

P301

酸化物イオン伝導体を触媒担体に用いたケミカルループ法による水素生成

(東大院新領域) (学)古本雄大・(正)大友順一郎・(正)大島義人・(産総研)(正)幡野博之

1. 緒言 炭化水素類から水素あるいは高品位の熱を得る方法として、ケミカルループ法(以下CL法と記す)が提案されており、近年活発に議論されている^[1]。CL法とは、酸素源に金属酸化物(NiO等)を用いて還元塔と酸化塔の2つの反応器での酸化還元反応を通じて、水素生成(還元塔)や高品位への熱変換(酸化塔)を行うプロセスである。また、CL法では還元塔に水蒸気を添加することで水素生成量を増加させることが可能である。しかし、金属酸化物の還元反応速度は大幅に低下するため、還元塔の高温化が必要となるが、触媒劣化抑制と低品位の熱利用には、低温域での速やかな還元反応が望まれる。一方、CL法の既往の研究として、石田らは触媒担体に酸化物イオン伝導体である $Zr_{1-x}Y_xO_2$ (YSZ)を用いた場合、還元反応速度の向上を報告している^[2]。

以上を踏まえ、本研究では金属酸化物の担体として格子酸素欠陥を有する酸化物イオン伝導体に着目し、NiO/酸化物イオン伝導体を触媒に用いて、 CH_4 、 H_2 、 O_2 による酸化還元反応での担体効果の検討を行った。

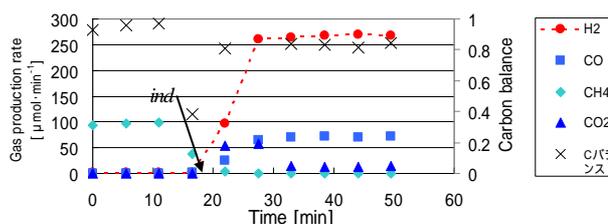
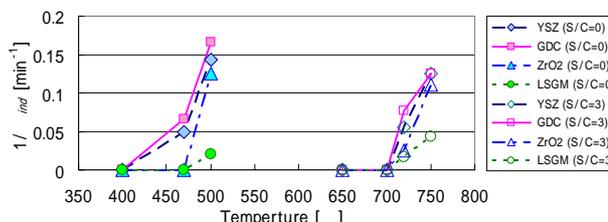
2. 実験方法 蛍石型構造である $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_2$ (YSZ)と $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ (GDC)、ペロブスカイト型構造である $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LSGM)を触媒担体に用いた。また、比較担体として ZrO_2 を用いた。これらを含浸法にてNiOを10または30 wt%に調製し、400℃で2hで仮焼成した後、800℃で2h本焼成を行った。その後、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、反応前後の触媒形態の観察を行った。

上述の30 wt%NiO触媒を用いて、 $T=400\sim 800$ ℃、 $S/C=0, 0.5, 3$ 、 $W/F=0.94\text{ g}\cdot\text{cat}^{-1}\cdot\text{h}/\text{mol}$ 、無加湿及び加湿雰囲気条件下で5% CH_4 によるNiOの還元反応実験を行った。生成ガスはGC-TCDにより検出した。また、10または30 wt%NiO触媒を用いて、4% H_2 によるNiOの還元反応実験を示唆熱重量分析(TG-DTA)により行った。昇温速度を2、5、10、20 K/minに変化させ、等変化率法により見かけの活性化エネルギーを算出した。その後、NiO触媒を1% H_2 雰囲気中で800℃で5h還元し、4% O_2 による酸化反応実験を行った。

3. 実験結果と考察 CH_4 を用いたNiOの還元反応実験の典型的な生成ガス分析結果を図1に示す。生成ガスとして、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 が検出された。図1より H_2 濃度の立ち上がりが見られるまでにかかる時間を誘導期(t_{ind})とし、図2に各触媒の t_{ind} の逆数と温度の関係性をプロットした。 $1/t_{ind}$ は水蒸気添加

によって高温側にシフトした。また、 t_{ind} は ZrO_2 を用いたNiO触媒と比較して、GDCとYSZでは短くなり、LSGMでは長くなった。XRD及びTEM画像による観察から、LSGMでは分解生成物の形成が確認された。

示唆熱重量分析での等変化率法から、酸化還元反応の見かけの活性化エネルギー(E_a)を算出した(表1)。還元反応では ZrO_2 を用いたNiO触媒と比較して、GDCとYSZでは E_a は低い値を示し、LSGMでは高い値を示した。また、30 wt%よりも10 wt%の触媒においてGDCとYSZでは還元反応の開始温度が低下しており、NiOと担体の界面での高い反応活性が示唆された。一方、酸化反応では ZrO_2 、YSZ、GDCでは E_a に差異は見られず、LSGMのみ高い値を示した。以上の結果から、特に還元反応において、CL法での酸化物イオン伝導体の触媒担体としての有効性が示唆された。

図1 NiO還元反応の生成ガス分析結果($S/C=3, T=720$ ℃, 担体:YSZ)図2 各NiO触媒の誘導期 t_{ind} の比較($S/C=0, 3$)

	YSZ	GDC	ZrO_2	LSGM
還元反応 [kJ/mol]	136	114	146	182
酸化反応 [kJ/mol]	207	202	208	237

表1 還元反応及び酸化反応の見かけの活性化エネルギー E_a の比較

4. 結論 CH_4 及び H_2 を用いた還元反応実験より、酸化物イオン伝導体であるYSZとGDCを触媒担体に用いた場合、NiOの還元反応速度の向上が示唆された。一方、LSGMを触媒担体に用いた場合、触媒担体の分解に伴い酸化還元反応が阻害されることが示唆された。

【参考文献】

- [1] M.Ryden et al., *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 1931.
 [2] M.Ishida et al., *Energy & Fuels*, **12** (1998) 223.

*Tel: 04-7136-4714 Fax: 04-7136-4715
 E-mail: otomo@ku-tokyo.ac.jp