

特別寄稿 1

大容量酸素ストレージ物質を利用した水素生成

熊本大学大学院 自然科学研究科 教授 まちだ まさと
町田 正人



1. はじめに

気体酸素を酸化物イオンとして固体構造中に吸蔵し、還元雰囲気になると逆に放出する働きを酸素ストレージ機能という。酸化還元能を有する多くの金属酸化物が酸素ストレージ物質の候補となる。実用的用途としては自動車排気浄化触媒があげられるが、それ以外の用途は見当たらない。本研究では酸素ストレージ機能の新たな応用として、水から水素を生成する反応に着目し、触媒成分との複合化により、水素生成効率の向上を目指して検討を行った。

2. 酸素ストレージ物質

酸素ストレージ物質は還元性および酸化性気体が混在する雰囲気中の酸素分圧を常に低く維持する緩衝作用を示し、現在のガソリン自動車排気浄化用三元触媒には不可欠の成分となっている。¹⁻³⁾ 図1に排気中の酸素ストレージ物質の作用を模式的に示す。ガソリンエンジンは排気中のO₂濃度をゼロ付近に調節するために酸素センサ信号を燃料供給装置にフィードバックして理論空燃比(14.6)付近に制御されている。これによって、三元触媒はO₂による阻害を受けることなくCO、HCおよびNO_xを同時に浄化できる。しかし、現実には排気中のO₂濃度は複雑な因子に起因して酸素過剰側と不足側で1秒程度の周期で変動している。酸素ストレージ物質は酸素不足時には格子酸素を放出し、逆に酸素過剰時には気相酸素を取り込むことによって、周期変動を緩衝し、理想的な触媒反応条件に近付ける。CeO₂は本機能により自動車排気中の空燃比を制御できる唯一の実用材料であり、世界中で利用されている。

CeO₂の酸素吸蔵放出は次式で表される酸化還元反応による。

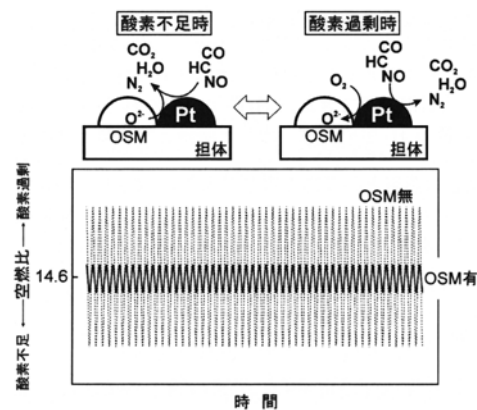
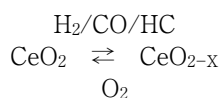
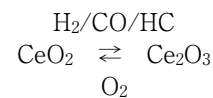
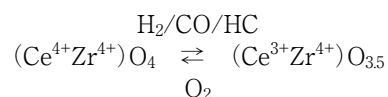


図1 ガソリン自動車排気中の酸素ストレージ物質(OSM)の緩衝作用を示す模式図

CeO₂の蛍石型構造を保ったまま、Ce⁴⁺ ⇌ Ce³⁺間の価数変化に伴う電荷を補償するように、最大 x=0.125に相当する格子酸素が放出あるいは吸蔵される(酸素吸蔵量 OSC=0.0625 (mol-O₂)/mol)。しかしながら、実際にはCeO₂は還元され易い物質ではない。CeO₂を水素還元するには、350℃以上の高温を要し、500℃で測定したOSCはCeO₂の表面酸素量に過ぎない。三元触媒反応条件でも上式のCeO_{2-x}のxは0.02程度である。CeO₂のCe⁴⁺全てをCe³⁺に還元する(OSC=0.25 (mol-O₂)/mol)には、次式にしたがって蛍石型からLa₂O₃型への結晶構造の大幅な変化を引き起こすため、エネルギー障壁があまりに大きい。



そこでCeO₂の酸素吸蔵性能を向上させるために第二成分の添加が試みられた結果、Zrが最も顕著な効果を示すことが明らかになった。^{4,5)} CeO₂と同じ蛍石型構造をもち、酸化還元しないZrO₂を置換固溶すれば、Ceが価数変化して酸素放出しても蛍石型構造は安定に保持される。酸素放出によるエネルギー障壁が低くなり、低温から速やかな酸化還元が実現できる。OSCは次式が示すように最大0.25 (mol-O₂)/molに到達する。



3. 酸素ストレージ物質による水素生成

3.1 CO-O₂ サイクル反応

2 流路切替式の固定床流通式反応装置を用いて一定温度に加熱した 1wt% Pd/CeO₂-ZrO₂ (OSC: 0.25 (mol-O₂)/mol) に CO/H₂O と O₂/H₂O とを交互に供給した。生成ガスの計時変化の一例を図 2 に示す。CO/H₂O 供給時の反応は図中、①②の大きく二つの領域に分かれた。①では CO が格子酸素によって CO₂ へと酸化され、固相では Ce⁴⁺ → Ce³⁺ の還元が進行した。しかし、酸素放出量が OSC に達する約 5 分後には①は終了し、続いて②では、CO₂ 生成は持続するが H₂ の発生が開始した。供給ガスが O₂/H₂O に切り替わると OSC に相当する O₂ 吸蔵が開始した。この際、CO₂ 生成は直ちに終了するが、H₂ は漸減するものの 5 分程度発生し続けた。

H₂ の生成経路としては、水性ガスシフト反応 (CO + H₂O ⇌ H₂ + CO₂)あるいは酸素ストレージ物質との反応(例えば、CeO_{2-x} + xH₂O → CeO₂ + xH₂) が考えられる。シフト反応は熱力学的には高温ほど不利になるが、実際には予想以上の CO 転化率が維持される。CeO₂ 系についての熱力学的計算結果は、還元性 CeO₂ と H₂O との直接反応による H₂ 生成を示唆している。

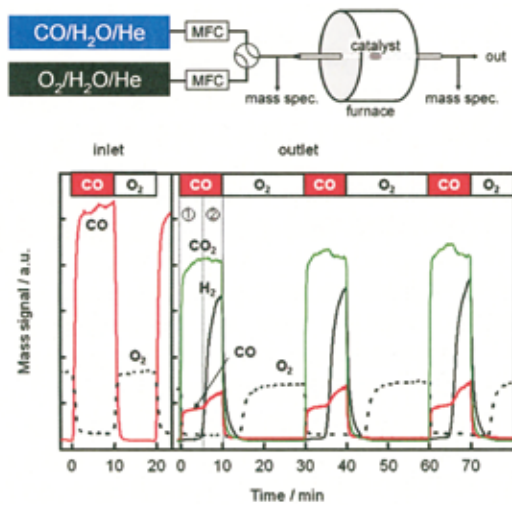


図 2 1wt% Pd/CeO₂-ZrO₂ に交互に 1% CO, 3% H₂O/He および 0.5% O₂, 3% H₂O/He の混合ガスを供給した場合の出口ガス濃度プロファイル。500 °C, W/F=4.0 × 10⁻³ g min cm⁻³

3.2 CO-H₂O サイクル反応

還元状態にある酸素ストレージ物質を水蒸気で再酸化できれば H₂ が発生すると考えられる。実際にこのような反応が可能かを調べるために熱力学計算を用いて検討した (図 3)。モデル物質として熱力学的パラメータが入手可能な CeO_{1.83} あるいは CeO_{1.72} を使い、これらの氧化物と H₂O を等 mol 含む系の 1bar における平衡組成の温度依存性を計算した。いずれの場合も温度上昇とともに H₂ 生成率は若干低下するが、100°C から 900°C の間では H₂ 生成が可能であること、そして還元度が高いほど水素生成に有利であることが確認できた。

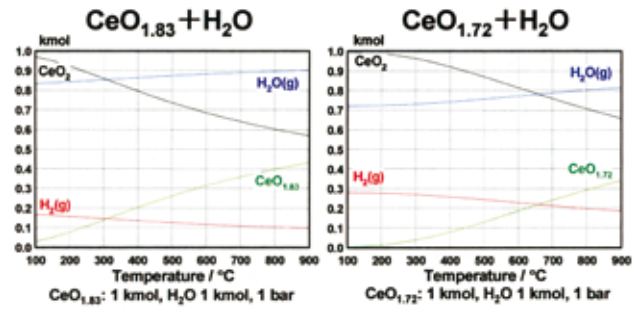


図 3 還元処理した CeO₂ と H₂O とを等 mol 含む系の平衡組成計算結果

そこで前述の流通式反応装置を用いて、CO と水蒸気とを交互に酸素ストレージ物質に供給する反応を検討した。図 4 には CeO₂-ZrO₂ に 1% CO/He および 12% H₂O/He を交互に切り換えて供給した場合の出口ガス濃度の時間経過を示す。800°C において CO を供給開始すると同時に、CO 消費と CO₂ 生成が確認され、図 2 ①と同様の格子酸素による CO 酸化が確認できる。続いて CO を H₂O へと切り替えると H₂ が発生し、時間経過とともにその濃度は減少した。すなわち、CeO₂-ZrO₂ 単独でも水蒸気による Ce³⁺ の再酸化が可能であることが明らかになった。CO 酸化と水蒸気還元は安定して繰り返され、顕著な劣化は確認できない。図 5 に示すように CO/H₂O 反応量は触媒成分の担持および反応温度にも影響される。CeO₂-ZrO₂ に Pd, Pt を担持すると H₂ 生成量はさらに増加した。また、CeO₂-ZrO₂ の代わりに CeO₂ を用いた場合、CO/H₂O 反応量および H₂ 生成量は減少した。より大きな OSC を持つ物質の開発により、さらに大量の H₂ 生成が可能になると期待される。本反応は水性シフト反応を固相が関与する半反応に分けることに相当する。CO と H₂O とを交互に供給することによって、生成物である H₂ と CO₂ とが分離できる利点がある。

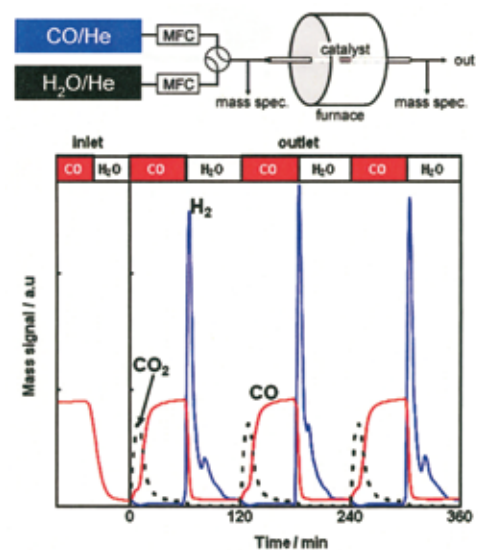


図 4 CeO₂-ZrO₂ 上での CO-H₂O サイクル反応結果 800 °C. 1% CO, 12% H₂O, W/F=1.0 × 10⁻² g min cm⁻³

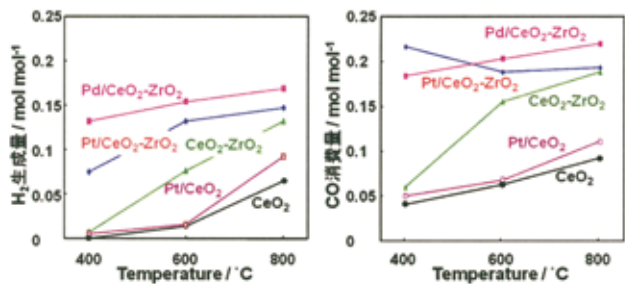


図5 CO-H₂O サイクル反応における H₂ 生成量と CO 消費量
金属担持量 1wt%. 反応条件は図4と同じ

3. 3 CH₄-H₂O サイクル反応

還元性ガスを CO から CH₄ に変えてサイクル反応を検討した。試料を一定温度に保持し、1% CH₄ と 12% H₂O とを交互に供給しながら、ガス濃度プロファイルを分析した。1wt% Pd/CeO₂-ZrO₂ について 800°C での反応層入り口および出口のガス濃度プロファイルを図 6 に示す。CH₄ 供給時に H₂ 生成が認められ、水蒸気に切り替えると多量の H₂ 生成量が確認できた。CH₄ 供給時での H₂ 発生は CH₄ 熱分解反応によるものであり、H₂O 供給時での多量の H₂ 生成量は析出した炭素と水蒸気との反応によるものである。また H₂O 供給時の H₂ 生成量を比較すると CO-H₂O サイクルの場合より CH₄-H₂O サイクルの方が 2 倍以上多いため、析出した炭素と水蒸気との反応の寄与が大きい。CeO₂ の場合でも同様の反応が繰り返し認められたが、CeO₂-ZrO₂ に比べて H₂ 生成は多いため、H₂ 生成量は酸素吸蔵能以上に CH₄ 熱分解反応、および析出した炭素と水蒸気との反応に依存していると推定される。

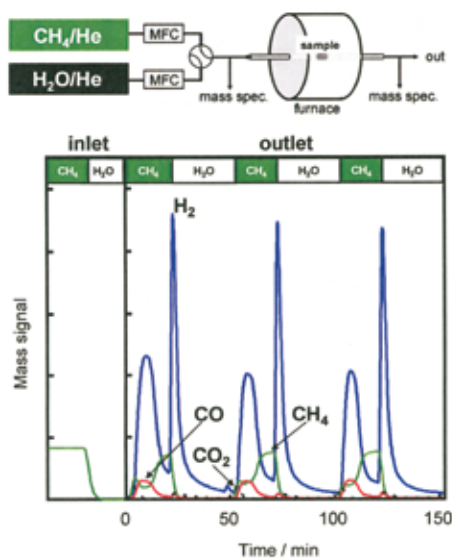


図6 1wt% Pt/CeO₂-ZrO₂ による CH₄-H₂O サイクル反応
800°C .1% CH₄/He, 12% H₂O/He, W/F=4.0 × 10⁻³ g min cm⁻³

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2007 年度の
研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿を
お願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

— 参考文献 —

- 1) K.C.Taylor: Automobile catalytic converters, in Catalysis-Science and Technology; J.R.Anderson, M.Boudart, Eds.; Springer-Verlag; Berlin, 1984; Vol.5.
- 2) A.Trovarelli: Catalysis by Ceria and Related Materials, A.Trovarelli, Ed.; Imperial College Press, London (2002).
- 3) A.Trovarelli. Catal. Rev.- Sci. Eng. 38, 439 (1996).
- 4) Y.Nagai, T.Yamamoto, T.Tanaka, S.Yoshida, T.Nonaka, T.Okamoto, A.Suda and M.Sugiura, Catal. Today, 74, 225 (2002).
- 5) M.Sugiura, Catal. Survey from Asia, 7, 77 (2003).