


修士論文概要書

Master's Thesis Summary

Date of submission: 01 / 15 / 2026

専攻名(専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	池田 健輔	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	CD 5224B009-1		
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 ～高利用率運転における Syngas への影響～				

1. 緒言

カーボンニュートラルへの過渡期に当たる現在、既存設備へのレトロフィット性を考慮したエネルギーインフラ活用法を検討する必要性が高まってきている。その中でも都市ガス導管を活用可能な合成メタンの利用は、Power to X 技術の転用が容易であることから大きく期待されている。カーボンリサイクルの基幹物質としては常温常圧で気体のメタンよりも液体のメタノールでの保存が適しているが、直接転換は困難であるため、CO:H₂=2:1のSyngas経由の変換法が一般的である。この転換手段として部分酸化法が研究されているが、反応に必要な純酸素分離の動力による全体のエネルギー効率の悪化が課題となっている。そこで、酸素分離と部分酸化を両立する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方法である、Electrochemical Partial Oxidation (EPOx)を提案している。本方法では空気を昇圧する必要がなく、電解質クロスリークがない理想的な状態においては酸化物イオンだけをカソードからアノードに膜分離させる機能を有する。さらに、Syngasの標準エクセルギー(741 kJ/mol)との差分を電力として取り出すことも可能である。本研究では、メタンからメタノール合成に適したSyngas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、高利用率時において希薄になったメタンがSOFC内でSyngasを生成する際の挙動について、シミュレーションと実験にて評価した。

2. 水素消費を考慮したSOFC定常一次元シミュレーション

EPOxではCO+2H₂が生成されるが、H₂はメタンやCOよりも拡散が速く、反応器後段ではEPOxやCOガスシフト反応よりも優先的なH₂酸化が懸念される。従来研究⁽¹⁾でSOFCの定常一次元モデルについては構築済であるが、このモデルではEPOxにて発生したH₂消費については考慮されていないため、従来研究モデルに改良を加えて挙動を調査した。図1に示すように反応器後段ではメタンよりも水素が優先的に消費されると推測される。リーンメタン条件下ではEPOxよりも水素発電が優先されるため、OCVも上昇すると推測される。また、水素発電はEPOxと異なり熱取込反応ではないため、総熱取込可能量も低下する。また、最終的なCO:H₂比は約1.617まで低下し、その分Syngasの組成調整が必要なだけでなく、メタノール生産量も理想的な条件から約81%低下することが懸念される。

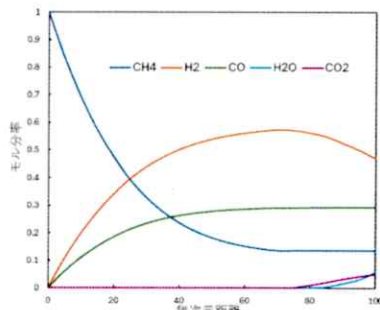


図1 SOFC内ガス組成

3. 緻密層形成を防止するSOFCアノード基板成型法の確立

従来研究⁽²⁾ではアノード基板成型法としてプレス成型法を用いていたが、SEMにて断面を観察した⁽³⁾結果、基板表面層に厚み約5 μmの緻密層が形成していることが示唆され、燃料ガスの細孔ネットワークの閉塞によってOCVが約0.33 Vまで低下した。セル表面層を超音波カッターにて約0.2 mm研削したセルを作製した結果、OCVが約0.8 Vまで回復したことから、アノード基板の緻密層形成を抑制した、新しいアノード基板の積層法について、ゲルキャスト法とドクターブレード法の2つの方法を比較検討した。

3.1 ゲルキャスト法

ゲルキャスト法は、アノード材料を乾式混合した後、寒天と純水を加え混合してスラリー化し、鋳型に流し込んで乾燥し硬化させることで、圧縮力フリーで基板成型できる手法である。本方法ではスラリー濃度の調節で流動性や乾燥時間・気孔率などを調整可能であり、当研究室でリチウムシリケート成型体作製法⁽⁴⁾において既往研究としてあることから採用した。寒天の含有量を4 wt%、バインダーの含有量を5 wt%一定で作製した結果、スラリーの体積密度によって基板の歩留まりとスラリー流動性がトレードオフとなることが判明したため、スラリー体積密度を21 wt%に調整した結果、図2に示すように80%を上回る歩留まりと3 MPaの支持強度を両立したアノード基板を作製可能となった。

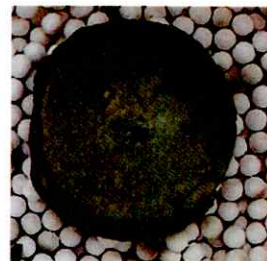


図2 ゲルキャスト法基板

3.2 ドクターブレード法

ドクターブレード法⁽⁵⁾は、アノード材料を乾式・湿式混合してスラリー状に加工した後、薄く塗り広げることでシート状に成型することで、均一で圧縮力が僅かにかかる基板を成型できる手法である。本手法は平滑な表面を用意に得ることが可能で、円板型に限らない様々な形状にも応用できることから採用した。本研究ではアノード基板でセル全体を支持するため、約1.2 mmの厚みを目標として、図3に示す専用の鋳型を作製した。ドクターブレード法用のバインダーでは基板の直径が約30%収縮するため、基板収縮を考慮した金型に変更した結果、Φ20 mmの平滑な基板の作製に成功し、また基板強度もプレス成型法と同等以上であることを確認した。



図3 ドクターブレード法金型



図4 ドクターブレード法基板

3.3 水銀ポロシメータによる気孔率比較と発電試験

従来のプレス成型法に対し、上記2つの方法において気孔率の向上を確認するため、水銀ポロシメータにて気孔率測定した結果、ゲルキャスト法では約10ポイント、ドクターブレード法では約2ポイントの気孔率改善が確認された。発電試験装置においては、集電用の電極メッシュ材料を高温でも電気導電性の高い銀に変更し、集電体スラリー塗布量も減少させた結果、集電抵抗の低減も確認された。また、OCVは研削にて緻密層を除去したセルと同程度となり、出口ガスをガスクロマトグラフィーにて解析した結果、電気化学反応場の形成についても確認できた。

(1) 尾関 高行, 早稲田大学修士論文, 2010
(2) 大森 一樹, 早稲田大学修士論文, 2018
(3) Ozawa Ryousei, Graduation Thesis, 2024
(4) 曾 泊軒, 早稲田大学卒業論文, 2023
(5) 荒井 政大ら, ドクターブレード法による薄膜型固体電解質の作製とその評価, 2000