

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

低温メタン転換のための  
触媒への電場印加効果

Electric field effects on catalytic reactions  
for low temperature methane conversion

申請者

大島	一真
Kazumasa	OSHIMA

応用化学専攻 触媒化学研究

2014年12月

化学反応の低温化は、種々のプロセスにおけるエネルギー効率改善の手法として重要である。とりわけ吸熱反応は、反応速度論的な制約と、熱力学的な制約を同時に強く受けるため、外熱により駆動される反応の低温化は非常に困難である。このような制約を解除するための方法論として、光や電気を外力として利用したプロセスが研究されている。光や電気を利用する反応は電子的な量論反応となり、その生成量は投入された光子および電子に強く依存する。一方で Non-Faradaic reaction と呼ばれる電氣的な非量論系の反応が知られる。本論ではこのうちの一つの手法として電場を印加した触媒反応を研究した。投入外部エネルギーが小さく、急速駆動も可能なプロセスであるため、小型民生向けなど新規な利用が考えられる。本プロセスにおける電場印加が反応に及ぼす効果を検討することは、学術的な新しい知見に加え、種々のプロセスのエネルギー効率向上に大きく貢献できる。

このような背景のもと、本論文では電場印加触媒反応を用いて水素生成反応やメタン転換反応を検討した結果をまとめた。本プロセスに適用可能な触媒には、その物性において様々な制約があるため、各反応に対して低温で高活性を示す触媒の探索を行った。その触媒を用いて従来型の触媒反応と活性を比較し、本プロセスの優位性を検討した。また反応速度論解析から、電場印加が反応に及ぼす効果を検討し、電場中で低温・高活性が達成される因子を解明した。そして分光学的な手法を用いて、電場中における触媒および表面の分析を行った。一方で本プロセスにおける触媒の制約を具体的に明らかにするため、触媒の固体電気化学的な評価も行った。以上のように触媒化学・分光学・固体電気化学を複合的にとりこんだ解析により、本プロセスの特性を明らかにした。

本論文は 6 章から構成されており、第 1 章は序論、第 2 章は電場印加触媒反応を用いたメタン転換反応に関して記述した。メタン転換における反応体として水蒸気(水蒸気改質)および二酸化炭素(炭酸ガス改質)を用い、これらの反応に対して低温で高活性を示す触媒の探索から、電場印加による反応促進効果に関して議論した。第 3 章は電場印加触媒反応を用いた水性ガスシフトに関して記述した。本反応の順反応および逆反応を用いて、反応速度論の解析に注力し、電場印加による反応促進効果に関して詳細に議論した。第 4 章は電場印加中での触媒物性評価に関して議論した。酸化物の電氣的物性が電場印加に及ぼす影響から、電場印加中の触媒の微細構造および原料の表面吸着状態に関して分析し、電場印加が触媒バルクや表面に及ぼす影響に関して議論した。第 5 章は電場印加触媒反応の応用展開も視野に入れ、合成反応であるメタン酸化カップリングに関して記述した。第 6 章では以上の成果をまとめ、将来展望に関して述べた。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、電場印加触媒反応の学術的な位置づけに関して記述した。電気や光を利用した非在来型プロセスの先行研究例や、**Non-Faradaic reaction** の先行研究となる NEMCA や EPOC と比較し、電場印加触媒反応の特徴を述べた。また種々の水素製造反応やメタン転換反応の先行研究例を総括し、従来型の触媒反応におけるこれらの反応の特徴を記述した。そしてこれまでの電場印加触媒反応に関する研究をまとめ、現状の課題と本論文の目的を明記した。

第2章では、メタン転換における反応体として水蒸気を用いたメタン水蒸気改質、二酸化炭素を用いたメタン炭酸ガス改質について記述した。メタン転換および水素製造や合成ガス製造に重要な両反応は、大きな吸熱反応であるため低温化が困難な反応である。電場印加触媒反応を用いることにより反応の低温化が達成されれば、新たなオンサイト水素製造法として今後の水素エネルギー社会構築に非常に重要となる。それぞれの反応に対して電場中で高活性を示す触媒の探索を行い、 $\text{CeO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  を触媒担体に用いた際に高い活性を発現することを見出した。また活性金属に関しては、従来型の反応においても高活性を示す貴金属やニッケルが高い活性を示し、電場中においても従来型の触媒特性を維持していることが分かった。そしてこれらの反応に対して原料ガス分圧を変化させた反応速度論解析を行い、電場印加触媒反応の反応機構は従来型と異なることを見出した。また反応機構の変化に伴い反応の見かけ活性化エネルギーも変化し、電場印加触媒反応においては活性化エネルギーが著しく減少することが明らかになった。この反応機構変化に伴う活性化エネルギー減少により、電場印加触媒反応においては反応速度が大幅に向上することが明らかになった。また両反応ともに一電子あたりの反応分子数は電気化学量論を大きく上回り、低温で **Non-Faradaic reaction** が進行したことが示された。

第3章では、メタン転換における反応体である水蒸気および二酸化炭素の影響や、より詳細な反応速度論解析を背景として、電場印加触媒反応における水性ガスシフト反応に関して記述した。水性ガスシフト反応に関する反応速度論解析は多数報告されており、その詳細な検討はメタン転換に比べて容易である。また順反応においては原料に水蒸気を含み、逆反応においては二酸化炭素を含むことから、前章の結果と比較することで、反応体の構造の影響を検討することが可能となる。前章で有効であった  $\text{ZrO}_2$  系担体を用いた貴金属触媒を用いて、原料ガス分圧依存性や見かけ活性化エネルギーを検討した結果、前章と同様に電場印加によって反応機構が変化することが明らかとなった。また同位体を用いた律速段階の検討により、従来型の触媒反応と律速段階は変化していないことが分かった。そして得られた反応機構を基に電場印加触媒反応における反応速度式を立式し、従来型の触媒反応と比較することで、電場印加による反応促進効果を定式化した。

第4章では、電場印加が触媒物性に及ぼす影響を検討するために、触媒の電気的な物性評価と、その場(*in-situ*)分析による触媒微細構造と表面状態の評価に関して記述した。触媒の電気的な物性評価を目的とし、 $\text{CeO}_2$ 系触媒担体に対して交流インピーダンス測定法による電気伝導性測定を行った。物理的もしくは化学的に異種元素を添加することにより電気伝導率を変化させ、触媒の電気伝導率が電場印加触媒反応に及ぼす影響を検討した。低い電気伝導率を有する触媒担体の場合は、電場が形成せずに放電が発生することから、触媒の電気伝導率が電場形成可否に重要であることが示された。一方で電気伝導性と触媒活性に相関はなく、電場が形成してしまえば、触媒の電気的な物性よりも触媒自体の特性が強く反映されることが分かった。また電場印加中の触媒バルクおよび表面の評価を目的として、電場中でのその場(*in-situ*)測定が可能なセルを設計し各種分光法を行った。大型放射光施設 SPring-8 での触媒の微細構造測定から、電場印加中においても触媒構造は維持されることがわかった。また赤外分光法および軟 X 線吸収分光法により、電場印加に伴う酸素を含む化学種の励起が観測された。このことから電場印加は、触媒の微細構造に直接影響は及ぼさず、触媒表面上の吸着種に影響を及ぼすことが示された。また反応速度論解析も踏まえると、電場印加により励起された化学種が反応に関与することで、低温での反応促進効果が達成されることが分かった。

第5章では、電場印加触媒反応の応用展開を視野に入れ、これまでの改質反応とは異なり、合成反応であるメタン酸化カップリングに関して記述した。メタン酸化カップリングは転化率と選択率がトレードオフの合成反応であり、反応の低温化によりトレードオフの関係からの脱却ができれば、電場印加触媒反応による反応選択性の制御という応用展開への道が開ける。本反応に対して  $\text{CeO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  は選択率低下に寄与することから、本反応に有効な  $\text{La}_2\text{O}_3$  に異種カチオンである  $\text{SrO}$  を部分置換することで電気伝導性を制御し、本反応に有効な触媒を調製した。適切な  $\text{SrO}$  置換量の触媒を用いることで、電場印加触媒反応による反応の低温駆動が達成され、従来型と同等の収率を示した。また吸熱反応として二酸化炭素を酸化剤に用いた際は、 $\text{ZrO}_2$ 系触媒で高い収率を達成し、合成反応への応用展開可能性が示された。また電場印加触媒反応は吸熱反応においてその特性を發揮しやすく、反応エンタルピーを加味した反応系の構築が重要であることが示された。

第6章では、上記を総括して電場印加触媒反応における電場印加効果を提示した。反応速度論的な解析から電場が反応に及ぼす効果、また各種物性評価から触媒自体に及ぼす効果を総括した。また本プロセスの触媒およびプロセスの設計指針を述べ、工業化および産業利用にむけた将来展望および総括とした。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 大島 一真 印

(2014年 11月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	<p>1. (報文) “Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field” <i>Catalysis Today</i>, <b>232</b>, 27-32 (2014). <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Yukako Nogami, Ryo Manabe, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine</p> <p>○ 2. (報文) “Low temperature hydrogen production by catalytic steam reforming of methane in an electric field” <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>, <b>38(7)</b>, 3003-3011 (2013). <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Masayuki Haraguchi, Yasushi Sekine</p> <p>○ 3. (速報) “Oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La-ZrO<sub>2</sub> catalyst at low external temperature” <i>Fuel</i>, <b>107</b>, 879-881 (2013). <u>Kazumasa Oshima</u>, Keisuke Tanaka, Tomohiro Yabe, Eiichi Kikuchi, Yasushi Sekine</p> <p>○ 4. (報文) “プラズマ・電場中での触媒反応における触媒特性の交流インピーダンス測定法による評価” <i>静電気学会誌</i>, <b>37(1)</b>, 8-13 (2013). <u>大島一真</u>, 田中芳貴, 品川竜也, 関根泰</p> <p>○ 5. (報文) “Catalytic oxidative coupling of methane with a dark current in an electric field at low external temperature” <i>International Journal of Plasma Environmental Science and Technology</i>, <b>6(3)</b>, 266-271 (2012). <u>Kazumasa Oshima</u>, Keisuke Tanaka, Tomohiro Yabe, Yoshitaka Tanaka, Yasushi Sekine</p> <p>6. (速報) “Catalytic oxidative coupling of methane assisted by electric power over a semiconductor catalyst” <i>Chemistry Letters</i>, <b>41</b>, 351-353 (2012). Keisuke Tanaka, Yasushi Sekine, <u>Kazumasa Oshima</u>, Yoshitaka Tanaka, Matsukata Masahiko, Eiichi Kikuchi</p> <p>○ 7. (総説) “Methane conversion assisted by plasma or electric field” <i>Journal of Japan Petroleum Institute</i>, <b>56(1)</b>, 11-21 (2013). <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>8. (総説)  “総説特集・非在来型触媒反応での水素製造”  日本エネルギー学会誌, <b>92(11)</b>, 1028-1033, (2013).  杉浦行寛, <u>大島一真</u>, 向井大揮, 小河脩平, 関根泰</p> <p>9. (総説)  “天然ガスの輸送・転換・利用に関する国内外の状況俯瞰”  触媒, <b>55(3)</b>, 130-135 (2013).  関根泰, <u>大島一真</u>, 向井大揮</p> <p>10. (総説)  “特殊反応場としての放電・電場利用による天然ガスの低温転換”  日本エネルギー学会誌, <b>91(9)</b>, 875-879 (2012).  関根泰, 田中啓介, <u>大島一真</u>, 品川竜也</p> <p>11. (書籍)  “3-8 節・先端分野 電場中での天然ガスからの低温水素製造用触媒”  触媒技術の動向と展望, 触媒学会, 75-84 (2014).  <u>大島一真</u>, 関根泰</p> <p>12. (書籍)  “第 13 章 メタンの酸化カップリングによる C2 炭化水素合成”  シェールガスの開発と化学プロセス, CMC 出版, 126-134 (2013).  関根泰, <u>大島一真</u>, 小河脩平</p>
2. 講演 (招待)	<p>1. “電場と触媒を併用した非在来型プロセスにおける水素・合成ガス関連反応の研究”  化学工学会反応工学部会若手会 第8回講演会 (2014.3, 岐阜)  <u>大島一真</u></p> <p>2. “Low temperature hydrogen production by steam reforming of methane”  Cambodian Malaysian Chemical Conference, <b>EGC06</b> (2012.10, Siem Reap (Cambodia))  <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine</p>
(口頭)	<p>1. “Catalytic hydrogenation of carbon dioxide over metal supported La-ZrO<sub>2</sub> catalyst in an electric field”  The 14<sup>th</sup> Japan-Korea Symposium on Catalysis, <b>YA06</b> (2013.7, Nagoya (Japan))  <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine</p> <p>2. “Low temperature hydrogenation of carbon dioxide assisted by an electric field”  The 245<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, <b>ENFL433</b> (2013.4, New Orleans (US))  <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine</p> <p>3. “電場中での低温メタン炭酸ガス改質”  石油学会 第63回研究発表会, <b>C02</b> (2014.5, 東京)  <u>大島一真</u>, 杉浦圭, 矢部智宏, 小河脩平, 関根泰</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>5. “電場アシスト触媒反応による低温逆水性ガスシフト” 石油学会 第43回石油化学討論会, <b>2B18</b> (2013.11, 北九州) <u>大島一真</u>, 野上有佳子, 小河脩平, 関根泰</p> <p>6. “電場アシスト触媒反応による低温メタン炭酸ガス改質” 触媒学会 第112回触媒討論会, <b>3E17</b> (2013.9, 秋田) <u>大島一真</u>, 矢部智宏, 小河脩平, 関根泰</p> <p>7. “電場アシスト触媒反応でのメタン炭酸ガス改質” 石油学会 第62回研究発表会, <b>B17</b> (2013.5, 東京) <u>大島一真</u>, 矢部智宏, 品川竜也, 関根泰</p> <p>8. “電場アシスト触媒反応による二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング” 石油学会 第42回石油化学討論会, <b>2B12</b> (2012.10, 秋田) <u>大島一真</u>, 田中啓介, 矢部智宏, 菊地英一, 関根泰</p> <p>9. “プラズマ・電場中での触媒反応における触媒特性の交流インピーダンス測定法による評価” 静電気学会 第36回全国大会, <b>13pB-6</b> (2012.9, 八戸) <u>大島一真</u>, 田中芳貴, 品川竜也, 関根泰</p> <p>10. “電場触媒反応を用いた低温での逆水性ガスシフト” 触媒学会 第110回触媒討論会, <b>3I09</b> (2012.9, 福岡) <u>大島一真</u>, 品川竜也, 菊地英一, 関根泰</p>
(ポスター)	<p>1. “Catalytic reverse water gas shift reaction over metal supported La-ZrO<sub>2</sub> catalyst in an electric field” <i>The 6<sup>th</sup> Asia-Pacific Congress on Catalysis</i>, <b>Wed-P2-236</b> (2013.10, Taipei (Taiwan)) <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine</p> <p>2. “Catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field at low external temperature” <i>The 10<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium</i>, <b>PO4.15</b> (2013.3, Qatar (Qatar)) <u>Kazumasa Oshima</u>, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine</p> <p>3. “Low temperature oxidative coupling of methane using CO<sub>2</sub> in an electric field over La-ZrO<sub>2</sub> catalyst” <i>The 7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis</i>, <b>SP2-T4-P09</b> (2012.9, Lyon (France)) <u>Kazumasa Oshima</u>, Keisuke Tanaka, Tatsuya Shinagawa, Tomohiro Yabe, Eiichi Kikuchi, Yasushi Sekine</p> <p>4. “Catalytic oxidative coupling of methane using carbon dioxide assisted by an electric field” <i>The 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis</i>, <b>1.04_1264</b>, Munich (Germany), 2012.7. <u>Kazumasa Oshima</u>, Keisuke Tanaka, Eiichi Kikuchi, Yasushi Sekine</p>