

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/17/2023

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工専攻	氏名 Name	松岡 俊秀	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	5221B084-7		
研究題目 Title	電気化学的部分酸化による電力併産型カーボンリサイクル基幹物質転換に関する研究 ～触媒選定と積層方法の確立～				

1. 緒言

変動性再エネ (以下 VRE) の大量導入におけるエネルギーストレージとしてカーボンリサイクル基幹物質による C_1 化学のメタンへの転換と利用に期待が高まっている。気体のメタンは大量貯蔵が困難であり、常温で液体のメタノールが貯蔵には適しているが、メタンから直接的な変換は難しく、2:1 の Syngas を経由した変換が一般的である。Syngas への変換手段として触媒を用いた部分酸化の研究が進んでいるが、反応には純酸素が必要であり、その生成の動力による全体のエネルギー効率の悪化が問題点としてある。そこで、酸素分離+部分酸化の膜分離型反応器として、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) を用いた独自の電気化学的な方法を提案している。Electrochemical Partial Oxidation (EPOx) は空気を昇圧する必要もなく、クロスリークがない理想的な状態では完全に酸化物イオンだけをカソードからアノードに透過させる一種の膜分離機能を有している。EPOx であれば $2H_2 + CO$ の標準エクセルギー 741 kJ/mol (混合考慮) との差を電力として取り出せる。本研究では、メタンからメタノール合成に適した $2H_2 + CO$ を発電しながら一段で得るコプロダクションを具現化すべく、実装を見据えた触媒や触媒の SOFC セルへの積層方法を検討した。

2. 触媒候補選定

触媒の選定条件には 1. 部分酸化の触媒活性の他に 2. 焼結時の高温耐性、3. 水蒸気改質の抑制効果、4. 炭素析出の抑制効果、5. 実装時のコスト、6. 触媒コストが挙げられる。既往研究の文献を通して主となる触媒を評価・決定した。従来研究⁽¹⁾では Pt や Ru 等の貴金属触媒を用いていたが、実装を見据えた場合、5. 実装時のコスト、6. 触媒コストが問題になる。そこで貴金属類に比べ触媒コストの低い非貴金属触媒のうち 1. 部分酸化の触媒活性のある Ni, Cu, Fe, Co の 4 種を比較した。表 1 のように従来研究で用いた Pt 触媒は他の非貴金属触媒より部分酸化の触媒活性に優れているが、触媒コストが 10^6 - 10^3 倍程度高価である。Cu や Co, Fe に関しては EPOx の運転温度における耐熱性に懸念がある。したがって、非貴金属触媒の中で現状最も 1. 部分酸化の触媒活性が高く耐熱性に優れた Ni を触媒に用いる。

表 1 文献による非貴金属触媒比較⁽²⁾⁽³⁾

触媒	1. 部分酸化	2. 耐熱性	4. 炭素析出	5. 実装コスト	6. 触媒コスト (\$/ton)
Pt (貴金属)	◎	○	○	△	× (10^7 - 10^6)
Ni	○	○	△	○	○ (10^4 - 10^5)
Cu	△	×	○	○	○ (10^3 - 10^4)
Fe	△	○	△	○	◎ (10^2 - 10^3)
Co	△	×	△	○	○ (10^4 - 10^5)

Ni 触媒は、条件によっては炭素析出による触媒の失活が課題である。一般的に炭素析出は Al_2O_3 等の支持材を Ni と同時に用いて回避してきた。よって Ni と支持材を含み、その中でも部分酸化の適正に優れた触媒を調査し触媒候補とした。①Ni と支持材のみ (Al_2O_3) を用いた触媒、アルカリポリオール法⁽⁴⁾による②Ni/ Al_2O_3 、硝酸塩を用いた触媒⁽⁵⁾ (③Ni/ Al_2O_3 , ④Ni-Co/

Al_2O_3 -MgO), Ni の他に少量の金属触媒を用いるバイメタル触媒⁽⁶⁾ (⑤Ni-Re/ Al_2O_3) の計 5 種類の Ni 系触媒を文献調査によって有用と考えた。実際に触媒②③④に関しては文献を参考に実際に同様の調整法にて触媒を生成した。

3. 触媒積層方法

従来研究⁽¹⁾では膜分離型反応器としてマイクロチューブ型 SOFC を用いており、触媒積層方法についてもスパッタリングにて触媒をアノード基盤上に積層していた。スパッタリングや蒸着法などの薄膜積層法は手法として比較的高価で大型化や大量生産には不適である。本研究では実装を見据え、マイクロチューブ型 SOFC より設計自由度が高く大量生産に適する平板型 (コイン型) SOFC を用いる。また、触媒積層法ではスパッタリングや蒸着法と比べて安価で大量生産に適した方法を用いる必要がある。新たにコイン型 SOFC を用いたベンチマークに用いるスパッタリングでの触媒層を積層するとともに、触媒積層方法を検討した。ベンチマークに用いる触媒層としては図 1 のイオンビームスパッタリング装置を用い、従来研究にて 600 °C にて 86.5% の最も高い CO 選択率を示した Pt/ Al_2O_3 を積層した。

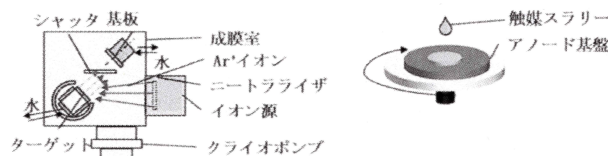


図 1 イオンビームスパッタ 図 2 スピンコーティング

触媒積層方法としては比較的低価な薄膜積層技術であるゲルゾルコーティング技術に着目した。ゲルゾルコーティング技術の中でも均一な膜の積層の必要性があり、既に電解質層の積層にて知見のあったスピンコーティング法 (図 2) を触媒積層方法として決定した。スピンコーティングには、従来手法のスパッタリングと比べ膜厚が厚くなり、その制御も困難で課題も多い。そこで 2. 触媒候補選定において、有用と考えた①～⑥の触媒を用いてスラリーとして調整し、アノード基盤上にスピンコーティングにて積層し膜厚の薄膜化を目指した。スラリーには溶媒としてエタノールおよび α -テルピネオール、バインダとして PVB、分散剤として SN スパース、可塑剤としてフタル酸ビズを用いた。触媒積層後にダイヤモンドカッターを用いて断面を切断し、SEM や光学顕微鏡を用いて観察した。その結果、①～⑤の触媒の全てのサンプルにて膜厚を電解質層の目標と同値の 10 μm 以下で作製した。また、 Al_2O_3 のみを溶媒としてスラリー濃度を 5.4 wt% まで薄くした結果、1.3 μm の膜厚を持つ薄膜をスピンコーティングにて積層可能となった。

(1) 尾関高行, 早稲田大学修士論文, 2010

(2) Ruoshui Ma, Binh Xu, Xiao Zhang, Catalytic partial oxidation (CPOx) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons-A review. Catalysis Today, 2019, 338, p18-30

(3) 山富 二郎, 資源開発技術, 2008

(4) Ezgi BAYRAKDAR ATEŞ et al., Synthesis of Ni/ Al_2O_3 catalysts via alkaline polyol method and hydrazine reduction method for the partial oxidation of methane. Turkish Journal of Chemistry, 45: 967-985, 2021

(5) Nur Azeanni Abd Ghani et al., Dry reforming of methane for hydrogen production over NiCo catalysts: Effect of NbZr promoters. international journal of hydrogen energy 44, 20881-20888, 2019

(6) Chanittar Cheephat et al., oxidation of methane over monometallic and bimetallic Ni-, Rh-, Re-based catalysts: Effects of Re addition, co-fed reactants and catalyst support, Applied Catalysis A: General Volume 563, P.1-8, 2018