

京都大学	博士 (工学)	氏名	津 田 裕 司
論文題目	Development of Transition Metal Catalysts for Carbon Neutral Methane Production and Utilization Processes (カーボンニュートラルメタンの製造・利用プロセスにおける遷移金属触媒の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文では、カーボンニュートラルメタンの製造・利用プロセスにおいて、金属支持型セル(Metal Supported-Cell: MSC)を用いた高効率な固体酸化物形電解セル (Solid Oxide Electrolysis Cell:SOEC)、及び固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell:SOFC) システムを実現するためのプロセスシミュレーション検討、及びプロセス高効率化を行うための逆シフト反応や水蒸気改質反応に用いる遷移金属触媒の開発を行ったものであり、1章から5章の5つの章により構成されている。</p> <p>第1章ではメタン製造システムとして、SOECによる水蒸気- CO<sub>2</sub> 共電解メタネーションシステムの検討を行った。SOEC 出口ガスにおける H<sub>2</sub>/CO 比がシステムの熱効率や生成ガスのメタン濃度に与える影響をプロセスシミュレーションにより評価した。SOEC の出口で得られるガスの H<sub>2</sub>/CO 比が大きい場合、システムの熱効率と製品ガスのメタン濃度が低くなることが明らかとなった。また MSC を用いた電解試験を行い、SOEC 共電解反応における生成ガスの H<sub>2</sub>/CO 比について評価を行った。MSC では共電解反応において CO が生成しにくく、セル出口で得られる H<sub>2</sub>/CO 比が平衡値と比べ大きいことが明らかとなった。これは共電解反応における CO<sub>2</sub> 還元には電解反応だけでなく逆シフト反応も寄与しており、MSC のようにカソードが薄膜であると、共電解反応時に逆シフト反応がカソード内で進行しにくいためだと考えられた。そこで、MSC の水蒸気極流路に逆シフト触媒を添加する検討を行ったところ、添加によりセル出口における H<sub>2</sub>/CO 比を低下できることを確認した。</p> <p>第2章では 700°C程度で作動する SOEC に内蔵することを想定し、高温で用いるための逆シフト触媒として Ni 系触媒の検討を行った。触媒の焼成温度が活性に与える影響を検討した。Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒では焼成温度によらず 650°Cから 800°Cの反応温度域において平衡値に近い CO<sub>2</sub> 転化率が得られた。また、担体である CeO<sub>2</sub> のみでも 800°Cにおいては平衡値に近い CO<sub>2</sub> 転化率が得られたことから、CeO<sub>2</sub> 担体自体にある程度の逆シフト反応活性があり、特に低温域においては Ni がプロモーターとして働いている可能性が考えられた。一方で 450°C焼成した Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の CO<sub>2</sub> 転化率は平衡よりも低かったが、焼成温度を 800°C以上とすることで、平衡値に近い CO<sub>2</sub> 転化率が得られた。また、XRD 測定の結果より、触媒調製時に 800°C以上で焼成すると NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のスピネル相が形成されることを確認した。この NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル相前駆体が逆シフト反応の活性向上に大きく寄与していることが示唆された。</p> <p>第3章ではカーボンニュートラルメタンを都市ガス導管網により供給する際に必要となる 13A 都市ガスの規格発熱量 45MJ/Nm<sup>3</sup> (HHV (Higher Heating Value)) を得るために、CO と H<sub>2</sub> を原料とし、メタネーションと Fischer-Tropsch 反応によりメタンと C<sub>2</sub> 以上の炭化水素成分を含み都市ガスとして利用できるガスの合成を検討した。Ru/Fe/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いることで、CO 転化率 100%で目的の熱量を満たすガスが合成可能なことを確認した。84 時間の連続試験を行ったところ、触媒活性が低下すると共に、反応管の出口でワックス成分の析出が確認された。各種分析により、析出したワックス成分は平均炭素数 26 の直鎖状のパラフィンであることが明らかとなった。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	津 田 裕 司
<p>また、水素処理により析出したワックス成分を除去し、触媒を再生できることを確認した。触媒の高耐久化には長鎖の炭化水素析出を抑える必要があることが示唆された。</p> <p>第 4 章ではカーボンニュートラルメタンを利用するプロセスとして SOFC の発電システムに着目した。メタンを原燃料として供給した際に、内部改質反応が進行しにくい薄膜の金属支持型 SOFC に内部改質部を搭載する効果についてプロセスシミュレーションによる評価を行った。SOFC システムの温度依存性の検討を行ったところ、600°C 付近で運転させた場合、内部改質部を搭載することで、システム効率が大きく向上することを確認した。また、内部改質部を搭載した場合、例えばセルスタックの温度が 700°C の条件で外部改質器の温度を下げることにより、セルスタックの入口と出口の燃料濃度差を抑制できることが明らかとなった。燃料濃度差を抑制できることは耐久性の高いセルスタックを実現する上で有益だと考えられる。</p> <p>第 5 章では内部改質として用いるメタン水蒸気改質触媒として Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒への第二成分の添加効果の検討を行った。第二成分として V を添加することでメタン水蒸気改質反応における触媒活性が向上することが明らかとなった。また、担体にガドリニウムドープセリア (GDC) を用いた Ni/GDC 触媒においても同様に V を添加することで触媒活性が向上することを確認した。X 線回折、透過電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析の結果、V を添加した触媒では担体酸化物上に担持された Ni と VO<sub>2</sub> 近傍に存在する Ni の 2 種類があることが分かった。後者の VO<sub>2</sub> 近傍に存在する Ni の活性が高いため、V の添加により触媒活性が向上したと考えられる。</p> <p>以上、本論文では、金属支持型セルを用いて高効率な SOEC、SOFC システムを開発する上で必要となる指針をプロセスシミュレーションにより明らかにした。さらに、高効率化を行う上で必要となる高性能な遷移金属触媒を開発した。本論文で見出した高効率プロセス実現への指針や触媒は、これらのシステムを用いた将来的に低コストで高効率なカーボンニュートラルメタンの製造・利用プロセスを実現する上で大きく寄与するものであると考えられる。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文では、カーボンニュートラルメタンの製造・利用プロセスにおいて、金属支持型セル(Metal Supported-Cell: MSC)を用いた高効率な固体酸化物形電解セル (Solid Oxide Electrolysis Cell:SOEC)及び固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell:SOFC)システムを実現するためのプロセスシミュレーション検討、及びプロセス高効率化を行うための逆シフト反応や水蒸気改質反応に用いる遷移金属触媒の開発を行った。得られた成果の概要は以下のとおりである。

(1) MSC を用いた SOEC 共電解メタネーションシステムの検討を行った。MSC では水蒸気-CO<sub>2</sub> の共電解反応におけるセル出口の H<sub>2</sub>/CO 比が高いこと、及びそれが SOEC 共電解メタネーションシステムの効率と製品ガスメタン濃度の低下につながることを見出した。また、MSC に逆シフト触媒部を搭載することでセル出口の H<sub>2</sub>/CO 比を抑制できることを明らかにした。

(2) Ni 触媒の焼成温度が逆シフト反応活性に与える影響を検討した。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では焼成温度を上げるにつれ触媒活性が向上した。特に 800°C以上で焼成すると NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル相が形成されるため、これを前駆体とすることにより 600~800°Cの反応温度において平衡値に近い CO<sub>2</sub> 転化率が得られることを明らかにした。

(3)メタネーション、Fischer-Tropsch 反応における Ru/Fe/TiO<sub>2</sub> 触媒の耐久性を評価した。84 時間の耐久試験後において触媒表面に平均炭素数 26 の直鎖パラフィンであるワックス成分が堆積することが触媒劣化の要因であることを明らかにした。

(4) MSC を SOFC として用いる場合において、セルへの内部改質部の搭載が SOFC システム効率に与える効果をプロセスシミュレーションにより評価した。その結果、内部改質部を搭載することで 800°C以下におけるシステム効率を向上できることを明らかにした。さらに、内部改質触媒として Ni/CeO<sub>2</sub> への第二成分の添加効果の検討を行った。その結果、Ni/CeO<sub>2</sub> に V を添加することでメタン水蒸気改質反応における触媒活性が向上することを見出した。その理由として、添加した V が VO<sub>2</sub> として Ni 近傍に存在していることが活性向上に寄与している可能性が示唆された。

以上、本論文は、金属支持型セルを用いた高効率な SOEC、SOFC システムの開発及びそれに関連した触媒材料に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年3月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。