

多孔質金属体セルメットの触媒担体への応用

Application of Porous Metal Celmet to Catalyst Support Materials

俵山 博匡*
Hiromasa Tawarayama

野田 陽平
Yohei Noda

奥野 一樹
Kazuki Okuno

細江 晃久
Akihisa Hosoe

真嶋 正利
Masatoshi Majima

土田 斉
Hitoshi Tsuchida

より環境負荷の低い化学プロセスの構築に向け、日進月歩の触媒開発が続いている。セルメットは三次元網目構造を有する気孔率 90%以上の金属多孔体であり、担体として用いることで低い圧力損失と高い変形性を有する触媒への応用が期待される。また、セルメット担体は通電加熱によって触媒を直接加熱できる利点もある。本報告では Ru 微粒子を担持した CeO₂ 粉を Ni セルメットにコートした触媒が市販の球状 Ru 触媒に匹敵する優れたプロパン水蒸気改質性能を示し、実用的なポテンシャルを有していることを明らかにした。さらに 500°C に通電加熱した NiCr セルメットが良好な長期耐久性を有していることを抵抗変化量の経時変化から予測し、エネルギー消費量が少ない小型の反応器を構築できることを提案した。

Development of catalyst has been constantly advancing for the purpose of constructing chemical processes with less environmental impact. Celmet is a porous metal with a three-dimensional network structure having over 90% of porosity and therefore is expected to be applied to catalysts with low pressure loss and high deformability utilizing as a support material. The Celmet support also has the advantage that it can be heated directly by an electrical heating means. In this paper it is revealed that catalyst coated with CeO₂ powder supporting fine Ru particles on Ni Celmet exhibited practical propane steam reforming performance comparable to that of commercially available Ru spherical catalyst. Furthermore, NiCr Celmet electrically heated at 500°C was predicted to have a good long-term durability from the time-course change in the electrical resistance, suggesting it can construct a compact reactor with low energy consumption.

キーワード：触媒、セルメット、多孔体、担体、通電加熱

1. 緒言

化学反応の速度を高めることができる触媒は化学合成に不可欠であり、より環境負荷の低い化学プロセスの構築に向けて日進月歩の開発が続いている。一般的に固体触媒は比表面積の大きい細かい粒子を用いた方が高い活性が得られるが、そのまま使用すると反応系の圧力損失が増加しやすく、また粒子の凝集や焼結により活性が低下しやすくなる。このためアルミナ、シリカ、セリアなどの化学的に安定で大きな表面積を有する多孔体などを担体として用い、その表面に微粒子触媒を安定分散させることで、反応効率および耐久性の高い触媒を実現させている。担体の形状としては、許容される圧力損失に応じて主として粒状、ペレット状、ハニカム状（順に圧力損失は低下する）から選択されるが、形状が複雑になるほど生産コストが高くなる。

富山住友電工(株)が製造するセルメットは、三次元網目構造を有する気孔率 90%以上の金属多孔体であり、その優れた電気伝導性、機械加工性、流体透過性から、これまでニッケル水素電池や各種燃料電池の集電体^{*1}などに活用されてきた^{(1)~(4)}。一方、上記特性を有するセルメットは、ハニカムに匹敵する低い圧力損失と高い変形性を兼ね備える従来にない担体になると考えられる。また、セルメットは通電加熱によって触媒（化学反応場）を直接加熱できる利点があるため、エネルギー消費量が少ない小型の反応器を構成することができるかと期待される。

著者らはこれまでに酸化チタン粒子をセルメット上にコートした光触媒を作製し、アセトアルデヒドの良好な分解特性を確認している⁽⁵⁾。しかしながら、高温下で用いられることが一般的な金属微粒子を触媒とする場合は、上述したように微粒子の凝集や焼結を抑制できるほどセルメットの表面積は大きくないだけでなく、金属微粒子とセルメットとの反応も生じるおそれがある。このため、アルミナ、シリカ、セリアなどの化学的に安定で表面積の大きい粒子表面に金属微粒子を担持させ、これをセルメット上にコートする必要がある。

上記見地から、本検討では Ru 微粒子を担持させた CeO₂ 粉体を Ni セルメットにコートした触媒を作製し、その触媒性能を評価した。また、無垢の NiCr セルメットを通電加熱し、その抵抗変化を測定することにより長時間の耐久性を予測した。これらの結果から、セルメットの触媒担体としての有用性を議論した。

2. 実験方法

2-1 触媒の作製

ガラス容器に純水と CeO₂（触媒学会参照触媒 JRC-CEO-5、メジアン径^{*2}4.70μm、比表面積 92m²・g⁻¹、第一稀元素化学工業）を投入し、攪拌しながら真空ポンプを用いて脱気を行った。次に Ru(NO₃)₃ 溶液（50g・L⁻¹、田中貴金

属) をさらに容器に加えて攪拌した後、加熱して水分を除去することで10wt%のRu微粒子を担持したCeO₂ (Ru/CeO₂) 粉を作製した。続いて、Ru/CeO₂粉、水、分散剤、バインダーを混合して調製したスラリーを、5cm角のNiセルメット(品番#2, 目付量1,860g・m⁻², 厚みを5mmから2mmに圧延)にディップコート^{*3}し焼付けることで、Ru担持量が約24mg・cm⁻³のRu/CeO₂コートNiセルメット触媒(以降セルメット触媒と表記する)を作製した。作製した触媒の形態は、光学顕微鏡やSEM^{*4}を用いて観察を行った。

2-2 触媒性能評価

固定床流通式反応装置^{*5}を用い、前項で作製したセルメット触媒のプロパン水蒸気改質特性を評価した。写真1に示したように、直径16mmに切出したセルメット触媒の小片5枚を石英ウールで挟み込んで石英反応管内に固定した。反応ガス(プロパンと水蒸気の混合ガス)のスチームカーボン比^{*6}(S/C)は2.5で一定とし、反応温度は400~700℃、空間速度^{*7}(SV)は1000~7000h⁻¹の範囲で変化させた。水分を除去した生成ガスの成分濃度(H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈)と流量を、それぞれガスクロマトグラフと石鹼膜流量計を用いて測定した。

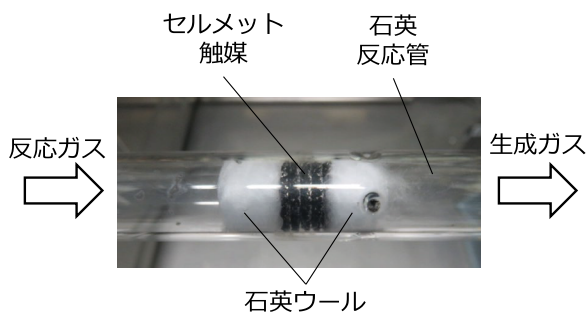


写真1 セルメット触媒の性能評価サンプル

2-3 通電加熱試験

大気中での通電加熱^{*8}によるセルメットの電気抵抗の経時変化を図1に示した実験系を用いて測定した。電気抵抗が大きく耐熱酸化性に優れるNiCrセルメット(品番#7, 目付量750g/m²)を試験サンプルとした。2枚重ねのNiCrセルメットの両端とステンレス製電極板をボルトで接続し(サンプル幅1cm、電極間距離4cm)、熱電対をNiCrセルメット間に挿入した。サンプル温度がおよそ500℃となるように直流電源を用いて電極板に電圧を印加し、この電圧を保ったまま1,000時間の連続通電を行った。

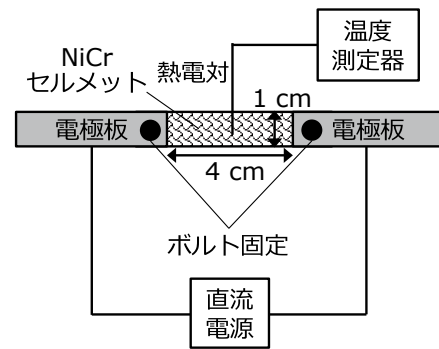


図1 通電加熱試験の実験系

3. 結果と考察

3-1 セルメット触媒

2-1で説明したように、セルメット触媒の作製において厚みを60%圧縮したNiセルメットを使用したが、これはセルメット触媒中のRu微粒子の担持密度を高めるためである。その他の手段として、Ru/CeO₂粉を厚くコートするか、あるいは、Ru/CeO₂粉のRu担持量を増加させることが考えられるが、前者ではRu/CeO₂粉が脱落しやすくなり、後者ではRu微粒子の凝集・焼結が起こりやすくなる。厚みの圧縮による気孔率の変化はわずかであり(96%から90%に減少)、圧力損失に及ぼす影響は小さいため、当手段が最も適切であると考えられる。

写真2に示した光学顕微鏡像からわかるように、Niセルメットの表面は明瞭な金属光沢が観察されるのに対し(a)、Ru/CeO₂粉コート後では艶のない黒色に変化した(b)。

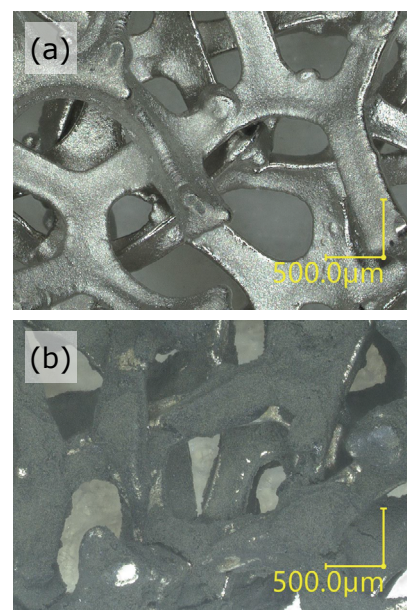


写真2 光学顕微鏡像 (a: Niセルメット、b: セルメット触媒)

しかしながら、セルメット骨格の曲率が大きい部位でRu/CeO₂粉がコートされていない領域がまだいくらか存在しており、Niセルメットの表面改質、スラリー配合やコート条件などの最適化が今後必要である。2-2で述べたように、触媒性能評価では直径16mmの試験サンプルを用いたが、セルメット触媒から切出す際に試験結果に影響を及ぼすと思われるほどのRu/CeO₂粉の脱落は認められなかった。

セルメット触媒の表面は、写真3 (a) に示したSEM反射電子組成像から分かるように、触媒の作製に用いたCeO₂のメジアン径に近い粒径5μm程度の粒子を主とした凝集体となっていた。これをさらに拡大観察した写真3 (b) を注意深く観察すると、粒径1μm以下も含むすべての粒子上にRu微粒子の存在を示すと考えられる多数の小さな斑点(白点)が識別できた。上記結果は2-1で述べたRu/CeO₂粉の作製プロセスが適切であったことを示唆している。

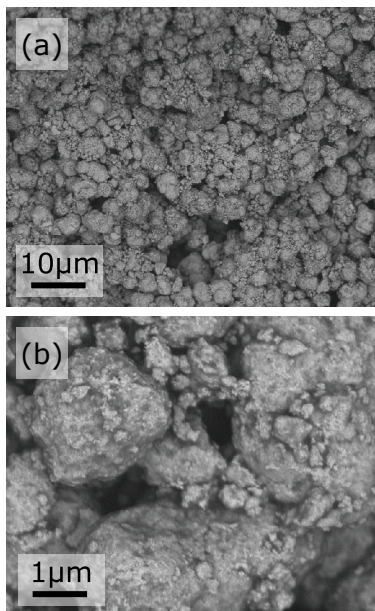


写真3 セルメット触媒表面のSEM反射電子組成像
(a: 3,000倍、b: 10,000倍)

3-2 プロパン水蒸気改質特性

当社では600℃近傍の中温領域で燃料電池として動作するプロトン伝導性セラミックスセルの開発を進めており⁽⁶⁾、この動作温度で水素を供給することができるプロパン水蒸気改質は中温燃料電池の排熱を利用した水素製造装置(改質器)に適用できると期待される。

図2にSV = 1,000h⁻¹における生成ガス中の成分濃度とH₂生成量の反応温度依存性を示す。中塗りのシンボルは生成ガスの各成分濃度(左軸)、実線つき中抜きのシンボルはセルメット触媒1cm³あたりのH₂生成量(右軸)を示し、シンボルは測定値、実線は補間である。本SV条件下では、

反応温度400℃以上で生成ガス中のC₃H₈は検出下限未満であったことから、投入したすべてのC₃H₈が水との反応に消費されたと考えられる。また、図中にプロットしていないが、C₂H₄とC₂H₆も検出下限未満の濃度であり、反応によってこれらの成分が生成されないことが確認された。生成ガス中のH₂濃度は反応温度の上昇とともに増加し、700℃でおよそ72%に達した。また、H₂生成量も400℃から700℃への昇温で約5倍に増加した。H₂の挙動とは逆に、CH₄は400℃で生成ガスのおよそ半分を占めていたが、700℃では約1%まで減少した。よって、反応温度上昇にともなうH₂の濃度と生成量の増加は、主としてCH₄の分解に起因するものと考えられる。COとCO₂もまた相反的な挙動を示し、反応温度上昇にともない、それぞれ緩やかに減少または増加した。なお、比較としてほぼ同量のRu微粒子を担持する同体積の市販球状触媒(圧力損失はセルメット触媒のおよそ3倍)も同様に評価しており、本結果と測定誤差の範囲内で一致することを確認した。

プロパンと水蒸気との反応は複雑であり、平衡定数を用いて各成分の平衡濃度を算出することは難しいが、本分析結果を参考に下記の反応式が成立すると仮定した場合、最小自由エネルギー法により平衡時の各成分濃度 x_i を算出することができる^{(7), (8)}。

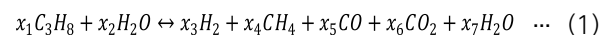


図2に点線で示した各成分の平衡濃度の計算値(Calc.)が実測値とよく一致することから、本試験条件においては、セルメット触媒によって400℃という低温でも平衡に達する速度で反応が進行することが確認できた。

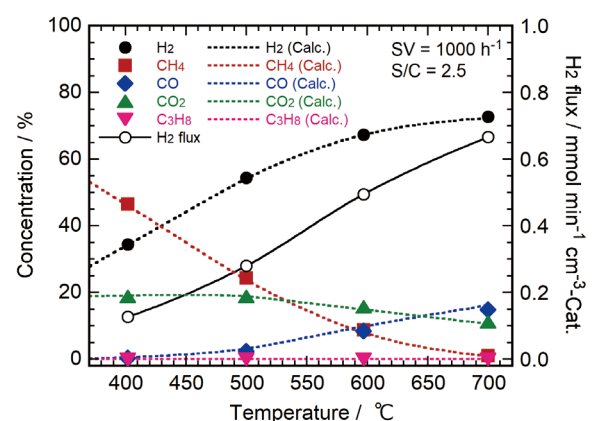


図2 生成ガス中の成分濃度とH₂生成量の反応温度依存性

続いて、反応温度600℃における生成ガス中の成分濃度とH₂生成量のSV依存性を図3に示す。中塗りのシンボルは生成ガスの各成分濃度(左軸)、中抜きのシンボルはセ

ルメット触媒 1cm^3 あたりの H_2 生成量 (右軸) を示す。実線は補間である。 H_2 と CH_4 の濃度はSVの上昇にともなってそれぞれ緩やかに減少または増加し、 C_3H_8 はこのSVの範囲では検出下限未満であった。 CO はわずかに減少し、 CO_2 はほぼ一定であった。 H_2 生成量はSVを 1000h^{-1} から 7000h^{-1} に増加しても4.7倍の上昇に留まったことから、原料供給速度の増加における H_2 生成効率の低下は、中間生成物である CH_4 の分解反応が律速になるためと推測された。当試験条件でも市販球状触媒との比較を行ったところ、SV = 7000h^{-1} でセルメット触媒の H_2 生成量が市販品よりもおよそ5%低い結果となったが、両者はほぼ同等の触媒性能を示すことが明らかとなった。

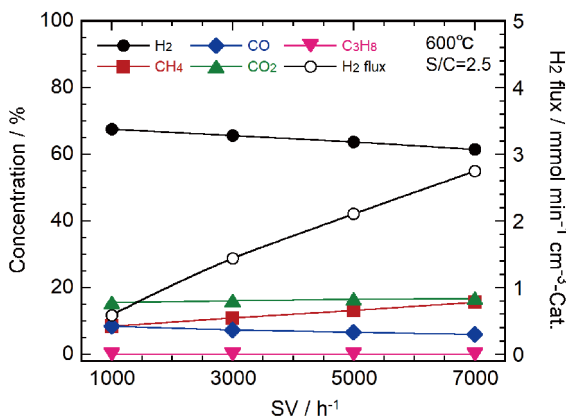


図3 生成ガス中の成分濃度と H_2 生成量のSV依存性

今後は作製条件を最適化し触媒性能をさらに向上させることに加え、耐久性も評価する必要があるが、セルメットを担体とした触媒が実用的なポテンシャルを有していることが確認された。また、本検討で作製したセルメット触媒は、近年水素キャリアとして注目されているアンモニアの分解にも適用できるため、その評価も行いたいと考えている。

3-3 NiCrセルメットの高温通電耐久性

通電加熱したNiCrセルメットは写真4に示したように赤熱し、外周部の比較的溫度が低い領域でセルメットの酸化により茶色に着色している様子が観察された。

図4 (a) にNiCrセルメットの抵抗増加率 (ΔR) の経時変化を折れ線グラフとして示す。通電開始後100時間程度までは電気抵抗は比較的急速に上昇するが、それ以降はゆっくりと増加した。本試験において、NiCrセルメットの酸化被膜の成長速度と ΔR の関係を論理的に導き出すことは困難であるが、図4 (b) に示したように、 ΔR は経過時間の対数値と相関が高いことが分かった。図中に赤線で示した回帰線を用いて便宜的に予測した1万時間後と10万時間後の ΔR は、それぞれ1.8%と2.2%と算出された。信頼性を高

めるため、さらに長期の試験を行う必要があるが、 500°C 程度の通電加熱であれば、NiCrセルメットは十分な長期耐久性を有していると予測される。

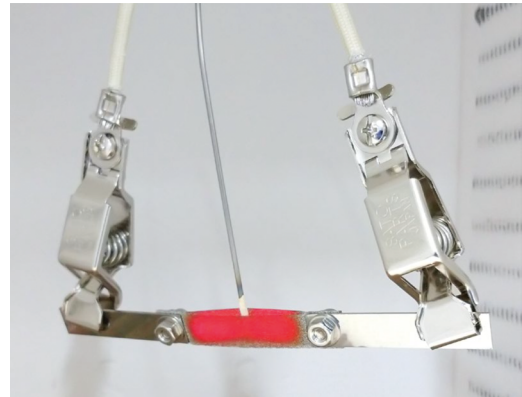


写真4 通電加熱したNiCrセルメット

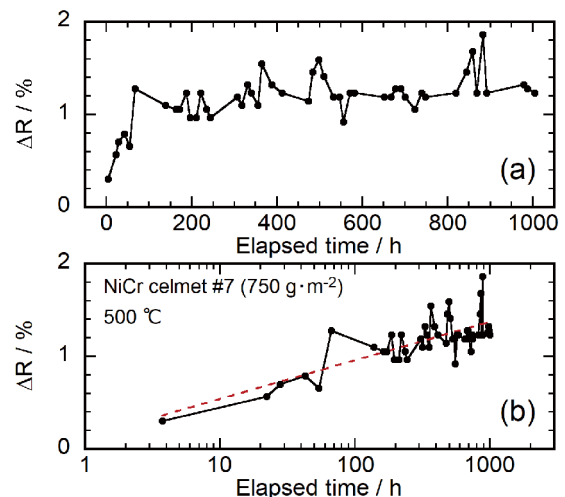


図4 NiCrセルメットの抵抗増加率の経時変化 (a: 横軸線形、b: 横軸対数)

冒頭で述べたように、NiCrセルメットを担体に用いた触媒で反応器を構築し通電加熱すれば、従来のヒータは不要となるため反応器を小型化でき、さらに触媒のみを直接加熱できるため反応器で消費されるエネルギー量を格段に減らすことができると考えられる。今後はNiCrセルメットを担体とした触媒を用いた反応器を試作し、性能評価を行ってみたい。

4. 結 言

本検討で作製したセルメット触媒は、市販触媒に匹敵するプロパン水蒸気改質性能を示すことを明らかにした。ま

た、500℃に通電加熱したNiCrセルメットが良好な長期耐久性を有していることを抵抗増加率の経時変化から予測した。セルメット触媒は実用的なポテンシャルを有しているだけでなく、低消費エネルギーで小さな反応器を構築できることを提案した。

用語集

※1 集電体

電池の電極から効率良く電気を取り出すための部材。

※2 メジアン径

全粒子の半分がこれより大きく、残りの半分がこれより小さくなる粒径。

※3 ディップコート

基材をコート剤の中に浸した後、引上げて塗工する方法。

※4 SEM

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope)。電子線を照射することで放出される二次電子や反射電子などを検出し試料の表面を観察する。

※5 固定床流通式反応装置

反応管内に固定した触媒に反応ガスを流して反応操作を行う装置。

※6 スチームカーボン比

原料として投入する水と炭素のモル比。

※7 空間速度

触媒を通過する1時間当たりのガス量を触媒の体積で除したものの。略語表記はSV (Space Velocity)。

※8 通電加熱

導電性の被加熱体に電流を流し、被加熱体の内部抵抗によるジュール熱で加熱する方法。

・セルメット、Celmetは住友電気工業(株)の登録商標です。

参考文献

- (1) 稲澤信二、細江晃久、真嶋正利、新田耕司、「発泡金属と新たなめっき技術」、SEIテクニカルレビュー、第177号、pp.14-22 (July 2010)
- (2) 奥野一樹、真嶋正利、栗津知之、塚本賢吾、土田斉、斉藤英敏、「高耐食性セルメットの開発」、SEIテクニカルレビュー、第181号、pp.129 - 132 (July 2012)
- (3) 平岩千尋、奥野一樹、依山博匡、真嶋正利、西村淳一、土田斉、「ニッケル多孔体 (セルメット) の固体酸化物形燃料電池用集電体への展開」、SEIテクニカルレビュー、第189号、pp.72 - 77 (July 2016)
- (4) 沼田昂真、真嶋正利、宮元一成、塚本賢吾、西村淳一、土田斉、「高耐熱性金属多孔体の応用展開」、SEIテクニカルレビュー、第196号、pp.32 - 36 (January 2020)
- (5) 田子祥子、林美緒、落合剛、藤嶋昭、土田斉、依山博匡、奥野一樹、真嶋正利、「酸化チタン担持多孔質金属フィルタの作製とJIS R 1701-2標準試験片への可能性の検討」、光機能材料研究会第24回シンポジウム講演予稿集、no. P-30 (November 2018)
- (6) 平岩千尋、水原奈保、東野孝浩、野田陽平、宮元一成、依山博匡、韓東麟、宇田哲也、真嶋正利、「大面積プロトン伝導性セラミックス燃料電池の開発」、燃料電池、Vol.16、No.3、pp.58-66 (January 2017)
- (7) X. Li, J. R. Grace, A. P. Watkinson, C. J. Lim, A. Ergudenler, Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier, Fuel, Vol.80, pp. 195-207 (January 2001)
- (8) 山口真平、依山博匡、真嶋正利、四宮徳章、「プロパンの水蒸気改質による水素製造触媒」、化学工学会49回秋季大会講演予稿集、no. AA216 (September 2017)

執筆者

依山 博匡* : エネルギー・電子材料研究所 主幹
博士 (工学)



野田 陽平 : エネルギー・電子材料研究所 主査



奥野 一樹 : エネルギー・電子材料研究所 主席



細江 晃久 : エネルギー・電子材料研究所 部長



真嶋 正利 : 富山住友電工(株) 主幹
博士 (エネルギー科学)



土田 斉 : 富山住友電工(株) 取締役



*主執筆者