

燃料電池を融合させた多機能型 CO₂回収装置の探究

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院 准教授 松島 永佳

1. 緒言

カーボンニュートラル社会に向け、我が国では 2050 年までに約 80%の CO₂削減を目標に掲げる。なかでも製鉄所の CO₂排出量は、国内の約 20%以上を占めており（H30 年度温室効果ガス排出量確報値、環境省、2020 年）、高効率な CO₂回収技術は不可欠である。また CO₂削減の切り札である次世代の水素製鉄法では、大量の高純度水素ガスを必要とするため、その有効活用も重要な課題である。

CO₂回収は、アミン吸収液を用いた化学吸収法が最も有力とされ、製鉄所への実証研究が行われている¹。工場の排気ガスを吸収液に通すことで CO₂を選択的に溶解させ、その後、加熱した吸収液から CO₂のみを分離塔で回収する。しかしこの工程では多量の熱エネルギーが必要であり、さらに分離塔内部の材料は高温の強アルカリであるアミン蒸気に暴露されるため、材料腐食が大きな問題とされる²。

その分離塔に替わる技術として、電気エネルギーを使った電気透析法が実験室レベルで検討されている。CO₂を溶解させた電解液中の H⁺や K⁺濃度をイオン交換膜や電圧印加によって濃縮・希薄させ、化学平衡（ $K_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + 2K^+$ ）を右に移動させることで、電解液から CO₂を回収する単純な工程である³⁻⁵。しかし高電流を通電する大規模分離では、電極間にかかる電圧が高くなるため、水電解による気泡が発生し膨大な電力損失を起こす^{6,7}。

そのため電気透析法の普及には、水電解フリーなプロセスが求められる。そこで本課題では、まず水素ガスの酸化還元反応（電気化学水素ポンプ Electrochemical Hydrogen Pump, EHP : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ ）に焦点を当てる⁸。これは可逆反応であり、水の分解電圧（1.23V）よりも非常に小さい電圧（約 0.1 V）で起こる。次に、カソードに酸素を導入することで、燃料電池反応（ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ）が起き、発電エネルギーの回収が見込める。

本提案の多機能型 CO₂回収法では電気透析法に EHP を融合することで、CO₂回収に加えて水素精製という新たな価値(グリーンプレミアム)を付与することが可能である。製鉄所から排出される不純物ガスが混入した水素混合ガスを使用すると、白金触媒上で最も過電圧が低い水素ガスの酸化反応が陽極で優先的に反応し、プロトンを経て陰極から高純度な水素ガス精製ができる。またポンプという由来より、陰極出口のガス弁を絞ることで、水素排出ガス圧を



図1 多機能型な CO₂回収装置

50Mpa まで高める圧縮機能も付加できる。また陰極に酸素ガスを導入することで燃料電池反応を利用した発電型 CO₂回収法の可能性をも秘め、本装置は水素利用の観点からも多機能性が期待できる (図 1)。

2. 実験装置および方法

2-1 水素ポンピング

実験セルの様式図を図 2 に示す。電気透析セルは固体高分子型燃料電池の研究開発用に日本自動車研究所(JARI)が作成した JARI 標準セルを改良し、アノード及びカソードには白金触媒を担持したガス拡散電極を用いた。セル内部に厚さ 3 mm のスペーサーを挿入し、1 M H₂SO₄ 溶液で満たして使用した。有効電極面積は 16 cm² とした。

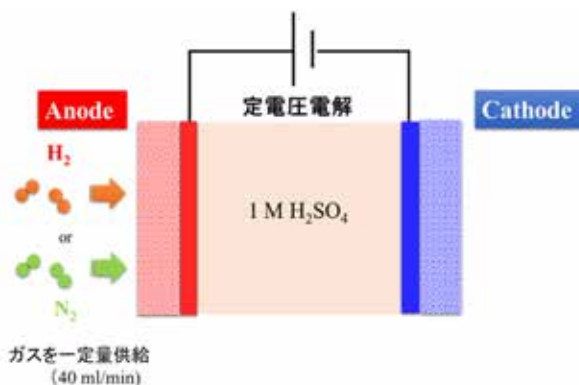


図 2 水素ポンピングセル

ガスはマスフローコントローラーを用いて、アノードに H₂ ガス 40 ml min⁻¹、また比較実験として N₂ ガスを 40 ml min⁻¹ の一定流量にて供給した。それぞれの条件において、直流電源装置 (菊水電子工業社製、PAS 10-35) を用いて、一定電圧 (0.4 V~3.5 V) を印加し、流れる電流値をデータロガーで記録した。

2-2 CO₂分離

電気透析を通じた CO₂ 分離セルの様式図を図 3 に示す。セルは、図 2 に示した JARI 標準セルに二つのスペーサーを挿入し、その間に CEM (Cation Exchange Membrane) を挟みアノード室とカソード室に分けた。前者には 1M KHCO₃ を、後者には 0.1M KHCO₃ の電解液で満たし、それぞれ液送ポンプを用いて一定流量 (1.8 ml min⁻¹) で循環させた。

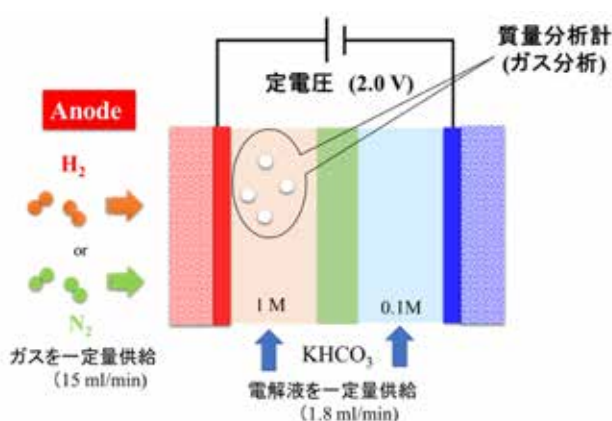


図 3 CO₂分離セル

ガスはマスフローコントローラーを用いて、アノードに H₂ ガスまたは N₂ ガスを 15 ml min⁻¹ の一定流量にて供給した。直流電源装置を用いて一定電圧 (2.0V, 4.0V) をセルに印加した。アノード室で発生した気体を四重極型質量分析計 (QMS: ULVAC 社製、Qulee HGM202) に導入し、質量 44 のイオン

化電流値をモニターした。

3. 実験結果

3-1 水素ポンピング

図2で示したセルのアノードにH₂ガスまたはN₂ガスを40 ml min⁻¹供給し、定電圧電解を行った。その時の電圧と電流の関係を図4に示す。図中の青色のプロットはH₂ガスを供給した結果、緑色のプロットはN₂ガスを供給した結果である。

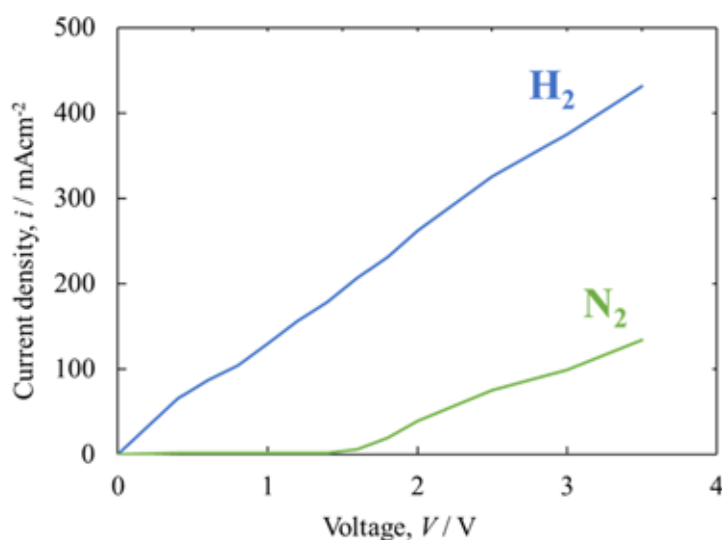


図4 各ガス供給における電圧と電流の関係

N₂ガスを供給したとき、低電圧領域(0~1.4 V)では、電解による電流値を検出できなかった。一方H₂ガスを供給したとき、電圧値の増加に従って電流値は線形的に増加し、3.5Vで約420 mA cm⁻²まで増加した。この2つのガスの結果から、H₂ガスで生じた電解電流は、水素ポンピング反応に寄与することが分かった。

高電圧領域(1.6V~3.5 V)では、両ガスとも電解電流を検出した。その電位依存性を検討するため図4のグラフの傾きを計ると、H₂ガスでは120 mA Vcm⁻²、N₂ガスでは63 mA Vcm⁻²となり、その傾きの大きさは約2倍であった。この大きな差は、ガス種の違いによって電極反応が異なることを示した。

本実験ではN₂ガスを供給したとき、水の電気分解が起こったと考えられる。このことからH₂ガスを供給すると、起こりうる電極反応は2つの可能性が考えられる。水素ポンピングのみが生じている場合と、水素ポンピングと水電解の両方が生じている場合である。今回の研究では、設備の制約上アノードから排出されるガス成分を調べることができなかったが、今後、ガス中の酸素濃度を測定することで水電解反応の有無を明らかにすることができる。

さらに H₂ ガス供給の場合、電解電流が N₂ ガスのときよりも大きかった。これは、白金触媒上で起こる水素ポンピング反応に要する小さな過電圧によるものと考えられる。すなわち、電流値が電圧に対して直線的に増加したのは、セル内の溶液抵抗等のオーム損に起因したためである。

3-2 CO₂分離

電気透析セルに H₂ ガスおよび N₂ ガスを供給し、直流電源装置を用いて 2.0 V をセルに印加した。そのときの電流値の経時変化を図 5 に示す。N₂ ガスを供給すると、電解時間に関係なく電流は検出されなかった。これは、印加した電圧では水電解が起らなかったことを意味する。一方 H₂ ガスを供給すると、水素ポンピングに起因した電流値を実験開始時から検出した。電解時間と共に電流値は増加し、その値は約 40 mA cm⁻² となった。

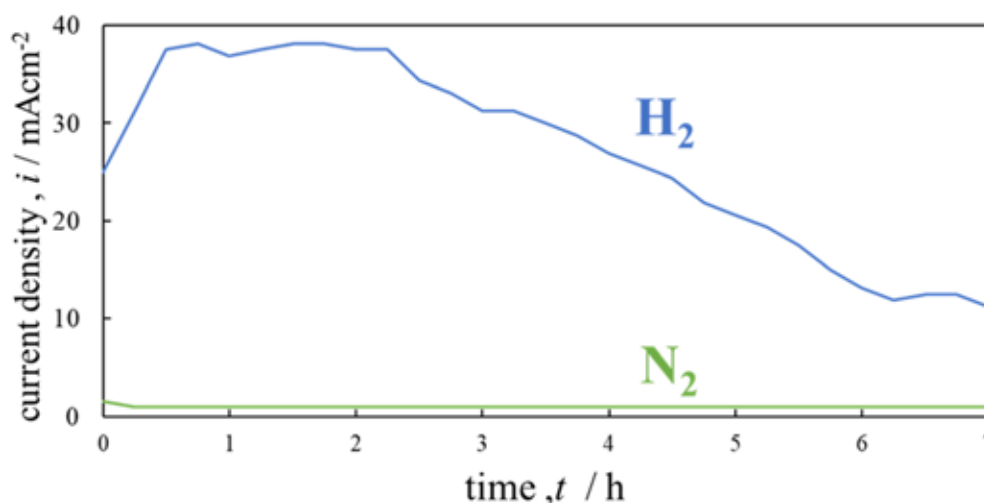


図 5 電解電圧 2.0V を印加したときの電流値の経時変化

この水素ポンピングによる電流の時間変化について考察すると、電解開始約 30 分までは、電流が急激に上昇した。これは白金触媒上での反応によって消費できる水素ガスに対し、水素ガスの供給量が少ない状態であると考えられる。従って、時間経過と共にセルや拡散層内にガスが徐々に充満され、その結果、電流値も上昇したのであろう。次に電解開始から約 30 分 ~ 2.5 時間では電流値が一定となった。これは水素ガスが拡散層や触媒層内に十分に満たされたことを意味する。その後、水素ポンピングによる電流値は緩やかに減少した。このポンピング反応によって、アノード室の電解液にプロトンが供給されると反応による平衡状態が CO₂ 側に移動し、HCO₃³⁻の濃度は減少する。一方、電解液内では電気的中性を保つため K⁺が CEM を通ってカソード側へと移動し、K⁺濃度が減少する。ポンピング反応が継続すると、アノードの電解液中の KHCO₃ の濃度が減少し、その濃度低下によって電解液の電気伝導度が小さくなる。そのため、一定電圧による電解では溶液抵抗

の増加により電流値が小さくなったと思われる。

アノード電解液から発生したガスを QMS で分析した。H₂ ガスおよび N₂ ガスを供給したとき、QMS で得られたイオン化電流値の結果を図 6-1 と図 6-2 にそれぞれ示す。何れ

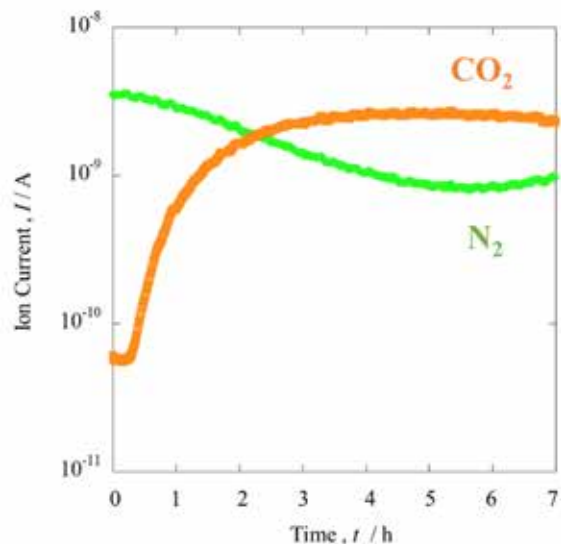


図 6-1 H₂ ガス供給での QMS 結果
(印加電圧 2.0 V)

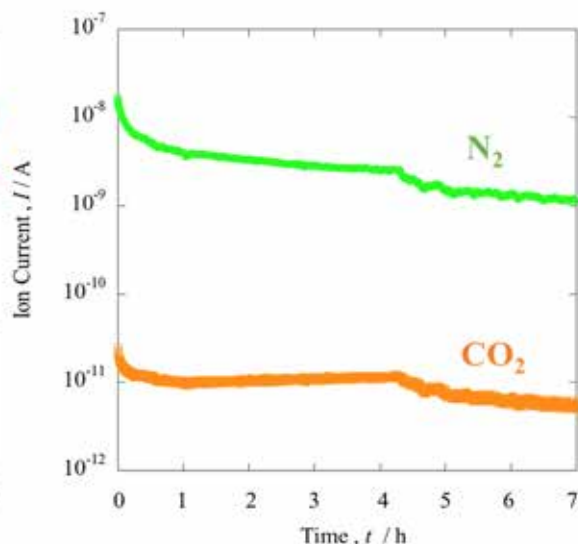


図 6-2 N₂ ガス供給での QMS 結果
(印加電圧 2.0 V)

の結果においても N₂ ガスが検出された。これは供給ガスによるものではなく、セル内や配管部分等に存在した空気由来の成分であった。H₂ ガスを供給した場合 (図 6-1)、CO₂ 濃度が顕著に増加した。N₂ ガスを供給した場合、CO₂ 濃度に変化はみられなかった。これは先に議論したように、水素ポンピング反応が起こらないため、化学平衡に変化がなく、CO₂ 発生に至らなかったことを意味する。

本実験では、アノード電解液にて理論的に発生する気体は CO₂ のみと仮定し (水電解は起こらない)、CO₂ ガスと N₂ ガスのイオン化電流値の割合を求め、CO₂ ガスの濃度変化を評価した。その結果を図 7 に示す。N₂ ガスを供給した場合、CO₂ 濃度は全く上昇せず濃度は 0 mol% であった。電流の結果からもプロトン生成の反応が起こらないため、化学反応 ($\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+$) の平衡状態が変化しなかった。

H₂ ガスを供給した場合、CO₂ ガス濃度は電解開始から上昇し、その最大濃度は約 6 時間で約 80 mol% となった。すなわち、N₂ とは異なりポンピング反応によりアノード電解液に H⁺ が供給されることで、先の化学反応の平衡が右に移動し CO₂ が発生したと考えられる。

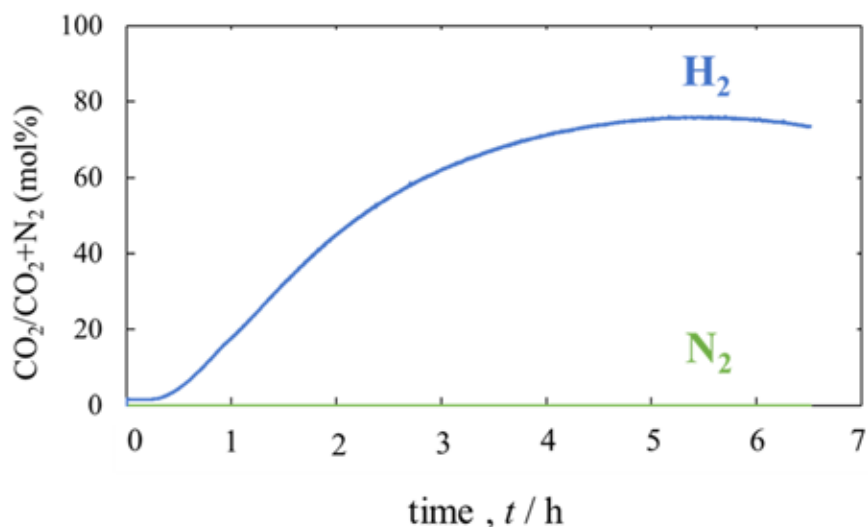


図7 各ガス供給での排ガス中のCO₂濃度変化
(印加電圧 2.0 V)

また水素ガス供給時における、CO₂ガス濃度の時間変化について考察した。電解開始から約30分までは、CO₂濃度は上昇しなかった。これは、CO₂ガスが電解液から発生するには、アノード電解液のpHがある程度変化する必要があったことを意味する。その後、電解開始2.5時間までCO₂濃度は直線的に上昇した。この上昇の傾きは単位時間当たりのCO₂発生量を意味しており、そのCO₂発生量は電流密度に依存する。そのため、図4より電流値が一定値を示した時間(30分~2.5時間)では、CO₂濃度の直線の傾きも一定であった。電解を継続し約6時間までは、CO₂濃度は上昇していたが、その傾きは徐々に緩やかになった。この結果も図4で示した電流値変化と対応した挙動であった。電解後半の6時間以降では、CO₂濃度は徐々に減少した。セル内部で発生する気体はCO₂のみであるため、通常はCO₂濃度の減少を化学反応から考察することは難しい。そのため今回の実験では、気泡発生が伴う電解を続けたことで、イオン交換膜の劣化を誘発し、そこからガス漏れが起こったことが考えられる。

次に、電圧を4.0Vに増加させて実験を行った。アノード電解液から発生したガスをQMSで分析し、H₂ガスおよびN₂ガスを供給した結果を図8-1と図8-2にそれぞれ示す。いずれのガスを供給した場合においてもCO₂濃度は顕著に増加した。N₂ガスを供給したとき、高い電圧を印加すると水電解が電極上で起こる。そのためアノードでは、水が分解され酸素発生と共にプロトンも生じる。すなわちプロトンポンピング反応が起こった時と同様に、この生じたプロトンによってアノード電解液ではpHが小さくなり、先の化学反応式の平衡が右に移動し、CO₂ガス発生が起こった。

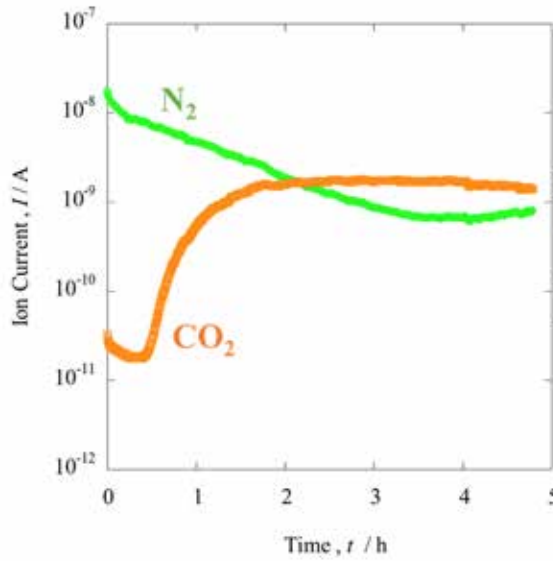


図 8-1 H₂ ガス供給での QMS 結果
(印加電圧 4.0 V)

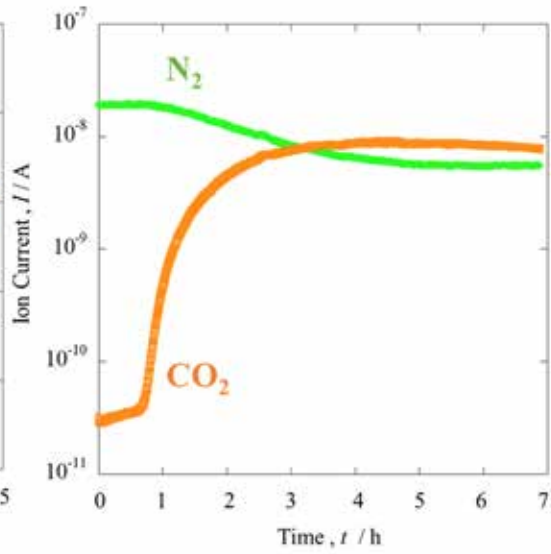


図 8-2 N₂ ガス供給での QMS 結果
(印加電圧 4.0 V)

図 9 では、CO₂ ガスと N₂ ガスのイオン化電流値の比を取り、CO₂ ガスの濃度変化を調べた。電解時間に対する CO₂ 濃度上昇は、H₂ ガスを供給した結果は、N₂ ガスを供給した

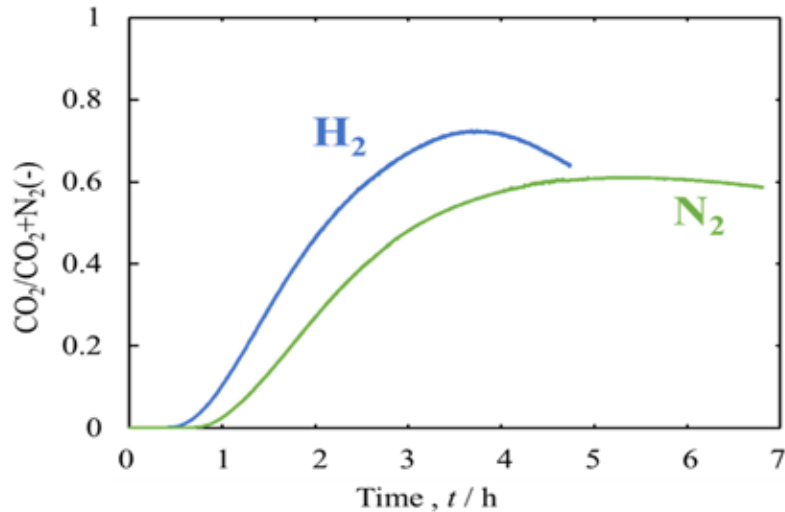


図 9 各ガス供給での排ガス中の CO₂ 濃度変化
(印加電圧 4.0 V)

ものよりも大きかった。その経時変化は、先に述べたように電流密度に依存すると考えられる。すなわち、より大きな電圧をセルに印加したことで、H₂ ガスを供給したとき、水素ポンピング反応が活発に起こり、急激な電流密度の増加したことに起因したと考えられる。また N₂ ガス供給では、4.0 V は水電解の分解電圧に十分に達していたので、徐々に水電解反応が起こり、そのプロトン放出によって CO₂ ガスが緩やかに増加したのであろう。

4. まとめ

本研究では燃料電池セルを改良し、水素ポンピングを活用した CO₂ 分離性能を調査した。H₂ ガスをアノードに供給することで、水素ポンピング反応が起こることが確認できた。その反応により、アノード電解液中の pH が減少し、炭酸イオンと二酸化炭素間で起こる平衡状態を変化させることができた。このとき、アノード電解液からガス発生が起こり、質量分析装置にて CO₂ ガスであることが分かった。ただし本実験装置では、CO₂ ガス発生の時間変化から、長時間電解を行うとアノード溶液の溶質濃度が低下し、水素ポンピング反応に起因する電流の低下をもたらした。一方、N₂ ガスを供給すると、電解電圧が 2.0V を印加したときは、何も反応が起こらず、アノード電解液からのガス発生も確認されなかった。

電解電圧を 4.0 V に増加させると、いずれの供給ガス (H₂, N₂) でも CO₂ ガス発生が起こった。H₂ ガス供給では水素ポンピング反応、N₂ ガス供給では水電解反応に起因するためである。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2021 年度技術研究助成によって行われたものである。ここに記し、深甚の謝意を表す。

参考文献

1. G. T. Rochelle, *Science*, **325**, 1652 (2009).
2. M. Zhao, A. I. Minett, A. T. Harris, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 25 (2013).
3. A. P. Muroyama, A. Patru, L. Gubler, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 133504 (2020).
4. M. D. Eisaman, L. Alvarado, D. Lerner, P. Wang, B. Garg, K. A. Littau, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1319 (2011).
5. C. Wang, H. Liu, X. Li, L. Zheng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 2470 (2013).
6. M. Mita, H. Matsushima, M. Ueda, H. Ito, *J. Colloid and Interface Science*, **614**, 389 (2022).
7. H. Matsushima, T. Nishida, Y. Konishi, Y. Fukunaka, Y. Ito, K. Kuribayashi, *Electrochim. Acta*, **48**, 4119 (2003).
8. Y. M. Hao, H. Nakajima, H. Yoshizumi, A. Inada, K. Sasaki, K. Ito, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 13879 (2016).