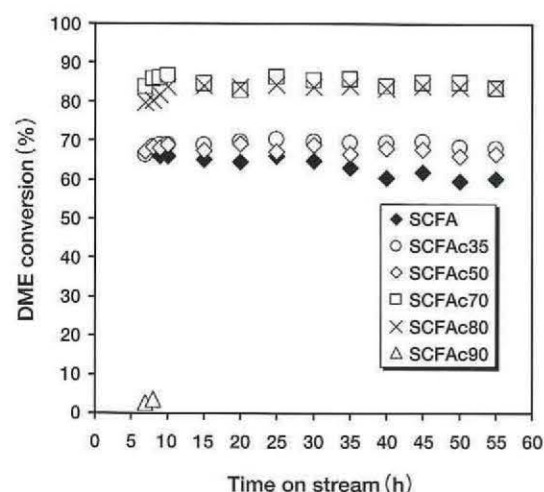
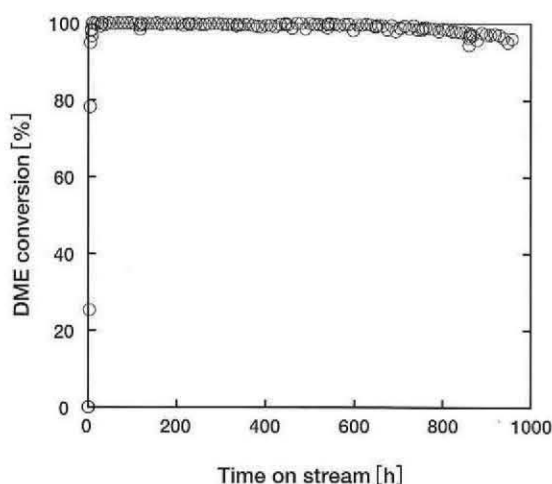
■ 今後の展開, 将来の展望

DME改質システムを机上構築し、改質触媒を実際の燃料電池改質システムに適用した場合のシミュレーションの結果、開発触媒を適用した場合は、既存のDME改質触媒を用いた場合に比べ、反応温度が低くなることから、改質効率面で優位性があることを確認できた。また、都市ガス・LPG・灯油等の既存燃料を原料とした燃料電池の改質システムと比較しても、効率面で優位であることが確認できた。改質器コストに関しては、低温改質可能であること、改質に貴金属触媒を使用していないこと、および脱硫が不要であることを考えると、都市ガス型や灯油型等と比べ確実に安価になるものと予想できる。したがって、今後、家庭用定置式

燃料電池への適用において、さらなる耐久性の向上と、起動停止の触媒耐久性への影響など、想定される操作条件での触媒活性および劣化挙動を明らかにする必要がある。特に触媒の耐久性の向上が、開発触媒の本格的な工業化には欠かせない要素であるため、開発触媒の劣化要因および劣化機構を明確にし、触媒の飛躍的な長寿命化に向けた研究を今後展開する。開発触媒の製品化においては、工業的な触媒製造方法の確立が必須であり、また改質器モジュール製造においても、研究開発の枠組みを広げ協力連携できる体制を確立し、早期実用化に向けて研究開発を加速する。

図2 種々の銅触媒+ γ -Al₂O₃複合触媒でのDME転化率の温度依存性.

(●) Al₂O₃+CuFe₂O₄; (▲) Al₂O₃+Cu₂MnFe₃O₄; (■) Al₂O₃+CuFe_{1.8}Mn_{0.2}O₄; (◆) Al₂O₃+Cu/ZnO/Al₂O₃; (△) Cu/ZnO/Al₂O₃.
反応条件: S/C=2.5, GHSV=2000h⁻¹

図3 CuFe₂O₄+g-Al₂O₃複合触媒の熱処理温度とDME転化率の経時変化の関係. (◆) 熱処理なし, (○) 350℃焼成, (◇) 500℃焼成, (□) 700℃焼成, (×) 800℃焼成, (△) 900℃焼成, 反応条件: 反応温度375℃, S/C=2.5, GHSV=9100h⁻¹, 触媒量0.2ml図4 CuFe₂O₄+g-Al₂O₃複合触媒でのDME水蒸気改質反応におけるDME転化率の経時変化. 反応条件: 反応温度375℃, S/C=2.5, GHSV=2000 h⁻¹, 総流量=200ml/min, 触媒量6ml

研究体制

代表研究者 京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 教授 江口 浩一

研究者 菊地 隆司(京都大学), 入山 恭寿(京都大学), 松井 敏明(京都大学), 宇高 俊匡(出光興産), 福永 哲也(出光興産), Kajornsak Faungnawakij(科学技術振興機構)

共同研究機関 京都大学, 出光興産(株)

研究期間

平成16年10月～平成19年9月