

燃料電池用燃料処理器に搭載するCu系変成触媒の実用化

Development of Practical Applications of Cu-Based Shift Catalysts for Fuel Processors of Residential Fuel Cell Systems

藤原 誠 二
Seiji Fujihara

可児 幸 宗
Yukimune Kani

向井 裕 二
Yuji Mukai

前西 晃
Akira Maenishi

脇田 英 延
Hidenobu Wakita

要 旨

家庭用燃料電池コージェネレーションシステムは、 H_2 と O_2 の化学反応により発電し、その際に発生する排熱を利用して給湯するシステムであり、 CO_2 排出量削減と効率的な資源利用を可能とする。燃料処理器は燃料電池へ H_2 を供給するためのデバイスであり、 H_2 を生成する改質触媒以外に、 CO を低減するための変成触媒、選択酸化触媒が搭載されている。このうち変成触媒は、工業的には卑金属系のCu系触媒が用いられるが、還元状態に保つ必要があり、一定の還元状態の保持が困難な起動停止運転では劣化することがあった。筆者らは、頻繁な起動停止が想定される家庭用機器に安価なCu系触媒を搭載するために、起動停止運転にかかわる劣化要因の解明を行い、劣化を抑制する起動停止方法を開発した。この結果、Cu系触媒を搭載した燃料処理器においても、10年間 毎日起動停止ができる4000回の運転を実現可能とした。

Abstract

Residential fuel cell co-generation systems make it possible to reduce the emission of CO_2 and consume natural resources efficiently. They generate electricity by an electrochemical reaction between hydrogen and oxygen in the fuel cell, and also supply hot water by utilization of waste heat. Fuel processors are devices that supply H_2 -rich reformed gas to fuel cells. They are equipped with not only steam-reforming catalysts for hydrogen generation, but also shift catalysts and preferential CO oxidation catalysts for CO reduction. Cu-based shift catalysts, a kind of base-metal catalyst, are often used for the shift reaction industrially. However, they need to be kept reduced. They may become deactivated by startup/shutdown (SS) operation, because it is difficult for the operation to keep the catalysts reduced. We developed a new SS operation which prevented the catalysts from being deactivated by clarifying the factors of catalyst deactivation, because fuel processors for residential systems are equipped with low-priced Cu-based shift catalysts, for which frequent SS operations are required. The new SS operation has made it possible to provide 4000-time SS operations, equivalent to 10 years of operation.

1. はじめに

地球温暖化および化石燃料の資源枯渇は深刻な問題になっている。当社は環境革新企業として、 CO_2 排出量削減および効率的な資源利用を可能とする商品を一刻も早く全世界へ普及させたいと考えている。その商品として期待されている1つが家庭用燃料電池コージェネレーションシステム(第1図)である。これは、都市ガス、LPガスなど炭化水素系原料から燃料処理器によって H_2 を生成させ、燃料電池によって空気中の O_2 と反応させて発電する機器である。家庭で発電を行い、その際に発生する排熱もオンサイトで利用できることから、大幅な CO_2 排出量削減と効率的な資源利用が可能となる。当社では、これを創エネルギー事業と位置づけて開発を進め、2005年に市場導入した。

家庭用燃料電池コージェネレーションシステムは、家庭の電力および熱負荷にあわせて運転することによって、より消費エネルギーを削減することができる。そのため負荷の少ない夜間に機器を停止する起動停止(SS: Start-up



第1図 家庭用燃料電池コージェネレーションシステム
Fig. 1 Residential fuel cell co-generation system

and Shutdown) 運転を行う。

燃料処理器は、炭化水素系原料から H_2 を生成するために触媒を搭載している。既存の卑金属系触媒は工業的な化学プラントの連続運転を想定して開発された触媒であ

るため、家庭用を想定した起動停止運転への対応例は少ない。特に変成触媒として用いられる銅（以下、Cuと記す）系触媒は数千回にも及び起動停止運転は困難と言われていた。Cu系触媒は通常、酸化銅（以下、CuOと記す）と酸化亜鉛（以下、ZnOと記す）とアルミナから構成されており、触媒活性を発揮するためには前処理によってCuOをCuへ還元し、一定の還元状態を保持する必要がある。起動停止運転はCu系触媒を一定の還元状態に保持することが困難であるため、触媒が劣化することがあった。そこで、筆者らは起動停止運転に対する耐久性に優れる白金（以下、Ptと記す）系触媒を適用してきた¹⁾。

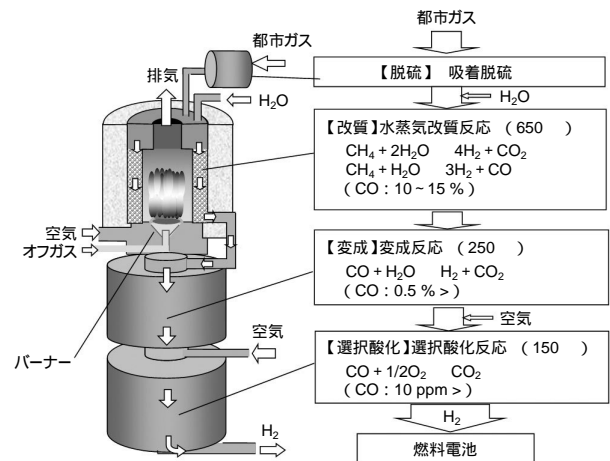
しかし、一般的にPtの価格はCuより高く、機器のコスト増加要因の一つとなっていた^(注1)。各家庭に普及するためには機器のコストダウンが必要であり、Cu系触媒でも起動停止運転に対応する方法が望まれていた。

このために、まず起動停止運転にかかわるどのような現象がCu系触媒の劣化要因になっているかを解析することから取り組んだ。解析結果から明らかになった劣化要因をとらえることで起動停止方法の開発を行った。そしてこの方法を用いることで、Cu系触媒でも10年間 毎日起動停止ができる4000回の運転に対応可能であることを実証した。

2. 燃料処理器の構成

燃料処理器は都市ガスなどの炭化水素系原料から発電に必要なH₂を生成するデバイスである。燃料処理器の構成および都市ガスからH₂を生成する反応過程を、第2図に示す。燃料処理器は、脱硫、改質、変成、選択酸化のプロセスからなる。脱硫を除くプロセスは高温の触媒反応であるため、発電に使われずに燃料電池から排出されるH₂を含むオフガスをバーナーで燃やして加熱する。

H₂を生成する反応過程を順に説明する。都市ガス中の硫黄成分を脱硫器で除去した後、水と混合して改質触媒上で水蒸気改質反応を進行させ、H₂を生成する（図中）。しかし、この際副反応により10%から15%の高濃度のCOが生成する（図中）。固体高分子形燃料電池では、COは電池電圧を低下させるため、改質ガス中のCO濃度を10 ppm以下まで低減させる必要がある。このため変成触媒を用いて変成反応（図中）を行い、COを0.5%以下



第2図 燃料処理器の構成と各部の反応

Fig. 2 Component and reaction in fuel processor

に低減する。さらにCOを低減するために選択酸化触媒を用いて、選択酸化反応（図中）を行い、COを10 ppm以下にする。変成触媒の性能は、4000回の起動停止運転後でもCOを0.5%以下に低減できることが必要である。

3. 起動停止運転にかかわる劣化要因の解析

Cu系触媒は起動停止運転によってどのように触媒劣化を引き起こしているか詳細に調べた例は少ない。そこで起動停止運転時に起こりうる現象のうち、触媒劣化に影響を及ぼす要因を想定して試験を行い、触媒活性測定と物性測定から劣化要因の解析を行った。

3.1 停止時の外気流入による劣化

燃料処理器を停止させると、機器内に滞留するガスの温度低下に伴う体積収縮によって、機器内の圧力低下が生じる。その圧力が大気圧よりも低くなると機器内外気が流入する。還元されたCu系触媒は外気に触れると容易に酸化されるおそれがある。

〔1〕停止時現象の想定試験

燃料処理器を停止させたときに起こりうる状況を模擬的に作り、試験前後の触媒活性と物性を測定し、劣化要因の解析を行った。

Cu系触媒は市販のMDC-7（ブードケー触媒（株）製、3.2 mm×H 3.2 mm 円柱形ペレット）を用いた。本触媒はCuO=43%、ZnO=47%、アルミナ=10%により構成されている。触媒を固定床常圧流通反応装置に設置し、CuOをCuにする還元処理を行った後、燃料処理器の変成部入口を想定した改質模擬ガス（H₂=56%、CO=7%、CO₂=7%、H₂O=30%）を供給し、装置出口のCO濃度を

(注1) たとえば、白金（Pt）の2009年12月の平均価格は、¥4,237/g（田中貴金属小売価格。田中貴金属HP参照）、銅（Cu）の2009年12月の平均価格は、¥655/kg（国内銅建値。日本電線工業会HP参照）。同重量で比較すると、白金は銅の約6000倍の価格である。

測定することで初期活性を得た。

次に、燃料処理器停止を想定して、改質模擬ガスの供給と電気炉による加熱を停止した。その後触媒を充填している反応管とガス供給部との接続部を取り外すことによって、外気が容易に触媒へ流入する状態とし、一晚放冷した。

外気を流入させた後の触媒の活性を確認するために、反応管とガス供給部を再び接続してN₂気流中で触媒を昇温させた後、改質模擬ガスを供給して触媒活性を測定した。また別途、一晚放冷後、5 % H₂/N₂混合ガスによる還元処理を行った後に改質模擬ガスを供給して触媒活性を測定する試験も行った。触媒活性測定後、XRD (X-Ray Diffractometer: X線回折装置) により本触媒の主成分であるCuおよびZnOの平均結晶子径を測定した。

〔2〕外気流入による劣化機構

第1表に示すように、外気流入後の触媒活性は、一晚放冷後の還元処理の有無にかかわらず、初期活性に比べ低下していた。しかし、一晚放冷後に還元処理をした場合は活性の低下が抑制されていた。なお、触媒活性は、触媒温度が160 °CのときのCO反応量で表し、初期の活性を基準とした相対値で示した。

第1表 外気流入による触媒活性とCuおよびZnO結晶子径の変化

Table 1 Changes of catalyst activities, copper and zinc oxide crystal sizes with and without air exposure during cooling

	初期	外気流入後	
		還元処理なし	還元処理あり
触媒活性 [対初期比]	1	0.92	0.96
Cu結晶子径 [nm]	10.0	15.6	11.7
ZnO結晶子径 [nm]	10.6	11.3	10.5

また、外気流入後の触媒はCu結晶子径が大きくなっており、Cuの凝集が進行していることがわかった。特に、還元処理なしの場合、還元処理ありの場合に比べてCu結晶子径が大きく、活性も低かった。一方、ZnO結晶子径には大きな差は見られなかった。

反応管とガス供給部との接続部を取り外した後は、電気炉による加熱を停止しているにもかかわらず、触媒温度が上昇した。これは外気が流入してCuが酸化されたときの発熱によるものである。また、N₂気流中昇温後に改質模擬ガスを供給したときには100 K以上の温度上昇が確認された。これはCuOの酸素原子とH₂との反応による発熱によるものである。一方、一晚放冷後に還元処理を行った場合、改質模擬ガスを供給したとき、100 Kを超えるような著しい温度上昇は観察されなかった。

この違いは、高濃度のH₂を含む改質模擬ガス供給下ではCuOの酸素原子とH₂との反応が急激に進行したことに

対し、5 % H₂/N₂を供給した場合にはH₂濃度が低いため、CuOの酸素原子とH₂との反応が緩やかに進行した結果と推察される。この違いがCu結晶子径の大きさの違いに現れたものと推察される。

以上より、燃料処理器停止時に外気が流入するとCuが酸化されて発熱し、Cuの凝集が進行し、触媒が劣化することがわかった。また酸化されたCuは燃料処理器起動時に改質ガス中のH₂と反応することで大きく発熱し、さらにCuが凝集して劣化することがわかった。

〔3〕劣化対策起動停止方法

機器内の圧力低下に伴う外気の流入がCuの凝集を進行させるため、燃料処理器停止時の機器内の圧力維持を想定して、試験停止時に原料として用いる都市ガスを供給した後、触媒活性を測定した。都市ガスは脱硫器を通して硫黄分を除去したものをを用い、改質模擬ガスの供給停止と加熱停止後、触媒に供給した。

都市ガス供給中の触媒温度の上昇は見られず、還元処理を行わずに改質模擬ガスを供給したときも触媒温度の上昇は観察されなかった。触媒の活性低下も認められなかったため、機器内の圧力維持を目的とした都市ガス供給によって、外気流入によるCuの酸化に伴う劣化を抑制することがわかった。

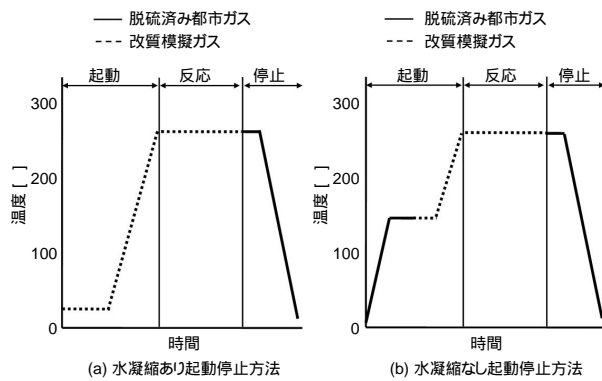
3.2 起動時の水凝縮による劣化

燃料処理器の起動時に、変成触媒の温度が低い場合、改質ガス供給により、触媒上に水が凝縮する可能性がある。Cu系触媒は水の凝縮によって劣化すると言われているが²⁾、水が凝縮するとどのように劣化するのか詳しく調べた例は少ない。

〔1〕起動時の水凝縮想定試験

3.1節と同様に、固定床流通反応装置を用いて、燃料処理器起動時に触媒上に水を凝縮することを想定した模擬的な試験を繰り返し行い、試験前後の触媒活性と物性を測定した。起動停止方法の模式図を、第3図(a)に示す。試験起動時に、常温の触媒に改質模擬ガスを供給し、触媒上に水を凝縮させた。次に、改質模擬ガスを供給したまま加熱し、1時間反応させた後、加熱を停止した。その後、燃料処理器停止時の外気流入を防止することを想定して、脱硫した都市ガスに切り替え、常温まで冷却した。これを1サイクルとした。

また、試験起動時に触媒上に水が凝縮しないよう、第3図(b)に示す起動停止試験を行った。試験起動時に常温の触媒に都市ガスを供給しながら加熱し、100 °Cを超えた後、改質模擬ガスの供給に切り替えた。さらに加熱し、1時間反応させた後、加熱を停止し、改質模擬ガスから脱硫した都市ガスへ切り替え、常温まで冷却した。



第3図 (a) 水凝縮あり起動停止方法と、(b) 水凝縮なし起動停止方法の模式図

Fig. 3 Patterns of SS operation (a) with water condensation and, (b) without water condensation

(a)(b)それぞれの起動停止運転を100回実施した後、触媒活性の測定を行った。その後、XRDによりCuおよびZnOの平均結晶子径を測定した。

【2】水凝縮による劣化機構

第2表に示すように、起動停止方法(b)に比べ、起動停止方法(a)の方が活性が低下した。

第2表 起動停止方法100回後の触媒活性とCuおよびZnO結晶子径比較
Table 2 Comparison of catalyst activities, copper and zinc oxide crystal sizes before and after SS operations

	初期	起動停止100回後	
		(a) 水凝縮あり 起動停止方法	(b) 水凝縮なし 起動停止方法
触媒活性 [対初期比]	1	0.81	0.92
Cu結晶子径 [nm]	10.0	15.9	12.5
ZnO結晶子径 [nm]	10.6	21.5	11.1

起動停止方法(a)では、100回の起動停止運転によって触媒活性が約2割低下したとことと比較して、起動停止方法(b)では活性の低下を1割以内に抑制できていた。

ここで注目すべき点は、起動停止方法(a)を実施した後のZnOの結晶子径の増大である。水が凝縮して劣化した触媒は、CuだけでなくZnOの凝集が顕著であり、梅木らの報告例と一致した³⁾。この現象は、外気流入により劣化した触媒では観察されなかったことである。一方、起動時に都市ガス供給を行った起動停止方法(b)はZnOの凝集が進行せず、活性の低下が起動停止方法(a)よりも小さかった。

Cu系触媒の活性点はCu⁺であり、ZnOはCu⁺を安定化する機能を有し^{4), 5)}、反応に直接寄与しない。このため劣化機構はCuの変化に着目することが多かった。また、Cu⁺はCuとZnOの界面に生成すると言われている⁶⁾。Cuの凝

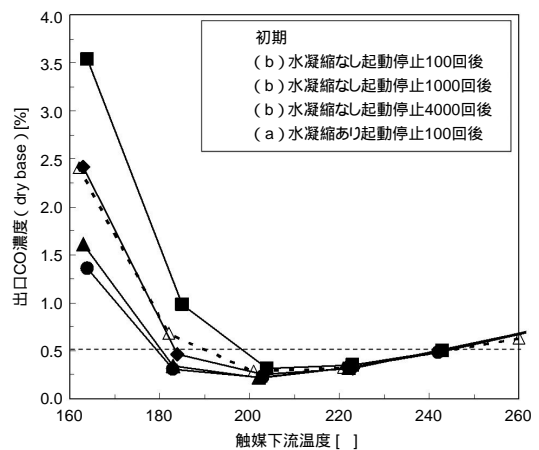
集だけでなく、水凝縮によるZnOの凝集によってもこの界面が少なくなってCu⁺が減少し、触媒活性が低下したものと推察される。

4. 起動停止運転に対する耐久性の実証

Cu系触媒の劣化を抑制する起動停止方法として、先に述べた起動停止方法(b)が望ましいことがわかった。本方法を実施することによって10年間 毎日起動停止を想定した4000回の起動停止運転後においても、変成触媒としての目標活性が得られるか確認した。

10% (ドライベース)のCOを含む改質模擬ガスを触媒に供給して、起動停止運転開始前と起動停止100, 1000, 4000回後の出口CO濃度の温度依存性を測定した。結果を、第4図に示す。比較として、水凝縮ありの起動停止方法(a)による100回後の測定結果も示す。

触媒が劣化してくると、低温側、特に200以下において出口CO濃度が上昇する。(b)は(a)よりも劣化を抑制していたが、起動停止回数が増加するにつれ200以下で出口CO濃度が上昇した。しかし、起動停止4000回後も200 から240 の領域で出口CO濃度を0.5%以下に低減できた。変成触媒出口のCO濃度を0.5%以下にすることを目標としており、本方法を適用することによりCu系触媒でも4000回の起動停止運転に対応できることがわかった。



第4図 起動停止運転による触媒活性の変化

Fig. 4 Changes of catalyst activities for SS operation

5. 触媒量低減に向けた劣化抑制の取り組み

起動停止方法(b)でも回数に応じた劣化は進行しているため、外気流入と水凝縮以外の劣化要因が存在すると推察している。

触媒は劣化すると、触媒単位体積当たりのCO反応量が小さくなる。触媒劣化後も目標とするCO濃度を達成するには、必要なCO反応量を確保できるように触媒量をあらかじめ多く搭載する必要がある。

一方、触媒劣化を抑制すると触媒単位体積当たりのCO反応量を維持することができる。このため触媒量を減らしても、必要なCO反応量を確保することができる。触媒量低減はコストダウンにつながる。そこで、さらに劣化を抑制する起動停止方法を開発するために、潜在化している劣化要因を解析する取り組みを行った。

5.1 定常時と起動時のガス雰囲気の違い

劣化要因として、燃料処理器の起動停止時にCu系触媒に供給される改質ガス組成の変化に着目している。燃料処理器の定常運転時には、第2図に示すように、改質触媒が約650 に加熱され、原料と水による改質反応によってH₂が生成される。このとき、変成部へ供給される改質ガス中のH₂濃度は約50%、水蒸気濃度は約30%である。しかし、起動時は改質触媒温度が低いためH₂生成量が少なく、水蒸気が多く残存している状態である。たとえば、改質触媒が350 の場合には、H₂濃度は約10%であるのに対して、水蒸気は約60%存在する。

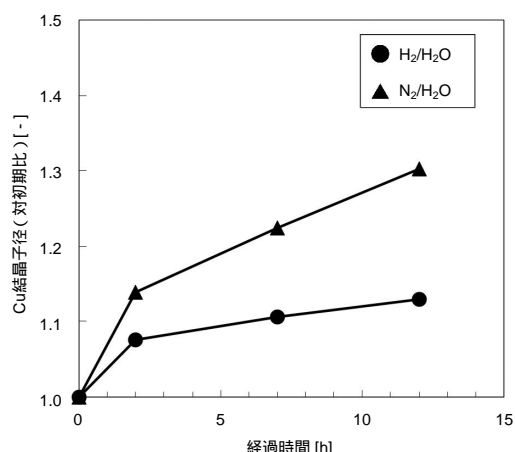
起動時は定常時と異なり、水蒸気濃度がH₂濃度よりも大きい場合、Cu系触媒に何らかの影響を与えている可能性がある。H₂と水蒸気の混合ガスを供給した状態から、H₂の供給を停止して水蒸気雰囲気にするとCuが酸化されていく現象が報告されている⁷⁾。

しかし、水蒸気とH₂が共存している状態が経時的に触媒に与える影響を詳しく調べた例は少ない。改質ガス中水蒸気とH₂の共存が触媒にどのような影響を及ぼしているか調べるために、ここでは水蒸気にH₂を共存させた場合と、N₂を共存させた場合の差異によって、経時的なCuの結晶子径変化がどのように異なるかを調べた。

5.2 水蒸気による劣化機構の検討

触媒を還元処理した後、300 で30%水蒸気/H₂混合ガスを供給した。所定時間ごとに混合ガスの供給を停止して、N₂供給に切り換えて室温まで冷却した後、反応管から触媒を一部取り出し、XRD測定を行った。この操作を繰り返すことによって、Cu結晶子径の経時変化を測定した。触媒取り出しは、外気により酸化されないようN₂雰囲気中で行った。比較として、30%水蒸気/N₂混合ガスで同様の試験を行った。

第5図に示すように、時間の経過とともにCu粒子の凝集は双方とも進行していたが、水蒸気/N₂混合ガス雰囲気よりも水蒸気/H₂混合ガス雰囲気の方が抑制されていた。



第5図 300 におけるCu粒子凝集のガス雰囲気の影響

Fig. 5 Influences of gas atmosphere at 300 on sintering of Cu particles

Cu結晶子径の変化は、還元処理後を基準とした相対値で示している。

30%水蒸気/H₂混合ガスよりも30%水蒸気/N₂混合ガスの方が酸化雰囲気が形成されやすく、Cuが凝集されやすくなっているものと推察される。今回は水蒸気に共存するガス種の差異によるCuの結晶子径の経時変化を観察したが、水蒸気濃度に依存する酸化雰囲気度合いの違いがCuに影響を与えていることが推察される。

今後、詳細な検討を重ねることで、劣化を抑制する起動停止方法に応用することにより、触媒量低減によるコストダウンを行うことができると考えられる。

6. まとめ

機器のコストダウンのために、Cu系触媒でも起動停止運転に対応する方法の開発を行った。起動停止運転にかかわる現象である、停止時の外気流入と起動時の水凝縮が劣化要因であることを解析し、この要因を排除する起動停止方法を開発して劣化を抑制できることを実証した。また、本起動停止方法は触媒単体による試験だけではなく、燃料処理器でも試験を行い、4000回後でも目標のCO濃度を達成できることを確認した。この結果、家庭用燃料電池コージェネレーションシステムにCu系触媒を2008年から搭載でき、大きなコストダウンを成し遂げた。

しかし普及に向けては、さらなるコストダウンが望まれている。その取り組みとして、ガス雰囲気を制御してCuの凝集抑制を行う起動停止方法の検討を行っている。Cu系触媒の劣化をさらに抑制できると、触媒量低減が可能となりコストダウンが見込める。また、劣化機構を解明することで、高性能で高耐久性をもつ新しい触媒の開発につながると期待している。このようにし

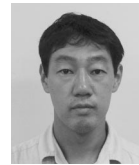
て、燃料電池コージェネレーションシステムを全世界の家庭へ普及させることにより、地球温暖化対策に貢献する。

本研究の一部は、NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構) のプロジェクト「定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開発」の一環として行われた。ここに謝意を表す。

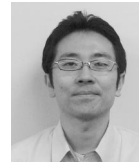
参考文献

- 1) 鶴飼邦弘 他：家庭用PEFCコージェネレーション/水素生成器の開発，エネルギー・資源 23, No.1, p.68 (2002).
- 2) J. R. Ladebeck, et al., In: W. Vielstich, et al. (Eds.): Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications 3, p.190, Wiley, New York (2003).
- 3) 梅木孝 他：第101回触媒討論会予稿集 p.80 (2008).
- 4) T. Matsuhisa : Structure of active sites of Cu-ZnO catalysts and selective formation of relevant precursors. Catalysis 12, p.1 (1996).
- 5) J. Nakamura, et al. : The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. Catal. Today 28, p.223 (1996).
- 6) T. Shishido, et al. : Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. Appl. Catal. A 303, p.62 (2006).
- 7) 河島義実 他：第98回触媒討論会予稿集 p.312 (2006).

著者紹介



藤原誠二 Seiji Fujihara
 暮らし環境開発センター
 Living Environment Development Center



可児幸宗 Yukimune Kani
 暮らし環境開発センター
 Living Environment Development Center



向井裕二 Yuji Mukai
 ホームアプライアンス社 技術本部
 Corporate Engineering Div.,
 Home Appliances Company



前西 晃 Akira Maenishi
 ホームアプライアンス社 技術本部
 Corporate Engineering Div.,
 Home Appliances Company



脇田英延 Hidenobu Wakita
 暮らし環境開発センター
 Living Environment Development Center
 工学博士