

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文

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

2015年2月

大島 一真

Kazumasa OSHIMA

博士論文

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

2015年2月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
応用化学専攻 触媒化学研究

大島 一真

Kazumasa OSHIMA

目次

第一章 緒言

1.1. 低温でのメタン転換や水素製造.....	1
1.2. 電場印加触媒反応の学術的位置付け.....	7
1.2.1. NEMCA / EPOC	10
1.2.2. プラズマを併用した触媒反応.....	11
1.2.3. その他非在来型プロセス.....	12
1.3. 反応各論.....	15
1.3.1. メタン改質.....	15
1.3.1.1. メタン水蒸気改質.....	15
1.3.1.2. メタン炭酸ガス改質.....	15
1.3.1.3. 水性ガスシフト.....	18
1.3.2. メタン酸化カップリング.....	19
1.4. 電場印加触媒反応のこれまでの研究.....	20
1.5. 研究目的.....	23
参考文献.....	24

第二章 電場中でのメタン改質

2.1. 緒言.....	28
2.1.1. メタン水蒸気改質.....	28
2.1.2. メタン炭酸ガス改質.....	28
2.2. 実験操作.....	30
2.2.1. 触媒調製.....	30
2.2.2. 触媒活性評価試験.....	30
2.2.2.1. 電場中での触媒活性評価試験.....	30
2.2.2.2. 電場中での反応速度論解析.....	31
2.2.2.3. メタン炭酸ガス改質の触媒活性評価試験.....	31
2.2.3. キャラクターゼーション.....	31
2.3. 結果および考察.....	33
2.3.1. 電場印加触媒反応における投入電流の効果.....	33
2.3.2. 電場印加触媒反応における担持金属量の効果.....	38
2.3.3. 電場印加触媒反応における触媒担体の効果.....	40
2.3.4. キャラクターゼーション.....	42
2.3.5. 電場印加触媒反応における原料ガス分圧依存性.....	45
2.3.6. 電場中でのメタン炭酸ガス改質における触媒探索.....	48
2.3.7. 電場中でのメタン炭酸ガス改質における安定性の評価.....	51
2.3.8. 電場中でのメタン炭酸ガス改質における反応速度論解析.....	54

2.4. 結論	57
参考文献.....	58

第三章 電場中での水性ガスシフト

3.1. 緒言.....	59
3.2. 実験操作.....	60
3.2.1. 触媒調製.....	60
3.2.2. 触媒性能評価試験.....	60
3.2.2.1. 電場中での水性ガスシフトに有効な触媒の探索.....	60
3.2.2.2. 電場中での水性ガスシフトの反応速度論解析.....	60
3.3. 結果および考察.....	62
3.3.1. 電場中での逆水性ガスシフトに有効な触媒の探索.....	62
3.3.2. 電場中での水性ガスシフトにおける反応速度論解析.....	67
3.3.3. 電場中での水性ガスシフトにおける過渡応答試験.....	75
3.3.4. 電場中での水性ガスシフトの反応メカニズム.....	81
3.4. 結論	85
参考文献.....	86

第四章 電場中での触媒のキャラクタリゼーション

4.1. 緒言.....	87
4.2. 実験操作.....	89
4.2.1. インピーダンス測定.....	89
4.2.2. バルクのキャラクタリゼーション.....	91
4.2.2.1. 硬 X 線を用いた X 線吸収微細構造測定.....	91
4.2.2.2. X 線回折.....	91
4.2.3. 表面のキャラクタリゼーション.....	93
4.2.3.1. IR 測定.....	93
4.2.3.2. 軟 X 線を用いた X 線吸収分光.....	93
4.3. 結果および考察.....	95
4.3.1. 触媒の電気伝導率測定.....	95
4.3.1.1. メタン水蒸気改質に用いた CeO ₂ 系担体の測定.....	95
4.3.1.2. メタン酸化カップリングに用いた La ₂ O ₃ 系担体の測定.....	101
4.3.2. バルクのキャラクタリゼーション.....	103
4.3.2.1. X 線回折.....	103
4.3.2.2. X 線微細構造測定.....	106
4.3.2.2.1. 標準サンプルの XAFS 測定.....	106
4.3.2.2.2. Pd-K 端の XAFS 測定.....	106
4.3.2.2.3. Ce-K 端の XAFS 測定.....	106
4.3.3. 表面のキャラクタリゼーション.....	114

4.3.3.1. Pd/CeO ₂ の IR 測定.....	114
4.3.3.2. 軟 X 線吸収分光.....	115
4.4. 結論	122
参考文献.....	123

第五章 電場中でのメタン酸化カップリング

5.1. 緒言.....	124
5.2. 実験操作.....	126
5.2.1. 触媒調製.....	126
5.2.2. 触媒性能評価試験.....	126
5.2.2.1. メタン酸化カップリング.....	126
5.2.2.2. 二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング.....	127
5.2.3. キャラクターゼーション.....	127
5.3. 結果および考察.....	128
5.3.1. 電場中でのメタン酸化カップリングに有効な触媒の探索.....	128
5.3.2. 電場中でのメタン酸化カップリングにおける Sr/La 比の効果.....	130
5.3.3. 電場中でのメタン酸化カップリングにおける反応条件の効果.....	138
5.3.4. 二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング.....	143
5.4. 結論	147
参考文献.....	148

第六章 総括

謝辞

研究業績

第一章 緒言

1.1. 低温でのメタン転換や水素製造

近年、図 1.1 上に示すように、世界的にエネルギー消費量が増加しており、とりわけ天然ガスの消費量の増加が顕著である[1]。天然ガスは石油と比較して地域遍在性が小さく、地政学的なリスクを抑えることが出来る。またロシアや中東から欧州へと続く天然ガスパイプラインが充実しており(Brotherhood ライン(1967)、Northernlights ライン(1973)、Soyuz ライン(1978)、Nordstream ライン(2012))、欧州の天然ガス消費は今後も継続すると考えられる。一方でアメリカではシェールガス革命が起こり、より安価な天然ガスを入手できるようになり、石油の依存度が相対的に小さくなっている。なおアジア圏のエネルギー消費量は、図 1.1 下に示すように顕著に増加しており、新興国の発展も踏まえると、今後も更にエネルギー消費量は増大すると考えられる。天然ガスは東南アジア諸国(インドネシア、マレーシア等)にも埋蔵されており、石油と比較して容易に入手することが可能である。しかしアジア諸国と陸続きでない場合が多く、ロシア-中東-欧州間のようなパイプライン輸送が困難である。パイプライン輸送に代替する天然ガスの輸送手段としては、液化天然ガス(LNG: Liquefied Natural Gas)として輸送する方法がある。天然ガスを物理的に液化することで、常温常圧で気体である天然ガスを効率よく輸送することが可能となる。ただし天然ガスの主成分であるメタンの沸点(-162°C)は非常に低く、冷却して輸送することはエネルギー効率の観点から好ましくない。

液化天然ガス(LNG)の代替として、天然ガスを工業的に価値のある化合物に化学的に転換し輸送する手法が注目されている[2-53]。天然ガスを化学工業原料であるメタノールやエチレンなどに転換することにより、天然ガスの付加価値を高め、輸送コストを補うことができる。天然ガスの化学的転換を図 1.2 に俯瞰する。天然ガスから直接エチレンや芳香族に転換する直接転換法[2-28]と、水素と一酸化炭素からなる合成ガス(syn-gas: synthesis gas)に一度転換し、メタノールや FT 粗油に転換する間接転換法[29-53]に大別される。後者は C1 化学と呼ばれ、天然ガスから石油化学原料に転換できるため、後述のように多くの研究が行われてきた。直接転換法、間接転換法に関わらずいずれのプロセスにおいても、メタンの構造的安定性に由来する高温反応が問題として挙げられる。メタンは構造的に安定な正四面体であるため、CH 結合解離には高温が必要となる。高温域においては装置や触媒の耐久性・耐熱性といった諸問題が存在するため、メタン転換反応の低温化が望まれている。

天然ガス利用の最も有名なプロセスはメタン水蒸気改質[29-41]である。メタンの高い水素含有率(H/C 比)を利用し、石油精製やアンモニア合成に利用する水素の製造法として用いられる。本反応は大きな吸熱反応であるため、熱力学的に 900 K 以上の高温を必要とする。低温で吸熱反応を行う場合、図 1.3 に示すように非常に低い転化率で $\Delta G > 0$ となり、高転化率の達成は熱力学的に許容されない。現行の大型プロセスでは熱のカスケード利用や、発熱反応と複合させることで、高

温で反応を行いながら高いエネルギー効率を維持している。一方で近年水素をエネルギーキャリアとした水素社会の実現に向けて、水素の需要が拡大している。水素社会の実現に向けて、水素をオンサイトで製造する小型プロセスの開発が必要となる。小型プロセスでは熱回収などの熱の有効利用が困難であるため、熱のカスケード利用を用いない高効率な水素製造プロセスの開発が望まれている。

そこで熱力学的な制約を回避できる非在来型プロセスが注目されている[54-97]。熱力学的な制約を回避することで、従来型では達成できない低温化を達成することが可能となる。外部からのエネルギー投入の狙いは、図 1.3 に示すように系全体の ΔH および ΔS を変化させ、熱力学平衡をシフトさせることである。また外部からのエネルギー投入のメリットとして、図 1.4 に示すようにエネルギーダイアグラムを変化させることで、従来型の触媒反応よりも反応速度を増大させることが挙げられる。例えば後述する放電を用いたプロセスでは、図 1.4 に示すように原料を直接励起させることが可能であり、従来型のエネルギーダイアグラムの制約を回避して反応が進行する。種々の非在来型プロセスの中で、我々は外部電場を触媒層に直接付加する「電場印加触媒反応 (*electroforming*)」[98-110]に着目した。電場印加触媒反応は触媒層に数 mA 程度の直流電流を直接通ずることにより、低温で高収率を達成できるプロセスであり、一電子あたりの反応分子数が量論を上回る非ファラデー則(Non-Faradaic)のプロセスである。外部から電場というエネルギーを印加する狙いは、図 1.3 に示すように電気伝導に伴う発熱による ΔH の変化および電気伝導キャリア増加による ΔS の変化によって熱力学的な制約を回避すること、また図 1.4 に示すように触媒および原料吸着状態を変化させることで、吸着状態や励起状態を変化させることである。本論文では電場印加触媒反応を、図 1.2 下図に示すメタン転換反応に用い、その電場印加による反応促進効果に関して検討した。まず本章では、種々の非在来型プロセスを俯瞰し、外部からのエネルギー投入による触媒反応促進が可能なプロセスに関して記述する。またメタン転換に関する既往の研究に関して総括し、当研究グループがこれまで行ってきた電場印加触媒反応に関して記述する。

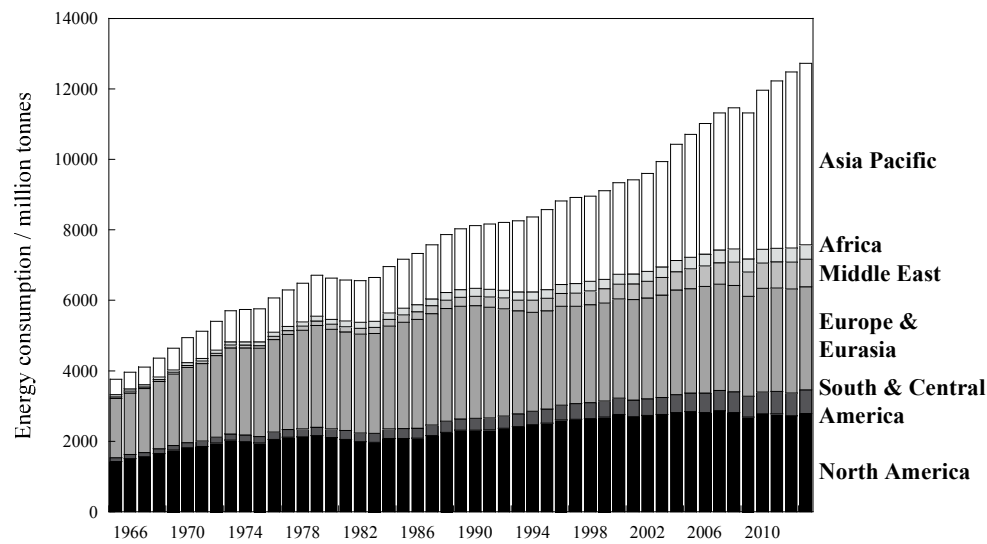
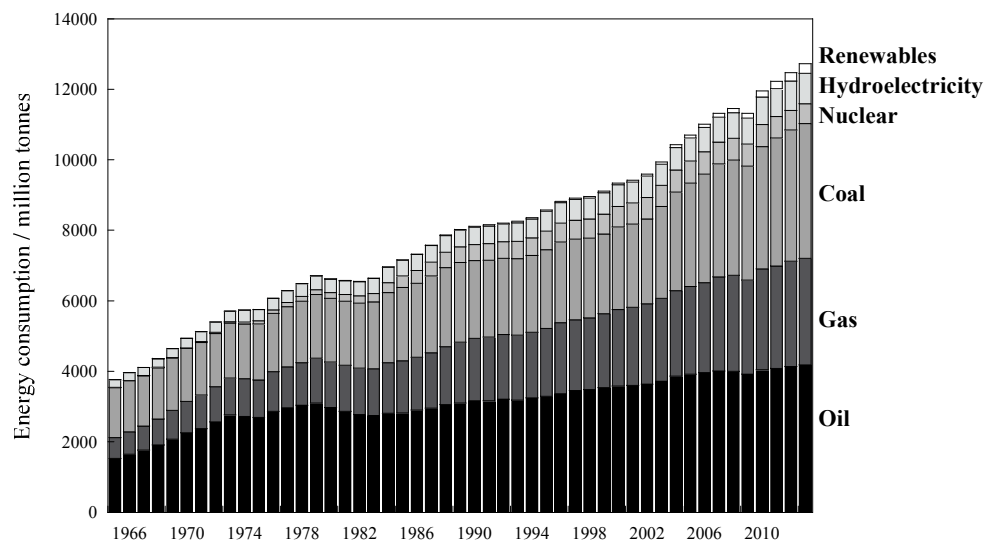


図 1.1 世界におけるエネルギー消費量 [1]

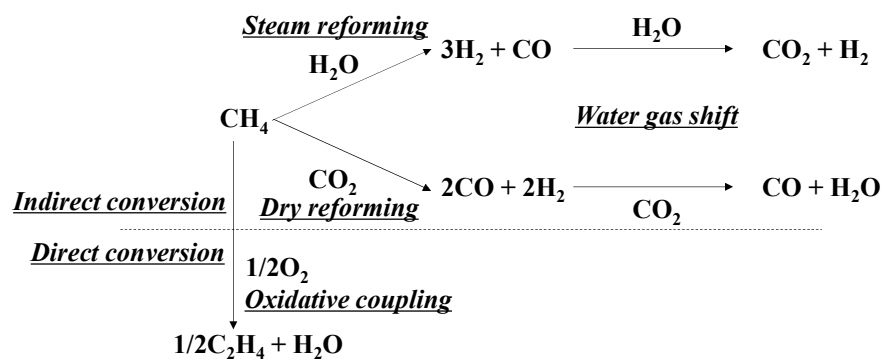
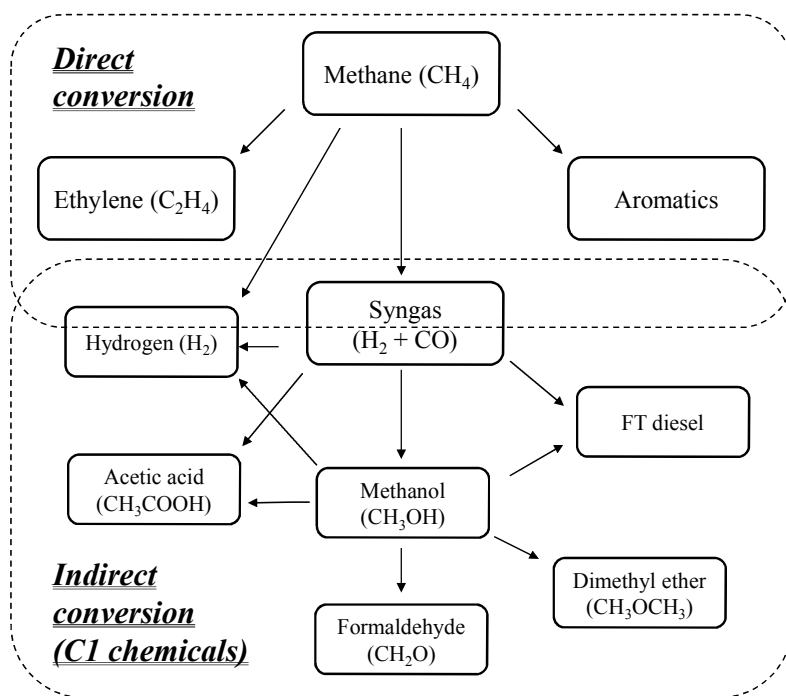


図 1.2 メタン転換および C1 化学概要

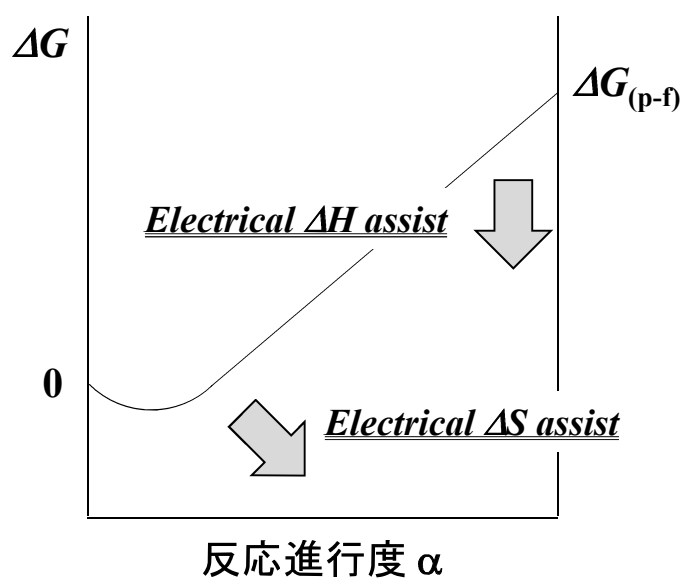


図 1.3 電場印加による触媒活性向上の熱力学平衡論的なイメージ図

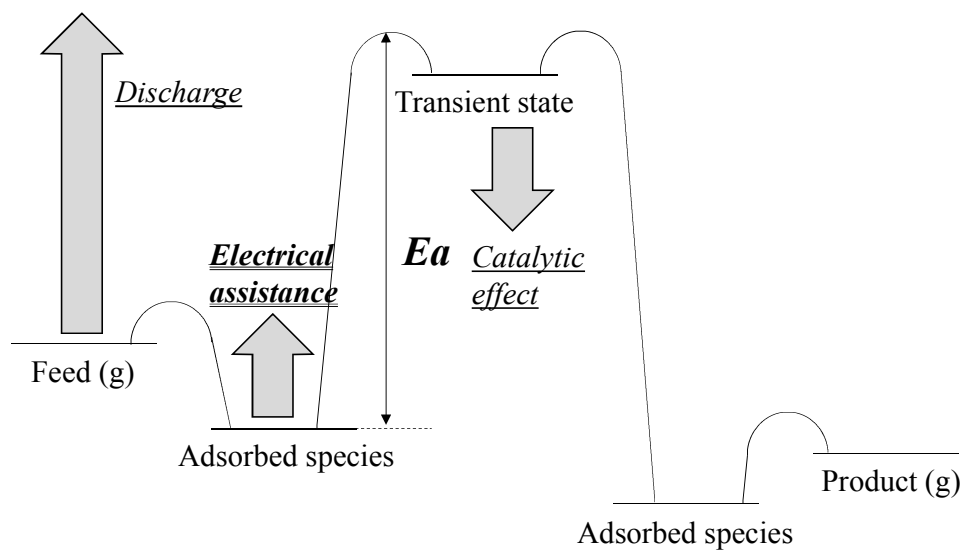


図 1.4 電場印加による触媒活性向上の反応速度論的なイメージ図

1.2. 電場印加触媒反応の学術的位置付け

外部からの投入エネルギー形態として、熱エネルギー・電気エネルギー・光エネルギーが挙げられる。熱エネルギーは従来型の触媒反応であり、光エネルギーは主に光触媒反応[54,55]として多くの研究例がある。本節では電気エネルギーを利用した非在来型触媒プロセスに関して総括し、電場印加触媒反応の学術的な位置付けを記述する。電気エネルギーの利点は、その高いエネルギー密度であり、効率よく局所的なエネルギー投入が可能な点である。

外部から電気エネルギーを投入する触媒反応として、以下の2点が広く知られている。

- ・ 固体電解質への数 V 印加による電気化学的な反応促進 (Electrochemical reaction [56-68])
- ・ 誘電体触媒に高電圧を印加してプラズマを発生させる反応 (Plasma application [69-91])

これらのプロセスを図 1.5 に俯瞰する。前者の Electrochemical reaction は、ファラデー則反応 (Faradaic reaction) と非ファラデー則の反応 (Non-Faradaic reaction \approx electrochemical promotion) に分類される。ファラデー則反応とは、投入した電子あたりの反応分子数が電気化学量論に則る反応である。ファラデー則反応のプロセスは、一般的な電気化学反応に加え、SOEC (Solid oxide electrolyzer cell)[56]のような固体電解質を利用した水分解などが挙げられる。非ファラデー則反応のプロセスとしては NEMCA (Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity) [57-64,67,68] や EPOC (Electrochemical promotion on catalyst)[65,66]のような、電気化学ポテンシャル差および化学ポテンシャル差を利用した触媒反応の促進(いわゆる NEMCA 効果)が挙げられる。プラズマは熱(平衡)プラズマ[69-73]と非平衡プラズマ[74-91]に分類される。気相温度がプラズマの電子温度と平衡状態になる、すなわち雰囲気ガスが高温に達するプロセスが熱(平衡)プラズマである。また非平衡プラズマはプラズマの発生形態を制御することにより、雰囲気ガスの温度上昇を抑制することが可能なプロセスである。非平衡プラズマとしては火花(Spark)放電[74-88]、コロナ(Corona)放電[89-91]などの放電形態が挙げられる。

上記2点と比較して、図 1.6 に装置概要を示す電場印加触媒反応 (*electroforming*) [98-110]は、図 1.5 上部に示すように、Electrochemical reaction のような NEMCA 効果よりも高電圧が必要であり、また Plasma application のような放電よりも低電圧に位置するプロセスとなる。また反応温度を比較しても、NEMCA 効果の発現には高温(> 900 K)を必要とするのに対して、電場印加触媒反応は 500 K 程度の比較的低温で駆動させることが可能となる。そして一電子あたりの反応分子数は電気化学量論を上回ることから非ファラデー則反応であり、電気の利用効率も比較的高いプロセスである。このように Electrochemical reaction の高い電子利用効率、Plasma application の低温駆動という利点を併せ持ち、両者の中間の電圧を印加するプロセスが電場印加触媒反応である。ここで両者のプロセスに関して詳細を記述する。

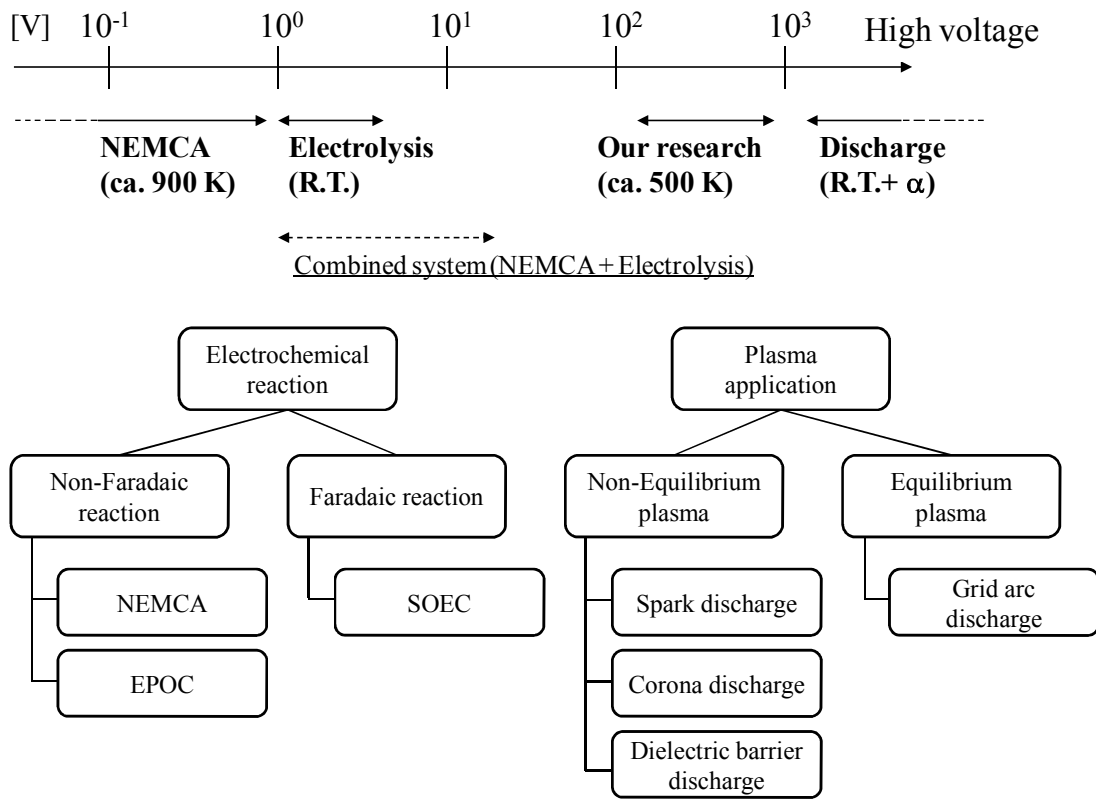


図 1.5 電氣的なアシストを用いた触媒反応の俯瞰 [100,110].

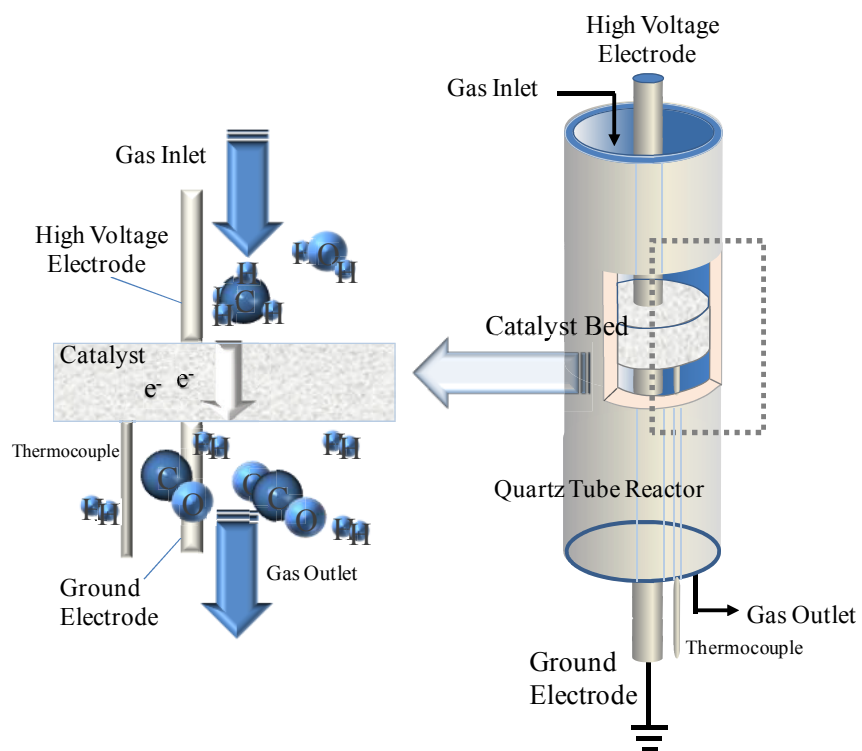


図 1.6 電場印加触媒反応の反応管イメージ図 [106].

1.2.1. NEMCA / EPOC

NEMCA (Non-Faradic electrochemical modification of catalytic activity) [57-64]は、Vayenas[57]らによって提唱された非ファラデー則反応の一種であり、投入した電子に対して数千から数万倍の分子が活性化させるプロセスである。YSZ (Y₂O₃ 安定化 ZrO₂)といった固体電解質をディスク状に成型し、電極および触媒として Ag や Pt をディスク表面に塗布する。そして微弱な電圧(数 V 程度)をディスク状触媒に印加することにより見かけ活性化エネルギーの低下を達成し、反応速度を著しく増加させることが可能となる。NEMCA 効果のメカニズム詳細は以下に示す通りである。外部電圧印加の有無に関わらず、担持金属表面と気相の境界面において式 1.1 で示す酸素アニオンが形成する。生成された酸素アニオンは固体電解質中を拡散し、固体電解質・担持金属・気相の三相界面に到達する。三相界面では、過剰な酸素アニオンが電解質表面近傍に蓄積される。ここに酸素アニオンの反応式を式 1.2 に示す。



酸素の放出/貯蔵は電圧降下を生じるため、外部電圧印加は NEMCA において酸素の放出/貯蔵に貢献する。生成した酸素アニオンは、その電荷を放出することは出来ず、触媒表面上に拡散しながら留まる。触媒表面に吸着したアニオンは、触媒の表面ポテンシャルを低下、すなわち仕事関数を変化させることが出来る。この仕事関数の変化が、触媒表面への化学吸着種の結合解離エネルギーを弱め、見かけ活性化エネルギーを低下させる。すなわち、触媒の活性および選択性は、過剰に供給された酸素アニオンによって変化する。NEMCA における反応速度促進を評価するλ値は、外部電場を印加しない場合に加えて 30000 倍に及ぶ。λ値(λ: Faradic efficiency)の定義を以下に示す。

$$\lambda = \Delta r_{\text{(catalytic)}} / (i/2F) \quad (\text{式 1.3})$$

ここで F 、 i 、 Δr はそれぞれファラデー定数、電流、ファラデー則に基づく電気化学反応と NEMCA の反応速度の差を示している。なお NEMCA においては投入しているエネルギーは微小であるため、電圧印加に伴う局所加熱は無視できる程度である。また逆電位の印加により生成速度が減少していることから、酸素アニオンの拡散は可逆的であると推察される。Vayenas らは Ni-YSZ を用いてメタン水蒸気改質を行い、移動電荷当たりの反応分子数が最大で 50 に到達したことを報告している[58]。また Stoukides らは酸素イオン伝導体でなくプロトン伝導体を用いた NEMCA 効果を検討し、メタン改質[59]や水性ガスシフト[60]にて触媒活性が向上したことを報告している。このように NEMCA 効果は種々の反応速度を増大させることが可能である。しかし NEMCA 効果発現には電気伝導キャリアであるイオンを酸化物中で伝導させるために高温が必要となり、特にメタン水蒸気改質においては 700 K 以上の高温で行う必要がある。

また外部電位を印加しない NEMCA 効果、いわゆる EPOC(Electrochemical promotion on catalysis)も同様に研究されている[65,66]。EPOC は外部電圧を印加せずに化学ポテンシャル差を駆動力として酸素イオン伝導および表面活性種を生成する。従来型の NEMCA とは異なり、外部電位を印加する必要がないため、装置上の制約が緩和される利点がある。しかし駆動力が化学ポテンシャル

差のみであるため、従来型の NEMCA 効果以上の電子利用効率を達成することは難しい。さらに近年では NEMCA 効果と電気化学反応を併用した系も報告されている[67,68]。本系の利点は、電気化学反応の進行により化学ポテンシャル差が生じ、印加電圧よりも電気化学ポテンシャル差が大きくなる点である。そのため NEMCA よりも比較的低温で駆動させることが可能である。Caravaca らは NEMCA 効果を用いたメタン部分酸化に加え、電極上での電気化学反応により水を分解し、部分酸化反応以上の水素を生成することを報告している[67]。さらに別の NEMCA の利用法として、NEMCA 効果による反応促進と逆電位を印加することで炭素析出除去、触媒活性の再生を報告している[68]。

以上のように NEMCA 効果は反応促進に非常に有効な手法である。また SOFC(Solid oxide fuel cell) や SOEC(Solid oxide electrolysis cell)への応用展開が可能であることから、近年その注目度は更に高まっている[56]。一方で問題点としては、固体電解質内の拡散に高温が必要であり、高温由来の問題点、すなわち装置や触媒の耐熱性といった問題を解決する手法としては有効でない点が挙げられる。またディスク型反応器であるため触媒の比表面積を向上させることが難しく、高収量を望むことが困難な点も挙げられる。

1.2.2. プラズマを併用した触媒反応

古くは熱(平衡)プラズマが研究されており、メタンの部分酸化や分解反応、アセチレン製造に関する研究が行われてきた[69,70]。熱プラズマは 1700 K 以上の超高温にまで気相温度を上昇させるため気相中のメタンを容易に活性化できる。この高温により CH 結合が解離し、炭素ラジカルが生成する。また熱プラズマを用いてメタンの水蒸気改質を行った場合には、生成ガスは水素が 50~75%、残りは CO となり、その際の投入電力は 2~3 kW、エネルギー効率は $40 \text{ MJ kg-H}_2^{-1}$ となり比較的効率が高いことが報告されている[69]。また熱プラズマであるアークプラズマをガス流で物理的に破壊し非平衡化を狙ったグリッドアークも知られている[71-73]。グリッドアークは上記の純粋な熱プラズマよりも高効率であり、メタンの部分酸化、水蒸気改質、炭酸ガス改質などへの利用が試みられてきた。グリッドアーク中でのメタン水蒸気改質による水素製造においては、 $0.2\sim 0.4 \text{ Wh L}^{-1}$ の投入により $9\sim 18 \text{ MJ kg-H}_2^{-1}$ という高い効率を実現可能であった[73]。ただしこの場合でも気相温度はやはり 1700 K を超える高温となっており、触媒との併用ができないことや、熱回収できない小型プロセスには適していない。

一方で非平衡放電としては、火花放電を用いたメタンの活性化が数多く報告されている[74-91]。火花(パルス)放電はパルス周期を変化させることで、気相温度上昇の抑制や、投入エネルギーの抑制を狙うことができる。Kado らは直流(DC)パルス放電中でメタン酸化カップリングを行い、C2 収率 49.6% (CH₄ 転化率 83.9%、C2 選択率 56.2%)を達成した[74]。本プロセスにおける主生成物はアセチレンであり、プラズマにより CH や C ラジカルにまで気相中で解離されていることを報告している[76]。またメタンの水蒸気改質においても、非平衡パルスプラズマを用いた検討を行ってお

り、423 K という低温で CO の生成を報告している[78]。またパルス放電による非平衡プラズマを用いた場合、比較的気相温度が低いため触媒との併用が可能となる。Kado らはメタンの単純脱水素反応において Pt/SiO₂ 触媒を併用することで、主生成物がアセチレンからエタンに変化したと報告している[75]。さらに Kado らはメタンの部分酸化や炭酸ガス改質にも放電と触媒を併用したシステムを検討しており、パルス放電中でのメタン炭酸ガス改質において NiMgO[81]やリンドラー触媒[82]、Eliasson らは A 型 Zeolite[83]を用いて選択率の向上に成功した。パルス放電を使用するメリットとして、不純物の除去を併用することが可能となる点が挙げられる。メタン炭酸ガス改質の原料の候補であるバイオメタンは高濃度の硫化水素を含み、炭酸ガス改質を進行させるには前段に脱硫工程が必要となる。非平衡パルス放電は、電子のエネルギー密度分布(EEDF : Electron Energy Distribution Function)を制御することで結合解離エネルギーの異なる異種結合を切り分けることも可能である。これにより、常温で脱硫と改質を同時に進行させ、バイオメタンからクリーンな合成ガスへと一段で転換を行うことが可能となった[84,85]。この高いエネルギー密度を利用して、EGR による自動車排ガスとディーゼル燃料を反応させ熱回収を行い、高効率化を検討した例[86]や、DBD プラズマ-触媒システムを用いた自動車排気ガス中のススの低温酸化除去などが報告されている。さらに応用例として、液中放電や炭素ファイバーを併用した放電による常温での水蒸気改質など、従来の触媒反応では難しいプロセスも可能であることを示した[87,88]。

パルス放電は点と点の間でのプラズマ形成であるのに対して、コロナ放電は点と面間でのプラズマ形成であるため、より広範囲にプラズマ形成が可能となる。Lobban らはコロナ放電を用いて低温でメタン酸化カップリングを行った[89-90]。収率は最大で 21 % (CH₄ 転化率 44.3%、C₂ 選択率 48.3 %、5 kV(30 Hz))であり、無触媒でありながら従来型の触媒反応に匹敵する収率を達成した。またコロナ放電と触媒の併用によって、収率の大幅な向上も報告している[89]。

またマイクロ波利用[91-93]に関しても、メタンの酸素酸化によるメタノールの生成[91]や、触媒を併用したメタン酸化カップリング[92,93]が報告されている。Li/MgO と BaBiO_{3-x} を OCM 触媒として用いると、マイクロ波併用により低温で C₂ 収率が向上することが報告されている[92]。

以上のようにプラズマと触媒の併用は、常温で反応を駆動させる手法として有効である。また前処理の削減など、高密度な電子を利用する副次的な作用も期待できる。一方で問題点としては、プラズマ形成に高エネルギーを必要とする点が挙げられる。例えば火花放電の形成には数 kV の電圧が必要であり、このような高電圧ではエネルギー損失や装置や触媒への負荷が問題となる。

1.2.3. その他非在来型プロセス

非在来型の触媒プロセスとして、上位以外の主要なプロセスに関して記述する。光触媒は従来型の触媒プロセスよりも低い投入エネルギーで駆動可能であり、その駆動力となる太陽光は枯渇しない資源である。光触媒を用いたメタン転換の検討が行われており、TiO₂、Pt-WO₃ (Pt 置換 WO₃)、

La-WO₃、Cu-WO₃、(La,Cu)-WO₃ を触媒に用いたメタンからのメタノール合成に関して、La-WO₃ が最も高い活性を発現することが報告されている[54]。ただし副反応として多量のエタンや二酸化炭素が生成することも分かった。またアモルファスおよびメソ孔シリカを触媒に用いたメタンの直接脱水素カップリングを検討した結果、メソ孔を有するシリカが高い触媒活性を示し、本反応の活性サイトにヒドロキシル基の解離が含まれていることが分かった[55]。光触媒はそのマイルドな反応条件から注目されているが、転化率は得られた光子に依存し、また光子利用効率も低いことから、更なる効率向上が望まれている。

電氣的触媒加熱(EHC)[94-96]は、触媒温度を急速に昇温させることが可能である。電極を両端に設置したモノリス触媒を用いて、電流を流すことで 1.5 min で昇温が完了し、その温度は 863 K まで達した[94]。本システムを Ni/Al₂O₃/Alloy 触媒を用いた水蒸気改質に応用することで、従来型では 30 min 必要な昇温時間が 10 min にまで短縮された[95]。このように EHC は昇温に必要な時間・エネルギーを短縮することが可能であるが、触媒自体は高温条件に達するため、高温由来の問題を根本的に解決することは出来ない。

表 1.1 非在来型触媒プロセスにおける H₂ 生成能の比較 [110].

System (Reaction)	Voltage or Power	Temperature	Efficiency	Reference
Spark discharge + Catalysis (Methane dry reforming)	52 W	R. T.	69.5 [CH ₄ conv.: %]	81
DBD + Catalysis (Methane dry reforming)	400 W	423	51.53 [CH ₄ conv.: %]	83
Classical NEMCA (Methane steam reforming)	0.6 V	1100	1.4 * 10 ⁻⁶ [H ₂ form.: mol s ⁻¹]	58
Classical NEMCA (Water gas shift)	2.5 V	923	6.0 * 10 ⁻⁸ [H ₂ form.: mol s ⁻¹]	60
NEMCA + H ₂ O electrolysis (Methane steam reforming)	5 V	873	3 * 10 ⁻⁷ [H ₂ form.: mol s ⁻¹]	66
<i>Electroforming</i> (Methane steam reforming)	1150 V	536	41.0 [CH ₄ conv.: %]	99

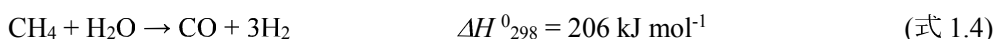
1.3. 反応各論

図 1.2 に示すようにメタン転換反応は直接転換法と間接転換法に大別される。ここでは間接転換法として最も広く用いられているメタン改質反応、直接転換法としてメタン選択酸化反応に関して記述する。またメタン改質の後段反応である水性ガスシフト反応についても記述する。

1.3.1. メタン改質

1.3.1.1. メタン水蒸気改質

メタン水蒸気改質は、水素製造や合成ガス製造プロセスとして広く知られている。本反応は式 1.4 で示すように大きな吸熱反応である。



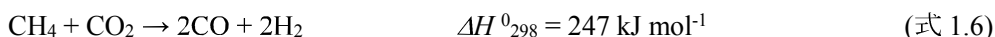
メタン水蒸気改質に代表する炭化水素の水蒸気改質は、古くから非常に多くの研究が行われてきた[29-33]。Ni は安価な材料であり、本反応に対して高い活性を示すが、炭素析出によって触媒活性が劣化する。本反応の律速段階はメタンの解離吸着であり、Ni 上で解離されたメタンに由来する大量の炭素が析出する。これまでの本反応に対する反応速度論解析を表 1.2 にまとめるが、メタンに対して 1 次の分圧依存性、水に対して 0 次の分圧依存性を示すことが報告されている[123-130]。担持金属触媒においては、以下の金属触媒の序列が広く知られている。



Rh や Ru は高い活性を示すが高価であるため、Ni 触媒が広く研究されている。しかし Ni 触媒では大量の炭素析出が問題となるため、炭素析出の抑制に対して様々なアプローチが行われてきた。例えば格子酸素の移動性を有した CeO₂ などの酸化物を用いることにより、その格子酸素を利用して触媒上の析出炭素を除去することが可能となる[34,35]。Zr を一部置換した CeO₂ 固溶体は、CeO₂ のみよりも高い酸素貯蔵能(OSC)を有しており[36,37]、本反応に対しても有効である[38]。また触媒を硫化させることで炭素析出の抑制も検討されてきたが、触媒の被毒にもなるため活性自体も低下する[31]。金属と担体の相互作用により触媒活性を制御した例も報告されている[32]。このような研究が行われてきたにも関わらず、熱力学的・動力学的な制約から、高活性を達成するためには高温が依然として必要である。

1.3.1.2. メタン炭酸ガス改質

メタンと二酸化炭素の改質反応であるメタン炭酸ガス改質は、以下の式 1.6 のように示される。



本プロセスは、二酸化炭素の有効利用の観点から注目を集めている。触媒活性の序列は式 1.5 に示す水蒸気改質と同様であるが、メタン炭酸ガス改質は触媒上への炭素析出の影響を顕著に受ける。Ru や Rh 触媒は炭素析出を抑制することができ、本反応に対して有効である[42]。反応のターンオーバー数は、触媒担体の特性ではなく、担持金属の表面積に依存しているため、水蒸気改質

と同様にメタンの解離吸着が律速段階である[43]。P. Ferreira-Aparicio らは Co、Ni、Ru、Rh、Ir、Pt 担持 Al_2O_3 や SiO_2 触媒を用いたメタン炭酸ガス改質を行い、Rh/ Al_2O_3 が最も高い活性を発現することを見出した[44]。活性向上へ向けた炭素析出の抑制や触媒活性の安定化を目的として、CaO などの塩基性物質を触媒に添加する手法が提案されている[45,46]。MgO や CaO を触媒担体として用いると、 Al_2O_3 を用いた場合よりも高い活性と安定性が得られる[45]。Ni/ Al_2O_3 と CaO の共存により、炭素前駆体の反応性が向上し、反応速度や触媒の安定性が向上する[46]。さらに MgO を触媒担体として使用すると、金属が微粒子で保たれ、それにより炭素析出が抑制される[47,48]。また別の触媒活性を促進させるアプローチとして、 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体を用いて炭素析出を除去する方法がある[49]。このように本反応に対して種々のアプローチが検討されているが、水蒸気改質と同様に高温由来の問題を解決する手法は未だ有効なものはない。

表 1.2 メタン水蒸気改質の既往の研究報告

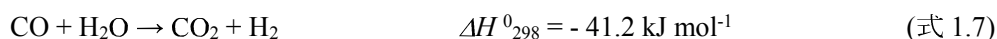
Catalyst	α	β	$Ea / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
Pt/ZrO ₂	1	0	75	[32]
Ir/ZrO ₂	1	0	87	[41]
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	1	0	91	[39]
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	1	0	109	[122]
Ni/MgO	1	0	102	[123]
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	1	-0.3	-	[38]
Ni/Al ₂ O ₃	1	-0.3	-	[38]
Pd/ZrO ₂	1	0	81	[124]
Pd/CeO ₂	-	-	57±4	[125]

表 1.3 メタン炭酸ガス改質の既往の研究報告

Catalyst	α	β	$Ea / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
Ni/ α -Al ₂ O ₃	0.52	0.10	-	[126]
Ni/La ₂ O ₃	0.68	0.25	-	[126]
Ni/MgO	0.57	0.21	-	[127]
Ni/TiO ₂	0.44	0.30	-	[128]
Rh/Al ₂ O ₃	0.22	0.34	66.9	[129]
Ni/SiO ₂	0.8	0	40.1	[130]
Pd/SiO ₂	0.47	0.36	141.2	[130]

1.3.1.3. 水性ガスシフト

水性ガスシフト反応(式 1.6)は、炭化水素の水蒸気改質の後段反応として、水素製造や CO 除去反応、合成ガスの H₂/CO 比を調整する反応として古くから研究が行われてきた。

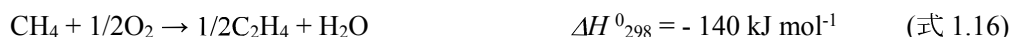


工業的には Fe-Cr 系触媒を用いた高温シフト反応、Cu-Zn 系触媒を用いた低温シフト反応の二段で行われている。高温シフト反応は熱力学的な制約により高転化率が達成できない、低温シフト反応は Cu-Zn 触媒の安定性がそれぞれ問題となり、低温で安定して高活性を発現する触媒の開発が望まれている。M. Flytzani-Stephanopoulos らは一般的に触媒活性が発現しないとされる金触媒を本反応に用い、Au/CeO₂ が本反応に活性を見出すことを報告した[110]。また Pt/SiO₂ に K を添加した触媒が低温で高活性を発現し、K 添加により Pt がクラスター化することを報告している[111]。当研究室においても Pd-K/Co₃O₄ 触媒が比較的低温で高い活性を維持することを見出した[112,113]。このように現在も盛んに本反応に関する研究が行われている。なお本反応機構は大きく 2 つ報告されており、触媒の酸化還元を利用した redox 機構、触媒表面反応である Langmuir-Hinshelwood(L-H)機構である。前者の redox 機構は主に高温シフト反応用の Fe 系触媒[119]や CeO₂ 系触媒担体を用いた触媒[110,115]で報告されている。また低温シフト反応用の Cu 系触媒では、活性サイト自体が酸化還元している反応機構が提唱されている[114]。また後者の L-H 機構は酸化還元能を示さない SiO₂ や Al₂O₃ 触媒担体を用いた触媒で報告されている[116]。また計算科学からも反応メカニズムがフォローされており、担持金属触媒における素反応は以下の式に示すように確立しつつある[117,118]。



1.3.2. メタン酸化カップリング

式 1.16 に示すメタン酸化カップリングは、工業的に価値のあるエチレンを直接一段で合成できることから、多段プロセスである間接転換法とは異なり、中小規模ガス田においてもフィージビリティ(実現容易性)が高く、天然ガスの有効利用法として注目されている。



これまで Choudhary[7-9]や Lunsford[6,18,20,21]らを中心として多くの研究がなされてきたが、メタンの高い安定性と、生成物であるエチレンの高い反応性のために、高転化率と高選択率を同時に達成することが困難であり、未だ工業的に十分な活性を示す触媒は開発されていない。本反応の活性点は、酸化物触媒上の活性酸素種であり、反応の律速段階はメタン(CH₄)の H 解離による CH₃・の生成である。酸化物上でのメタンの活性化は、メタンの構造的な安定性および高い CH 結合解離エネルギー(無触媒: $E_a = 228 \text{ kJ mol}^{-1}$ [4]、Li/MgO 触媒: 109 kJ mol^{-1} [4]、Mn/Na₂WO₄/SiO₂ 触媒: 212 kJ mol^{-1} [15]、La 系触媒: $160 - 180 \text{ kJ mol}^{-1}$ [16]など)のため 973 K 以上の高温を必要とする。そして気相での CH₃・のカップリングによりエタン(C₂H₆)が一次生成物として生成する。CH₃・生成反応は非常に高い活性化エネルギーを要求する一方で、CH₃・カップリングはラジカル反応であるため活性化エネルギーはほぼゼロである[17]。そしてエタンが逐次的に脱水素することによりエチレン(C₂H₄)が生成する。また本反応では C2 化合物に加え、併発する酸化反応によって気相および触媒上で CO_x(CO+CO₂)が生成する。さらに生成物である C2 の反応性が、原料であるメタンよりも高いために、C2 からの逐次酸化反応による CO_x の生成も併発する。すなわちメタンの活性化に高温が必要であるが、高温では逐次的・非選択的逐次反応が進行してしまうという、転化率と選択率がトレードオフの関係にある。

1.4. 電場印加触媒反応のこれまでの研究 [98-110]

電場印加触媒反応(*electroforming*)は、図 1.5 に示すように放電よりも低電圧であり、電気化学反応・NEMCA 効果よりも高電圧の位置付けである。これまで述べてきた電気を用いた非在来型プロセスと比較して、電場印加触媒反応は以下の利点を有していることが分かっている。

- ① 低温での反応駆動：外部からの熱供給を必要としない。
- ② 高い電子利用効率：一電子あたり数百の分子を活性化できる。

電場中での触媒反応の特徴として、電位印加を電流制御(Current Cut-off)している点が挙げられる。我々の系では数 mA の直流を通ずるよう電圧を印加しており、その際の電圧は、触媒特性・電極間距離・雰囲気(ガス組成および温度)によって一義的に決定する。今回の報告では数百 V から千数百 V 程度の電圧が印加されている。

これまで電場中でメタン水蒸気改質(式 1.4)を行い、低温で高活性を示す触媒の探索を行ってきた[98,99,103,105]。その結果を図 1.7 および図 1.8 に示す。図 1.7 に示すように、 CeO_2 に担持された Pt、Pd、Rh、Ni が低温で高い触媒活性を示した。これら触媒は従来型のメタン水蒸気改質においても高い活性を示す触媒として知られていることから[29-41]、電場中での反応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。Rh/ CeO_2 および Ni/ CeO_2 が低温で高い活性を示し、約 500 K でメタン転化率 13 % を達成した。従来型の触媒反応において同様の活性を達成するためには、熱力学的に 650 K 以上の高温が必要であることから、電場印加により約 150 K の低温化が達成された[98]。また図 1.8 に示すように、担体には酸素移動性を有する CeO_2 や $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体が有効であることが分かった。 CeO_2 よりも高い酸素イオン伝導性を有する $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ を担体に用いた場合、Ce:Zr 固溶比 3:1 である Pd/ $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 触媒が約 550 K という低温でメタン転化率 40 % を達成した。従来型の触媒反応では、同転化率達成に 750 K 以上の高温が必要であることから約 200 K の低温化が達成された[99]。またその際の一電子あたりの水素分子の生成量は 400 を上回り、通常の電気化学反応であれば 2 電子反応であることから 1–1.5 であるため、電気化学反応の約 400 倍の電子利用効率を達成した。また投入電力は最大転化率において約 3.5 W であり、比較的低い投入電力でメタンを高効率に転換できることが分かった。メタンの水蒸気改質に加え、エタノールの水蒸気改質、エタノール分解、水性ガスシフトも検討しており、低温で高い触媒活性を示すことを報告した[97,98]。

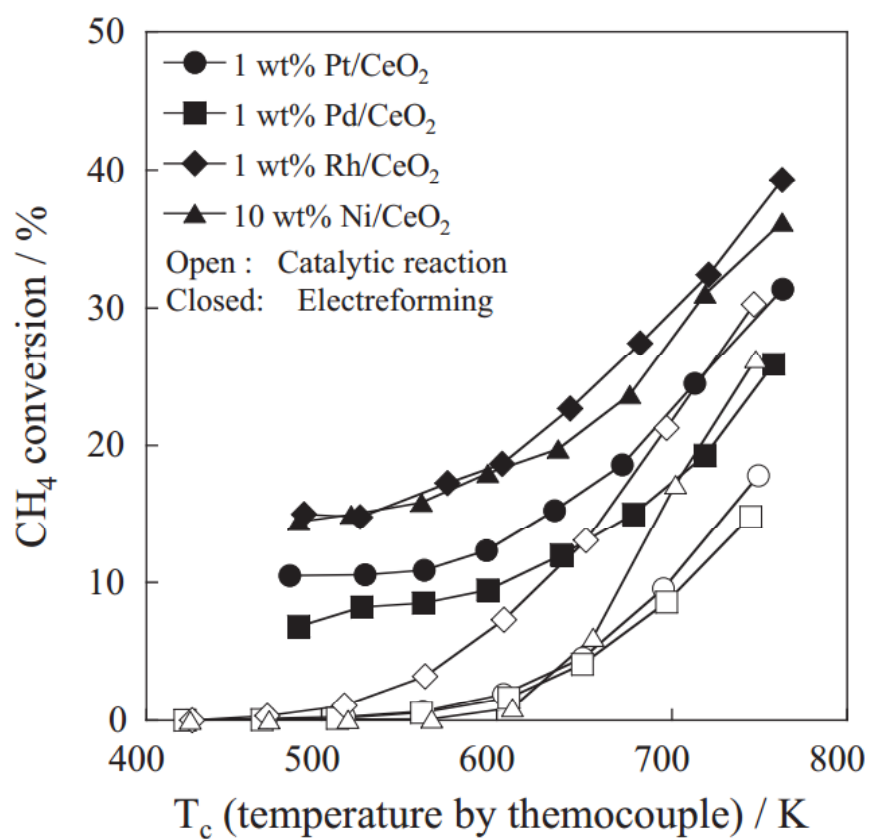


図 1.7 CeO₂担体を用いた種々の金属上での電場中におけるメタン水蒸気改質 [99].

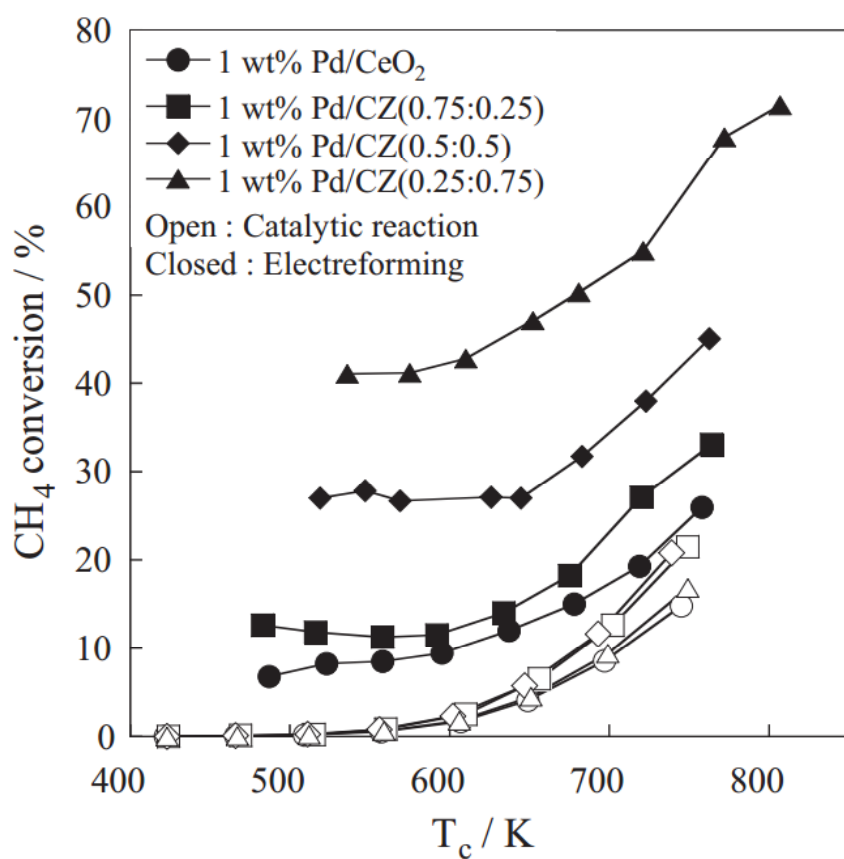


図 1.8 Pd 担持触媒を用いた種々の担体上での電場中におけるメタン水蒸気改質 [99].

1.5. 研究目的

以上のように、電場印加触媒反応は、既往の電気を利用した非在来型プロセスと比較して、低温で反応を駆動させることができ、また一電子あたりの反応分子数も高いという利点を有していることを示した。この特性をメタン転換や水素製造に応用することが出来れば、天然ガスの有効利用の拡大に大きく貢献できる。またオンサイトで水素を製造できる手法として、次世代の水素社会の構築に貢献できる。電場印加触媒反応の低温・高効率という特性は、小型プロセスへの応用展開に有効であり、また既往の非在来型プロセスにおける問題点を解決できる可能性を有している。しかしながら電場印加触媒反応における電場印加による反応促進効果は不明な点が多く残っており、触媒活性を向上させる因子を特定できていない。電場中での反応機構および電場印加効果の全容を解明することは、電場印加触媒反応の更なる普及拡大に必須であり、また更なる高効率化や種々のプロセスへの応用展開における設計指針となりうる。そこで本論文では、メタン転換反応および水素製造反応に関して、反応や材料などから多角的に電場印加効果に関して検討した。電場中の反応に高活性を示す触媒の探索から、電流や活性金属が触媒活性に及ぼす効果の検討、反応速度解析による電場中での反応メカニズムを検討した。また電場中での触媒バルクおよび触媒表面の直接観測を行い、電場印加による触媒の変化を観測した。多角的な観点から電場印加による触媒活性向上効果の全容解明を行った。

参考文献

- [1] BP statistical review of world energy (June 2014), <http://www.bp.com/>
- [2] J.M. Deboy, R.F. Hicks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (1988) 1577.
- [3] J.M. Deboy, R.F. Hicks, *J. Catal.*, **113** (1988) 517.
- [4] C. Shi, M. Hatano, J.H. Lunsford, *Catal. Today*, **13** (1992) 191.
- [5] D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, **155** (1995) 390.
- [6] J.H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34** (1995) 970.
- [7] V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Catal.*, **130** (1991) 411.
- [8] V.H. Rane, S.T. Chaudhari, V.R. Choudhary, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81** (2006) 208.
- [9] V.H. Rane, S.T. Chaudhari, V.R. Choudhary, *J. Nat. Gas Chem.*, **17** (2008) 313.
- [10] K. Takanabe, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 7689.
- [11] Y. Sekine, K. Tanaka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Energy Fuels*, **23** (2009) 613.
- [12] K. Tanaka, Y. Sekine, J. Inoue, H. Araki, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **55(1)** (2012) 71.
- [13] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlogl, M. Baerns, *ChemCatChem*, **2** (2011) 1935.
- [14] K. Fujimoto, S. Hashimoto, K. Asami, K. Omata, H. Tominaga, *Appl. Catal.*, **50** (1989) 233.
- [15] J.A. Roos, A.G. Bakker, H. Bosch, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross, *Catal. Today*, **1** (1987) 133.
- [16] K. Aika, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 1393.
- [17] K. Aika, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 1794.
- [18] C. Lin, K.D. Campbell, J. Wang, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 534.
- [19] H. Borchert, M. Baerns, *J. Catal.*, **168** (1997) 315.
- [20] S. Lacombe, H. Zanthoff, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **115** (1995) 106.
- [21] C. Mirodatos, A. Holmen, R. Mariscal, G.A. Martin, *Catal. Today*, **6** (1990) 601.
- [22] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **151** (1995) 439.
- [23] S.S. Shepelev, K.G. Ione, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23** (1983) 319.
- [24] J.R. Anderson, P. Tsai, *Appl. Catal.*, **19** (1985) 141.
- [25] J.B. Claridge, M.L. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, *Appl. Catal. A: Gen.*, **89** (1992) 103.
- [26] N.Z. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **18** (1993) 211.
- [27] T.V. Choudhary, C. Sicadinarayana, C.C. Chusuei, A. Klinghoffer, D.E. Goodman, *J. Catal.*, **199** (2001) 9.
- [28] N. Muradov, *Catal. Commun.*, **2** (2001) 89.
- [29] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **31** (1973) 173.
- [30] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **85** (1984) 31.
- [31] S.A. Bernardo, I. Alstrup, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **96** (1985) 517.
- [32] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 4094.
- [33] K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: Gen.*, **286** (2005) 23.
- [34] A. Trovarelli, *Catal. Rev: Sci. Eng.*, **38(4)** (1996) 439.

- [35] D.J.M. Bevan, J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 1509.
- [36] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergio G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. Catal.*, **164** (1996) 173.
- [37] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, **50** (1999) 285.
- [38] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Appl. Catal. A: Gen.*, **290** (2005) 200.
- [39] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem.*, **108** (2004) 7253.
- [40] K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: Gen.*, **286** (2005) 23.
- [41] J. Wei, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 3754.
- [42] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.*, **144** (1993) 38.
- [43] M.F. Mark, W.F. Maier, *J. Catal.*, **164** (1996) 122.
- [44] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A: Gen.*, **170** (1998) 177.
- [45] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, **21** (1992) 1953.
- [46] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today*, **21** (1994) 589.
- [47] K. Tomishige, Y. Chen, K. Fujimoto, *J. Catal.*, **181** (1999) 91.
- [48] Y. Matsuo, Y. Yoshinaga, Y. Sekine, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Today*, **63** (2000) 439.
- [49] J.A. Montoya, E.R. Pascual, C. Gimon, P.D. Angel, A. Monzon, *Catal. Today*, **63** (2000) 71.
- [50] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, *J. Catal.*, **194** (2000) 240.
- [51] D. Dissankayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, **132** (1991) 117.
- [52] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, **352** (1991) 225.
- [53] A.M. O'Connor, J.R.H. Ross, *Catal. Today*, **46** (1998) 203.
- [54] C.E. Taylow, *Catal. Today*, **84** (2003) 9.
- [55] L. Yuliyati, M. Tsubota, A. Satsuma, H. Itoh, H. Yoshida, *J. Catal.*, **238** (2006) 214.
- [56] A. Caravaca, A. de Lucas-Consuegra, J. Gonzalez-Cobos, J.L. Valverde, F. Dorado, *Appl. Catal. B: Environ.*, **113** (2012) 192.
- [57] M. Stoukides, C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **70** (1981) 137.
- [58] I.V. Yentekakis, Y. Jiang, S. Neophytides, S. Bebelis, C.G. Vayenas, *Ionics*, **1** (1995) 491.
- [59] V. Kyriakou, C. Athanasiou, I. Garagounis, A. Skodra, M. Stoukides, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 16636.
- [60] C. Kokkofitis, M. Ouzounidou, A. Skodra, M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 475.
- [61] C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature*, **343** (1990) 625.
- [62] C. Jimenéz-Borja, F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, J.M. García-Vargas, J.L. Valverde, *Catal. Today*, **146** (2009) 326.
- [63] A. Caravaca, A. de Lucas-Consuegra, C. Molina-Mora, J.L. Valverde, F. Dorado, *Appl. Catal. B: Environ.*, **106** (2011) 54.
- [64] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5083.
- [65] J. Pritchard, *Nature*, **343** (1990) 592.
- [66] A. Katsaounis, *J. Appl. Electrochem.*, **40** (2010) 885.
- [67] A. Caravaca, A. de Lucas-Consuegra, C. Molina-Mora, J.L. Valverde, F. Dorado, *Appl. Catal. A: Gen.*,

106 (2011) 54.

- [68] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P.J. Martinez, J.L. Endrino, F. Dorado, J.L. Valverde, *J. Catal.*, **274** (2010) 251.
- [69] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, *Energy Fuels*, **12** (1998) 11.
- [70] A. Holmen, O.A. Rokstad, A. Solbakken, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **15** (1976) 439.
- [71] A. Czernichowski, *Oil Gas Sci. Tech.*, **56** (2001) 181.
- [72] A. Czernichowski, *Pure & Appl. Chem.*, **66** (1994) 1301.
- [73] I. Rusu, J.M. Cormier, *Chem. Eng. J.*, **91** (2003) 23.
- [74] S. Kado, Y. Sekine, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **24** (1999) 2485.
- [75] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, *Fuel*, **82** (2003) 1377.
- [76] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki, K. Okazaki, *Fuel*, **82** (2003) 2291.
- [77] S. Kado, Y. Sekine, T. Nozaki, K. Okazaki, *Catal. Today*, **89** (2004) 47.
- [78] Y. Sekine, K. Urasaki, S. Kado, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Energy Fuels*, **18** (2004) 455.
- [79] C. Liu, A. Marafee, R. Mallinson, L. Lobban, *Appl. Catal. A: Gen.*, **164** (1997) 21.
- [80] A. Marafee, C. Liu, G. Xu, R. Mallinson, L. Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 632.
- [81] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **5** (2001) 415.
- [82] M. Kraus, B. Eliasson, U. Kogelschatz, A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 294.
- [83] T. Jiang, Y. Li, C. Liu, G. Xu, B. Eliasson, B. Xue, *Catal. Today*, **72** (2002) 229.
- [84] Y. Sekine, J. Yamadera, S. Kado, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Energy Fuels*, **22** (2008) 693.
- [85] Y. Sekine, J. Yamadera, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Chem. Eng. Sci.*, **65** (2010) 487.
- [86] Y. Sekine, N. Furukawa, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Phys. D*, **44** (2011) 274004.
- [87] Y. Sekine, S. Asai, K. Urasaki, E. Kikuchi, M. Matsukata, S. Kado, F. Haga, *Chem. Lett.*, **5** (2005) 658.
- [88] Y. Sekine, K. Urasaki, S. Asai, M. Matsukata, E. Kikuchi, S. Kado, *Chem. Commun.*, **78** (2005) 78-79.
- [89] C. Liu, A. Marafee, R. Mallinson, L. Lobban, *Appl. Catal. A: Gen.*, **164** (1997) 721.
- [90] C. Liu, A. Marafee, B. Hill, G. Xu, R. Mallinson, L. Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 3295.
- [91] J. Huang S.L. Suib, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 9403.
- [92] G. Roussy, J.M. Thiebaut, M. Souiri, E. Marchal, A. Kiennemann, G. Maire, *Catal. Today*, **21** (1994) 349.
- [93] Y.Y. Tanashev, V.I. Fedoseev, Y.I. Aristov, V.V. Pushkarev, L.B. Avdeev, V.I. Zaikovskii, V.N. Parmon, *Catal. Today*, **42** (1998) 333.
- [94] H. Jung, W.L. Yoon, H. Lee, J.S. Park, J.S. Shin, H. La, J.D. Lee, *J. Power Sources*, **124** (2003) 76.
- [95] Q. Zhang, Y. Guo, L. Zhou, M. Sakurai, H. Kameyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40** (2007) 487.
- [96] T. Kirchner, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.*, **51** (1996) 2409.
- [97] Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, **146** (2009) 183.
- [98] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3824.
- [99] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, **171** (2011) 116.
- [100] K. Tanaka, Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **41** (2012) 351.
- [101] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, Y. Tanaka, Y. Sekine, *Int. J. Plasma Eng. Sci. Technol.*, **6(3)** (2012)

266.

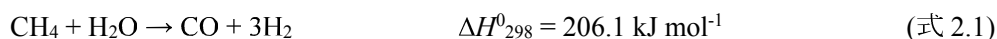
- [102] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine, *Fuel*, **107** (2013) 879.
- [103] K. Oshima, T. Shinagawa, M. Haraguchi, Y. Sekine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 3003.
- [104] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, **232** (2014) 27.
- [105] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56(1)** (2013) 11.
- [106] 関根泰, 大島一真, 向井大揮, *触媒*, **55(3)** (2013) 130.
- [107] 関根泰, 大島一真, 小河脩平, *シェールガスの開発と化学プロセス* (2013) 126.
- [108] 関根泰, 田中啓介, 大島一真, 品川竜也, *エネルギー学会誌*, **91** (2012) 875.
- [109] 大島一真, 関根泰, *触媒技術の動向と展望* (2014) 75.
- [110] Q. Fu, H. Salotsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, **301** (2003) 35.
- [111] Y. Zhai, D. Pierre, R. Si, W. Deng, P. Ferrin, A.U. Nilekar, G. Peng, J.A. Herron, D.C. Bell, H. Saltsburg, M. Mavrikakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, **329** (2010) 1633.
- [112] K. Yamamuro, S. Tamura, R. Watanabe, Y. Sekine, *Catal. Lett.*, **143(4)** (2013) 339.
- [113] E. Kono, S. Tamura, K. Yamamuro, S. Ogo, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.*, **489** (2015) 247..
- [114] C.V. Oesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, C.T. Campbell, *J. Catal.*, **134** (1992) 445.
- [115] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15** (1998) 107.
- [116] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **67** (1981) 90.
- [117] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 1402.
- [118] L.C. Grabow, A.A. Gokhale, S.T. Evans, J.S. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 4608.
- [119] R. Watanabe, Y. Sakamoto, K. Yamamuro, S. Tamura, E. Kikuchi, Y. Sekine, *Appl. Catal. A: Gen.*, **457** (2013) 1.
- [120] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **284** (2005) 31.
- [121] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B. H. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 10398.
- [122] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.*, **225** (2004) 116.
- [123] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.*, **224** (2004) 370.
- [124] A. Yamaguchi, E. Iglesia, *J. Catal.*, **274** (2010) 52.
- [125] X. Wang, R. J. Gorte, *Appl. Catal. A: Gen.*, **224** (2002) 209.
- [126] Y.H. Cui, H.D. Zhang, H.Y. Xu, W.Z. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **318** (2007) 79.
- [127] G.S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47(23)** (2008) 9272.
- [128] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A: Gen.*, **142** (1996) 97.
- [129] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, F. Solymosi, *J. Catal.*, **141** (1993) 287.
- [130] S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar, *Energy Fuels*, **10(4)** (1996) 896.

第二章 電場中でのメタン改質

2.1. 緒言

2.1.1. メタン水蒸気改質

炭化水素の水蒸気改質法による水素製造は、石油精製プロセスやアンモニア合成など種々のプロセスに用いられており、非常に重要なプロセスである。本反応は大きな吸熱反応であるため 900 K 以上の高温を必要とする。これまで本反応に対して Ni 触媒や Pt や Rh といった貴金属触媒を用いた多くの研究が行われてきた[1-7]。原料の炭化水素は様々であるが、水素製造には最も高い H/C 比を有するメタンが最適である。メタンの水蒸気改質は式 2.1 に示すように大きな吸熱反応であり、反応には 800 K 以上の高温を必要とする。



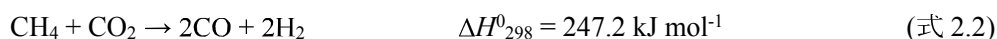
高温での触媒反応は、装置の耐熱性、触媒の劣化(シンタリング)などの様々な問題が存在する。加えて熱交換器を利用できない小型プロセスでは、高温反応の熱回収が困難であるため、触媒反応の低温化が望まれている。

そこで第 1 章に示した、低温で高活性を達成できる電場印加触媒反応(*electroreforming*)を用いたメタン水蒸気改質に着目した[8-11]。これまでの検討の結果、 CeO_2 や $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体に Pt や Pd を担持した触媒が高活性を示すことを見出し、特に Pt/Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ において、550 K という低温でメタン転化率 39.1 %を達成した[10]。本反応の利点は、低温・高活性に加え、急速駆動も挙げられ、小型プロセスへの応用展開に適している。このように電場印加触媒反応(*electroreforming*)は、小型プロセスのエネルギー効率改善手法として、大きな可能性を秘めているが、その電場印加による触媒反応促進の因子やメカニズムが明らかになっていない。そこで本章では、電場中でのメタン水蒸気改質における電流(電圧)・担持金属・触媒担体それぞれの役割を検討した。また従来型の触媒反応と反応機構を比較することで、電場中での触媒反応の特徴を述べた。第 1 章に示すようにメタン水蒸気改質の反応速度論解析は数多く報告されており、本反応の律速段階はメタンの解離吸着であり、メタン分圧に対して 1 次、水分圧に対して 0 次の依存性を示すことが知られている[5,12,13]。この知見を活かし、電場中でのメタン水蒸気改質の反応機構の推定を行った。なお触媒にはこれまで本反応に対して高い活性を示すことが知られている Pt/CeO₂ や Pd/CeO₂、また Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ を用いて検討を行った。

2.1.2. メタン炭酸ガス改質

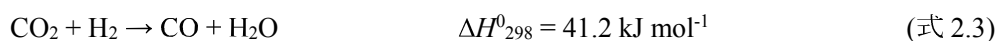
また式 2.2 に示す二酸化炭素を用いたメタン炭酸ガス改質[14-17]に関しても検討を行った。バイオマスエネルギーの一つであるバイオガスは、メタンと二酸化炭素からなる混合ガスであり、バイオガスを有効利用することは再生可能エネルギーの利用拡大に貢献できる。バイオガスは生物の排泄物等の嫌気発酵によ

り得ることが可能であり、化石資源と比較して地政学的なリスクが低い。



生成した合成ガスは、Fischer-Tropsch (FT)合成などの C1 化学に用いることが可能である。特に本反応により得られる H₂/CO 比が 1 の合成ガスは、含酸素炭化水素の合成の原料として適している[14]。しかし本反応の問題点として、吸熱反応であるために高温が必要となること、硫化水素のような不純物によって触媒が被毒されることが挙げられる。さらにメタン水蒸気改質と比較して更に多量の炭素析出を引き起こす。これは水蒸気と比較して二酸化炭素の炭素除去能が乏しいこと、反応温度が更に高温であるためメタン分解が起こりやすいことなどが挙げられる。

本反応に対して同様に電場印加触媒反応[8-11]による反応の低温化を試みた。これまで電場印加触媒反応を検討してきた中で、La-ZrO₂担体を用いた金属担持触媒が逆水性ガスシフト反応(式 2.3)に有効であることを見出した[18](詳細は 3 章に記載)。



本触媒は電場中での触媒反応に有効であり、また S.M. Stagg-Williams らによって従来型のメタン炭酸ガス改質に高活性を示すことが報告されている[6,7]。このような知見から、金属担持 La-ZrO₂ 触媒を用いて電場中でのメタン炭酸ガス改質を行い、担持金属の効果や、電場中での反応メカニズムに関して検討を行った。

2.2. 実験操作

2.2.1. 触媒調製

触媒担体として触媒学会の参照触媒である CeO_2 (JRC-CEO-1) を使用した。また $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.75, 0.5, 0.25, 0$) は共沈法にて調製した。前駆体には $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学) を用いた。これらを水に溶解し、アンモニア水溶液を添加した。沈殿物は純水にて洗浄を行い、393 K で 10 h 乾燥させ、973 K で 3 h 焼成した。この触媒担体を用いて Pt および Pd を含浸法にて担持した。前駆体は $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)$ を用い、973 K で 12 h 焼成した。また担体の効果の検討を行うために $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ といった物理混合触媒を調製した。混合方法は二つあり、一つは遊星型ボールミルを用いた混合であり、サブマイクロオーダーでの混合粒子となっている。もう一方は 355–500 μm に成型された粒子を混合させた。絶縁体の混合量は 200 mg の Pt/CeO_2 に対して、50 mg と 100 mg を調製した。

またメタン炭酸ガス改質の触媒担体である 10mol%La-ZrO₂ は、錯体重合法により調製した。各前駆体は、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学) である。これら前駆体を蒸留水に溶かし、クエン酸およびエチレングリコールを添加した。水浴中 353 K で濃縮した後、得られたゲルを加熱攪拌し、水を完全に除去した。仮焼成は 673 K にて 2 h 行い、本焼成は、空気流通下で 1123 K にて 10 h 行った。担持金属種である Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Pt は、含浸法によって触媒担体に担持した。各元素の前駆体は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (関東化学) である。焼成は 873 K にて 3 h 行った。

2.2.2. 触媒活性評価試験

2.2.2.1. 電場中での触媒活性評価試験

反応管は第 1 章に示す固定床常圧流通式の石英製(8 mm o. d.)反応器を用いた。ステンレス製の電極棒(2 mm o. d.)を両端から石英管に挿入した。また触媒層の温度を測定するために、熱電対を触媒層の下端に設置した。各試験でのメタンの供給速度は 0.5 mmol min⁻¹ であり、水蒸気と炭素の比(S/C)は 2 とした。触媒重量は 200 mg とし、その触媒層高は 3.0 mm から 6.5 mm であった。また上端の電極は触媒層の上面に接し、下端のグランド電極は触媒層の下面から 1 mm 触媒層内部に挿入した。生成ガスは氷水トラップを通過後に、GC-FID と GC-TCD(GC-14B; Shimadzu Corp.) で定性・定量した。GC-FID においては、Porapak Q 充填層カラムで分離し、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いてメタン化し定量した。GC-TCD においては、Molecular Sieve 5A 充填層カラムを用いて分離した。原料の転化率は全ての試験において、電場印加後 10 分の生成物より算出した。水素収率は以下の式から算出した。

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = (\text{moles of produced hydrogen}) / (\text{input moles of methane}) \times 100 \quad (\text{式 2.4})$$

電場の形成には、直流高圧電源を用い、1.0 mA から 10.0 mA の電流が流れるように制御した。3.0 mA の

電流を印加した際には、その応答電圧は 430 V から 1160 V であった。電流電圧波形はデジタルオシロスコープ(TDS3052B; Tektronix Inc.)にて観察し、電場印加中はフラットであることを確認している。

2.2.2.2. 電場中での反応速度論解析

反応速度論解析を行うにあたり低転化率で触媒性能評価試験を行うため、触媒重量を 80 mg (1 wt% Pd/CeO₂)とした。原料ガスは CH₄/H₂O/Ar/He = 12/24/12/72 mL min⁻¹ を基準として以下の組成で供給し、キャリアとして He ガス、内部標準として Ar ガスを用いた。

メタン分圧依存性: CH₄/H₂O/Ar/He = x/24/12/84-x mL min⁻¹ (x = 6, 12, 18) (式 2.5)

水蒸気分圧依存性: CH₄/H₂O/Ar/He = 12/y/12/96-y mL min⁻¹ (y = 12, 18, 24) (式 2.6)

反応温度は 398 K から 823 K までで試験を行い、印加電流は 5.0 mA とした。なお生成物は四重極質量分析計(QGA; HIDEN ANALYTICAL)にて定性・定量した。

2.2.2.3. メタン炭酸ガス改質の触媒活性評価試験

2.2.2.1.節と同様に、石英製の反応管(6 mm o. d.)にステンレス製の電極(2 mm o. d.)を挿入し、触媒層の上下端に設置した。触媒重量は 100 mg とし、原料ガスは CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹ で供給したため、その W/F はメタン基準で 1.6 g-cat h mol⁻¹ である。反応速度論解析では、逆反応を抑制するため、触媒重量を 20 mg、原料ガスを CH₄/CO₂/Ar = 50/50/100 mL min⁻¹ で供給した。また従来型の触媒反応においては、反応温度を 823 K とした。触媒表面の不純物を除去するために、Ar 中で 723 K にて 30 min 前処理を行った。また従来型の触媒反応においては前処理として 1023 K にて 30 min 水素還元処理を行った。従来型の触媒反応での検討を除き、全ての試験で反応炉の温度は 423 K としているが、電気伝導に伴い触媒層の温度は上昇した。電流値は 3.0 mA および 12.0 mA とした。印加電圧はデジタルオシロスコープ(TDS 2001C with a voltage probe P6015A; Tektronix)にて観測した。生成ガスは氷水トラップを通過後に、GC-FID と GC-TCD(GC-14B; Shimadzu Corp.)で定性・定量した。GC-FID においては、Porapak Q 充填層カラムで分離し、Ru/Al₂O₃ 触媒を用いてメタン化し定性・定量した。GC-TCD においては、Molecular Sieve 5A 充填層カラムを用いて分離した。転化率、選択率および収率は炭素を基準に計算した。

2.2.3. キャラクターゼーション

触媒のキャラクターゼーションとして、N₂ 吸着による表面積測定(Autosorb-1; Quantachrome Instruments)、X 線回折(RINT-2000; Rigaku Corp.)、金属分散度測定(BEL-CAT-55; BEL Japan Inc.)を行った。触媒の BET 表面積を測定する前に、He ガス置換を行い 573 K で 2 h 前処理を行った。金属表面積は H₂ 中で 573 K で前処理を行った後、CO 吸着法にて測定した。また水素雰囲気中(10%H₂/N₂; 50 mL min⁻¹)の熱重量分析を用いて昇温還元測定(H₂-TPR)を行った。

またメタン炭酸ガス改質においては、反応前および 3 h 反応後の触媒に対して X 線回折(XRD)、走査型

電子顕微鏡(STEM)測定を行った。X線回折は RINT-UltimaIII (Rigaku Corp.)を用いて、Cu-K α 線源により測定を行った。STEM は HF-2210 (Hitachi Ltd.)を用いて測定を行った。また 3 h 反応後の触媒に対して析出炭素量を算出することを目的として、昇温プログラム酸化(TPO)を 10%O₂/N₂; 100 mL min⁻¹ 条件下で行い、生成ガスは赤外ガス分析装置である CGT-700 (Shimadzu Corp.)を用いて分析した。

2.3. 結果および考察

2.3.1. 電場印加触媒反応における投入電流の効果

第 1 章で述べたように、423 K という外熱供給下において外部から電場を印加することで、Pt/CeO₂ や Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ が高い触媒活性を示すことを報告した[8-11]。本系の電流の影響を明らかにするために、423 K の外熱供給下で 1wt%Pt/CeO₂ および 1wt%Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒における電流値依存性を測定した。その結果を図 2.1 および表 2.1 に示す。いずれの触媒においても触媒活性は投入電流値の増加に伴い向上した。最も高い転化率は、1wt%Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒上で 4.0 mA を印加した場合のメタン転化率 40.6 %(@ 535.1 K)である。この転化率は従来型のメタン水蒸気改質の 787 K のときの平衡転化率と同等である。また一電子あたりの反応分子数(λ)は Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ において 84.0、Pt/CeO₂ において 38.8 であり、NEMCA[19,20]のように Non-Faradaic に反応が促進されていることが分かった。

また本系はメタン水蒸気改質の後段に、式 2.3 に示す水性ガスシフト反応(WGS)が連続して起こっている。表 2.1 中の CO₂/(CO+CO₂)で示される水性ガスシフト反応の触媒活性は、投入電流の増加に伴い減少した。なお 3.0 mA 印加した場合の 1wt%Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 上での活性(CO₂/(CO+CO₂) = 81.8 %)は、熱力学的な計算から 767 K の水性ガスシフト平衡組成と一致した。同様にメタン水蒸気改質の生成物組成と熱力学的な平衡組成を比較すると、750 K の平衡組成と一致した。また熱電対で測定した温度は 517 K であった。もし電場印加効果が局所的な加熱であると仮定すると、水性ガスシフト反応の平衡組成と、メタン水蒸気改質の平衡組成は一致すると考えられる。すなわち電場印加の効果は温度上昇のみではないことが分かり、また反応促進効果は、メタン水蒸気改質よりも水性ガスシフト反応の方が大きいことが示された。

より詳細な電流の効果を検討するため、より広い範囲での電流電圧特性を測定した。その結果を図 2.2 に示す。通常電流電圧特性は、オームの法則に則り電流と電圧は比例関係にある。しかし本系では電流と電圧は比例の関係にない特殊な挙動を示すことが分かった。図 2.2 右図に示すように、不活性ガス雰囲気中における電圧は電流に依存せず一定であり、反応雰囲気中における電圧は電流に対して反比例であることが分かった。また図 2.2 左図に示すように、高電流領域(> 5.0 mA)における触媒活性は電流に比例せず、それよりも減少する傾向を示した。この実験結果を踏まえ、本系における電流電圧特性に関して考察する。

まず不活性ガス雰囲気中における電圧が電流に依存しない理由を考察する。電流 I [A]および電流密度 i [A m⁻²]は一般的に式 2.7 に示すように、キャリア濃度(n [mol m⁻³])、キャリア移動速度(v [m sec⁻¹])、キャリアの価数(Q [C mol⁻¹])、断面積(A [m²])の積で表記される

$$I = nvQA \quad i = nvQ \quad (\text{式 2.7})$$

酸化物中の電気伝導においては、キャリアの濃度、移動度および価数は酸化物の種類によって一義的に決定すると仮定する。電場印加触媒反応においては、定電流が流れるように電圧を印加するという電流制御(Current cut-off)にて試験を行っている。そのため一定以上の電流を流そうとした場合、酸化物中

のキャリア濃度およびキャリア移動度には上限が存在するため、新たな通電パスが加わると考えられる。この回路図を図 2.3 上に示す。ある一つの通電パスにおいては、そのパスの抵抗を R_1 とすると、

$$E [\text{V m}^{-1}] = R_1 [\text{Ohm m}] * i [\text{A m}^{-2}] \quad (\text{式 2.8})$$

と表現できる。この通電パスに図 2.3 に示すように新しい通電パス R_2 が形成された場合、そこに印加される電圧は、

$$E = R_{1+2} * (i + \Delta i) \quad R_{1+2} = R_1 R_2 / (R_1 + R_2) \quad (\text{式 2.9})$$

と表すことが出来る。ここで新たな通電パスにおいてもキャリア濃度や移動度、抵抗が一定であると仮定する、すなわち $i = \Delta i$, $R_1 = R_2$ とした場合、式 2.9 は式 2.8 と同一になる。このように電流値の増加によって新たに通電パスが形成される場合、電流値を増加しても印加電圧が変化しない。

続いて反応ガス雰囲気中における電圧が、電流値の増加に伴い低下する原因を考察する。このような反応ガス雰囲気中において、このような特殊な電流電圧特性を示すことから、この電流電圧特性に反応が関与していると仮定する。また第 4 章で示すように、電場中でのメタン水蒸気改質中の表面分光測定により、電場中では表面のプロトン伝導の可能性が示された。このことから反応の進行に伴い、新たな表面伝導パスが形成されている($i' \propto r$)と仮定する。この仮定に基づいた回路図を図 2.3 下に示す。電場により形成される通電パス R_1' が形成された場合、そこに印加される電圧 E' は

$$E' = R_{1+1'} * (i + i') \quad R_{1+1'} = R_1 R_1' / (R_1 + R_1') \quad (\text{式 2.10})$$

と表記できる。式 2.10 を式 2.8 と比較し、不活性ガス雰囲気中の電圧よりも降下するためには、

$$E - E' = R_1 i - R_1 R_1' / (R_1 + R_1') * (i + i') > 0 \quad (\text{式 2.11})$$

$$R_1 i > R_1' i' \quad (\text{式 2.12})$$

が成立しなければならない。これが表面伝導発現の条件を示していると考えられ、電場中での活性発現には一定上の電圧が必要であることを示していると考えられる(Fe_2O_3 のような良導体では、電場は形成するものの活性は発現しない)。さらに式 2.11 に、不活性ガス雰囲気における考察と同様に、電流値の増加により新たな通電パス R_2 および R_2' を加えてみる。

$$E_{1+2}' = R_1 R_1' R_2' / (2R_1' R_2' + R_1 R_1' + R_1 R_2') * (2i + i_1' + i_2') \quad (\text{式 2.13})$$

式 2.13 を式 2.10 と比較し、電流値の増加によって印加電圧が降下するには、 $i_1' > i_2'$ が満たされなければならない。ここで反応によって新たに通電パスが形成されている($i' \propto r$)という仮定に基づく、図 2.2 に示すように $r_1 > r_2$ となっていることから、 $i_1' > i_2'$ が成立すると考えられる。すなわち反応によって通電パスが形成されると仮定した場合、式 2.13 に示すように電圧降下が示された。

なお電流の向上によって活性が比例関係から減少する理由に関しては、バルク伝導と表面伝導の差異が現れているものと考えられる。図 2.3 上に示す通電パス i は触媒バルクに形成されると考えられる。一方で図 2.3 下の通電パス i' は触媒表面に形成されると考えられる。ある通電パス中に流れるバルク電流と表面電流は以下のように表記できる。

$$I = n v Q * \pi r^2 \quad (\text{式 2.14})$$

$$I' = n v Q * 2 \pi r \quad (\text{式 2.15})$$

すなわち $I' \propto I^{1/2}$ の関係になる。ただし実際の触媒活性との相関は、1/2 乗よりも若干大きくなる傾向にあり、この相関の定量的な議論には他の反応系のデータも踏まえた包括的な議論が必要となる。

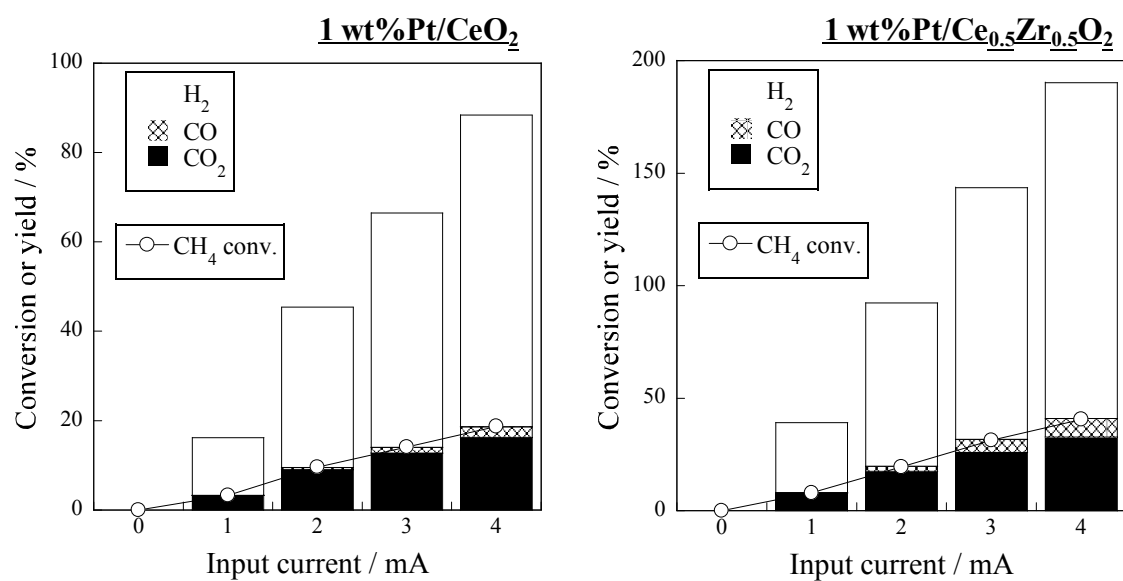


図 2.1 1wt%Pt/CeO₂ および 1wt%Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ を用いた電場中でのメタン水蒸気改質における投入電流の効果

表 2.1 種々の投入電流における 1wt%Pt/CeO₂ および 1wt%Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ の触媒活性

Catalyst	Current / mA	T _{T.C.} / K	CH ₄ conv. / %	Voltage / V	CO ₂ /(CO+CO ₂) / %
Pt/CeO ₂	-	423.5	0.0	-	-
	1.0	446.9	3.3	740.6	98.8
	2.0	455.1	9.6	521.5	94.5
	3.0	473.8	12.3	503.5	98.0
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	-	416.9	0.0	-	-
	1.0	464.7	8.0	1160.8	96.5
	2.0	493.9	19.5	1152.8	89.0
	3.0	517.1	31.3	984.1	81.8

実験条件;

Catalyst weight: 200 mg, Pt loading: 1.0 wt%, CH₄/H₂O/Ar = 12/24/18 mL min⁻¹.

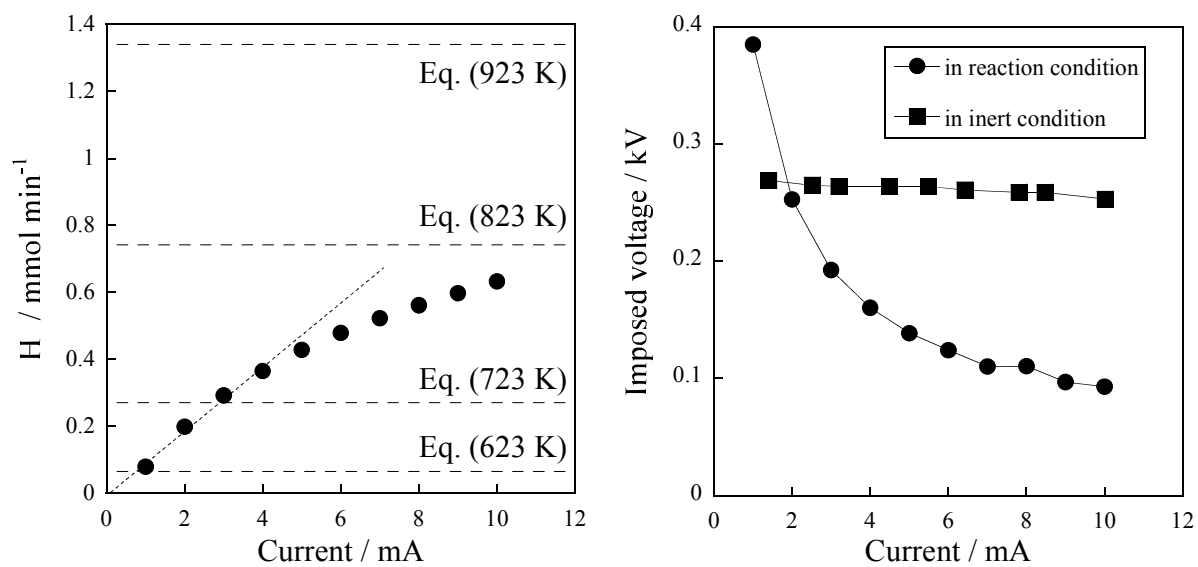


図 2.2 種々の電流における触媒活性と、反応ガス雰囲気および不活性ガス雰囲気での電流電圧特性

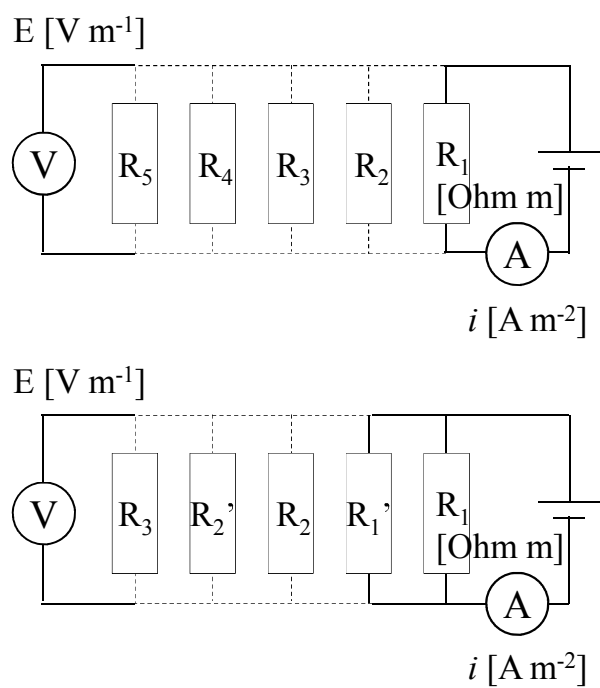


図 2.3 電場印加触媒反応における触媒層の電気回路イメージ図

2.3.2. 電場印加触媒反応における担持金属量の効果

担持金属の効果を検討するために、Pt/CeO₂ において Pt 担持量を検討した。その結果を図 2.4 に示す。Pt 担持量が 1wt%以下では、Pt 担持量の増加に伴いメタン転化率が増加した。一般的に従来型の触媒反応においては、転化率は活性点の数すなわち金属表面積に依存する。またメタン水蒸気改質の律速段階であるメタンの解離吸着は、担持金属上で起こると報告されており[1-5]、メタン転化率は金属担持量に依存する。電場中でのメタン水蒸気改質においても図 2.4 に示すように、3.0 mA 印加時(菱形)の担持金属量依存性は、0.1 から 0.5 wt%の低担持量において依存していることが分かる。なお各触媒の CO パルス法により導出した金属表面積を表 2.4 に示す。担持金属量の増加に伴い金属表面積も増加しており、触媒活性が金属表面積に依存していることが明らかになった。また高担持量では、熱力学平衡もしくは原料供給の影響により転化率が頭打ちになることが知られている。前者は逆反応の進行により反応が平衡に達しているためであり、後者は原料の拡散過程(主に表面拡散)が速度の支配因子となっているためである。いずれにしても本条件においてメタン水蒸気改質に進行するに十分な金属量を有していることを示している。しかし本条件において投入電流を増大させると、頭打ちになった転化率が更に増加した。なおその高担持金属量領域における転化率は、図 2.1 に示すように投入電流に比例している。また各電流値において投入電子数に対する反応分子数は一定であり、電流が活性を決定する重要な因子となっている。このことから、担持金属量が十分でない触媒においては、従来型の触媒反応と同様に担持金属量が転化率を決定する重要な因子であり、担持金属量が十分な触媒においては、投入電流が重要な因子となっていることが分かった。すなわち両者、担持金属と投入電流の相互作用によって電場中での触媒活性が決定することが示された。

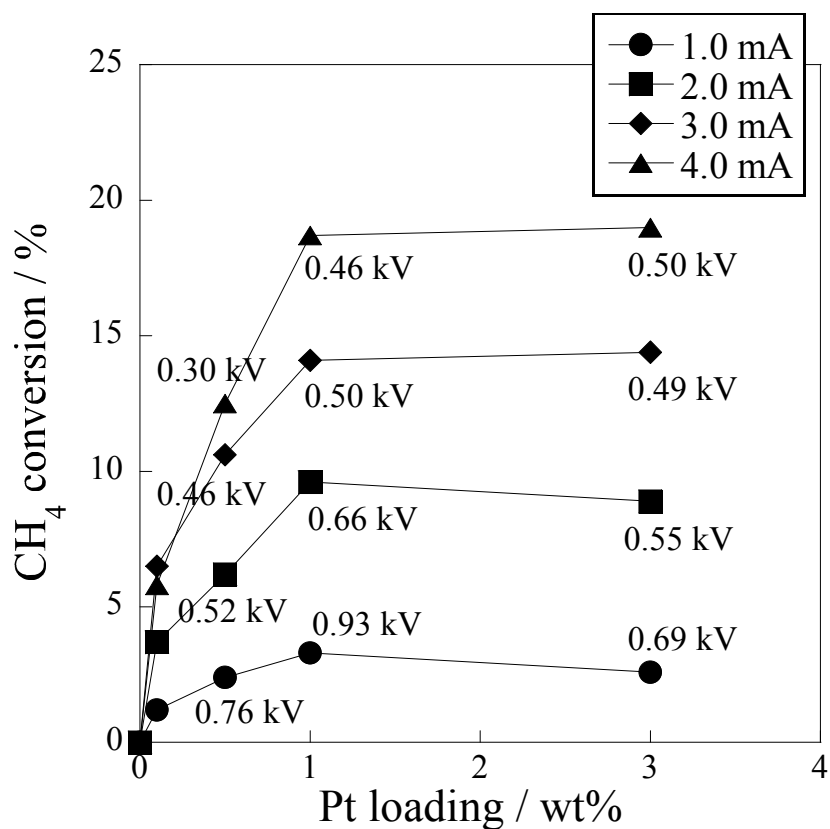


図 2.4 Pt/CeO₂ を用いた電場中でのメタン水蒸気改質における Pt 担持量、投入電流および印加電圧が触媒活性及ぼす効果

表 2.2 Pt/CeO₂ 触媒における Pt の分散度および金属表面積

Pt loading / wt%	CH ₄ conv. / %	Metallic surface area / m ² g-cat ⁻¹	Dispersion / %	Pt diameter / nm
0.1	6.5	0.14	58.6	1.9
0.5	10.6	0.5	40.7	2.8
1.0	12.8	0.52	21.2	5.3
3.0	14.4	1.96	26.4	4.3

Methane conversion: under 3 mA current.

2.3.3. 電場印加触媒反応における触媒担体の効果

これまでの検討から、 CeO_2 系担体が電場中でのメタン水蒸気改質に有効であり、特に $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体酸化物が高い活性を示すことを報告してきた[9,10]。この Zr 置換効果を解明することは、本系の担体効果を解明する上で重要であり、また実用化を視野に入れた触媒開発においても重要な知見となる。触媒の実使用には、成型するためのバインダや、コーティングするセラミック母材など、他の物質を混同することが多々ある。そこで Pt/ CeO_2 との物理混合触媒(絶縁体である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ や ZrO_2)を含む様々な酸化物担体の触媒活性を評価・比較した。物理混合触媒は2つのタイプを調製した。ひとつは遊星型ボールミルを用いてサブマイクロオーダーの粒子で混合した。もう一方は別々に 355–500 μm の粒子を調製し、反応管内で混合した。これら物理混合触媒を用いた電場中でのメタン水蒸気改質の結果を表 2.3 に示す。まず ZrO_2 粒子を混合させた触媒(Pt/ CeO_2 + ZrO_2 Particle mixture)は、50 mg の添加では転化率の向上は見られなかったが、100 mg の添加により Pt/ CeO_2 より若干高いメタン転化率を示した。また ZrO_2 を遊星型ボールミルにて物理混合した触媒(Pt/ CeO_2 + ZrO_2 mixed by a planetary mill)は、50 mg の ZrO_2 添加で転化率が若干向上した。また同様の物理混合試験を Al_2O_3 や SiO_2 を用いて行った。転化率の増加幅や、触媒活性向上が達成される物理混合量(割合)は異なるものの、酸化物を物理混合することで触媒活性が僅かに向上する傾向は一致した。従来型の触媒反応においては、触媒活性を有さない物質を添加しても転化率は変化しないが、電場中での触媒反応においては、酸化物の物理混合も転化率向上に有効であることが分かった。物理混合した酸化物は触媒活性を有していないことから、印加電圧の増加による触媒活性向上が考えられる。表 2.3 に示すように、触媒活性が向上した物理混合触媒の印加電圧は増加している。これは絶縁性の酸化物が触媒層内に混合することにより、触媒層全体の抵抗が増加したためと考えられる。なお SiO_2 を 100 mg 物理混合した触媒は、電場が形成せず放電が発生した。以上のことから電場の形成に影響のない程度の絶縁性酸化物の添加は、電場中でのメタン水蒸気改質の触媒活性に大きく影響を及ぼさないことが明らかになり、バインダやディップコートといった実用化に際しても電場印加触媒反応が有効である可能性を示せた。ただし絶縁体の割合が過剰になると、電場が形成せず放電が発生することが分かった。

なお物理混合した ZrO_2 量は、50 mg の際に $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 、100 mg の際に $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ 程度に相当している。このことから添加した Zr 原子量は固溶体触媒と近い割合にも関わらず、物理混合触媒の活性向上幅は固溶体触媒よりも小さいことが分かった。すなわち触媒層全体の電気伝導率の物理的な制御よりも、触媒担体材料の化学的な特性が電場中では顕著に反映されることが分かった。

表 2.3 種々の触媒担体における電場中でのメタン水蒸気改質

Catalyst	T _{TC} / K	CH ₄ conv. / %	CO ₂ /(CO+CO ₂) / %	Voltage / V	Gap / mm
Pt/CeO ₂	473.8	12.8	98.0	503.5	3.2
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	470.0	10.2	98.1	458.2	3.9
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	517.1	31.3	81.8	984.1	3.9
Pt/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	526.1	39.1	69.0	943.1	3.9
Pt/CeO ₂ + ZrO ₂ (50 mg) particle mixture	474.7	11.4	96.6	473.9	4.3
Pt/CeO ₂ + ZrO ₂ (100 mg) particle mixture	482.8	14.6	92.3	662.2	5.2
Pt/CeO ₂ + ZrO ₂ (50 mg) mixed by a planetary mill	475.2	14.0	96.5	554.4	4.3
Pt/CeO ₂ + Al ₂ O ₃ (50 mg) particle mixture	489.5	15.6	97.4	637.7	4.6
Pt/CeO ₂ + Al ₂ O ₃ (100 mg) particle mixture	484.0	15.1	91.7	696.2	6.2
Pt/CeO ₂ + Al ₂ O ₃ (50 mg) mixed by a planetary mill	484.3	20.4	95.7	762.9	4.5
Pt/CeO ₂ + SiO ₂ (50 mg) particle mixture	478.8	15.2	94.8	592.1	6.0

実験条件;

Catalyst weight: 200 mg, Pt loading: 1.0 wt%, furnace temperature: 423 K, feed flow rate: CH₄/H₂O/Ar = 12/24/18 mL min⁻¹.

2.3.4. キャラクターゼーション

前述の $Ce_xZr_{1-x}O_2$ の特性を評価するため、XRD による結晶構造評価(図 2.5)、 H_2 -TPR による格子酸素放出能の評価(図 2.6)、BET 法による比表面積測定を行った。 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ の XRD パターンから、いずれの酸化物も蛍石型構造であった。また $Ce_xZr_{1-x}O_2$ は Zr 置換量の増大に伴い高角度側にピークシフトしており、イオン半径の小さい Zr の置換により格子定数が小さくなる傾向が示された。また図 2.6 に示す H_2 -TPR から、 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 固溶体酸化物の重量損失は、 CeO_2 と ZrO_2 単体よりも大きいことが分かり、 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 固溶体酸化物の表面 OH 基や格子酸素を含む表面酸素種の放出量は CeO_2 や ZrO_2 担体よりも大きいことが分かった。ただし格子酸素の放出温度は 800 K 以上であり、本系の触媒層温度よりも高い値である。そのため電場印加触媒反応では格子酸素の移動は直接関係なく、バルク物性よりも表面物性の影響が顕著に表れると考えられる。なお触媒の比表面積は、 CeO_2 が $20.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ が $42.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ が $53.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ が $55.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 ZrO_2 が $18.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。Zr 置換量の増大に伴い表面積が増大しているが、触媒活性との相関はなかった。

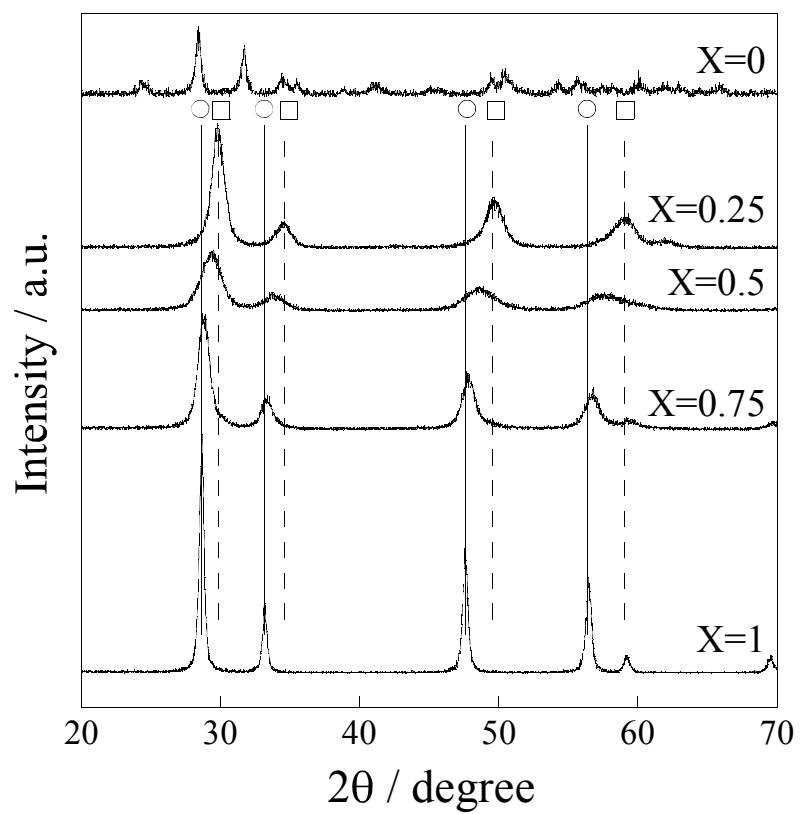


図 2.5 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 担体の XRD パターン: ○; CeO_2 , □; tetragonal- ZrO_2 .

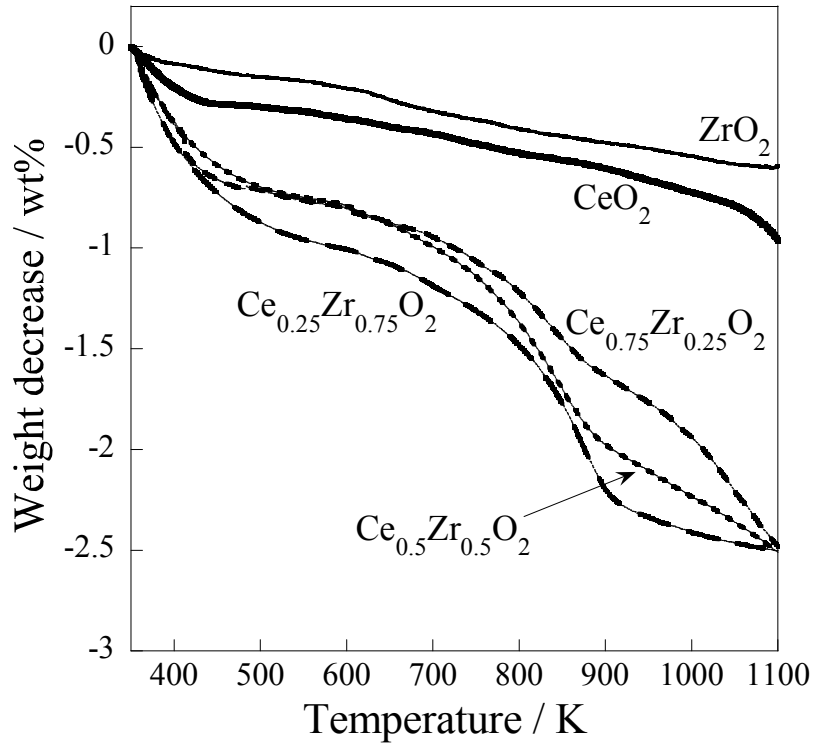


図 2.6 Ce_xZr_{1-x}O₂ 担体の熱重量分析 (H₂/N₂=5/45 mL min⁻¹)

2.3.5. 電場印加触媒反応における原料ガス分圧依存性

まず従来型の触媒反応において、2.2.2.2.で示す条件で分圧依存性を測定した。図 2.7 に示すように、メタンに対して約 0.25 次、水に対して 0.25 次の依存性を示したことから、以下の反応速度式が示された。

$$r = k P_{\text{CH}_4}^{0.23} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.25} \quad (\text{式 2.16})$$

第 1 章に示すように、従来型の触媒反応においては、メタンに対して 1 次、水に対して 0 次の分圧依存性を示し、律速段階はメタンの解離吸着であることが報告されている[1-5]。本検討においては従来型の触媒反応における傾向と異なったものの、既往の研究で報告されている低 W/F 条件においては、同様のメタンに 1 次、水に 0 次の分圧依存性を示すことを確認している。既往の研究においては石英ビーズなどを添加して触媒を希釈しているが、本系においては 2.3.3.に示すように希釈物の過剰な混合は電場形成の阻害因子となる。そのため希釈物を用いない条件で達成しうる低 W/F 領域での検討を行い、従来型の触媒反応と比較した。

式 2.16 に示す従来型の反応速度式に対して、電場中でのメタン水蒸気改質における反応速度式は式 2.17 に示すように、メタンに対して 0.32 次、水に対して 0.79 次の分圧依存性を示した。

$$r' = k' P_{\text{CH}_4}^{0.32} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.79} \quad (\text{式 2.17})$$

なお生成速度は電場中での CO および CO₂ 生成速度から算出している。式 2.16 と比較して、電場中での触媒反応においては、水分圧に対する依存性が増加した。このことから電場中でのメタン水蒸気改質においては、水が関与する反応素過程が律速段階に含まれる可能性が示された。なお第 4 章で詳細を示すが、電場中においては表面のプロトン伝導性を示す水の回転スペクトルが観測された。また 2.3.1.に示すように電場中では新たな通電パスが形成している可能性が示唆された。以上の結果を勘案して、吸着水の活性化および水の関与する表面伝導が本系において律速段階となっていることが示された。

また式 2.16 および式 2.17 の反応速度式より、反応速度定数 k および k' を算出し、それぞれの見かけ活性化エネルギーを算出した。そのアレニウスプロットを図 2.8 に示す。従来型の触媒反応においては約 55 kJ mol⁻¹であったのに対して、電場中での触媒反応の低温域においては 8 kJ mol⁻¹と大幅に見かけ活性化エネルギーが低下した。このことから従来型の触媒反応の律速段階が解消された、すなわちメタン解離吸着が促進されたことが示された。なお印加電圧はいずれも 0.12 kV から 0.26 kV の間の値を示しており、電圧の影響よって反応速度が増大したものでないことを確認している。また高温域においては、低温域と比較して見かけ活性化エネルギーが高く約 27 kJ mol⁻¹であった。これは従来型の触媒活性が発現した、もしくは電気伝導パスが変化した可能性が考えられる。いずれにしても高温域では電場印加による反応促進効果は小さくなるため、電場中での触媒反応は低温有利のプロセスであることが示された。

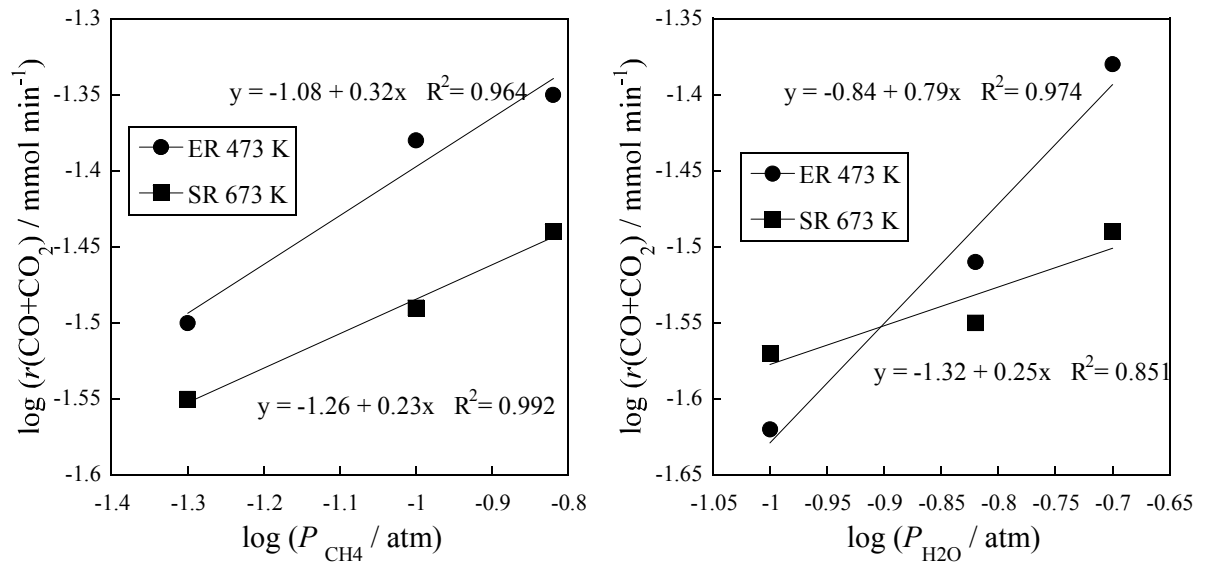


図 2.7 従来型および電場中でのメタン水蒸気改質における原料ガス分圧依存性

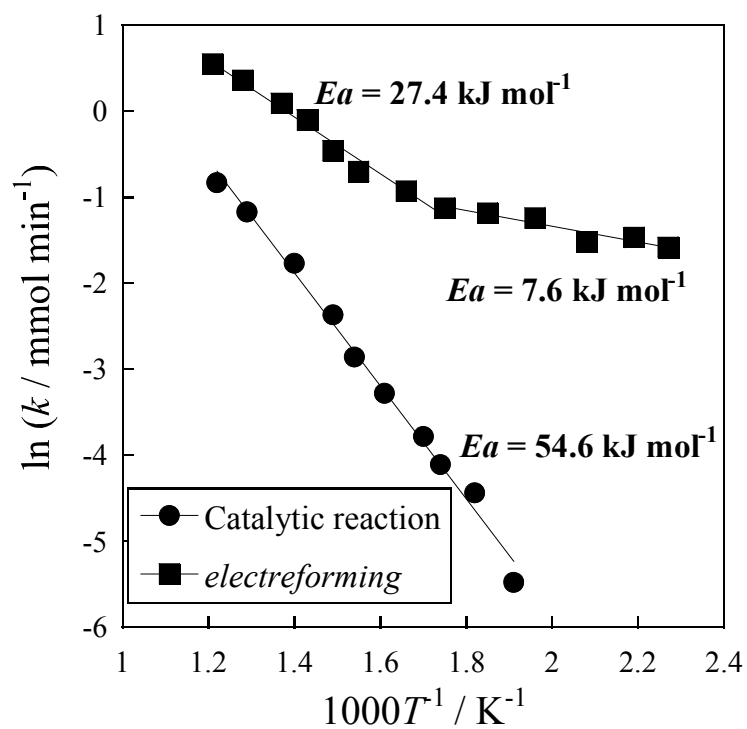


図 2.8 従来型および電場中でのメタン水蒸気改質におけるアレニウスプロット

2.3.6. 電場中でのメタン炭酸ガス改質における触媒探索

種々の金属担持 La-ZrO₂ 触媒上で、3.0 mA 印加時のメタン炭酸ガス改質の触媒活性評価試験を行った。その触媒活性の温度依存性および各触媒における生成物収率を図 2.9 に示す。図 2.9 右の白抜きのカラムは、H を基準とした収率であり、網掛けのカラムは C を基準とした収率を示している。他の触媒と比較して Co、Ni および Pt 触媒が電場中でのメタン炭酸ガス改質に高い活性を示した。金属を担持していない La-ZrO₂ においては、転化率は平衡転化率とほぼ同等であるのに対して、Co、Ni や Pt を始めとした担持金属触媒は平衡転化率を大きく上回る転化率を示した。従来型の触媒反応において同程度の転化率を達成するには、熱力学的に 800 K 以上を必要とする。すなわち、電場を印加することにより約 150 K の低温化を達成した。これら触媒の中でも Ni 触媒が最も高い水素収率(40 %)を示した。また生成物収率から、Co 触媒においては、他の触媒と比較して CO₂ 由来の CO 収率が高い値を示し、H₂ 収率は低い値を示した。この結果は、Co 触媒においては、電場印加によりメタン炭酸ガス改質の後段反応である逆水性ガスシフト反応(式 2.3)が促進されていることを示している。そのため Co 触媒においては、他の Pt および Ni 触媒と比較して低い H₂/CO 比(0.68)を示している。これらの結果を表 2.5 にまとめる。

また以下の式 2.18 を用いて、合成ガス製造に必要なエネルギーを算出した。

$$\text{Energy efficiency [kJ syn-mol}^{-1}] = \text{Input power [W]} / \text{Formation rate of CO [mol sec}^{-1}] \quad (\text{式 2.18})$$

生成物中の H₂/CO 比は量論よりも低いものの、CO 生成速度を合成ガスの生成速度とみなし計算した。金属を担持していない La-ZrO₂ における合成ガス製造効率は約 4000 kJ syn-mol⁻¹ であった。これに対して、金属担持触媒はより高い合成ガス製造効率を示し、コバルト触媒において最も高い 440 kJ syn-mol⁻¹ という合成ガス製造効率を示した。メタン炭酸ガス改質における吸熱エンタルピーから、熱力学的に 124 kJ syn-mol⁻¹ が必要であることが分かっている。また反応の際には装置や触媒、原料の顕熱も加味すると、従来型の触媒反応に匹敵しうる合成ガス製造効率であることが分かった。

次に触媒の最適化を狙い、電場中でのメタン炭酸ガス改質に高い活性を示した Co、Ni および Pt 触媒の、担持金属量依存性を検討した。そのメタン転化率および印加電圧の担持金属量依存性を図 2.10 に示す。担持金属量は 0.1 wt% から 5.0 wt% まで変化させた。図 2.10 の左軸に示すように、最適な担持金属量は、それぞれ Co 触媒が 1.0 wt%、Ni 触媒が 1.0 wt%、Pt 触媒が 0.5 wt% であった。最も高い転化率を示した触媒は 0.5wt%Pt/10mol%La-ZrO₂ であり、3.0 mA 印加時にメタン転化率 27 % を示した。Co 触媒を除き、高担持金属量の触媒ではメタン転化率が減少した。その際の印加電圧を図 2.10 の右軸に示す。図 2.10 に示すように、転化率と印加電圧の挙動が一致しており、電圧降下は電場中での触媒活性の失活をまねくことが分かった。

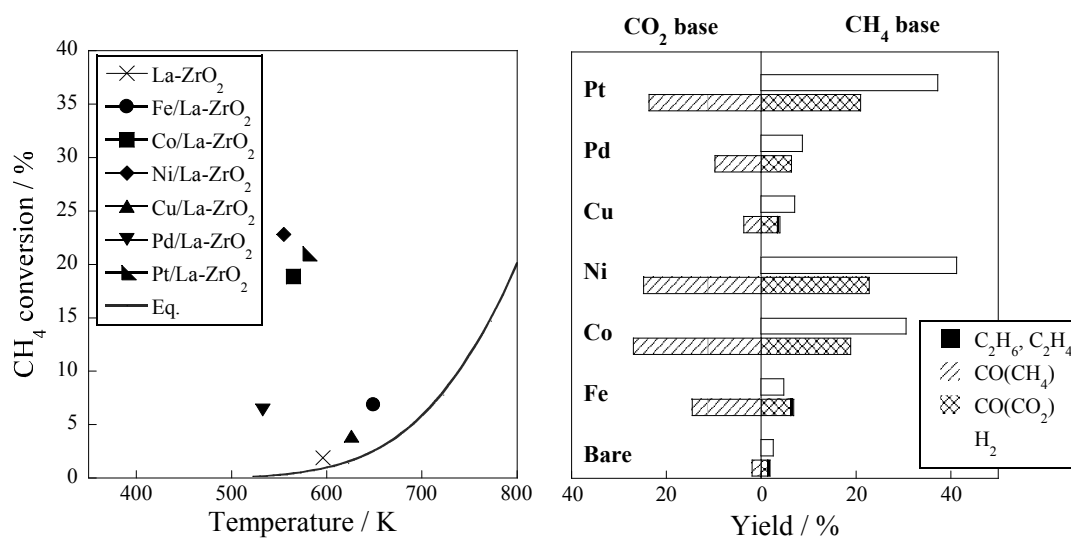


図 2.9 La-ZrO₂ 担体を用いた種々の金属上における電場中でのメタン炭酸ガス改質の生成物収率

表 2.5 電場中でのメタン炭酸ガス改質における触媒探索

Catalyst	Temp. / K	X _{CH4} / %	X _{CO2} / %	S _{CO} / %	Y _{CO(CH4)} / %	H ₂ /CO / -	Voltage / kV	Power / W
10mol%La-ZrO ₂	596	1.9	1.9	74.4	1.4	0.76	0.8	2.3
1wt%Fe/10mol%La-ZrO ₂	649	6.9	14.6	91.2	6.3	0.23	1.2	3.5
1wt%Co/10mol%La-ZrO ₂	565	18.9	26.9	100.0	18.9	0.68	1.3	3.9
1wt%Ni/10mol%La-ZrO ₂	555	22.8	24.8	100.0	22.8	0.83	1.2	3.7
1wt%Cu/10mol%La-ZrO ₂	626	3.9	3.6	88.5	3.5	0.99	1.3	3.9
1wt%Pd/10mol%La-ZrO ₂	533	6.4	9.8	100.0	6.4	0.52	0.6	1.9
1wt%Pt/10mol%La-ZrO ₂	580	21.0	23.6	100.0	21.0	0.80	1.4	4.1

実験条件;

Catalyst weight: 100 mg, catalyst-support: 10 mol%La-ZrO₂, amount of loaded metal: 1.0 wt%, feed flow rate: CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹, input current: 3.0 mA.

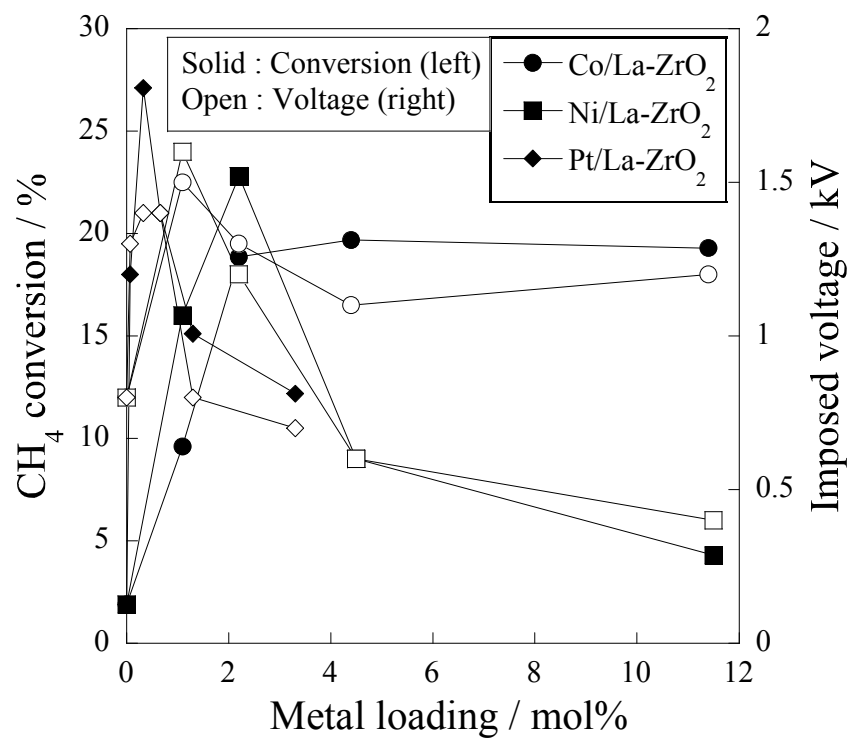


図2.10 電場中でのメタン炭酸ガス改質において担持金属量が触媒活性(左図)および印加電圧(右図)に及ぼす効果

実験条件;

Catalyst weight: 100 mg, catalyst-support: 10 mol%La-ZrO₂, amount of loaded metal: 0.1 – 5.0 wt%, feed flow rate: CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹, input current: 3.0 mA.

2.3.7. 電場中でのメタン炭酸ガス改質における安定性の評価

触媒のキャラクタリゼーションを行う前に、電場中でのメタン炭酸ガス改質における触媒活性の安定性を評価した。活性試験は 180 min 行い、投入電流は 3.0 mA および 12.0 mA とした。触媒は前節で高い性能を示した、1 wt%Co/10mol%La-ZrO₂、1 wt%Ni/10mol% La-ZrO₂、0.5 wt%Pt/10mol%La-ZrO₂を用いた。3.0 mA の投入電流では、Co 触媒において、電場印加後 180 min で触媒活性は失活した。また Ni および Pt 触媒においては、電場印加 180 min 後も触媒活性を示したものの、転化率が半分程度まで劣化した。その際の印加電圧は、Co 触媒においては電場印加後 10 min の 1.3 kV から、0.3 kV まで電圧降下が起きているのに対して、Ni および Pt 触媒では電圧降下は見られなかった。すなわち経時試験においても、触媒活性と電圧降下の相関が得られたこととなり、触媒活性劣化の要因は電圧降下であることが示された。また 12.0 mA においては、Co に加え Pt 触媒においても電圧降下に伴う失活が観測された。そこでこれら触媒に対して、電場印加前後の XRD による結晶構造評価、STEM-EDX による表面観測を行った。

図 2.11 に電場印加 180 min 前後の各触媒の XRD パターンを示す。丸印は cubic-ZrO₂ 相(Fm-3m)に帰属されるピークであり、四角印は monoclinic-ZrO₂ 相(P2₁/c)に帰属されるピークである。図 2.11 に示すように、電場印加後に失活した Co 触媒において、電場印加後に monoclinic-ZrO₂ 相に帰属される不純相が観測された。また Pt 触媒では高電流値(12.0 mA)の際に不純相の析出が顕著であることが分かった。これらに対して比較的安定した活性を示した Ni 触媒では、不純相のピークは小さく、この不純相の析出が触媒活性に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

また一方で、不純相以外に電圧降下を引き起こす要因として、析出炭素による新たな通電パスの形成が考えられる。メタン炭酸ガス改質は多量の炭素を析出する反応として知られ、活性劣化の主な要因として析出炭素が多数報告されている。そこで 3.0 mA の電場印加 180 min 後の触媒に対して析出炭素量の定量を行った。経時的な劣化が観測された Co および Pt 触媒の析出炭素量は、それぞれ約 15 mg g-cat⁻¹、5 mg g-cat⁻¹であったのに対して、比較的安定した活性を示した Ni 触媒の析出炭素量は約 25 mg g-cat⁻¹であった。この結果より析出炭素量と活性劣化の相関がなく、炭素析出と電圧降下に相関がないことが示された。なおメタン炭酸ガス改質において Ni 触媒上には炭素が析出しやすいことが知られており[38-45]、従来型の触媒反応における触媒特性を維持していることが示された。また反応後の触媒の STEM-EDX を図 2.12 に示すが、Ni 触媒近傍に炭素が析出していることが分かる。以上の結果より、Ni、Co、Pt 触媒の活性劣化の要因は電圧降下であり、電圧降下は炭素析出ではなく、触媒担体における不純相の析出であることが示された。

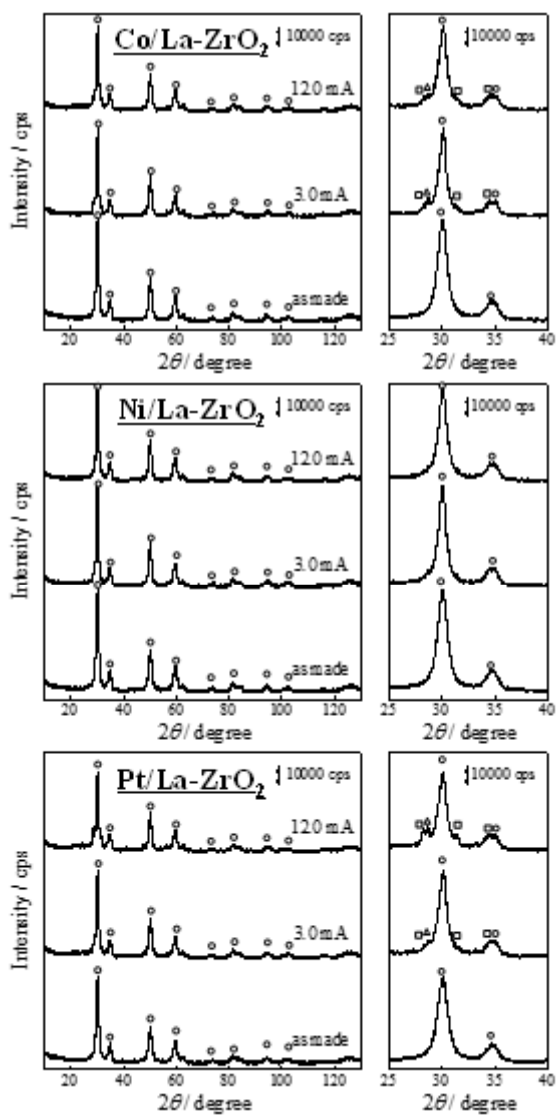


図 2.11 電場中でのメタン炭酸ガス改質前後の触媒の XRD パターン

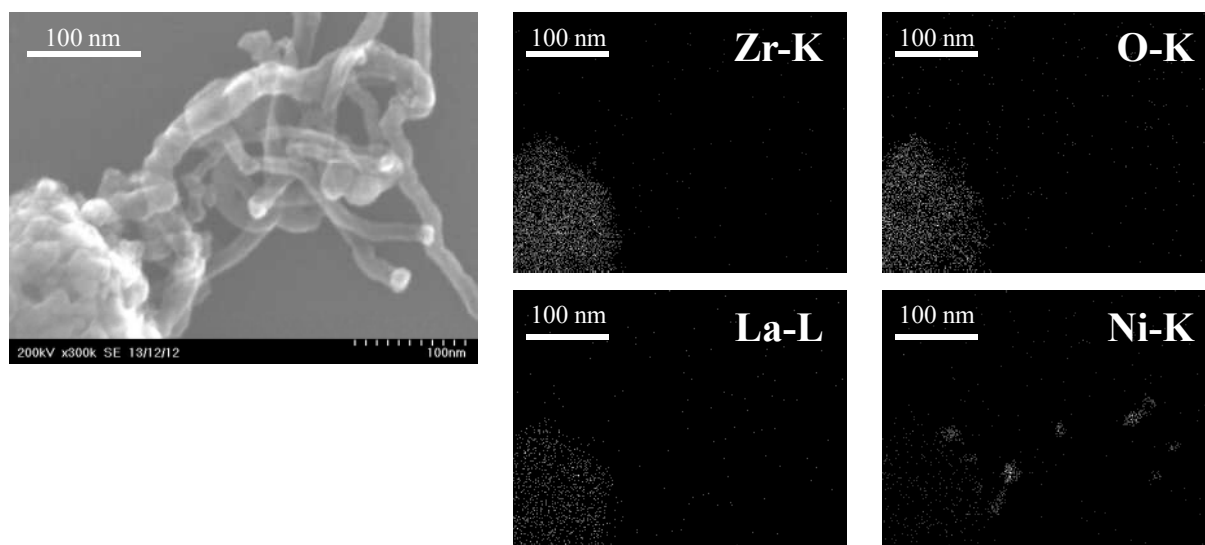


図 2.12 電場中でのメタン炭酸ガス改質後の Ni 触媒の HAADF および EDX 図

2.3.8. 電場中でのメタン炭酸ガス改質における反応速度論解析

電場中で高い活性および安定性を示した Ni/La-ZrO₂ 触媒を用いて、見かけ活性化エネルギーの導出を行った。動力学的な解析を行う前に、反応律速であることを確認するため、接触時間(W/F)依存性を測定した。その結果を図 2.13 に示す。W/F は原料流量および触媒重量を変化させる 2 種類の検討を行った。これは触媒重量を変化させた場合、電極間距離が変化するため電流の影響を排除できるか不透明であるためである。図 2.13 左図に示すように、原料流量および触媒重量のどちらを変化させた場合においても、メタン転化率は W/F に対して同様の傾向を示した。また図 2.13 右図に印加電圧の W/F 依存性を示すが、前述のように触媒層高の増加に伴い印加電圧は向上した。しかしながら電極間距離で除した電界強度は大きな変化はなく、どちらを変化させた場合においても反応速度を評価できることが分かった。そして本図より、反応速度を検討するためには 0.1 g-cat h mol⁻¹ 以下の W/F が必要であることが分かったため、触媒重量を 20 mg、原料ガスを 50/50/100 mL min⁻¹ を基準として分圧依存性を測定した。

見かけ活性化エネルギーの導出に用いたアレニウスプロットを図 2.14 に示す。従来型の触媒反応においては約 60 kJ mol⁻¹ の見かけ活性化エネルギーであるのに対して、電場中での触媒反応では約 10 kJ mol⁻¹ まで見かけ活性化エネルギーが低下した。このことからメタン水蒸気改質と同様に、二酸化炭素を用いた炭酸ガス改質においても電場印加による反応促進効果が明らかになった。

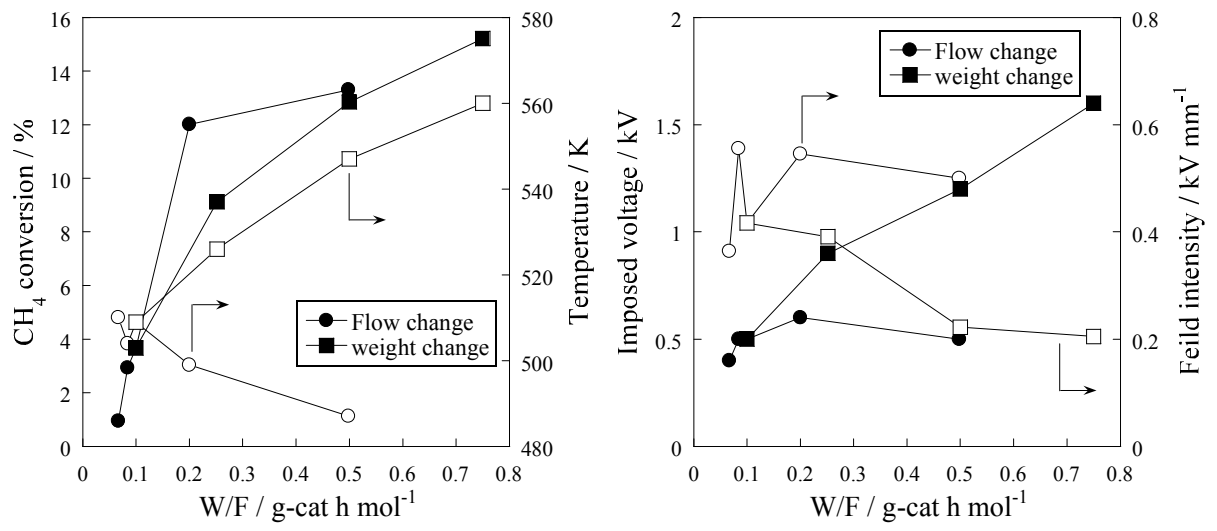


図 2.13 電場中でのメタン炭酸ガス改質において W/F が触媒活性および印加電圧に及ぼす影響

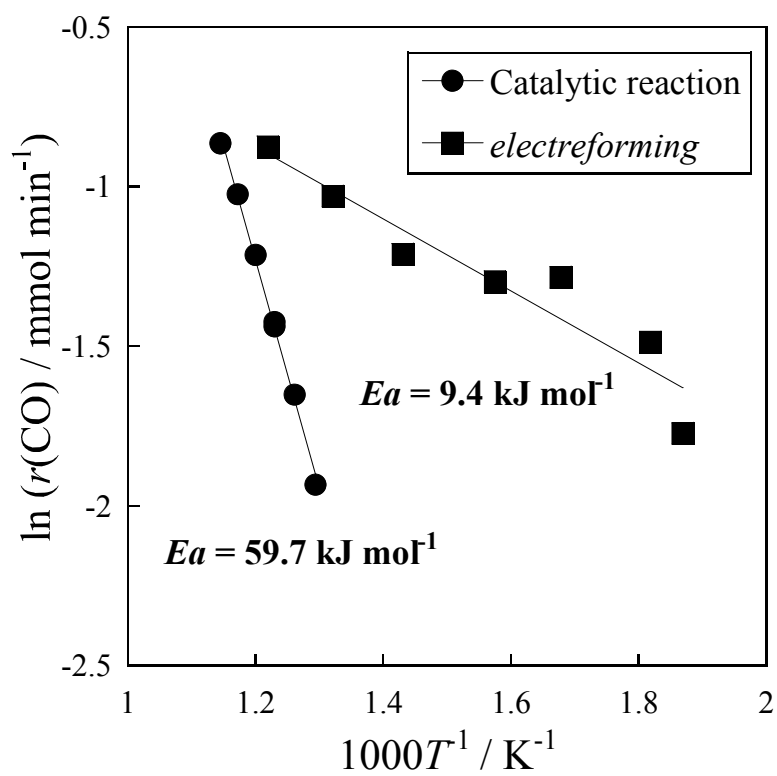


図 2.14 従来型および電場中での Ni/La-ZrO₂ を用いたメタン炭酸ガス改質のアレニウスプロット

2.4. 結論

電場中でのメタン水蒸気改質に対して、電流電圧特性や金属担持量、触媒担体の影響を検討した。また反応速度論解析を行い、電場による反応促進効果の解明を行った。電場中での触媒活性は投入電流の増加に伴い向上することが明らかになり、電場中での触媒活性を決定する因子として電流が重要であることが分かった。なお担持金属量が十分でない触媒においては、電流よりも担持金属量に触媒活性は依存することが分かった。また反応雰囲気中は特異な電流電圧特性を示した。これは反応に伴う新たな電気伝導パスの形成によるものであると考えられる。また触媒層への絶縁体添加を検討した結果、少量の絶縁体であれば触媒層に物理的に混合することが可能であることが分かった。ただし過剰量添加した場合には、電場が形成せずに放電が発生することが分かった。また反応速度論解析を行った結果、従来型の触媒反応と比較して、水に対する分圧依存性が向上していること、また見かけ活性化エネルギーが大幅に低下していることが明らかになった。このことから従来型の触媒反応における律速段階であるメタンの解離吸着が電場印加により促進され、水が関与する素反応へ律速段階が変化したことが明らかになった。具体的には第4章で詳細に述べるが、吸着した水の活性化および水の回転に伴うプロトン伝導が律速段階である可能性が示された。すなわち電場印加による反応促進効果は、メタンの解離吸着の促進であり、その触媒活性は担持金属と投入電流によって決定することが明らかになった。

また電場中で二酸化炭素を用いたメタン炭酸ガス改質を行った。種々の触媒を試験した結果、Ni/La-ZrO₂ が電場中で高い活性を示すことを見出した。なお高い初期活性を示した Pt や Co 触媒においては経時的な活性劣化が観測された。この活性低下要因は、触媒担体の結晶構造崩壊に伴う不純相の析出であった。また見かけ活性化エネルギーを導出した結果、従来型の触媒反応よりも 50 kJ mol⁻¹ 程度の見かけ活性化エネルギーの低下が見られ、電場による反応促進が示された。

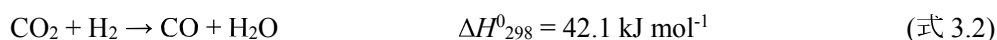
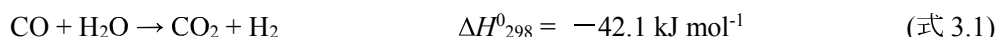
参考文献

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **31** (1973) 173.
- [2] J.R. Routrup-Nielsen, *J. Catal.*, **85** (1984) 31.
- [3] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.*, **176** (1999) 159.
- [4] S.C. Reyes, J.H. Sinfelt, J.S. Feeley, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 1588.
- [5] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 4094.
- [6] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, *J. Catal.*, **194** (2000) 240.
- [7] J.J Daniels, A.R. Arther, B.L. Lee, S.M. Stagg-Williams, *Catal. Lett.*, **103** (2005) 169.
- [8] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3824.
- [9] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, **171** (2011) 116.
- [10] K. Oshima, T. Shinagawa, M. Haraguchi, Y. Sekine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38(7)** (2013) 3003.
- [11] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56(1)** (2013) 11.
- [12] J. Wei, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 3754.
- [13] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem.*, **108** (2004) 7253.
- [14] Z. Jiang, T. Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, *Philosophical transactions of the royal society A*, **368** (2010) 3343.
- [15] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, *J. Catal.*, **249** (2007) 300.
- [16] B. Steinhauer, M.R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.*, **366** (2009) 333.
- [17] I. Luisetto, S. Tuti, E.D. Bartolomeo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 15992.
- [18] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine, *Fuel*, **107** (2013) 879.
- [19] M. Stoukides, C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **70** (1981) 137.
- [20] V. Kyriakou, C. Athanasiou, I. Garagounis, A. Skodra, M. Stoukides, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 16636.

第三章 電場中での水性ガスシフト

3.1. 緒言

前章のメタン水蒸気改質において、外部電場を触媒層に印加することにより、反応速度の大幅な向上が達成されることを示した[1-4]。しかしながら電場印加による触媒活性向上の効果に関して詳細な反応速度論解析を行うには、メタン水蒸気改質では素過程が多く、電場印加によって促進された素過程を特定することは困難である。メタン水蒸気改質に対して、その後段反応である水性ガスシフト反応(式 3.1)は、素過程が比較的少なく、反応速度論解析に関する既往の研究例も多く報告されている[5-13]。



水性ガスシフト反応は、水素生成や合成ガス($\text{H}_2 + \text{CO}$)の H_2/CO 比調整反応として多くの研究が行われてきた。また式 3.2 に示す逆水性ガスシフト反応は、二酸化炭素の固定化反応として近年注目されている。二酸化炭素を逆水性ガスシフト反応によって一酸化炭素に転換し、さらに水素と反応させることで、化学工業プロセスの重要な原料であるメタノール[14-16]やメタン[17,18]、FT 粗油[19,20]などに転換できる。しかし逆水性ガスシフト(式 3.2)[21-25]は、吸熱反応であるため熱力学平衡制約が存在し、低温で高活性を発現させることは困難である。

本反応を用いて電場中での触媒反応の反応メカニズムを解析するために、第 2 章でメタン炭酸ガス改質に高い活性を示した La-ZrO₂ 触媒担体に着目した。本触媒担体は電場印加が可能であり、またメタン炭酸ガス改質のような二酸化炭素を含む反応に有効であることが分かっている。この知見を活用し、La-ZrO₂ を触媒担体に用いて、水性ガスシフトに高活性を示す触媒の探索を行った。また本反応メカニズムは第 1 章で示したように大きく 2 つに分類され、触媒表面で反応する Langmuir-Hinshelwood 機構[5,6]、担体中の格子酸素を介する redox 機構[7]が報告されている。なお本検討に用いた触媒 Pt/La-ZrO₂ に類似した Pt/ZrO₂ 触媒上での水性ガスシフトを P.O. Grafらが報告しており、その反応メカニズムは触媒表面上で起こる Langmuir-Hinshelwood 機構であると報告している[6]。なお一般的に、Langmuir-Hinshelwood 機構においては CO に対してゼロもしくは負の依存性を示し、H₂O に対しては正の依存性を示すことが報告されている[5,6]。以上の知見に基づき、電場中での水性ガスシフト反応の反応機構に関して検討を行った。

3.2. 実験操作

3.2.1. 触媒調製

触媒担体は錯体重合法により調製した 10mol%La-ZrO₂ を用いた。錯体重合法に用いた前駆体は、La(NO₃)₃·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·2H₂O(関東化学)である。前駆体を蒸留水に溶かし、クエン酸とエチレングリコールを添加した。353 K の水浴中で濃縮させた後、ホットスターラー上で水を完全に蒸発、乾燥させた。仮焼成は 673 K で 2 h 行い、本焼成は 1123 K で 10 h 空気流通下で行った。活性金属として、Pt、Pd、Ni、Fe、Cu を含浸法にて触媒担体に担持した。それぞれの前駆体は、Pt(NH₃)₄(NO₃)₂、Pd(CH₃COO)₂、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O(関東化学)である。焼成は 973 K で 3 h 行い、特記しない限り 1.0 wt%とした。

3.2.2. 触媒性能評価試験

電場中での触媒性能評価試験に用いた実験装置の基本的な設計は、前節で示した装置図と同様であり、異なる実験条件等を以下に記載する。なお触媒のスクリーニング試験は逆水性ガスシフト反応を用いて行った。

3.2.2.1. 電場中での水性ガスシフトに有効な触媒の探索

触媒探索は逆水性ガスシフトを用いて行った。反応管は石英製(6 mm o. d.)であり、触媒重量を 100 mg とした。また原料ガス流量は CO₂/H₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹にて供給し、W/F は CO₂ 基準で 1.6 g-cat h mol⁻¹とした。また触媒表面の不純物を除去するために、電場印加前に 723 K、Ar 気流中で 30 min 間前処理を行った。電場印加中の電流電圧波形は、デジタルオシロスコープ(TDS 2001C with a voltage probe P6015A; Tektronix)で観測した。生成物は、氷水トラップ通過後、GC-FID および GC-TCD(GC-2014; Shimadzu Corp.)で定性・定量を行った。電流値は特記のない限り 3.0 mA とし、すべての試験において、転化率、選択率、収率は炭素を基準にして計算した。

3.2.2.2. 電場中での水性ガスシフトの反応速度論解析

石英製の反応管(8 mm o. d.)にステンレス製の電極を反応管の両端から挿入し、触媒層の上下端に設置した。反応速度解析を行うために、逆反応を無視できる低 W/F で各原料ガスの分圧依存性を測定した。触媒重量は 50.0 mg、原料は順反応においては CO/H₂O/total = 15/15/195 mL min⁻¹、逆反応においては CO₂/H₂/total = 15/15/195 mL min⁻¹を基準とした。見かけ活性化エネルギー導出の際は、従来型の触媒反応においては 533 – 613 K、電場中での触媒反応においては 513 – 593 K の温度範囲で測定を行った。また原料ガス分圧を変化させた試験における詳細な原料組成は各節で示し、バランスガスは Ar とした。なお生成ガスは、氷水トラップを通過後、GC-FID および GC-TCD(GC-14B; Shimadzu Corp.)により定性・定量した。また触媒の酸化還元特性を評価するために、原料を交互に供給した試験を行った。一方の原

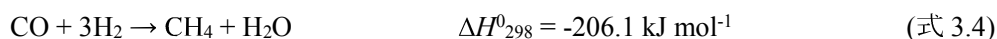
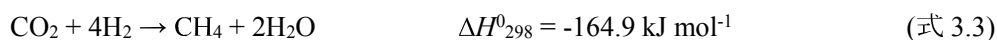
料を供給した後、Ar 中でパージし、もう一方のガスを供給した。これを 3 cycle 行い、各原料供給直後の挙動を四重極質量分析装置(QGA; HIDEN ANALYTICAL)にて定性・定量した。Ar 中での電場形成は非常に不安定であるため、本試験における電流値は電圧がフラットになる 16.0 mA とした。従来型の触媒反応においては 723 K で行い、電場中での触媒反応においては 423 K で行った。

3.3. 結果および考察

3.3.1. 電場中での逆水性ガスシフトに有効な触媒の探索

電場中での水性ガスシフト反応に対して有効な触媒の探索を行った。逆反応を踏まえた反応速度論的および熱力学的平衡論的な解析を進めるために、順反応に加え逆反応に対しても解析を進めるに十分な触媒活性を有していなければならない。熱力学的に逆反応が吸熱となるため、逆反応を用いて本系に有効な触媒の探索を行った。触媒担体には電場印加が可能であり、二酸化炭素を含む反応に有効であることが分かっている La を一部置換した ZrO_2 (La-ZrO_2)を用いた。そして本系に対して有効な金属触媒の探索を行った。その結果を図 3.1 および表 3.1 に示す。担持金属として Pt、Pd、Ni、Fe、Cu を試験し、その担持量は 1.0 wt%とした。これらの金属は、 H_2 の解離吸着に有効である、もしくは順方向の水性ガスシフト有効であることが報告されているものである。担体のみ(La-ZrO_2)と比較して、金属を担持させることで触媒活性が著しく向上した。それら金属触媒の中で、Pt/La-ZrO₂ が 3.0 mA を印加した際に、最も高い触媒活性(CO_2 転化率:40.6%)を示した。また Pt/La-ZrO₂ 触媒を用いた際の選択率は 99%以上であった(Ni および Pd 触媒上では、僅かにメタンが検出された。)。この電場印加の電子利用効率を評価するために、一電子あたりの反応分子数(λ)を算出した。もし電場が電気化学的に反応を促進しているのであれば、 CO_2 の水素化反応は 2 電子反応なので 0.5 を示す。しかし表 3.1 に示すように、すべての触媒において 100 以上の λ 値を示した。すなわち前章のメタン改質反応と同様に、電気化学的に反応を促進しているのではなく、触媒反応が電場印加によって活性化されたと考えられる。その際の触媒層温度の触媒活性への依存性を図 3.2 にまとめる。担体のみのも二酸化炭素転化率は熱力学平衡転化率と同等であるのに対して、担持金属触媒では平衡転化率を上回る触媒活性を示した。すなわち担持金属が電場中での触媒活性に重要であることが分かった。

また電場中での逆水性ガスシフトにおける担持金属量が触媒活性に及ぼす効果に関して検討した。Pt および Pd の担持量は 0.01 wt%から 2.0 wt%まで変化させた。図 3.3 に示すように、二酸化炭素転化率は、Pt 担持量 0.1 wt% (0.07 mol%)、Pd 担持量 0.5 wt% (0.6 mol%)以上で頭打ちとなり、メタン水蒸気改質と同様の傾向を示した。実際に本系において触媒活性の経時的な劣化は観測されていない。また CO 選択率は、担持金属量の増加に伴い減少した。つまり担持金属量の増大は、副反応もしくは逐次反応であるメタン化(methanation: 式 3.3、3.4)を促進していると考えられる。



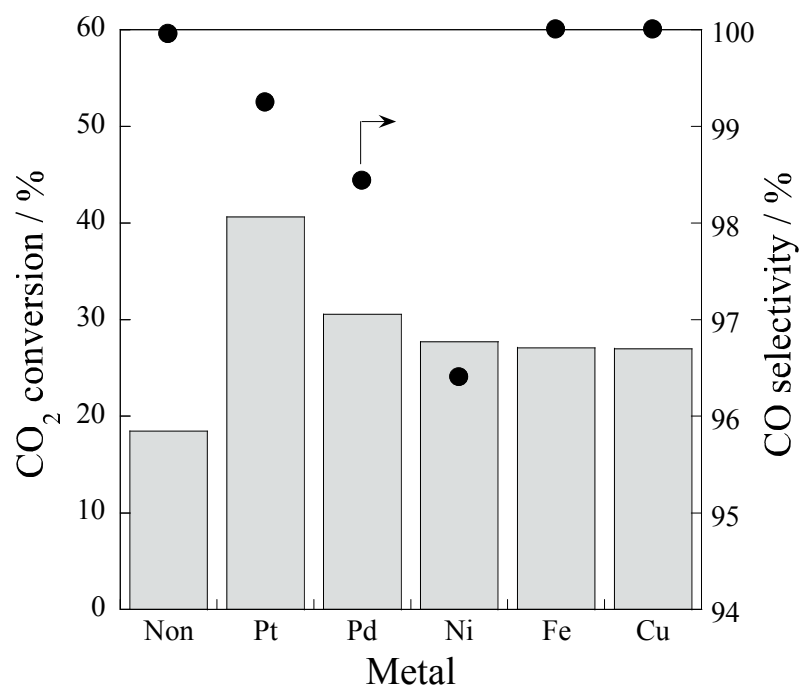


図 3.1 La-ZrO₂ 担体を用いた種々の金属上における電場中での逆水性ガスシフトの転化率および選択率

実験条件;

Furnace temperature: 423 K, loading amount: 1.0 wt%, catalyst weight: 100 mg, input current: 3.0 mA, flow rates: CO₂/H₂/Ar = 25%/25%/50%; total: 100 mL min⁻¹.

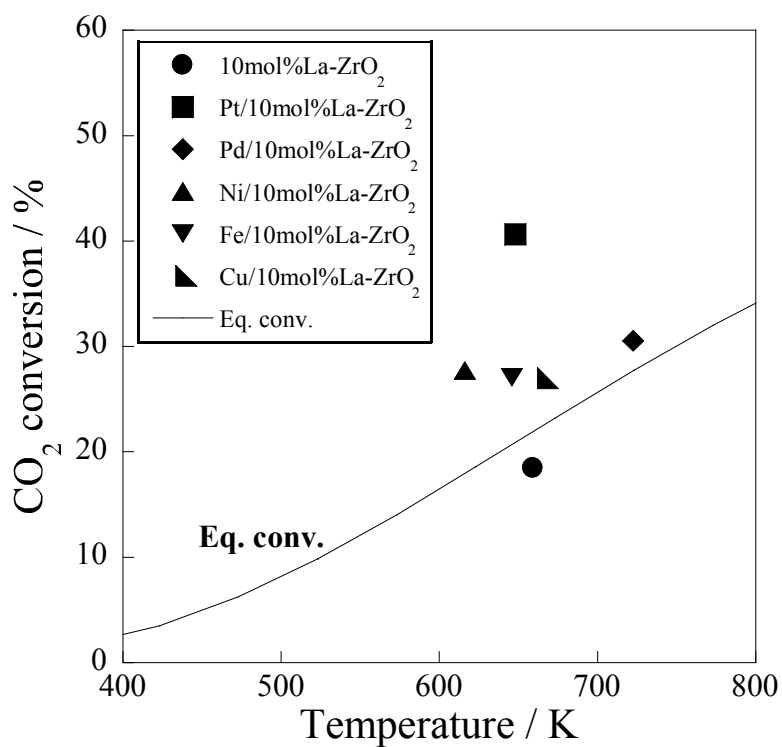


図 3.2 種々の触媒上における電場中での逆水性ガスシフトの温度依存性

実験条件;

Furnace temperature: 423 K, loading amount: 1.0 wt%, catalyst weight: 100 mg, input current: 3.0 mA, flow rates: CO₂/H₂/Ar = 25%/25%/50%; total: 100 mL min⁻¹.

表 3.1 La-ZrO₂ 担体を用いた種々の触媒上における電場中での逆水性ガスシフトの触媒活性

Catalyst	Temp. / K	CO ₂ conv. / %	CO sel. / %	Voltage / kV	Power / W	λ / -
10mol%La-ZrO ₂	659	18.5	100.0	1.6	4.8	99
1wt%Pt/10mol%La-ZrO ₂	648	40.6	99.2	1.6	5.6	218
1wt%Pd/10mol%La-ZrO ₂	723	30.6	98.4	1.2	3.5	164
1wt%Ni/10mol%La-ZrO ₂	616	27.7	96.4	1.6	4.9	149
1wt%Fe/10mol%La-ZrO ₂	646	27.1	100.0	1.4	4.1	145
1wt%Cu/10mol%La-ZrO ₂	666	27.0	100.0	1.6	4.9	145

実験条件;

Furnace temperature: 423 K, loading amount: 1.0 wt%, catalyst weight: 100 mg, input current: 3.0 mA, flow rates: CO₂/H₂/Ar = 25%/25%/50%; total: 100 mL min⁻¹.

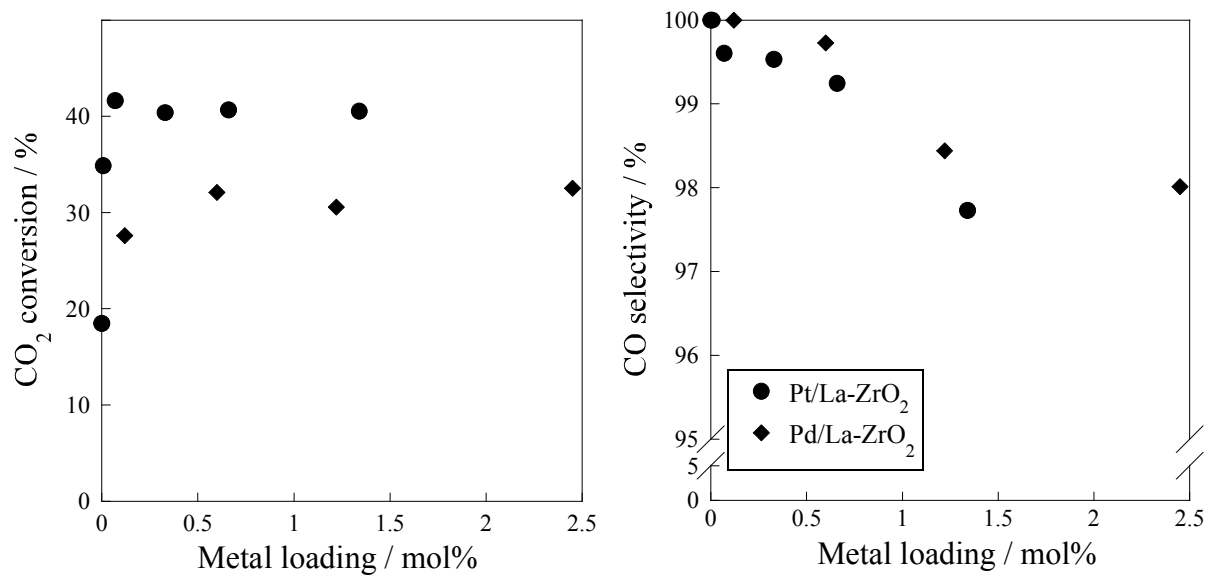


図 3.3 La-ZrO₂ を担体に用いた電場中での逆水性ガスシフトにおける金属担持量の効果

実験条件;

Furnace temperature: 423 K, catalyst weight: 100 mg, input current: 3.0 mA, flow rates: CO₂/H₂/Ar = 25%/25%/50%; total: 100 mL min⁻¹.

3.3.2. 電場中での水性ガスシフトにおける反応速度論解析

前節で高い触媒活性を示した Pt/La-ZrO₂ 触媒を用いて、電場中での順逆水性ガスシフト反応の反応速度論解析を行った。反応速度論的な解析を行うにあたり、その温度を決定するために、順逆水性ガスシフト反応の温度依存性を測定した。その結果を表 3.2 に示す。上段が従来型の触媒反応における炭素 (CO もしくは CO₂) の転化率を示し、下段は電場中での触媒反応における転化率を示している。また表中の () 内の値は、電場印加中の触媒層下端に設置した熱電対の温度を示している。いずれの電気炉温度においても電場印加に伴い概ね 30 K 程度の触媒層の温度上昇が観測された。また表 3.2 に示すように、電場印加により大幅な転化率の向上が達成され、転化率はいずれの温度においても順反応が高い値を示した。

表 3.2 の結果を基に、553 K において順反応の水性ガスシフト反応における原料ガス分圧依存性を測定した。その結果を図 3.4 に示す。従来型の触媒反応においては、CO に対して負の依存性、H₂O に対して正の依存性を示した。この反応速度式を以下に示す。

$$r_f = k_f P_{\text{CO}}^{-0.28} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.49} \quad (\text{式 3.5})$$

この傾向は、既往の研究においても多数報告されており[5-13]、表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)で反応が進行していることが示唆された。これに対して、電場中での触媒反応においては、CO に対して正の依存性、H₂O に対して正の依存性を示した。この反応速度式を以下に示す。

$$r_f' = k_f' P_{\text{CO}}^{0.33} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.57} \quad (\text{式 3.6})$$

従来型の触媒反応と異なり、CO に対する依存性が著しく変化した。従来型の触媒反応においては、触媒表面上に吸着した CO が吸着阻害を引き起こすことで負の分圧依存性を示すことが報告されている。その依存性が著しく変化したことから、電場印加により CO の吸着阻害が解消されたことが分かった。また著しい分圧依存性の変化から、電場中での水性ガスシフトにおいては、従来型の触媒反応と反応メカニズムもしくは律速段階が異なることが示された。

また活性化エネルギーの導出を目的として、アレニウスプロットを作成した。そのアレニウスプロットを図 3.5 に示す。従来型の触媒反応における見かけ活性化エネルギーは約 100 kJ mol⁻¹であったのに対して、電場中での触媒反応では、その半分である約 50 kJ mol⁻¹に低下した。この見かけ活性化エネルギーの低下からも、反応機構および律速段階の変化が示された。

同様に逆水性ガスシフト反応においても原料ガス分圧依存性の測定および活性化エネルギーの導出を行った。その結果を図 3.6 および図 3.7 に示す。またそれぞれの反応速度式を以下に示す。

$$r_r = k_r P_{\text{CO}_2}^{0.40} P_{\text{H}_2}^{0.27} \quad (\text{式 3.7})$$

$$r_r' = k_r' P_{\text{CO}_2}^{0.79} P_{\text{H}_2}^{0.53} \quad (\text{式 3.8})$$

逆反応においては、順反応で観測されたような劇的な分圧依存性の変化は観測されなかったが、CO₂ および H₂ の分圧依存性が共に向上した。またその際の活性化エネルギーは、従来型の触媒反応においては約 75 kJ mol⁻¹であったのに対して、電場中での触媒反応においては約 25 kJ mol⁻¹にまで低下した。逆反応においても順反応と同様に、反応機構および律速段階の変化が示された。なおこれら反応速度論

解析により得られた各パラメーターを表 3.3 にまとめる。

また律速段階を検討するため、順反応にて水の同位体である D₂O を用いた同位体効果試験を行った。H₂O よりも結合解離エネルギーの大きい D₂O を用いることで、OH 切断が律速段階の場合、以下の式に則り反応速度が減少することが知られている。

$$Ea_{(O-D)} - Ea_{(O-H)} = N_A (1/2h\nu_{(O-H)} - 1/2h\nu_{(O-D)}) \quad (\text{式 3.9})$$

$$\nu_{(O-D)} = (\mu_{(O-H)} / \mu_{(O-D)})^{1/2} \nu_{(O-H)} \quad (\text{式 3.10})$$

$$k_{(O-D)} / k_{(O-H)} = e^{-\lambda} \quad (\text{式 3.11})$$

$$\lambda = h\nu_{(O-H)} / 2kT (1 - (\mu_{(O-H)} / \mu_{(O-D)})^{1/2}) \quad (\text{式 3.12})$$

この同位体効果試験の結果を表 3.4 中に示す。従来型の触媒反応における D₂O を用いた場合の反応速度と、H₂O を用いた場合の反応速度の比(r_D/r_H)は 0.32 となった。なお式 3.9 から式 3.12 から算出した 553 K における同位体効果の理論値は $k_{(O-D)}/k_{(O-H)} = r_D/r_H = 0.275$ であり、実験値と理論値が近い値を示した。このことから、従来型の触媒反応における律速段階は OH 切断を含む素過程であることが明らかになった。表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)における OH 切断は、吸着水の解離もしくは中間体である carbonate 種の分解が考えられる。一般的に Pt 触媒上で反応が全て進行する場合、前者の吸着水の解離が律速段階であると報告されており、また担体上に水が吸着する場合は、後者の carbonate 種の分解であると報告されている。また電場中での触媒反応における同位体効果は、表 3.3 に示すように従来型の触媒反応と同様に 0.32 であった。本温度における理論値は式 3.9 から式 3.12 より $k_{(O-D)}/k_{(O-H)} = r_D/r_H = 0.291$ であり、電場中での触媒反応においても同様に OH 切断を含む素過程が律速段階であることが示された。

以上の反応速度論解析を総括すると、従来型の触媒反応においては、既往の報告と同様に、表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)で反応が進行し、律速段階は OH 結合解離を含む、吸着した水の OH 解離もしくは中間体である carbonate 種の分解であることが示された。これに対して電場中での触媒反応においては、分圧依存性より CO の吸着阻害が解消され、反応機構もしくは律速段階の変化が示唆された。ただし律速段階は従来型の触媒反応と同様に OH 結合解離を含む素過程であることが明らかになった。なお本条件で Pt を担持していない La-ZrO₂ において活性を評価した結果、順反応においては電場の有無にかかわらず活性は発現せず、また逆反応においては従来型の触媒反応では活性は発現せず、電場を印加することで活性が僅かに発現した。すなわち順反応における活性サイトは Pt であることが分かった。

表 3.2 電場中での水性ガスシフトにおける順反応および逆反応の結果

Furnace Temp. / K	Conv. / %			
	Forward	Reverse		
533	0.86	0.57		
553	2.05	1.19		
573	4.89	1.86		
593	9.18	3.45		
613	15.23	5.28		
<i>electreforming</i>	Conv. (Temp.* / K) / %		Voltage / kV	
513	5.97 (544)	3.39 (542)	0.19	0.16
533	9.19 (566)	4.19 (558)	0.22	0.16
553	12.64 (586)	4.93 (580)	0.21	0.16
573	17.81 (604)	5.67 (594)	0.21	0.16
593	24.35 (621)	6.07 (606)	0.22	0.06

実験条件;

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂, weight: 50.0 mg, temperature: 513 – 613 K, current: 3.0 mA, feed gas rate: CO/H₂O/Ar = 15/15/165 mL min⁻¹.

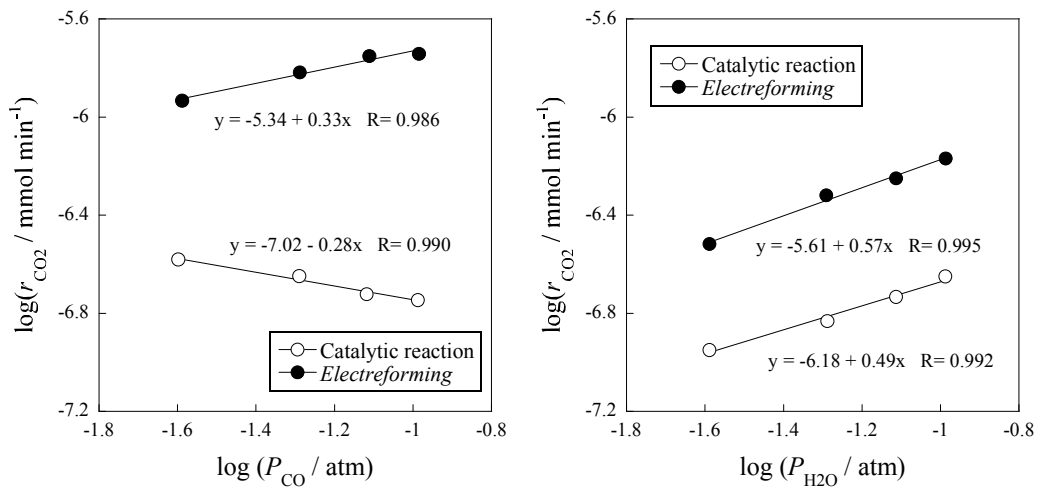


図 3.4 従来型および電場中での順水性ガスシフトにおける原料ガス分圧依存性

実験条件;

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂, weight: 50.0 mg, temperature: 553 K, current: 3.0 mA, feed gas rate: CO/H₂O/total = 12-20/12-20/195 mL min⁻¹.

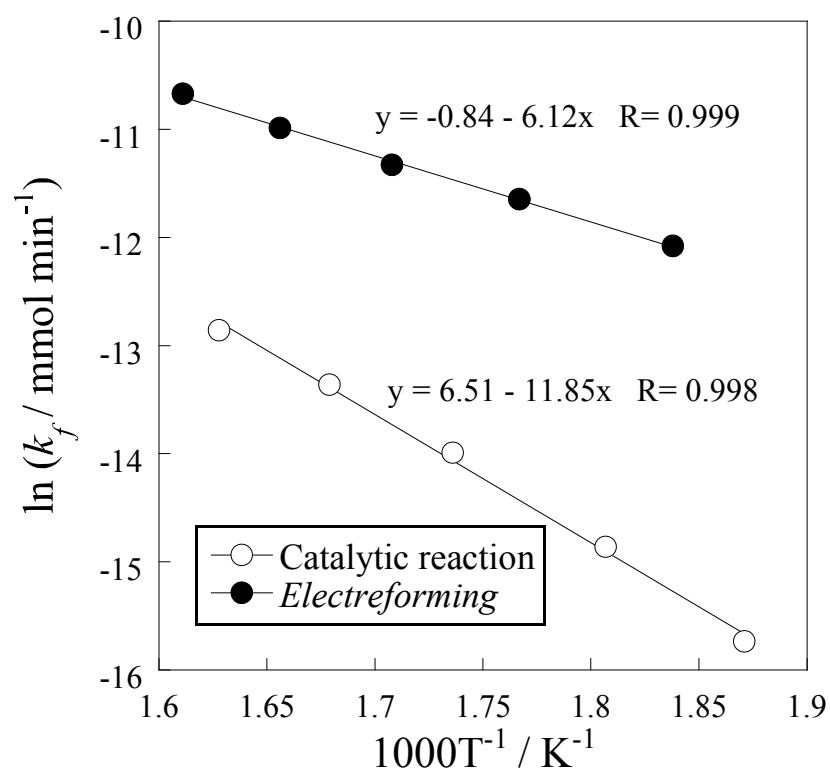


図 3.5 従来型および電場中での順水性ガスシフトにおけるアレニウスプロット

実験条件;

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂, weight: 50.0 mg, temperature: 553 – 653 K, current: 3.0 mA, feed gas rate: CO/H₂O/Ar = 15/15/165 mL min⁻¹.

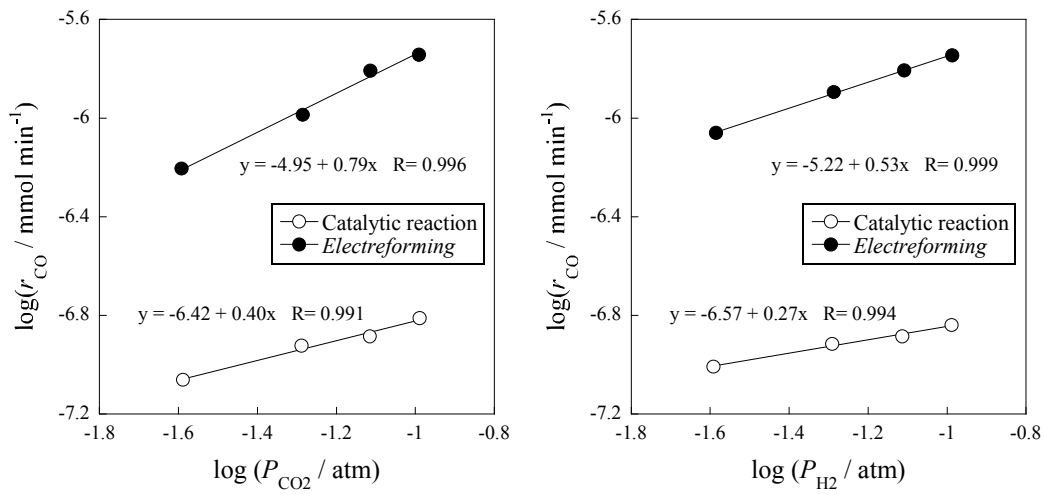


図 3.6 従来型および電場中での逆水性ガスシフトにおける原料ガス分圧依存性

実験条件;

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂, weight: 50.0 mg, temperature: 553 K, current: 3.0 mA, feed gas rate: CO₂/H₂/total = 12-20/12-20/195 mL min⁻¹.

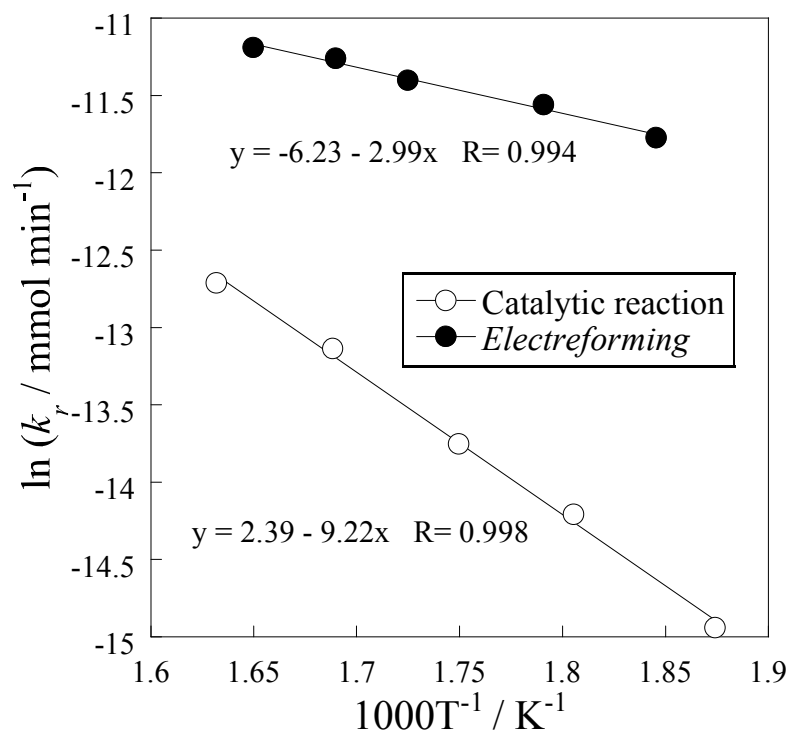


図 3.7 従来型および電場中での逆水性ガスシフトにおける原料ガス分圧依存性

実験条件;

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂, weight: 50.0 mg, temperature: 553 – 653 K, current: 3.0 mA, feed gas rate: CO₂/H₂/Ar = 15/15/165 mL min⁻¹.

表 3.3 電場中での水性ガスシフトにおける反応速度論解析の結果

F-WGS	$r_f = k_f P_{\text{CO}}^\alpha P_{\text{H}_2\text{O}}^\beta$		Apparent activation energy	Frequency factor	Isotope effect
$\alpha / -$	$\beta / -$		$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$A / \text{mol sec}^{-1}$	$r_D/r_H / -$
Catalytic reaction	-0.28	0.49	98.5	672	0.32
<i>Electrofomring</i>	0.33	0.57	50.9	0.433	0.32

R-WGS	$r_r = k_r P_{\text{CO}_2}^\alpha P_{\text{H}_2}^\beta$		Apparent activation energy	Frequency factor
$\alpha / -$	$\beta / -$		$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$A / \text{mol sec}^{-1}$
Catalytic reaction	0.40	0.27	76.7	10.9
<i>Electrofomring</i>	0.79	0.53	24.9	0.00197

実験条件;

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂, weight: 50.0 mg, temperature: 553 K, current: 3.0 mA, feed gas rate (F-WGS): CO/H₂O/total = 12-20/12-20/195 mL min⁻¹, (R-WGS): CO₂/H₂/total = 12-20/12-20/195 mL min⁻¹.

3.3.3. 電場中での水性ガスシフトにおける過渡応答試験

前節の結果から、電場中での触媒反応は、従来型の触媒反応と比較して反応機構もしくは律速段階が変化していることが示唆されたが、律速段階は同様に OH 結合解離を含む素過程であることが分かった。OH 結合解離が律速段階であることから、電場印加に伴う律速段階の変化の可能性は低いと考え、電場中での反応機構を考察するために、原料を交互に供給する過渡的な挙動を観察した。

まず CO で前処理を行った順反応の過渡応答試験の結果を図 3.8 に示す。図 3.8 上図に示す従来型の触媒反応における過渡応答試験では、H₂O を導入では生成物は検出されず、CO を導入した際に生成物である H₂ および CO₂ がほぼ 1:1 で生成した。従来型の触媒反応は Langmuir-Hinshelwood 機構であることから、H₂O 導入により触媒表面上に水が吸着し、CO の導入により表面反応が進行したと考えられる。これに対して図 3.8 下図に示す電場中での触媒反応における過渡応答試験では、H₂O を導入した際にも生成物が H₂ 過剰で生成し、CO を導入した際には CO₂ 過剰で生成物が検出された。両生成物が検出されていることから、いずれの原料を供給した場合にも表面反応が進行しているが、加えて一方の原料が過剰に生成していることから、下記に示す酸化還元型の反応が併発していると考えられる。



式 3.13 は H₂O 導入により表面の酸素イオン欠陥と反応し水素が生成、式 3.14 は CO 導入により表面の格子酸素と反応し二酸化炭素が生成する反応を示している。なお CO 導入の場合の生成量が、H₂O 導入の場合よりも多いことから、式 3.13 よりも式 3.14 の CO の酸化反応が早いことが分かる。

また CO₂ で前処理を行った逆反応の過渡応答試験の結果を図 3.9 に示す。図 3.9 上図に示す従来型の触媒反応における過渡応答試験では、H₂ を導入した際には CH₄ および H₂O が検出され、CO₂ を導入した際には生成物は検出されなかった。このことから CO₂ 導入により触媒表面上に CO₂ が吸着し、H₂ の導入によりメタン化(式 3.15)が進行したと考えられる。



これに対して図 3.9 下図に示す電場中での触媒反応における過渡応答試験では、H₂ を導入した際に H₂O が検出され、また CO₂ を導入した際には CO が検出された。このことから逆反応においても順反応と同様に、式 3.16 および 3.17 に示す酸化還元型の反応が進行していることが示された。



また図 3.10 に H₂O 前処理の順反応、図 3.11 に H₂ 前処理の逆反応の過渡応答試験の結果を示す。図 3.8 および図 3.9 と同様に、電場中での触媒反応においては、酸化還元型の反応が併発していることが示唆された。すなわち電場中での触媒反応においては、従来型の表面反応に加え、酸化還元型の反応が併発することにより、触媒活性が向上していることが示された。

酸化還元型の反応に関して定量的に議論するため、触媒反応と酸化還元型の反応の割合に関して検討

した。図 3.8 下に示す電場中での順水性ガスシフト反応において、CO を導入したときの生成物は H₂ が 9.2 μmol であり CO₂ が 18.6 μmol である。酸化還元型の還元反応では水素が生成しないことから、H₂ は表面反応に由来すると考えられる。これに対して CO₂ の生成量は約 2 倍あることから、その差が酸化還元機構で進行したと考えられる。すなわち順反応においては、表面反応と還元反応が約 1:1 で進行していると考えられる。またもう一方の原料である H₂O を導入した酸化反応では、主に H₂ が生成し、その生成量は 5.2 μmol である。CO を導入したときの還元反応は、約 9 μmol 進行していることから、酸化反応が還元反応と比較して遅いことが分かった。実際に 2 回目の H₂O を導入した酸化反応では、1 回目よりも生成量が落ちており、酸化還元型の反応が劣化していることが示された。すなわち順反応における酸化還元型の反応では、H₂O による触媒担体上への酸化反応が律速となっていることが示された。また図 3.9 に示す逆反応においては、CO₂ を導入した場合、H₂ を導入した場合ともに生成物は約 10 μmol で生成しており、酸化還元型のサイクルが維持されていることが分かった。またもう一方の生成物が生成していないことから、ほぼ酸化還元型の反応で進行していることが示された。

また酸化還元を担っているサイトは、担体表面であることが示された。Pt 担持量は 1 wt% であり、仮に Pt 粒子が 5 nm であったと仮定しても、その表面積は 0.11 m² であり、1.21 μmol に相当する。これは図 3.8 から 3.11 に示す各生成物量には及ばないことから、各原料は Pt だけでなく触媒担体にも吸着し、その大部分は触媒担体への吸着が占めることが分かった。また触媒担体の表面積は約 15 m² g⁻¹ であることから、表面に存在する La、Zr、O はそれぞれ、33.7、3.8、75.0 μmol 存在する。生成量は 30 μmol に満たないことから、Zr 上のみ吸着していたとしても単層吸着で十分な量である。すなわち表面に吸着した吸着種の酸化還元によって酸化還元機構が進行していると考えられる。

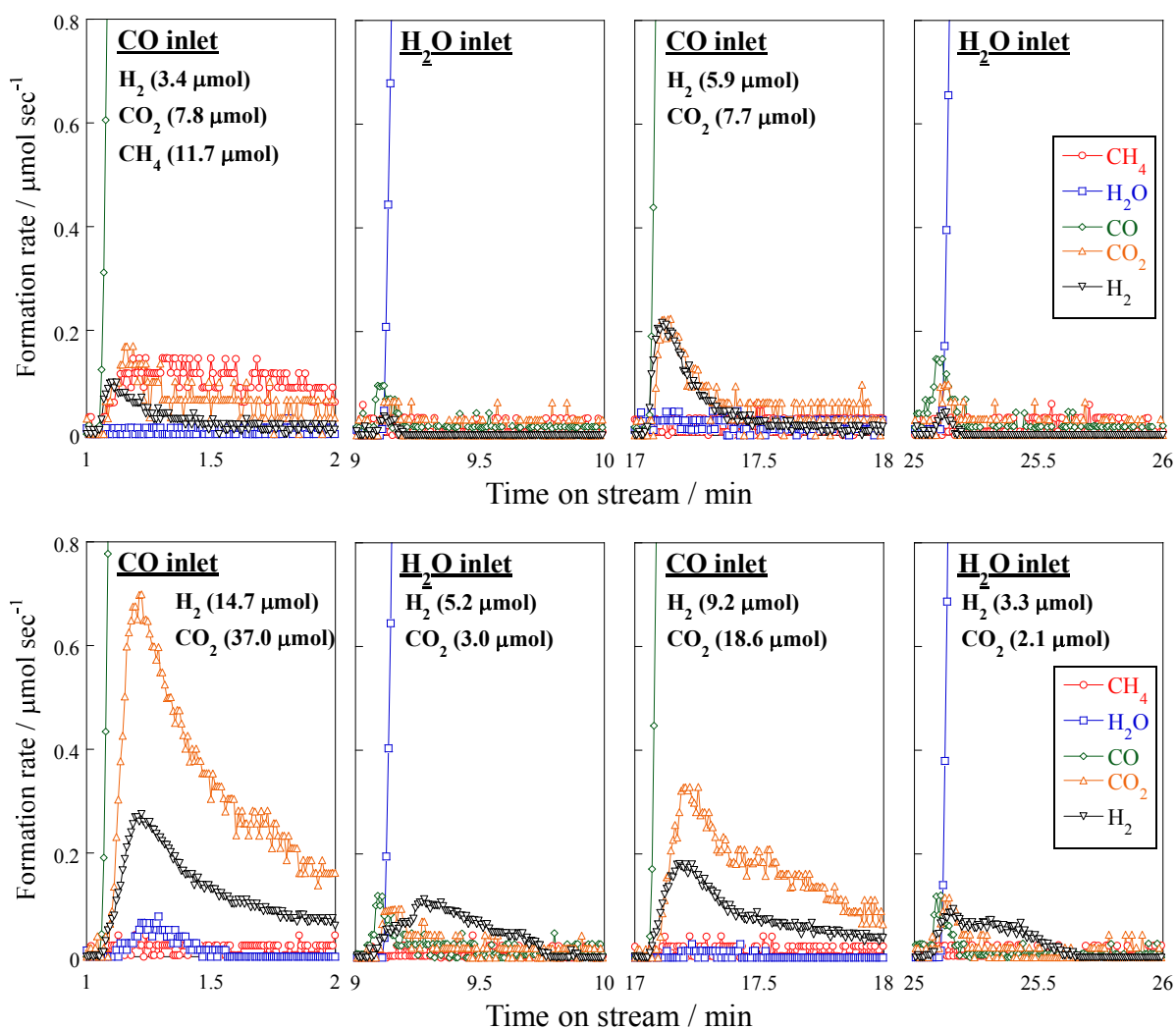


図 3.8 従来型および電場中での順水性ガスシフトにおける過渡応答試験 (CO 先導入)

上図: 従来型の触媒反応, 下図: 電場中での触媒反応

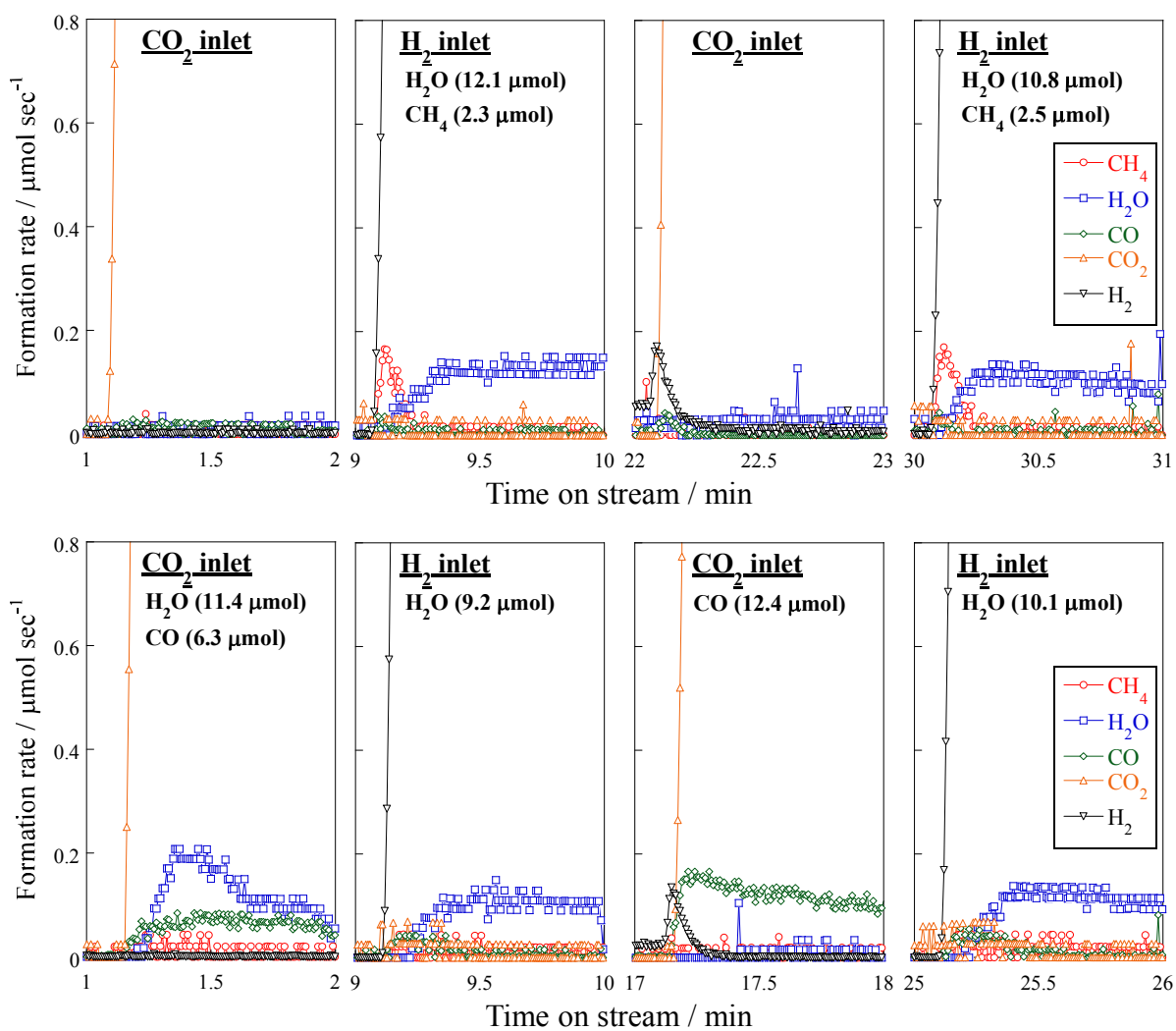


図 3.9 従来型および電場中での逆水性ガスシフトにおける過渡応答試験 (CO₂ 先導入)

上図: 従来型の触媒反応, 下図: 電場中での触媒反応

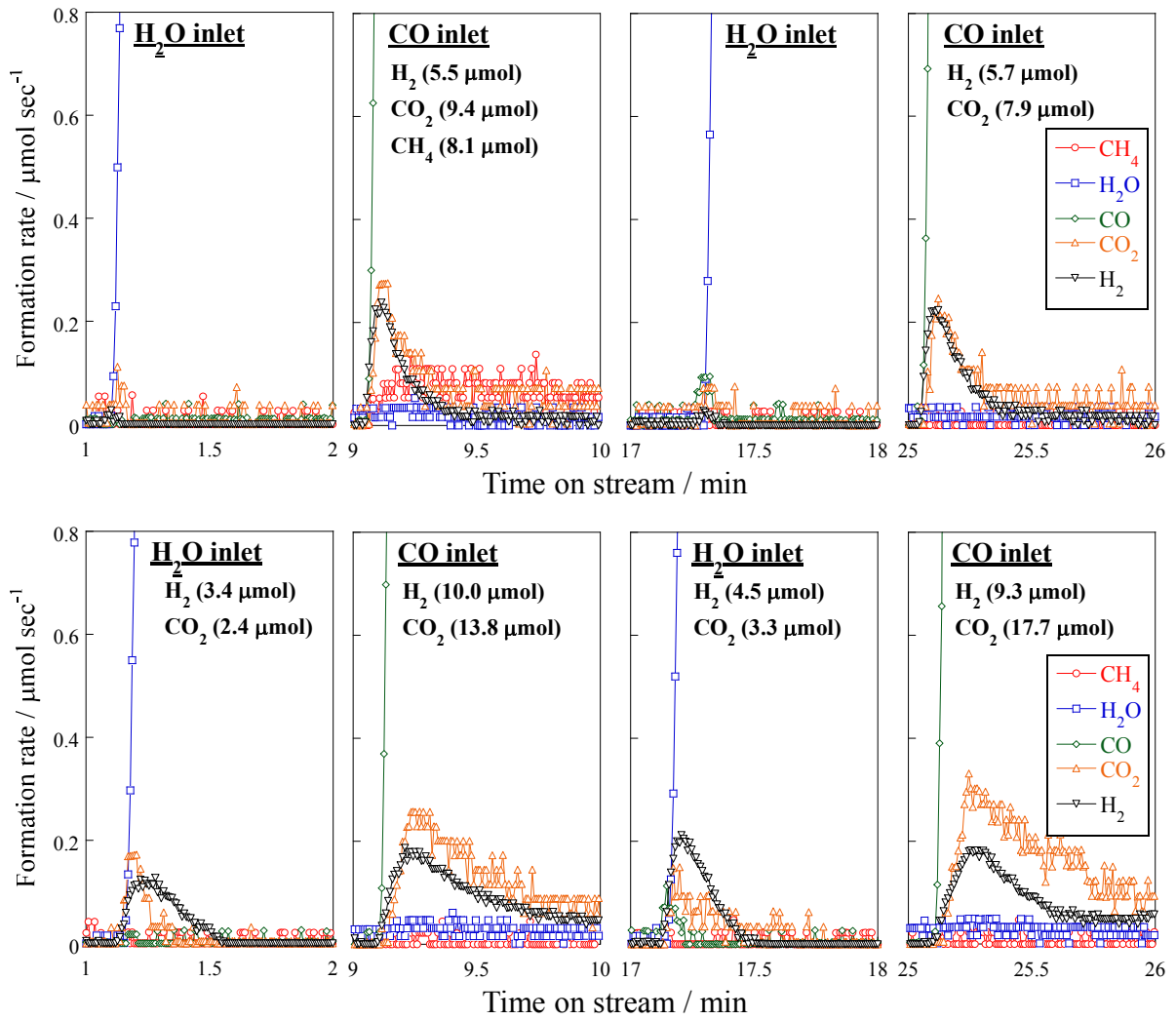


図 3.10 従来型および電場中での順水性ガスシフトにおける過渡応答試験 (H₂O 先導入)

上図: 従来型の触媒反応, 下図: 電場中での触媒反応

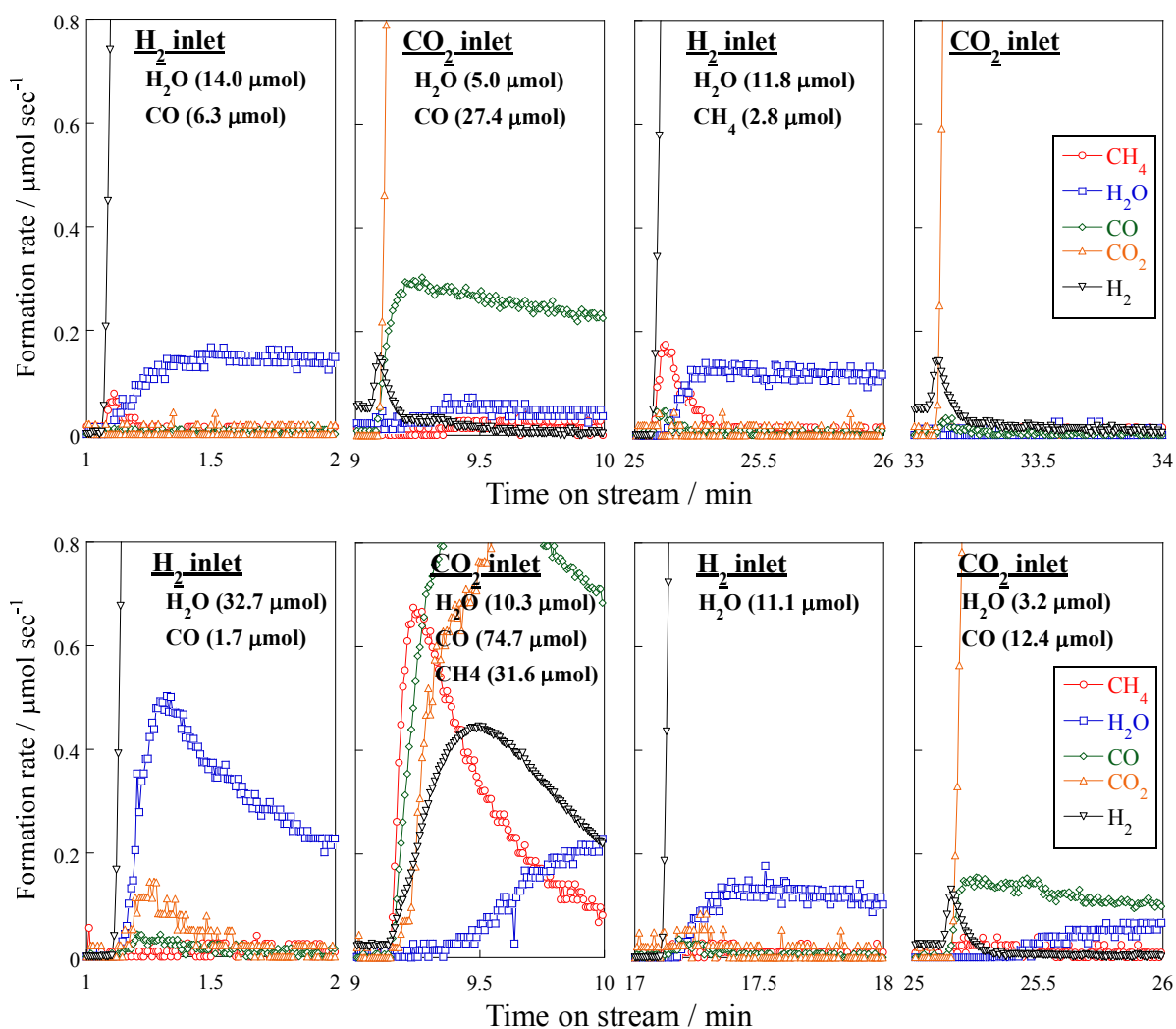


図 3.11 従来型および電場中での逆水性ガスシフトにおける過渡応答試験 (H₂ 先導入)

上図: 従来型の触媒反応, 下図: 電場中での触媒反応

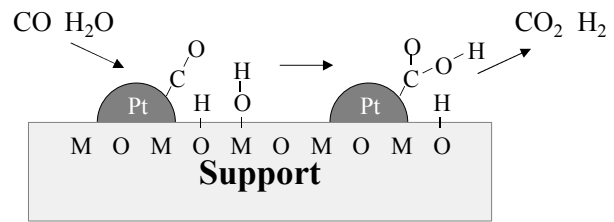
3.3.4. 電場中での水性ガスシフトの反応メカニズム

以上を鑑みて、図 3.12 に示すメカニズムを提唱する。電場中においては、図 3.12 上図に示す従来型の表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)に加え、図 3.12 下図に示す酸化還元型の反応が併発することで低温域において反応が進行することが示された。また一方で従来型の表面反応による触媒反応も促進されており、両者が併発することで分圧依存性の変化および活性化エネルギーの減少が達成されたと考えられる。

これまでの電場印加による反応促進効果に関して、第 2 章の結果も踏まえ総括する。図 3.13 に示すように、電場印加により投入された電流は活性を決定する重要な因子となる。同様に電場中で高い触媒活性を発現するには担持金属の存在が必須であることから、電流は担持金属上に作用すると考えられる。活性化された担持金属上では、従来型の触媒反応が促進され、低温での触媒活性向上が達成される。また従来型の表面反応に加え、担体の酸化還元型の反応が併発することにより、更なる触媒活性の向上が達成される。酸化還元型の反応は表面反応とメカニズムが異なるために、電場中では見かけ活性化エネルギーの低下や分圧依存性の変化が生じる。さらに印加された高電圧により、反応雰囲気中では新たな表面伝導パスが形成される。表面伝導を担うのは吸着した水の回転に由来するプロトン伝導である。この表面伝導が新たに形成されることにより、反応ガス雰囲気においては、特異な電流電圧特性を発現する。

また投入された電流によって従来型の触媒反応が促進される因子に関しては、図 3.14 のような現象を想定している。いずれの反応においても活性化エネルギーの減少幅は約 50 kJ mol^{-1} であり、それは逆反応においても同様である。このことから特定の素過程が電場により促進されているのではなく、触媒表面の吸着種全てを電場によって活性化していると考えられる。従来型の Pt 上での水性ガスシフト反応は、図 3.14 上のように報告されており、これは計算科学からもフォローされている結果である[9]。この図から従来型の触媒反応における見かけ活性化エネルギーは、順反応において 117 kJ mol^{-1} 、逆反応において 90 kJ mol^{-1} である。本章で示した見かけ活性化エネルギーは順反応において約 100 kJ mol^{-1} 、逆反応において 75 kJ mol^{-1} であった。順反応・逆反応ともに報告値よりも 15 kJ mol^{-1} ほど小さいが、大きく値が異なっていない点、順反応と逆反応の活性化エネルギーの差が同一である点を踏まえ、基本的には本メカニズムと同様であると考えている。本メカニズムに対して図 3.14 下に示すように、各吸着種のエネルギー順位を約 50 kJ mol^{-1} 底上げすることで、本章で示した電場中での活性化エネルギーになる。すなわち担持金属上に電流が作用することで、担持金属の仕事関数が変化し吸着状態が活性化されたため、低温域においても表面反応が促進されたと考えられる。

Langmuir-Hinshelwood mechanism
(conventional reaction)



redox mechanism
(electroforming)

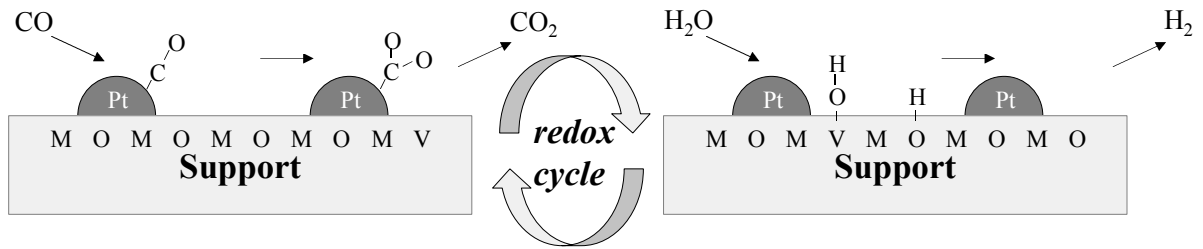


図 3.12 電場中での水性ガスシフトの反応メカニズム

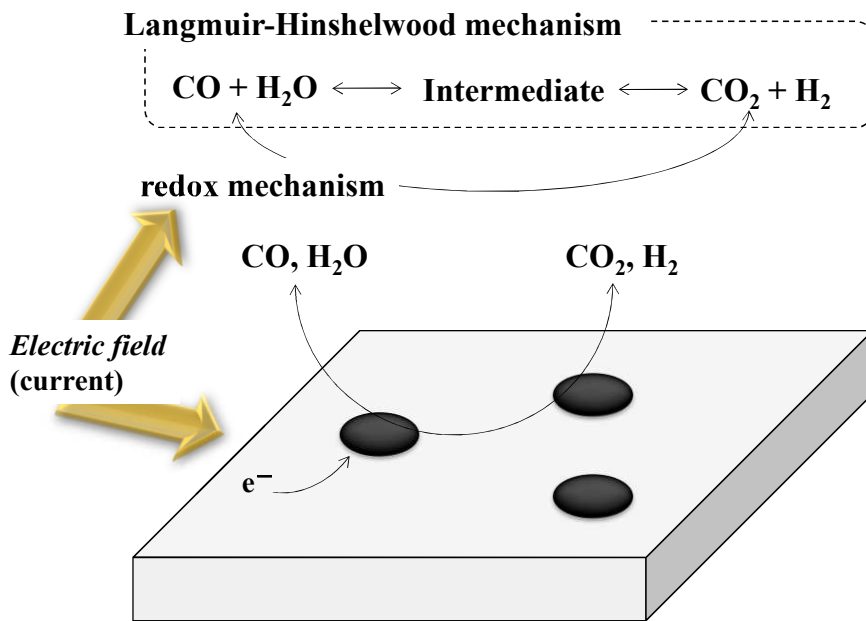


図 3.13 電場中での水性ガスシフトの電場印加効果のイメージ図

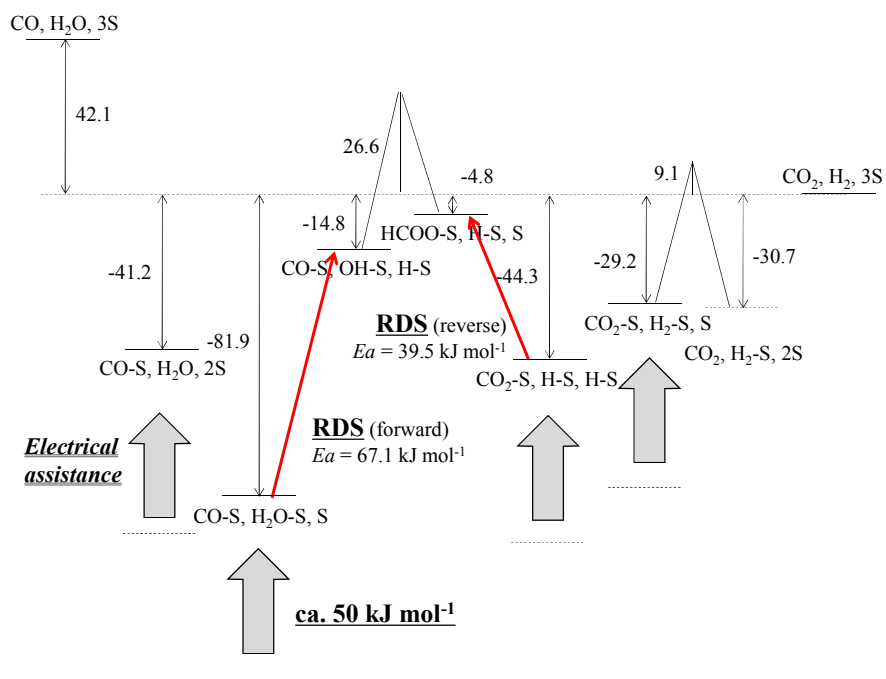
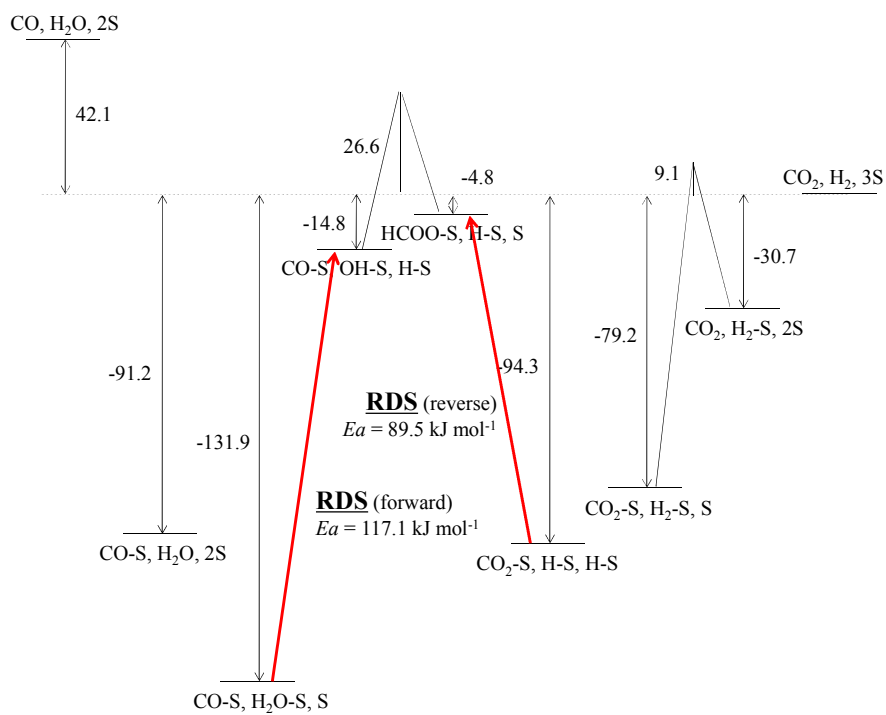


図 3.14 従来型および電場中での水性ガスシフトのエネルギーダイアグラム

3.4. 結論

電場中で水性ガスシフト反応を行い、電場印加による反応促進効果に関して検討した。逆反応を用いて高活性を示す触媒を探索した結果、Pt/La-ZrO₂ が電場中で高い触媒活性を発現することを見出した。また本触媒を用いて反応速度論解析を行った結果、従来型の触媒反応においては表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)で進行していることが示された。電場中での触媒反応においては、従来型の触媒反応の分圧依存性と傾向が大きく異なること、また見かけ活性化エネルギーも大幅に低下したこと、律速段階は従来型の反応と同様である可能性が高いことから、従来型の触媒反応とは反応メカニズムが異なる可能性が示された。反応機構の変化に着目し過渡応答試験を行った結果、電場中での触媒反応においては、従来型の表面反応の促進に加え、担体の酸化還元型の反応が併発していることが分かった。表面反応の促進は、いずれの反応においても約 50 kJ mol⁻¹ 活性化エネルギーが低下していることから、表面の仕事関数の変化により吸着状態が変化したと考えられる。また酸化還元型の反応は担持金属に加え触媒担体が関与していることが分かった。第 2 章で示された電場印加による反応促進に加え、本章で示された酸化還元型の反応の併発によって、電場中では低温で高活性が達成されることが分かった。そして著しい分圧依存性の変化や活性化エネルギーの低下は、酸化還元型の反応が併発することによって生じることが分かった。

参考文献

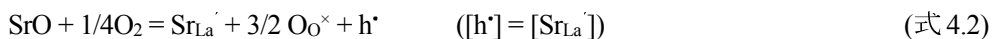
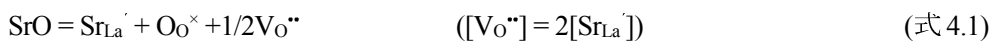
- [1] K. Oshima, T. Shinagawa, M. Haraguchi, Y. Sekine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 3003.
- [2] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine, *Fuel* **107** (2013) 879.
- [3] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, **232** (2014) 27.
- [4] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56(1)** (2013) 11.
- [5] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **67** (1981) 90.
- [6] P. O. Graf, D. J. M. de Vlieger, B. L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.*, **262** (2009) 181.
- [7] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15** (1998) 107.
- [8] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, C.T. Campbell, *J. Catal.*, **134** (1992) 445.
- [9] L.C. Grabow, A.A. Gokhale, S.T. Evans, J.S. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 4608.
- [10] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **141** (1993) 71.
- [11] T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Appl. Catal. B*, **15** (1998) 107.
- [12] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A*, **215** (2001) 271.
- [13] D.C. Grenoble, M. M. Estadt, *J. Catal.*, **67** (1981) 90.
- [14] M. Bowker, R.A. Hadden, H. Houghton, J.N.K. Hyland, K.C. Waugh, *J. Catal.*, **109** (1988) 263.
- [15] N.B. Jackson, J.G. Ekerdt, *J. Catal.*, **101** (1986) 90.
- [16] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, G. Wu, *J. Catal.*, **271** (2010) 178.
- [17] S. Tada, R. Kikuchi, K. Urasaki, S. Satokawa, *Appl. Catal. A: Gen.*, **404** (2011) 149.
- [18] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 5527.
- [19] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto, *J. Catal.*, **199** (2001) 236.
- [20] B.H. Davis, *Catal. Today*, **141** (2009) 25.
- [21] S. Park, O. Joo, K. Jung, H. Kim, S. Han, *Appl. Catal. A: Gen.*, **211** (2001) 81.
- [22] C. Chen, W. Cheng, S. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.*, **257** (2004) 97.
- [23] M.J.L. Ginés, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: Gen.*, **154** (1997) 155.
- [24] A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 20240.
- [25] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **284** (2005) 31.

第四章 電場中での触媒のキャラクタリゼーション

4.1. 緒言

これまで電場印加触媒反応を用いることで、低温域で触媒活性が著しく向上することを反応速度論に基づき述べてきた。一方で電場印加触媒反応は用いる触媒材料、特に触媒担体に特徴があることが分かっている。例えば Fe_2O_3 などの良導体を触媒担体として用いた場合、電場は形成されるものの触媒活性は発現しない。また Al_2O_3 などの絶縁体を用いた場合、電場は形成せずに火花(Spark)放電が発生する[1,2]。そして電場が形成し、かつ触媒活性が発現するのは、 CeO_2 や安定化 ZrO_2 などの蛍石型構造を有する酸化物、また一部異種カチオンで置換したペロブスカイト型酸化物に多いことが分かった[2,3]。電場が形成し活性を発現する材料の知見を得ることは、本プロセスの触媒設計指針として重要である。また電場という高電圧下で触媒がどのような挙動を示すか分かっていない。電場中での触媒材料の特性は、触媒性能やエネルギー効率を向上させる知見として重要である。そこで触媒材料の電気的物性評価、X線や赤外線を利用した電場中での触媒物性評価を行った。

触媒の電気的な物性評価手法として、交流インピーダンス測定法に着目した。本手法は交流抵抗の周波数依存性を測定することにより、狙った抵抗(主にバルク抵抗)を抽出することが可能となる[4,5]。通常のオームの法則を用いた固体試料の抵抗測定では、電極間や粒子界面の抵抗が顕著に現れるため、目的となる触媒本来のバルク抵抗を評価することは困難である。交流電圧を印加した場合の応答電流は、その交流周波数帯に最も影響を受ける抵抗によって定まる。得られた電流電圧波形の位相差と交流抵抗を、ガウス平面にプロットし、カーブフィッティングすることにより、目的である抵抗を抽出することが可能となる。一般的に固体酸化物の電気的物性は、Kröger-Vink の表記式を用いて表される。例えば、絶縁体酸化物である La_2O_3 に2価カチオンである SrO を部分置換すると、以下に示す Kröger-Vink 表記式に基づき、電気伝導キャリアが生成される。



元素の右下は導入サイトを示しており、右上は価数を示している。例えば式 4.1 右辺中の Sr は La サイトに導入されており La サイトに対して -1 の価数を有している。V は欠陥を示しており、O サイトに導入され同サイトに対して +2 の価数を有している。また()内は電気的中性条件を示しており、式 4.1 の電気的中性条件を満たすには、導入された Sr 量の 2 倍の酸素イオン欠陥量が生成されなければならない。なお式 4.1 が起こるか、式 4.2 が起こるかは熱力学的な因子(温度や分圧)と速度論的な因子(合成時間)によって定まる。本章では2章で、メタン水蒸気改質に高い活性を示した CeO_2 系触媒、また5章のメタン酸化カップリングに高い活性を示した La_2O_3 系触媒[2]に着目し、交流インピーダンス測定法によって各触媒の電気伝導率を測定し、触媒の電気伝導率と電場中での触媒活性の相関を得ることを目的とした。

また電場中での触媒バルク物性の評価手法として、放射光 X 線を用いた X 線微細構造(XAFS)測定を行った。放射光 X 線は特性 X 線と異なり、その波長(エネルギー)を比較的自由に調整できることから、元素選択的に X 線吸収分光を行うことが出来る。また高輝度な X 線照射によって放出された電子は、隣接元素と干渉することで周辺の構造(微細構造)を反映したスペクトルとなる。本手法を用いて 2 章でメタン水蒸気改質に高活性を示した Pd/CeO₂ を電場中で分析することで、電場印加による触媒微細構造の変化を評価した。また併せて触媒バルク状態の巨視的な評価として X 線回折(XRD)を行い、得られたパターンをリートベルト解析[6,7]した。リートベルト解析とは、得られた XRD パターンを理論値と全パターンカーブフィッティングすることで、触媒バルク全情報を反映した格子定数や占有率などを定量することが可能な解析手法である。微視的な分析(XAFS)と巨視的な分析(XRD)を複合することにより、電場印加による触媒バルク物性の変化を評価した。

触媒表面の評価手法として、赤外(IR)分光法および軟 X 線吸収分光法による測定を行った。赤外分光は触媒表面の分析手法として広く研究が行われており、特に表面に吸着した分子群を同定・評価することが可能である[8-13]。電場により活性化された活性種を同定することは、電場中で高活性を示す因子の直接的な観測となり、電場印加効果を解明するうえで重要な情報となる。また軟 X 線吸収分光は、XAFS と同様に放射光 X 線を用いた分析であり、重元素をターゲットとする硬 X 線(20 keV 以上)と異なり、軽元素をターゲットとした軟 X 線(2 keV 以下)領域の波長を用いる。本測定では表面の酸素種に着目し、元素選択的に酸素の励起状態を評価した。

4.2. 実験操作

4.2.1. インピーダンス測定

触媒の電気伝導率を評価するために、二端子法による交流インピーダンス測定法を行った。触媒粉体を *iso*-propanol に分散させ、遊星型ボールミル(P-6, 200 rpm, 30 min, 3 cycles; Fritsch GmbH)を用いて微粒子に粉砕した。そして *iso*-propanol を蒸発させた後、粉体を 90 kN で 30 min 加圧することによりディスクを成型した。ディスクは 1473 K で 24 h 焼成した。電極として Au ペーストをディスク表面に塗布し、1173 K で 10 min 焼成した。ディスク表面の SEM 像(a)および拡大図(b)を図 4.1 に示す。図 4.1 より電極が表面に十分に塗布されており、また触媒表面が全て電極で覆われていないことが分かる。電気伝導率は、573 K から 973 K において Ar 気流中および反応雰囲気中で、potentiostat が付随したインピーダンス分析装置(IM6eX; Zahner-elektrik GmbH & Co. KG)を用いて測定した。反応雰囲気中では原料ガスを CH₄/H₂O/Ar = 12/24/74 mL min⁻¹ で供給した。交流インピーダンス測定は、10 mHz から 3 MHz までで測定した。バルク伝導率は、図 4.2 に示すような等価回路を用いて Nyquist plot および Bode plot を作成し、以下に示す式を用いて抽出した。

$$Z_k = \frac{R_k}{(1+(j\omega)^n R_k C_k)} \quad (\text{式 4.3})$$

$$Z_k = \frac{R_k + \omega^n R_k^2 C_k \cos(n_k \pi/2) - j\omega^n R_k^2 C_k \sin(n_k \pi/2)}{(1 + \omega^n R_k C_k \cos(n_k \pi/2))^2 + (\omega^n R_k C_k \sin(n_k \pi/2))^2} \quad (\text{式 4.4})$$

式中の Z_k は特定部位(本稿ではバルク抵抗、粒界抵抗、電極間抵抗の 3 種類とした)のインピーダンスを示し、 R_k は抵抗、 C_k は電気容量、 j は虚数、 ω は周波数、 n は不均一因子(CPE)を示す。これらを直列につなげることにより、Nyquist plot および Bode plot の理論値を作成し、カーブフィッティングすることにより各変数を導出した。Nyquist plot とは横軸に実部抵抗、縦軸は虚部抵抗を示したガウス平面であり、Bode plot とは横軸に周波数の対数、縦軸に抵抗の絶対値の対数と位相差を示した図である。

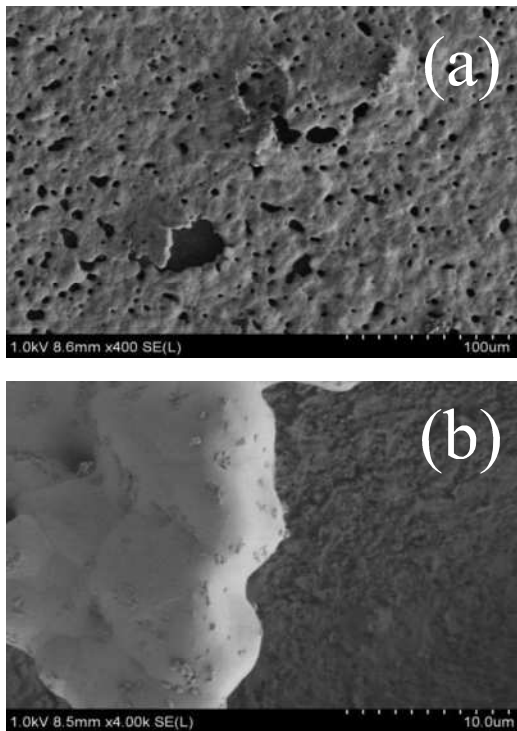


図 4.1 ディスク表面(a)およびその拡大図(b)の SEM 像

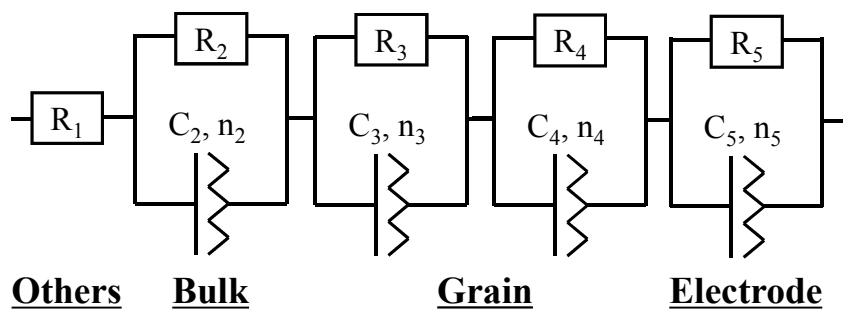


図 4.2 インピーダンス解析に用いた等価回路図

4.2.2. バルクのキャラクタリゼーション

4.2.2.1. 硬 X 線を用いた X 線吸収微細構造測定

X 線 (XAFS) 、大型放射光施設 SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて行った。通常の *ex-situ* 測定に用いたサンプルの調製手順は以下の通りである。測定サンプルは電場中でのメタン水蒸気改質に高活性を示した 1wt%Pd/CeO₂ である。粉体状の触媒をさらに微粒子化するために、*iso-propanol* を用いた湿式法により、遊星型ボールミル(P-6; FRITSCH)を用いて 300 rpm で 10 min×2 回粉砕した。*iso-propanol* を乾燥除去したサンプルは、20 kN で 30 sec 加圧することでペレット状に成型した。このサンプルを大型放射施設 SPring-8 に持参し、Pd-K 端および Ce-K 端の測定を透過法にて行った。

測定に使用したセルおよびガス混合装置を図 4.3 に示す。キャリアガスである N₂ ガスおよび還元ガスである H₂ の供給は、SPring-8 の BL14B2 に付属の装置を用いて行った。本ガス供給装置に関しては BL14B2 ビームラインの HP を参照して頂きたい(<http://support.spring8.or.jp/xafs.html>)。原料ガスであるメタンはガス缶(CH₄: 99.9%, 0.8 MPa)、水蒸気はバブリングにより供給した。還元処理は H₂/N₂ = 12/48 mL min⁻¹、原料ガスは CH₄/H₂O/N₂ = 1/2/62 mL min⁻¹ にて供給した。なお温度調節は同ビームラインに付属の装置(詳細は同 HP 参照)を用い、ペレット状サンプルの直近に設置した熱電対にて制御した。XAFS 測定手順は以下の通りである。サンプルをセルに設置した後、723 K にて 30 min 間、還元ガス雰囲気中にて処理を行った。自然冷却で 473 K まで冷却後、反応ガスを前述の速度で供給し、15 min 間反応を行った(SR)。そして電場を 5.0 mA の電流が流れるように印加し、電場中でのメタン水蒸気改質を行った(ER)。反応中は前述の Pd-K および Ce-K 端で測定を行い、担持金属および触媒担体の微細構造(XAFS)を測定した。解析は Athena および Artemis を用いて行った。

4.2.2.2. X 線回折

X 線回折は大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 にて測定した。反応前(as made)の触媒は触媒調製後のもの、反応後の触媒は電場中(3.0 mA)でのメタン水蒸気改質を 30 min 行った後のものとし、それらを XAFS 測定と同様に *iso-propanol* を用いた湿式法で粉砕した。微粒子化されたサンプルをビームラインに持参し、キャピラリーカラム(0.4 mm o. d.)に充填し、ビームラインの試料回転台(50 rpm)に設置した。X 線回折の光学系はデバイシェラー光学系であり、検出器は大型イメージングプレートを用い、X 線波長は $\lambda = 0.05$ nm とした。得られた X 線回折パターンは、RIETAN-FP[7]を用いてリートベルト解析を行った。

なお本 XRD 測定は SPring-8 の萌芽的研究支援課題に採択され、課 2014A1655

(一真)。

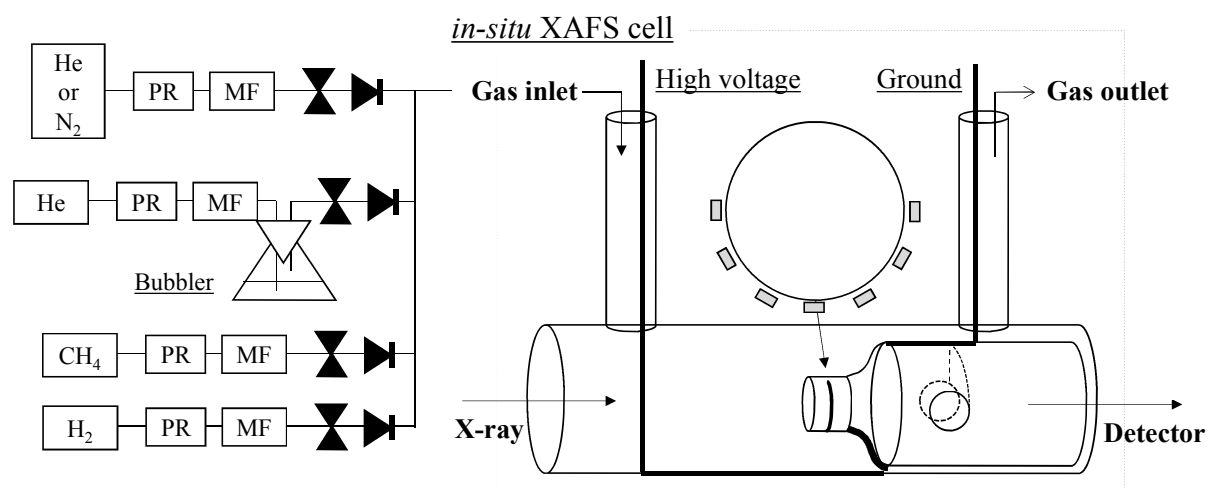


図 4.3 SPring-8 での XAFS 測定に用いたガス混合器および *in-situ* 測定セル

4.2.3. 表面のキャラクタリゼーション

4.2.3.1. IR 測定

電場による触媒上への吸着種を評価するため、拡散反射(DRIFTS; diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy)セル(DR-600Ai; JASCO)を用いた電場中での *in-situ* IR 測定(FT-IR6100 with MCT detector, ZnSe window; JASCO)を行った。得られたスペクトルは、吸着種の定量的な議論を行うため、全て Kubelka-Munk に変換した。なお電場印加中での測定においては図 4.4 に示すような DRIFTS セルを用いた。電場を用いない従来型の触媒反応(SR)と、電場中での触媒反応 (ER)の測定条件は以下の通りである。測定したサンプルは 0.1 wt%Pd/CeO₂ および 1 wt%Pd/CeO₂ (7 mm φ、100 mg)である。従来型の触媒反応においては、まず 473 K において Ar 不活性ガス中でバックグラウンド測定を行った。773 K にて表面吸着種を除去した後、原料を CH₄/H₂O/Ar = 1/2/62 mL min⁻¹ で供給し、電場中での 473 K と同程度の転化率を示す 673 K で反応を行った。反応後不活性ガス中で 473 K まで降温し、4 cm⁻¹ の分解能で 50 回積算測定を行った。電場中での触媒反応(ER)においては、まず 473 K において不活性ガス中(Ar = 62 mL min⁻¹)でバックグラウンド測定を行った。同様の組成で原料を供給し、473 K での触媒反応(SR)のスペクトルを得た後、電場を印加して電場中での触媒反応(ER)のスペクトルを得た。電場印加後、原料を流通させた状態で 30 min 保持し、電場印加後のスペクトル(After ER)を得た。各種スペクトルは 4 cm⁻¹ の分解能で、10 回もしくは 50 回積算測定を行った。印加電流は 5.0 mA を基準とし、1.0 mA から 6.15 mA まで変化させた。

4.2.3.2. 軟 X 線を用いた X 線吸収分光

軟 X 線吸収分光法による触媒表面の構造および電子状態の評価を、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU にて行った。本測定においては O-K 端の測定を行うため、2.2 keV 以下の軟 X 線が測定できる同ビームラインの C ブランチを使用した。測定したサンプルは電場中でのメタン水蒸気改質に高い活性を示した Pt/CeO₂ である。事前に研究室にてペレット化したサンプルを大型放射施設 SPring-8 に持参し、軟 X 線を用いた転換電子収量法により O-K 端の測定を行った。なお反応後のサンプルとして、電場中(3.0 mA)でのメタン水蒸気改質を 30 min 行ったものを測定した。

なお本軟 X 線測定は SPring-8 の萌芽的研究支援課題に採択され、課題番号 2013B1673 にて実施された(実験責任者：大島一真)。

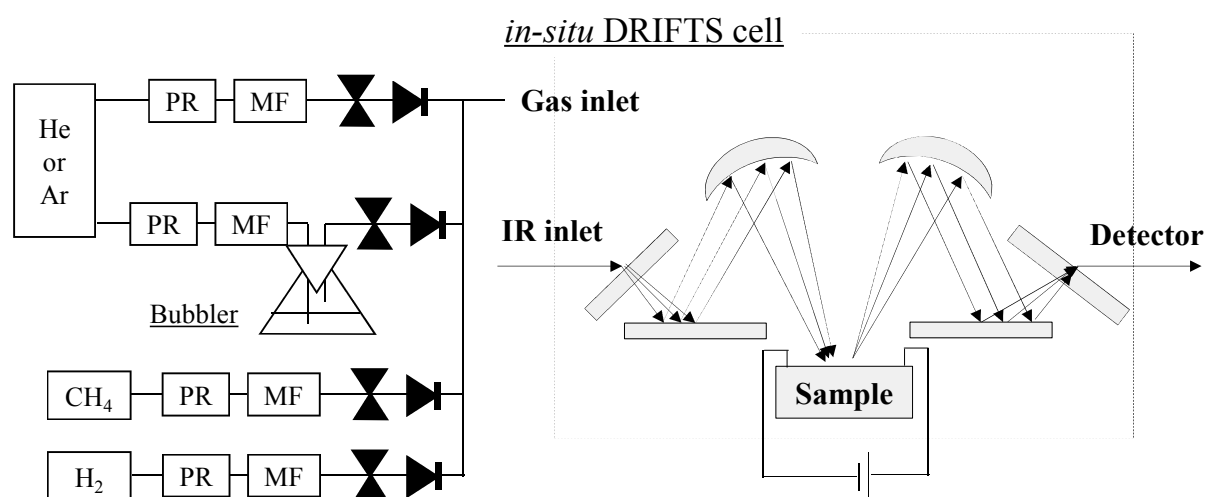


図 4.4 IR 測定に用いた *in-situ* DRIFTS セルとガス混合器

4.3. 結果および考察

4.3.1. 触媒の電気伝導率測定

4.3.1.1. メタン水蒸気改質に用いた CeO₂系担体の測定

第2章で示した電場中でのメタン水蒸気改質の活性評価試験結果を表4.1にまとめる。第2章で述べたように、CeO₂系触媒担体では電場が形成し、Al₂O₃系の絶縁体酸化物では電場が形成せずに火花放電が発生した。この電場形成可否および電場中での触媒活性と電気伝導性の相関を得るため、各触媒の電気伝導率を交流インピーダンス測定法により測定した。2.3.3.に示すようにCeO₂に絶縁体であるAl₂O₃を物理混合した結果、少量(50 mg)の添加では電場形成に影響を及ぼさなかったが、過剰(100 mg)の添加では電場が形成しなかった。この原因として触媒層全体の電気伝導率の減少が考えられることから、電場形成に対する触媒の電気伝導率の閾値の導出を狙った。CeO₂にAl₂O₃を物理混合した酸化物の不活性ガス中および反応ガス雰囲気中におけるバルク電気伝導率を図4.5に示す。CeO₂にAl₂O₃を物理混合することで電気伝導率が減少した。半導体性のCeO₂に絶縁性のAl₂O₃が添加されることで全体の電気伝導率が減少したと考えられる。また電場形成との相関に関しては、CeO₂:Al₂O₃=2:1の重量比においては電場が形成せず放電が発生したことから、電場形成に関する電気伝導率の閾値は、CeO₂:Al₂O₃=4:1とCeO₂:Al₂O₃=2:1の中間に存在することが明らかとなった。

また反応ガス雰囲気中の電気伝導率(図4.5右図)は、不活性ガス雰囲気中の電気伝導率と比較して、全体的に減少していることが分かった。これは反応ガス中の水およびメタンによって、電気伝導キャリアが変化したのではないかと考えられる。その際に考えられるメタンを含む反応はKröger-Vinkの式を用いて、



と表すことができる。式4.5はフレンケル型の欠陥生成が起こっている場合であり、メタンと格子間酸素が反応することにより、電気伝導キャリアとなる格子間酸素イオンおよび電子正孔(ホール)が減少する反応である。式4.5に則ると電気伝導率はメタン分圧に対して負に依存することになる。また式4.6はショットキー型の欠陥生成が起こっている場合であり、メタンと格子酸素が反応することにより、電気伝導キャリアとなる酸素イオン欠陥および電子が生成する反応である。式4.6は前者のフレンケル型の欠陥生成とは異なり、電気伝導率はメタン分圧に対して正に依存することとなる。一方で水に対しては、以下のKröger-Vinkの式で表記される。



式4.7がフレンケル欠陥の場合であり、電気伝導率は水に対して正に依存する。式4.8はショットキー欠陥の場合であり、電気伝導率は水に対して負に依存する。以上をまとめると、それぞれ場合において電気伝導キャリア濃度は、以下のように表現できる。

$$\text{式 4.5 : } [O_i^{\cdot\cdot}] = [h^{\cdot}] = A_5 P_{CO}^{1/3} P_{H_2}^{2/3} P_{CH_4}^{-1/3} \quad (\text{式 4.9})$$

$$\text{式 4.6 : } [V_O^{\cdot\cdot}] = [e] = A_6 P_{CO}^{-1/3} P_{H_2}^{-2/3} P_{CH_4}^{1/3} \quad (\text{式 4.10})$$

$$\text{式 4.7 : } [O_i^{\cdot\cdot}] = [h^{\cdot}] = A_7 P_{H_2O}^{1/3} P_{H_2}^{-1/3} \quad (\text{式 4.11})$$

$$\text{式 4.8 : } [V_O^{\cdot\cdot}] = [e] = A_8 P_{H_2O}^{-1/3} P_{H_2}^{1/3} \quad (\text{式 4.12})$$

上式に基づき各種分圧依存性を測定することで、欠陥生成過程を解明することが出来る。そのため CeO_2 の電気伝導率の分圧依存性を測定した。その結果を図 4.6 に示す。メタンに対してはほぼ 0 次に依存し、水に対して負に依存した。このことから式 4.12 に示す水による酸素イオン欠陥の埋め戻しが進行し、電気伝導キャリアとなる酸素イオン欠陥が減少したと考えられる。すなわち CeO_2 ではショットキー型の欠陥生成が起こり、酸素イオン欠陥もしくは電子伝導が進行していることが明らかになった。

次に触媒の電気伝導率と触媒活性を比較・検討するために、活性の大きく異なる種々の担体の電気伝導率を測定した。 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 系酸化物の温度依存性を図 4.7 に示す。各種触媒担体の活性の序列は式 4.13 であるのに対して、

$$Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 \approx CeO_2 \quad (\text{式 4.13})$$

不活性ガス中の電気伝導率の序列は式 4.14、反応ガス中は式 4.15 に示す序列となった。

$$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 \approx CeO_2 \quad (\text{式 4.14})$$

$$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 > Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 \approx CeO_2 \quad (\text{式 4.15})$$

電気伝導率の序列と触媒活性の序列が一致しないことから、触媒活性と担体の電気伝導率に直接的な相関がないことが分かった。またインピーダンスの温度依存性から、各種酸化物の酸素イオン伝導が生じた際の活性化エネルギーを算出した。不活性ガス雰囲気、反応ガス雰囲気の順に、 CeO_2 では 95.5 kJ mol^{-1} 、 88.8 kJ mol^{-1} 、 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ では 18.3 kJ mol^{-1} 、 40.5 kJ mol^{-1} 、 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ では 30.9 kJ mol^{-1} 、 33.8 kJ mol^{-1} 、 $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ では 57.9 kJ mol^{-1} 、 76.2 kJ mol^{-1} であり、活性化エネルギーの序列とも一致しなかった。さらに電場中での印加電圧の序列は活性の序列(式 4.13)と同一である。電場中における抵抗と、交流インピーダンス測定法で測定した抵抗値が異なることは、電場中での電気伝導機構は交流インピーダンス測定法における雰囲気でのものと異なることを示唆している。以上の交流インピーダンス測定法から、電場形成に関して触媒担体の電気伝導率が重要な因子となることが分かったが、本条件で測定した電気伝導機構とは異なるメカニズムで電場中での電気伝導が発現している可能性が示唆された。

表 4.1 電場中でのメタン水蒸気改質の触媒活性

Catalyst	Temperature / K	Conversion / %	Voltage / V
Pt/CeO ₂	473.8	14.1	503.5
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	470.0	10.2	458.2
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	517.1	31.3	984.1
Pt/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	526.0	39.1	943.1
Pt/CeO ₂ + Al ₂ O ₃			
50 mg	489.5	15.6	637.7
100 mg	484.0	15.1	696.2
50 mg (milling)	484.3	20.4	762.9
100 mg (milling)		Discharge	

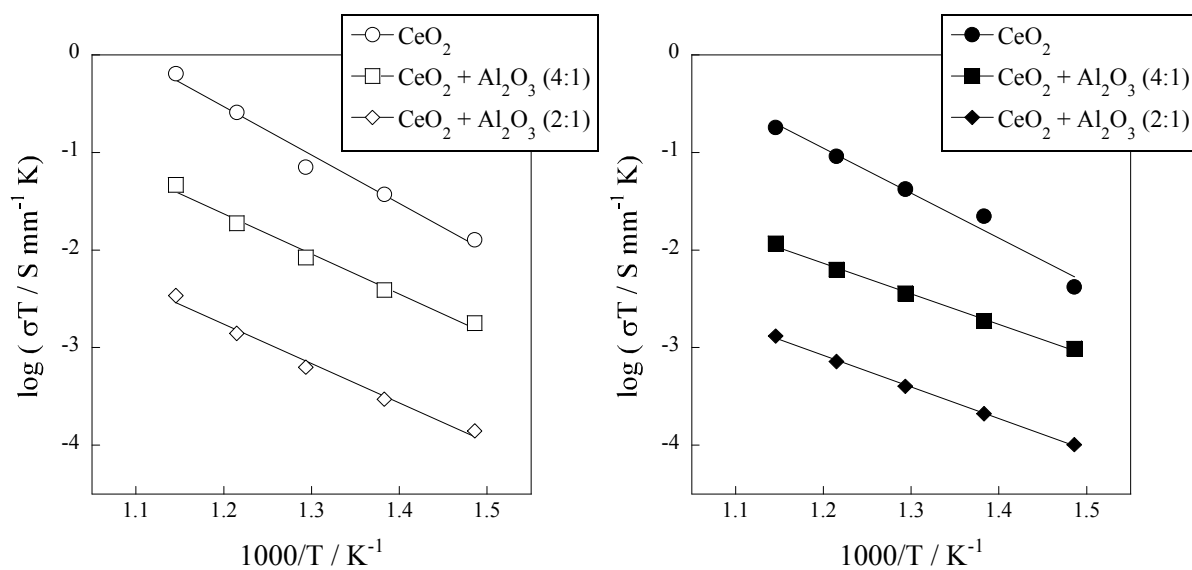


図 4.5 種々の物理混合触媒($\text{CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)の電気伝導率の温度依存性 (左図: 不活性ガス雰囲気, 右図: 反応ガス雰囲気).

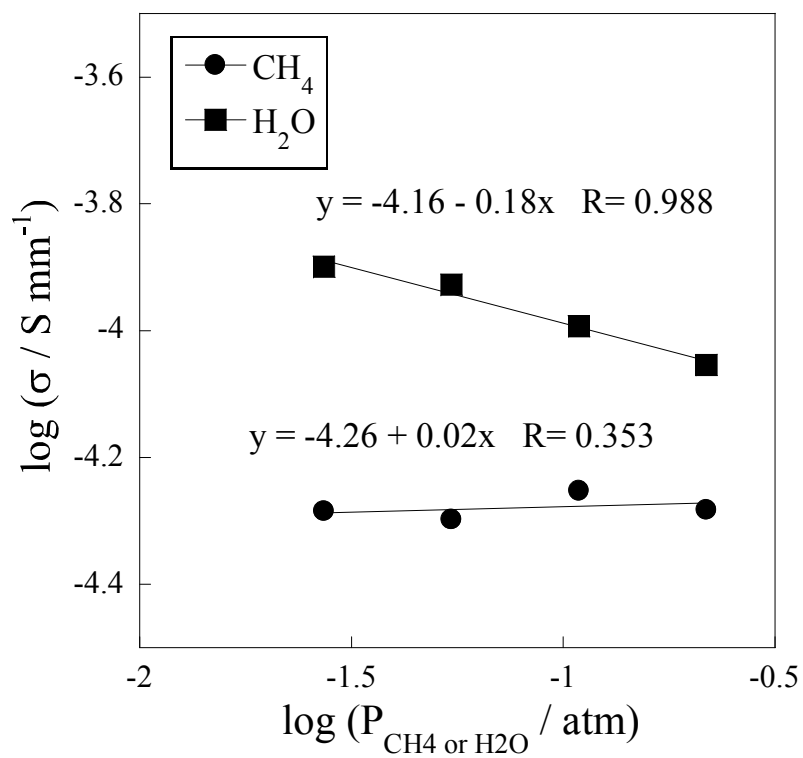


図 4.6 CeO_2 担体の電気伝導率の CH_4 および H_2O 分圧依存性

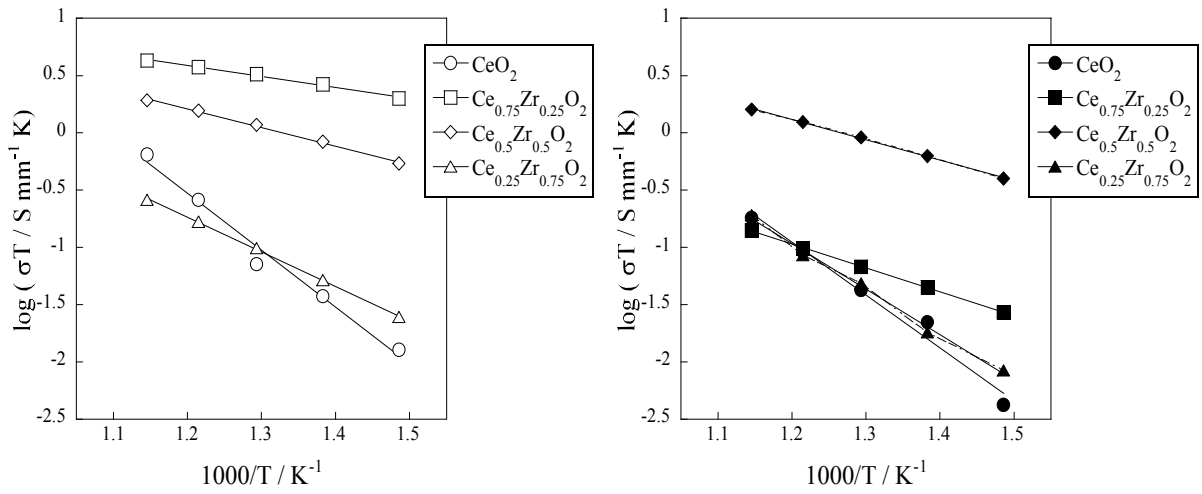
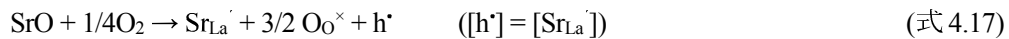
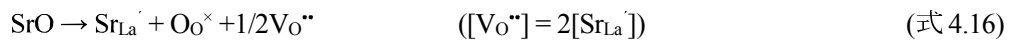


図 4.7 種々の固溶体触媒(Ce-Zr-O_x)の電気伝導率の温度依存性 (左図: 不活性ガス雰囲気, 右図: 反応ガス雰囲気)

4.3.1.2. メタン酸化カップリングに用いた La₂O₃ 系担体の測定

前節と同様にメタン酸化カップリングに高活性を示した Sr-La₂O₃ に関して、Sr 置換量と電気伝導性および電場形成可否に関して検討した。第 5 章に記すように、絶縁体である La₂O₃ は電場が形成せず放電が発生するが、SrO を La に対してモル比で 1/200 以上置換することで、電場が形成しメタン酸化カップリング活性が発現した。前述の Kröger-Vink の式から本現象を考察すると、SrO の置換により以下の反応が進行すると考えられる。



すなわち SrO の置換により酸素イオン欠陥もしくは電子正孔が生成することによって電気伝導キャリアが増加し、電場形成に必要な電気伝導率に到達したと考えられる。その閾値を求めるため、種々の Sr/La 比を有する Sr-La₂O₃ を調製し、電気伝導率を測定した。その結果を図 4.8 に示す。Kröger-Vink の式に示すように、SrO の置換量増大に伴い電気伝導率が向上した。前述の CeO₂ + Al₂O₃ 物理混合における電場形成可否の閾値を考慮すると、773 K における電気伝導率が $\log \sigma > -5$ 程度で電場が形成すると考えられる。この電気伝導率より高い材料は一般的に半導体として考えられることから、半導体程度の電気伝導率を有する酸化物を用いることで電場が形成し、触媒活性が発現すると考えられる。

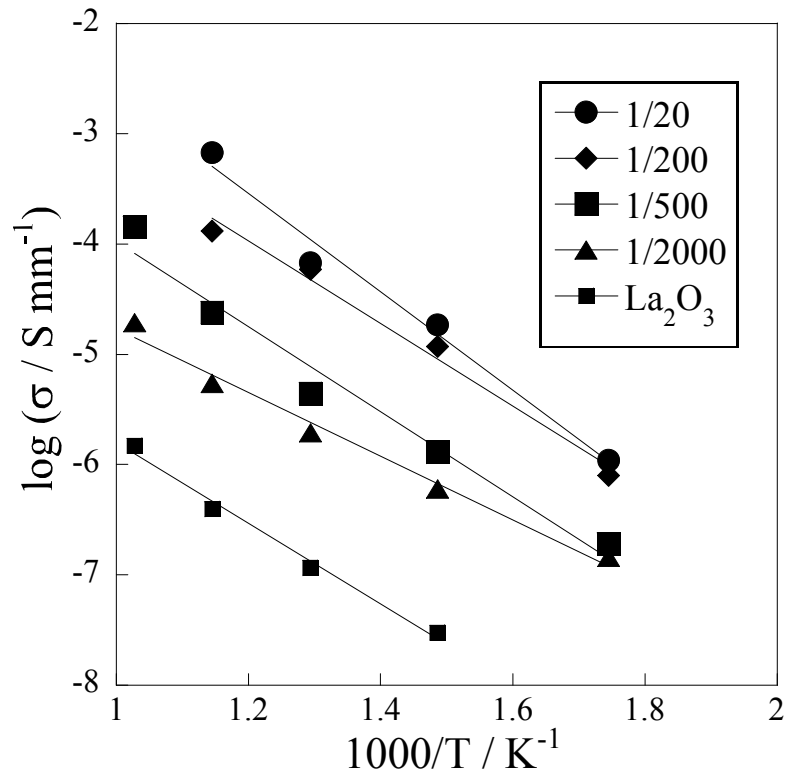


図 4.8 種々の Sr-La₂O₃ の不活性ガス雰囲気中での電気伝導率の温度依存性

4.3.2. バルクのキャラクタリゼーション

触媒バルクの巨視的な評価として X 線回折(XRD)、微視的な評価として X 線微細構造(XAFS)測定を行った。

4.3.2.1. X 線回折

第 2 章でメタン水蒸気改質に高い活性を示した Pt/CeO₂ の電場印加前後の XRD を測定した。測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を用いて、 $\lambda=0.05$ nm の放射光 X 線を用いて測定した。その電場印加前後の XRD パターンを図 4.9 に示す。結晶構造は CeO₂ の Fluorite (Fm-3m) に帰属され、反応前後において結晶構造の相違は観測されなかった。その際のリートベルト解析結果を図 4.10 に示す。リートベルト解析により得られた格子定数は電場印加前で $a=5.41067$ ang. であったのに対して、電場印加後は格子定数 $a=5.41329$ ang. と若干の格子定数の減少が観測された。ただし CeO₂ (Fm-3m) の理論値が $a=5.411$ ang. であり、この理論値が双方の平均程度の格子定数であることから、電場印加による格子定数の変化はないと考えられる。さらに電場印加前後の各元素の占有率、原子変異パラメーター(デバイワラー因子)も大きな変化は観測されなかった。なお半値幅は $\theta=0.1793$ deg. から $\theta=0.1614$ deg. まで若干縮小しており、電場印加に伴い結晶子の成長があることが観測された。しかしながら構造に大幅な変化は観測されていないことから、電場印加は担体の結晶構造に直接作用しないことが明らかになった。次に担持金属の XAFS 測定を *in-situ* で行い、電場印加による担持金属の電子状態の変化を直接観測した。

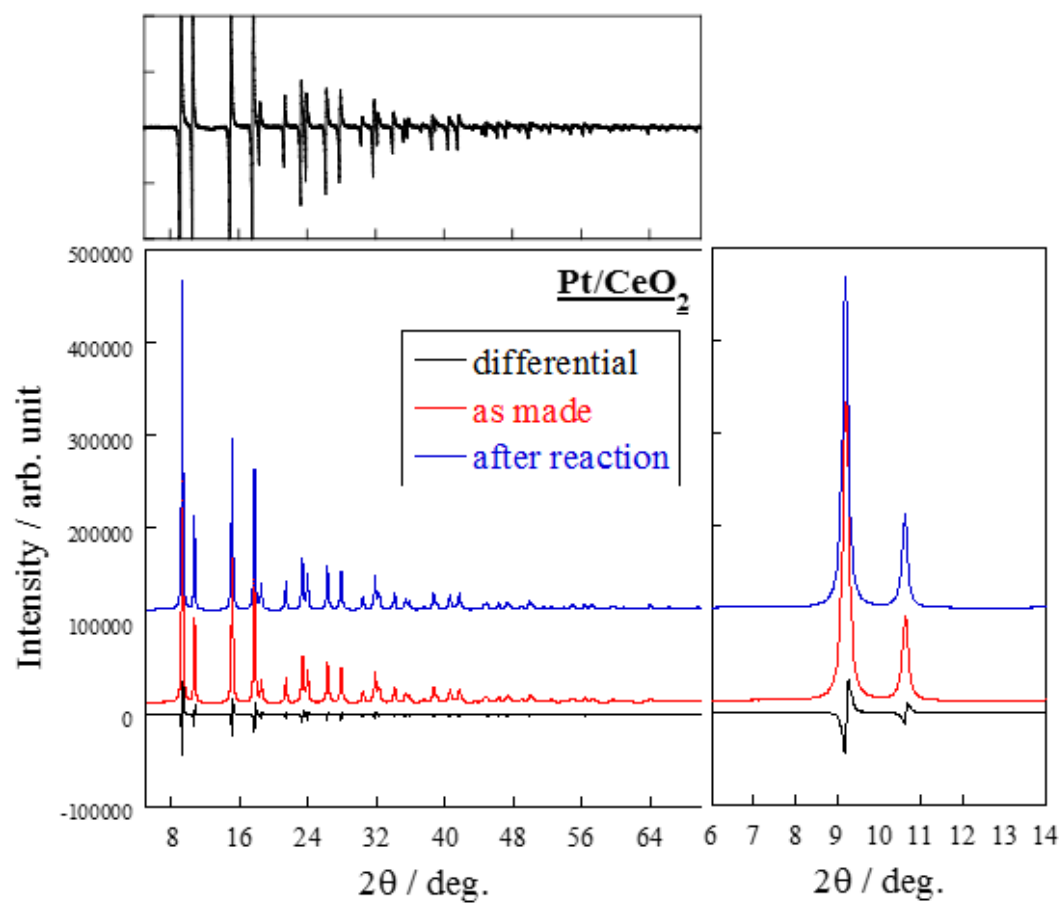


図 4.9 電場中でのメタン水蒸気改質前後の Pt/CeO₂ の XRD 回折パターン

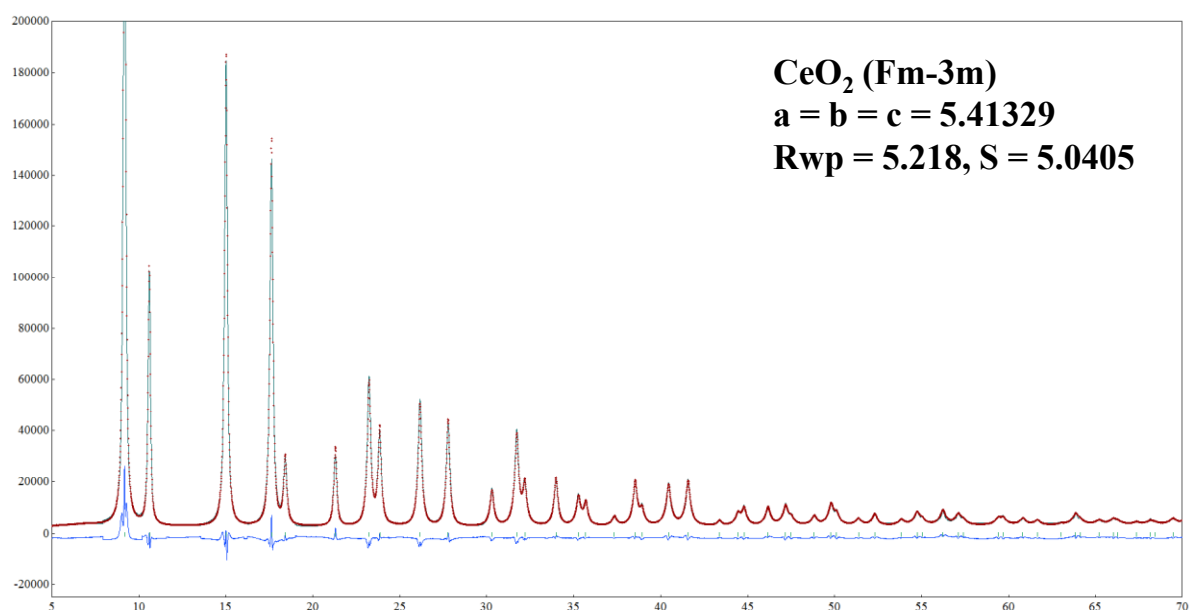
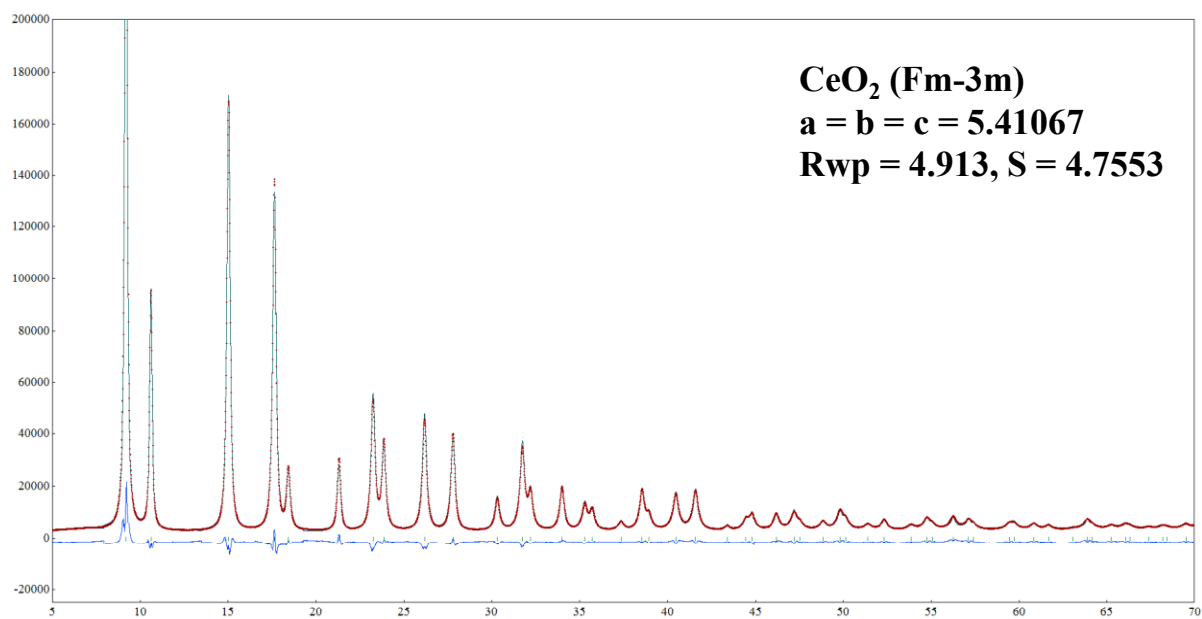


図 4.10 電場中でのメタン水蒸気改質前後の Pt/CeO₂ のリートベルト解析結果

4.3.2.1. X線微細構造測定

4.3.2.1.1. 標準サンプルの XAFS 測定

電場中での元素の微視的な変化を直接観測するために、*in-situ* 条件下で X線微細構造(XAFS)測定を行った。まず *in-situ* 測定を行うために、各元素の標準サンプル測定の温度依存性を測定した。Pd foil および PdO における Pd-K 端の XANES および EXAFS スペクトルを図 4.11 および図 4.12 に、CeO₂ における Ce-K 端のスペクトルを図 4.13 に示す。測定は不活性ガスである N₂ 気流中で行った。図 4.11 から図 4.13 の XANES スペクトルから、昇温過程に Pd および Ce の価数変動は見られなかった。また EXAFS スペクトルにおいては、ピーク強度が温度上昇に伴い減少していることが分かった。XANES スペクトルから各元素の価数変動が起こっておらず、またピーク位置も変化していないことから構造変化も伴っていないと考えられる。このことからピーク強度は温度に由来するデバイワラー因子によるものであると考えられ、温度上昇に伴いピーク強度が減少する傾向を示すことが分かった。

4.3.2.1.2. Pd-K 端の XAFS 測定

まず電場印加前の水素還元雰囲気中での昇温過程における Pd/CeO₂ の Pd-K 端の測定を行った。その結果を図 4.14 に示す。図 4.14 より、昇温前の *as made* の Pd/CeO₂ の Pd は酸化状態であるのに対して、昇温に伴い PdO が還元され徐々に Pd metal まで還元されていることが分かった。なお 533 K でほぼ Pd metal にまで還元されていることが分かった。なお標準サンプルと比較してピーク強度の変化が小さく、デバイワラー因子の評価を詳細に行うことは困難であると考えた。次に電場中での *in-situ* 測定の結果を図 4.15 に示す。図 4.15 の水蒸気改質中の XANES スペクトルは、Pd metal と PdO の中間にあり、還元処理後よりも若干酸化されていることが分かる。また EXAFS スペクトルからも Pd-Pd と Pd-O のスペクトルが共に観測されており、金属と酸化物が共に存在していると考えられる。反応原料である水により Pd 粒子表面が酸化され、表面が酸化物、バルクが金属となっていると考えられる。これに対して電場中では、XANES スペクトルが金属側にシフトし、また EXAFS スペクトルの Pd-O ピークが減少、Pd-Pd ピークの増加が観測された。すなわち電場の印加により Pd の還元が進行し、より Pd metal の割合が増加したことが分かった。第 2 章の結果を踏まえると、電場が金属に作用しメタンの解離が促進されたことにより、金属の還元が促進されたことが分かった。

4.3.2.1.3. Ce-K 端の XAFS 測定

続いて Pd/CeO₂ における Ce-K 端の *in-situ* 測定を行った。その電場中での XANES および EXAFS スペクトルを図 4.16 に示す。XANES スペクトルより、電場印加に伴う CeO₂ の価数変動は観測されなかった。一方で EXAFS スペクトルのピーク強度は電場の印加に伴い大幅に減少し、また電場を止めることで元のピーク強度に戻った。前述のようにデバイワラー因子は温度の影響を顕著にうける。電場印加に伴う電気伝導により、担体中でジュール熱が発生したために Ce-K 端のデバイワラー因子が向上したと考えられる。ただし図 4.15 に示すように Pd-Pd ピークの現象は観測されず、担持金属は担体

中の電気伝導による温度上昇の影響を受けていないことが示された。4.3.1.1.の交流インピーダンス測定の結果を踏まえると、担体は電場中での電気伝導を担っており、電気伝導に伴うジュール熱が発生する。活性点となる金属はジュール熱の損失を大きく受けず、熱以外の電氣的な要因によりメタンの解離が促進されることが分かった。

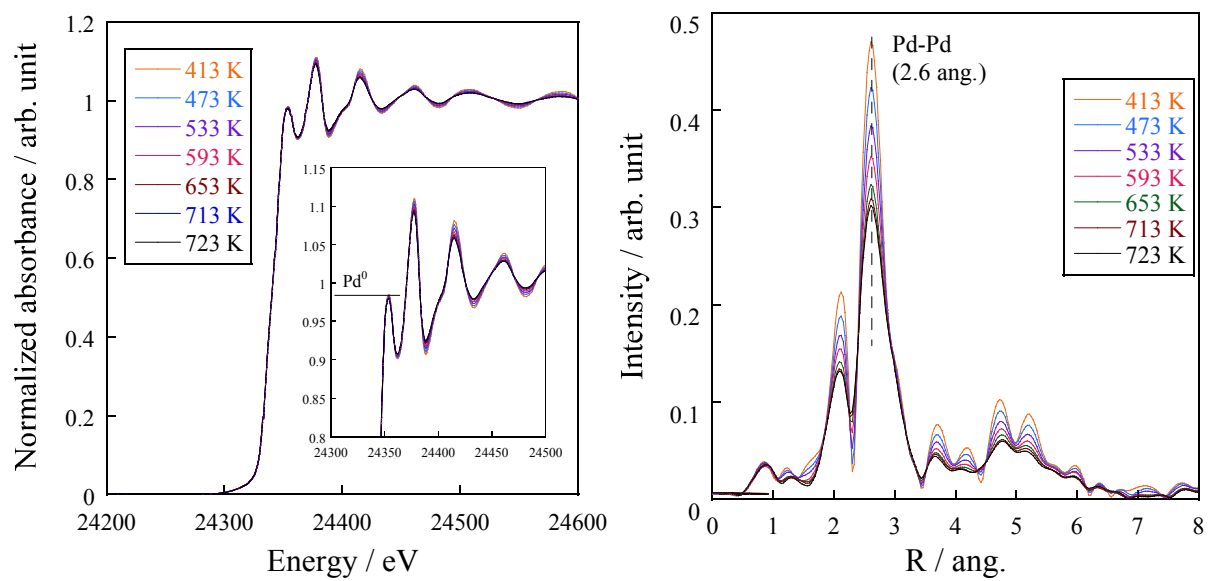


図 4.11 不活性ガス雰囲気中での Pd 箔(標準サンプル)の *in-situ* 昇温 XAFS 測定 (左図: XANES, 右図: EXAFS)

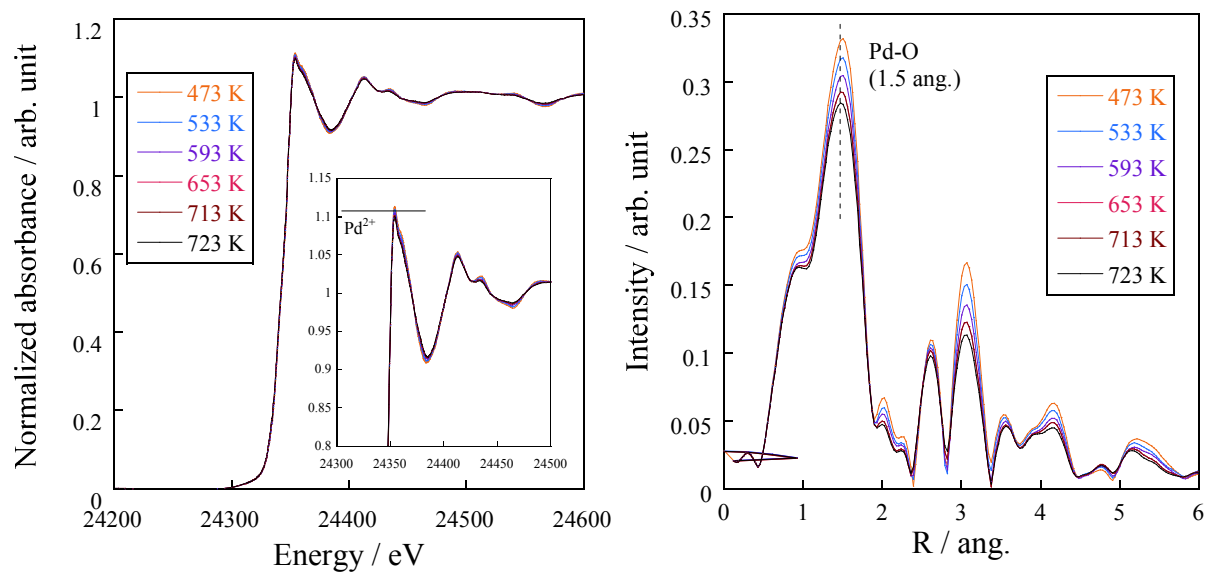


図 4.12 不活性ガス雰囲気中での PdO(標準サンプル)の *in-situ* 昇温 XAFS 測定 (左図: XANES, 右図: EXAFS)

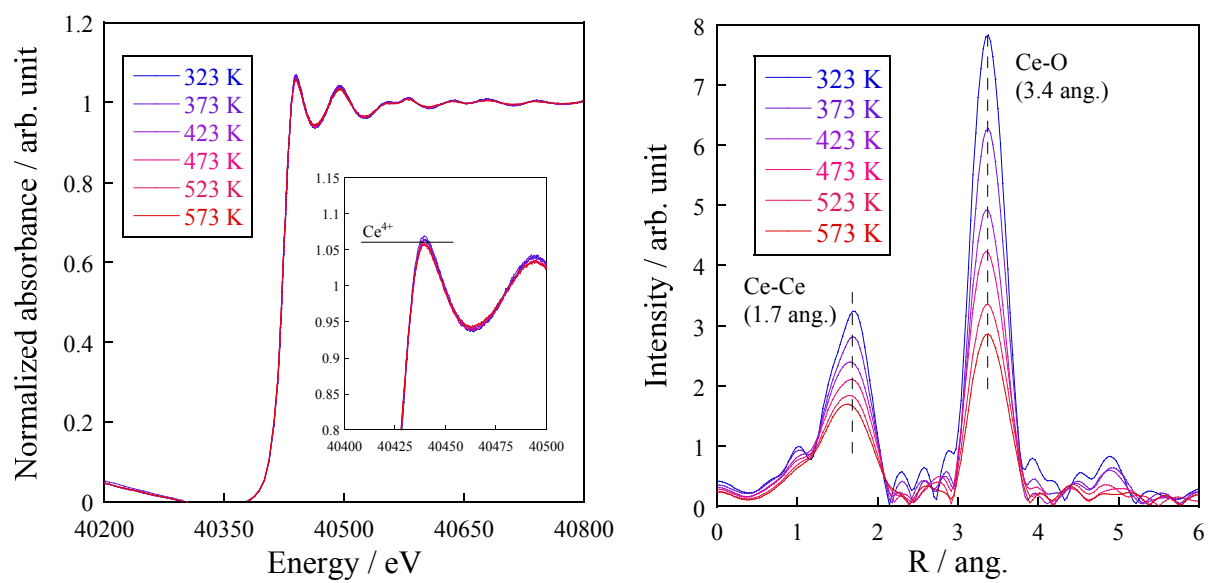


図 4.13 不活性ガス雰囲気中での CeO_2 (標準サンプル)の *in-situ* 昇温 XAFS 測定 (左図: XANES, 右図: EXAFS)

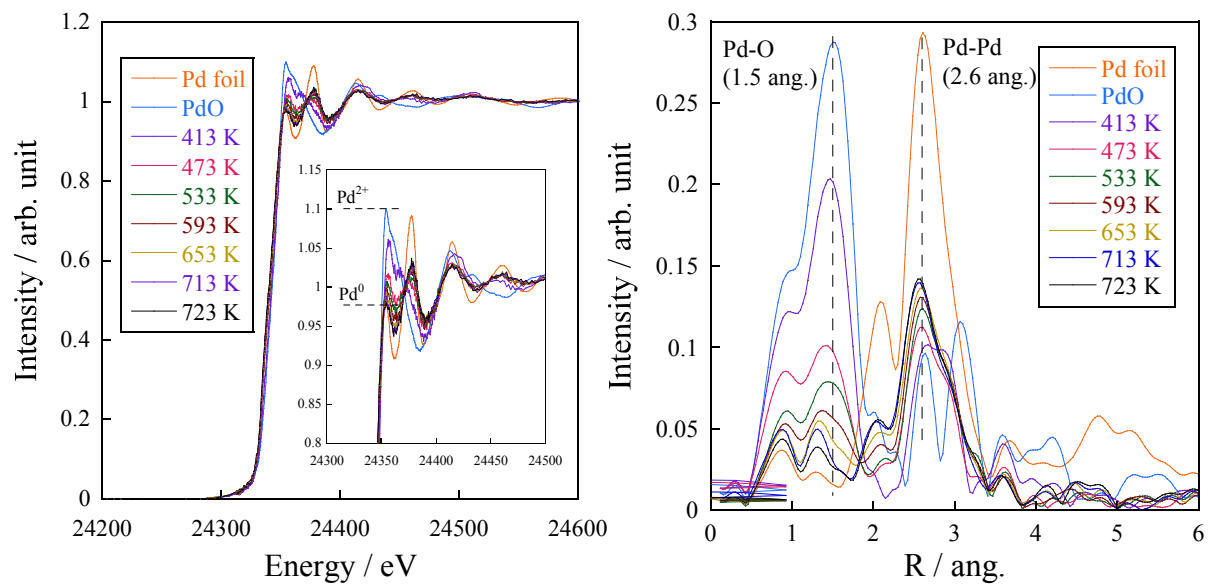


図 4.14 反応ガス雰囲気中での Pd/CeO₂ の *in-situ* 昇温 XAFS 測定 (左図: XANES, 右図: EXAFS)

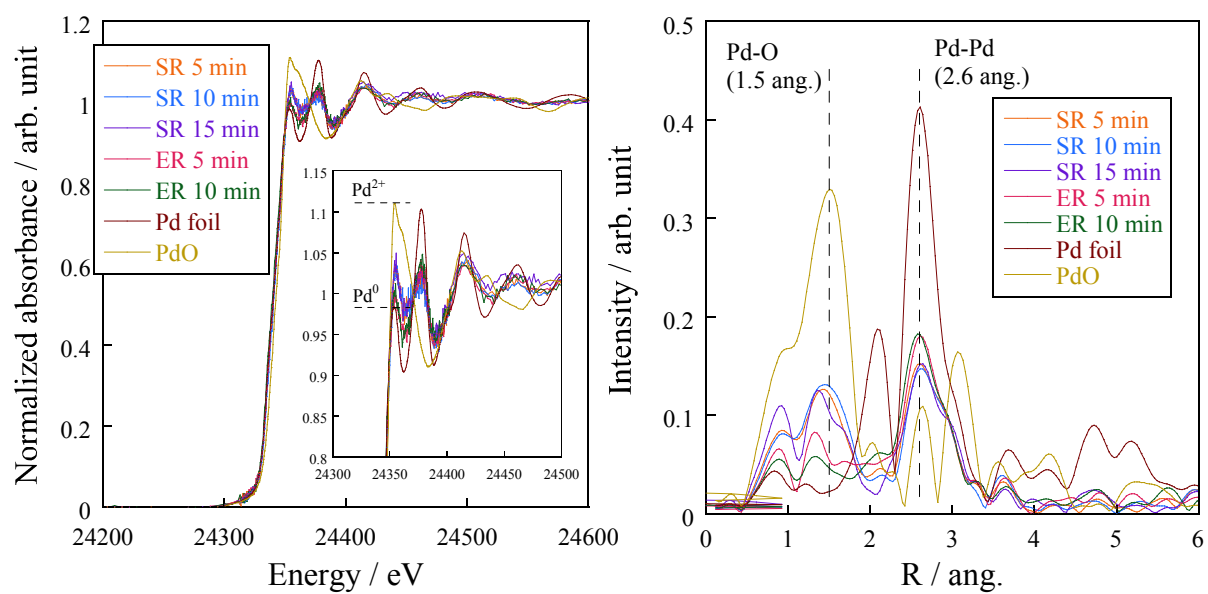


図 4.15 反応ガス雰囲気中での Pd/CeO₂ の電場 *in-situ* XAFS 測定 (左図: XANES, 右図: EXAFS)

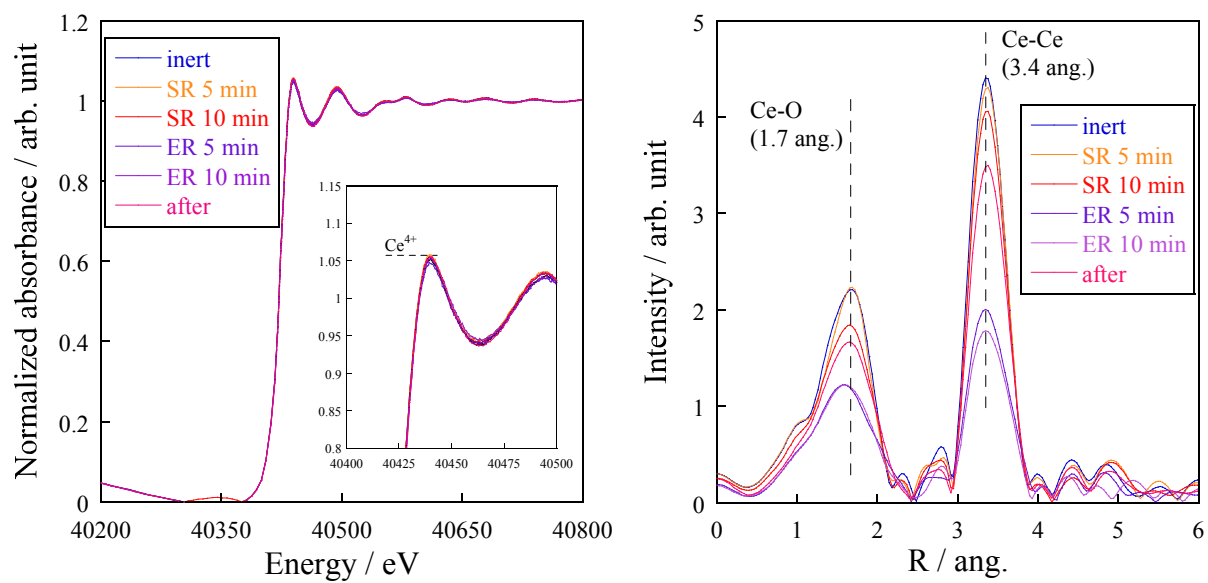


図 4.16 反応ガス雰囲気中での Pd/CeO₂ の電場 *in-situ* XAFS 測定 (左図: XANES, 右図: EXAFS)

4.3.3. 表面のキャラクタリゼーション

4.3.3.1. Pd/CeO₂ の IR 測定

電場中での表面状態の観測を目的として、電場中での IR 測定を行った。なおピークの帰属は表 4.2 に対応している。まず従来型の触媒反応と電場中での触媒反応の吸着状態を比較した。その結果を図 4.17 に示す。なお 473 K における電場中での触媒反応と同程度の転化率を示す 673 K で従来型の触媒反応を行った。数値で帰属される示すピークは表 4.2 に該当し、メタン水蒸気改質によって生成すると考えられる吸着種由来のピークであり、従来型の触媒反応の進行に伴い現れたピークである。これらのピークに対して、電場中での触媒反応においては○および□で示す電場特有のピークが観測された。○は Pd 上に吸着した Pd-H と Pd-CO の混合ピークであると考えられる。前述のように金属上でメタンの解離が促進されており、また XAFS スペクトルから Pd の還元が示されている。この Pd-H および Pd-CO ピークの発現は、これらの結果を支持しており、電場印加により担持金属がより還元されていることが IR 測定からも明らかになった。また□は水の回転スペクトルに由来するピークである。第 2 章から電場中では水に由来する吸着種の表面伝導が示されている。水の回転スペクトルは表面のプロトン伝導において発現されることが知られており、表面伝導のキャリアは表面に吸着した水のプロトンが担っていることが分かった。また電場中での反応中間体は、従来型の触媒反応では H が付加した Carbonate 種であるのに対して、H が付加していない Unidentate Carbonate 種であることが分かった。このことから電場中では水素の解離が促進されていると考えられ、メタンの解離も同様に促進されている可能性が示された。また図 4.18 に電場印加初期の過渡的な変化を示しているが、電場印加に伴い○で示した Pd 上への吸着が促進されていることが示される。このことから電場印加によるメタン解離の促進が示された。

次に Pd 上への吸着を明確にするため、Pd 担持量を変化させた触媒を用いて IR 測定を行った。図 4.19 に示すように、CeO₂ 担体のみでは吸着種が観測されておらず、担持金属量を減らした 0.1 wt%Pd のピーク強度は、1 wt%Pd と比較して小さくなっていることが分かった。このことから、各吸着種は担体ではなく、担持金属である Pd 上に吸着していることが明らかになった。また電流値の変化に伴う吸着状態の変化を観測するため、図 4.20 に示す電流値を変化させた IR 測定を行った。図 4.20 に示すように電流値による吸着状態の変化は観測されなかった。これは電流の変化による反応メカニズムや律速段階の変化がないことを示しており、また 1.0 mA の段階で活性点は十分に飽和されているためピーク強度も変化しなかったと考えられる。

以上の IR 測定により、電場中ではメタンの解離が促進され、Pd 上への H や CO の吸着が促進されていることが示された。また第 2 章で示した表面伝導のキャリアは、吸着した水に由来するプロトン伝導であることが示された。

4.3.3.2. 軟 X 線吸収分光

表面の吸着状態を詳細に検討するため、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU にて O-K 端の X 線吸収分光を行った。その結果を図 4.21 に示す。反応後の O-K 端のスペクトルは僅かに低エネルギー側にシフトしていることが分かる。これは酸素が電子リッチな状態になっていることを示唆しており、IR の結果を踏まえると、Carbonate 種の H の脱離を反映していると考えられる。なお電場中での測定を試みたが、検出器との対応が十分でなかったため測定は遂行できなかった。

表 4.2 IR 測定における吸着種一覧

No.	adsorbed species	Wavenumber	Reference
H ₂ O species			
1	Gas H ₂ O	3745, 3740	[8]
2	Bidentate OH	3650	[8]
3	Unidentate OH	3710	[8]
4	Physisorption H ₂ O	3400	[9]
5	OH bending	1594	[10]
6	OD stretching	2678, 2587	[10]
7	OD bending	1172, 1021	[10]
CH ₄ species			
8	CH stretching	2850-2960	[10]
9	CH bending	1340-1465	[10]
CO ₂ species			
10	C=O stretching	2349	[10]
Formate species			
11	Bidentate	2845(CH), 1548(OCO), 1358(OCO)	[11]
12	Bridge	2933(CH), 1569(OCO), 1358(CH)	[11]
Carbonate species			
13	Unidentate	1460(OCO), 1370(OCO), 1044(CO)	[11]
14	Bidentate	1570(C=O), 1286(OCO), 1028(OCO)	[11]
15	Hydrogen	1608, 1393, 1042	[13]
Carboxylate species			
16		1510(OCO), 1310(OCO)	[11]
17	Liner Pd ²⁺ -CO	2149, 2145, 2140	[12]

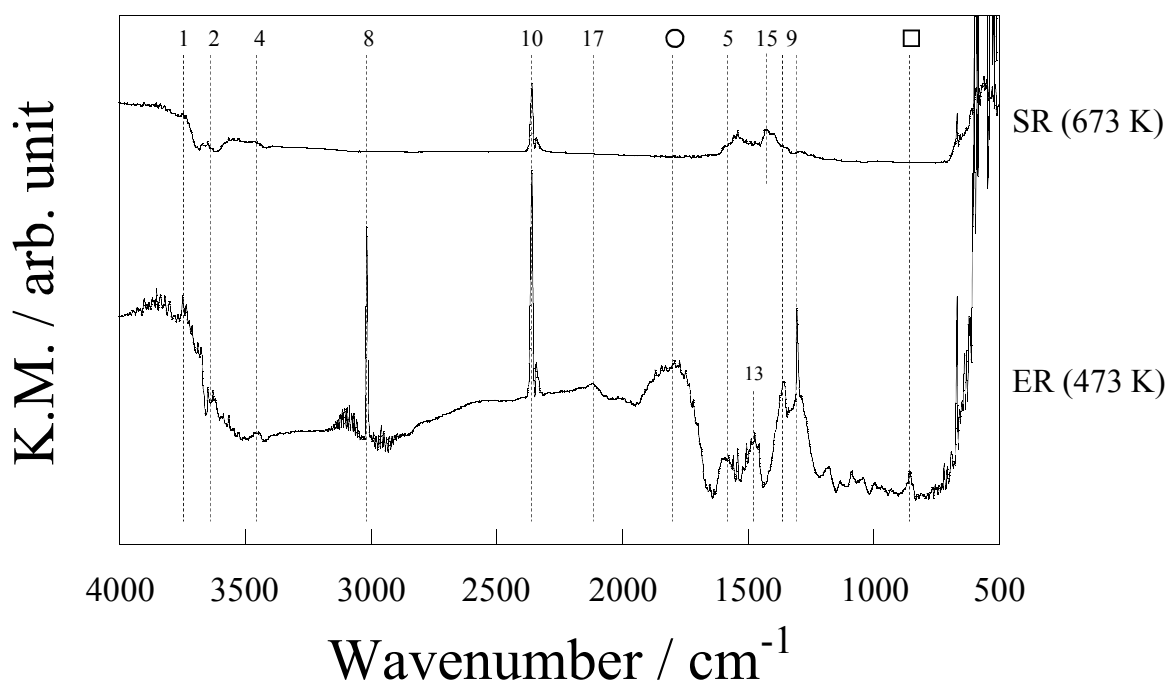


図 4.17 従来型および電場中でのメタン水蒸気改質中の Pd/CeO₂ に対する IR 測定

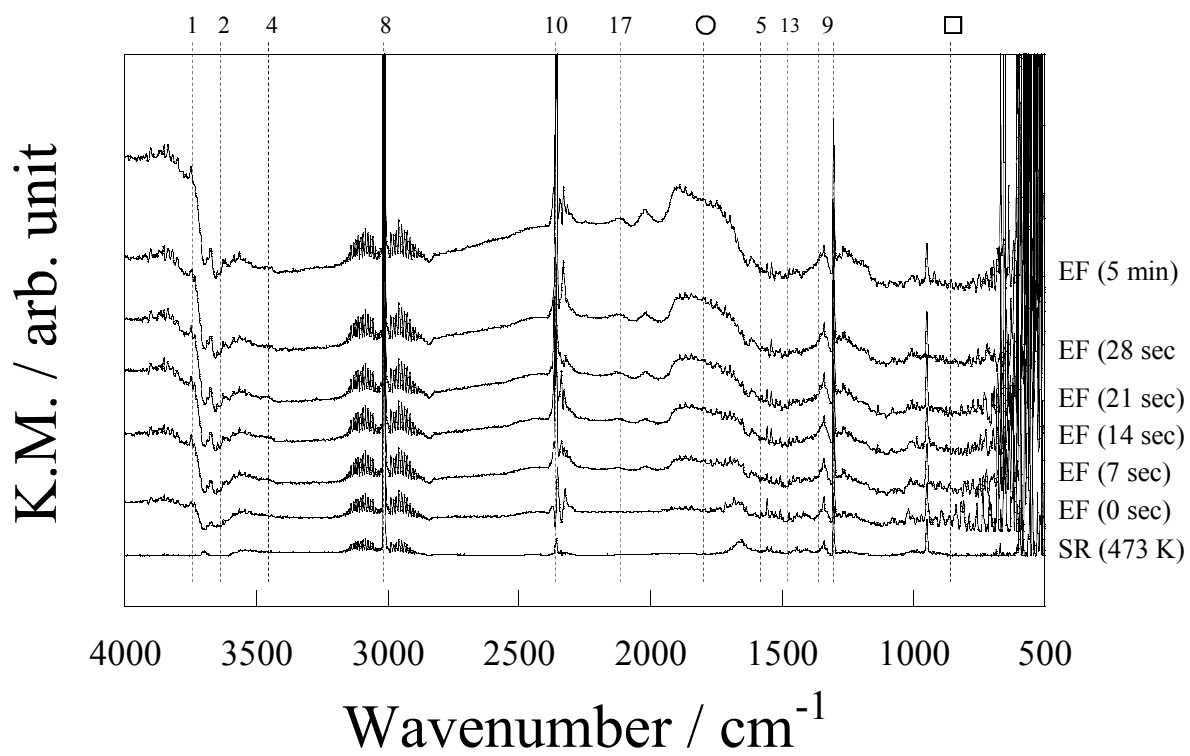


図 4.18 電場中でのメタン水蒸気改質中の Pd/CeO₂ に対する IR 測定の際の電場印加直後の過渡変化

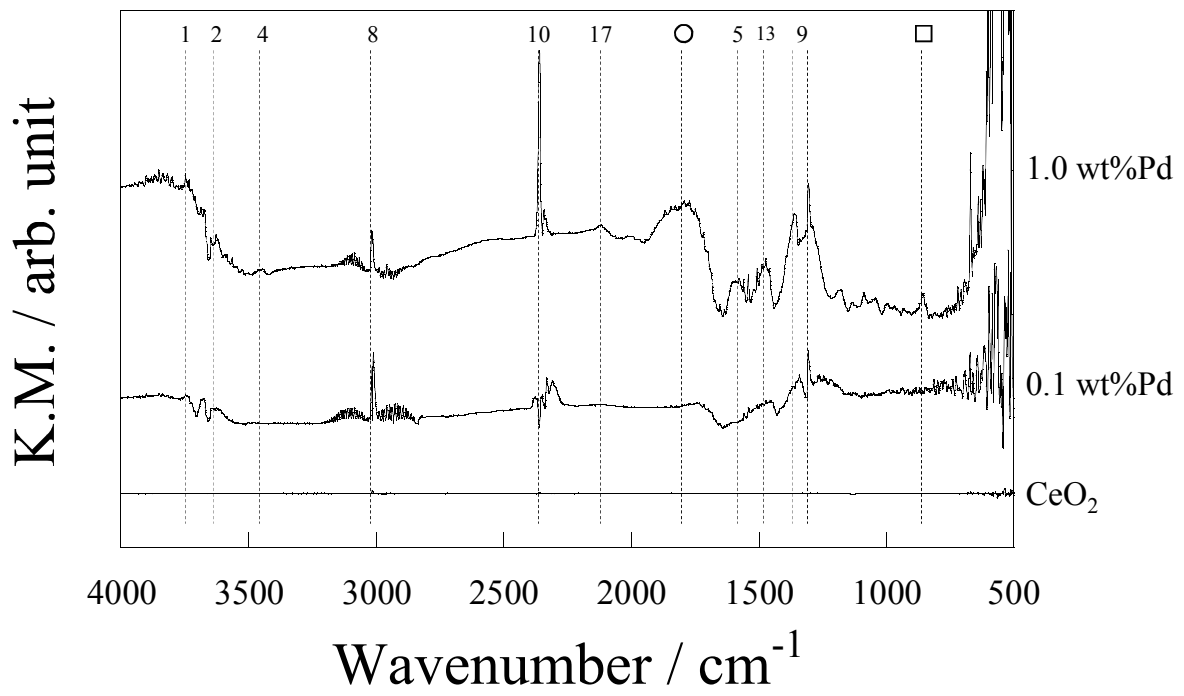


図 4.19 電場中でのメタン水蒸気改質の Pd/CeO₂ に対する IR 測定の影響

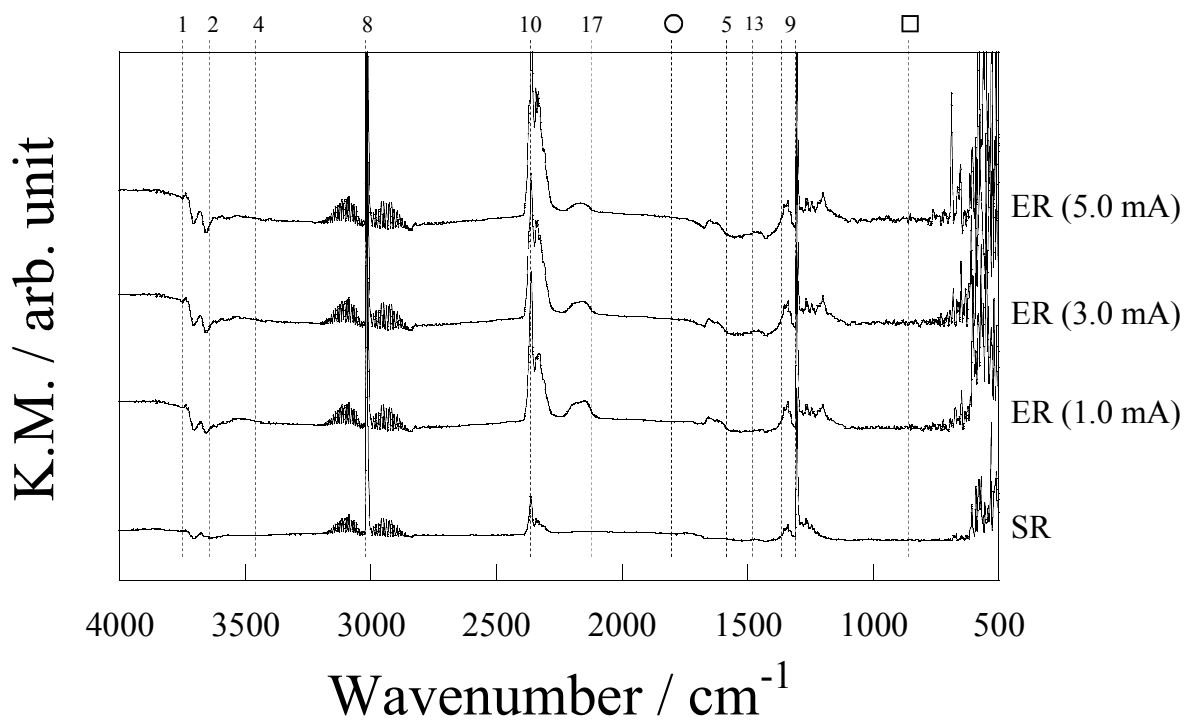


図 4.20 電場中でのメタン水蒸気改質の Pd/CeO₂ に対する IR 測定の影響

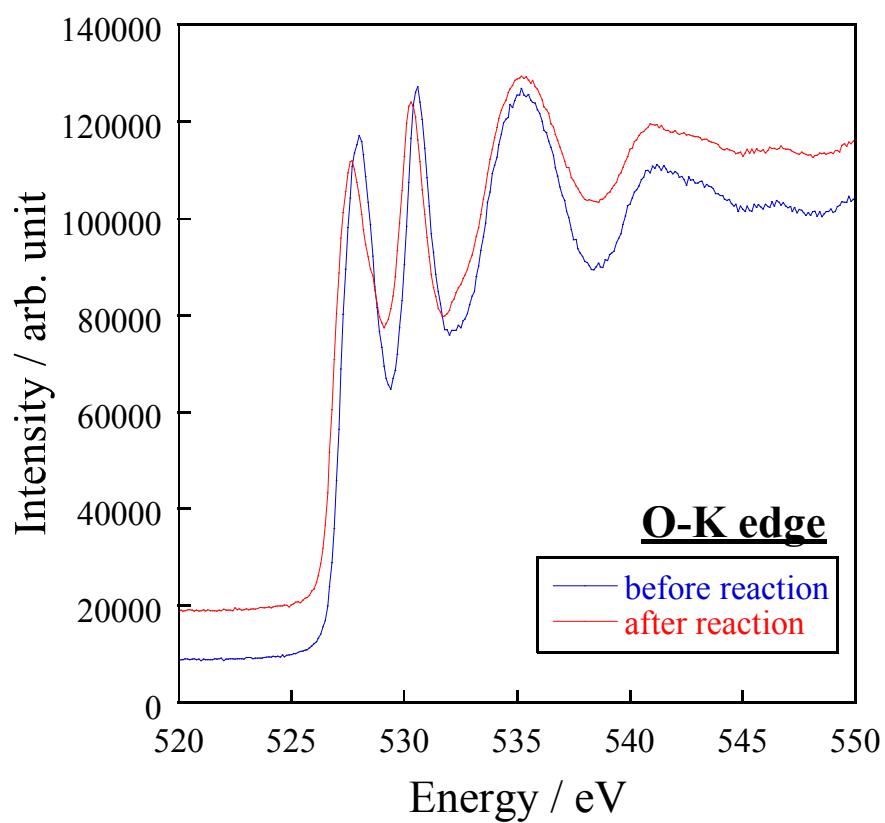


図 4.21 電場中でのメタン水蒸気改質前後の Pt/CeO₂ における O-K 端の軟 X 線吸収分光

4.4. 結論

電場中での触媒状態の評価を目的として、担体酸化物の電気伝導率測定、金属および担体のバルク構造評価、表面状態観測を行った。交流インピーダンス測定により得られた担体酸化物の電気伝導率から、電場の形成には 773 K において $\log \sigma = -5$ 以上、すなわち半導体程度の電気伝導率が必要であることが分かった。また酸化物担体のバルク電気伝導率と電場中での触媒活性に直接相関はなく、電場中での電気伝導機構は、交流インピーダンス測定における電気伝導機構とは異なる可能性が示唆された。またバルク構造評価より、電場印加による触媒担体の巨視的な構造変化はないことが分かった。また電場印加により担持金属が還元されており、メタンの解離が促進されていることが XAFS 測定からも明らかになった。また電気伝導に伴い触媒担体酸化物においてジュール熱が発生しているが、担持金属の温度上昇は比較的小さいことが示された。表面状態観測より、吸着種は担持金属上に吸着しており、担持金属の還元が促進されていることから、電場の印加によりメタンの解離吸着が促進されていることが示された。また電場印加中では水の回転スペクトルが観測されており、表面伝導のキャリアは吸着水のプロトン伝導であることが示された。すなわち電場中においては新たに触媒表面のプロトン伝導が併発していることが示された。

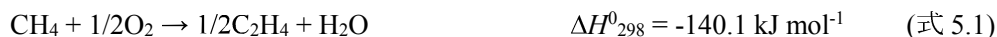
参考文献

- [1] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki, K. Okazaki, *Fuel*, **82** (2003) 2291.
- [2] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, Y. Tanaka, Y. Sekine, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **6** (2012) 266.
- [3] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56** (2013) 11.
- [4] 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善出版 (2008).
- [5] 水田進, 脇原将孝, 固体電気化学 実験法入門, 講談社サイエンティフィク (2001)
- [6] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線解析の実際, 朝倉書店 (2009)
- [7] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130** (2007) 15.
- [8] C. Li, Q. Xin, X.X. Guo, *Catal. Lett.*, **12** (1992) 297.
- [9] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **252** (2003) 107.
- [10] アトキンス 物理化学 (上), 千原秀明, 中村亘男訳
- [11] T. Shido, Y. Iwasaki, *J. Catal.*, **136** (1992) 493.
- [12] R. Craciun, W. Daniell, H. Knozinger, *Appl. Catal. A: Gen.*, **230** (2002) 153.
- [13] L.G. Appel, J.G. Eon, M. Schemal, *Catal. Lett.*, **56** (1998) 199.

第五章 電場中でのメタン酸化カップリング

5.1. 緒言

メタン酸化カップリング(Oxidative coupling of methane; OCM: 式 5.1)[1-7]は、工業的に価値のある C2 炭化水素(主にエチレン)を直接一段で合成できることから、天然ガスの有効利用法として注目されている反応である。



第 1 章で述べたように、本反応の活性点は酸化物触媒上の活性酸素種であり、反応の律速段階はメタン(CH₄)の CH 結合解離によるメチルラジカル(CH₃・)の生成である。酸化物上でのメタンの活性化は、メタンの構造的な安定性および高い CH 結合解離エネルギーのため 973 K 以上の高温を必要とする一方で、メチルラジカルのカップリングはラジカル反応であるため活性化エネルギーはほぼゼロである[1]。また本反応では C2 化合物(C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂)に加え、併発する酸化反応によって気相および触媒上で CO_x(CO + CO₂)が生成する。生成物である C2 の反応性が、原料であるメタンよりも高いために、C2 からの逐次酸化反応による CO_x の生成が進行する。そのためメタンの活性化に高温が必要であるが、高温では逐次的・非選択的逐次反応が進行してしまうという、転化率と選択率がトレードオフの関係にある。

このトレードオフの関係を脱却するために、低温でのメタンを活性化が検討されてきた[8-11]。Kado ら[8,9]は低エネルギーパルス(LEP)放電による単純脱水素カップリングを行い、常温で高い C2 収率が得られることを報告した。本プロセスにおいては、メタンは触媒上ではなく、電極間で生成する非平衡プラズマによって解離される。そのため無触媒かつ常温条件でも、LEP 放電によってメタンから C2 生成物が得られると報告している。ただし生成した C2 成分中には、工業的な化学原料として好ましくないアセチレン(C₂H₂)が多く含まれる。さらに電極間の短絡によって大量の炭素が析出するといった問題が挙げられる。これは非平衡プラズマによってメタンが、アセチレン生成や析出炭素の前駆体となる C もしくは CH まで解離されているためである。

そこで我々が検討してきた電場印加触媒反応[12,13]を用いることで、低温での触媒反応を実現させ、メタンから C2 生成物(C₂H₆ + C₂H₄)を得ることを狙った。我々は本反応の触媒として La₂O₃ を始めとした種々の希土類酸化物触媒に注目した。希土類酸化物は前述したアルカリ金属[2]を用いた触媒と比較して高い融点を有しているため、発熱反応に伴う温度上昇に対しても耐性を有し、安定した活性を維持すると考えられる。また La₂O₃ や SrO を一部置換した Sr-La₂O₃ (Sr/La = 1/50 – 1/20)は、従来型の OCM 反応に対して有効であることが広く知られている[3-5]。さらに Borchert らは、La₂O₃ 中へ SrO 置換による電気伝導率の制御を報告している[6]。そのため SrO 置換量を変化させることで触媒の電気伝導性を制御でき、電場中での触媒活性と電気伝導性の相関を明瞭に得ることが出来る。

一方で気相中での逐次的酸化反応を抑制する手法として、二酸化炭素を酸化剤に用いたメタン酸化カップリング (CO₂-OCM: 式 5.2)が検討されてきた[14,15]。



本反応の利点は、二酸化炭素の反応性が酸素よりも低いため、C2 生成物(C₂H₄ + C₂H₆)の逐次的・非選択的酸化反応を抑制できる点である。また発熱反応に伴う温度上昇も抑制できることから、本反応では上述のような転化率と選択率のトレードオフの関係は成立しにくい。しかしながらCO₂-OCM においては、メタンよりも高いCO-O 結合解離エネルギーに加え、吸熱反応による熱力学的な制約から、上述のメタン酸化カップリングよりも更に高い反応温度(> 1100 K)が必要とされる。またCO₂-OCM ではメタン炭酸ガス改質(DR: 式 3)も併発する。メタン炭酸ガス改質の生成物である合成ガス(H₂ + CO)も工業的に重要であるが、メタン酸化カップリングにより得られるエチレンは石油化学工業の主要な原料の一つであり、合成ガスよりも工業的な価値が高い。



高収率にエチレンを得るためにはメタンの活性化が必要であり、一般的にメタンの活性化は担持金属触媒が用いられる。しかし本反応条件で担持金属を用いると、メタン炭酸ガス改質が優先的に進行してしまうためC2 生成物を得ることが出来ない。そこで我々は反応の促進手法として、電場印加触媒反応に着目した。上述のメタン酸化カップリング、における触媒探索の知見を踏まえ、本系に有効な触媒を探索し、高いC2 収率を得ることを目的とする。

5.2. 実験操作

5.2.1. 触媒調製

触媒として La_2O_3 を始めとした種々の希土類酸化物、 SrO を一部置換した La_2O_3 ($\text{Sr-La}_2\text{O}_3$)、種々の元素を置換した ZrO_2 (M-ZrO_2 , $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba, La, Pr}$)を用いた。単一酸化物は市販(関東化学)を用い、 $\text{Sr-La}_2\text{O}_3$ および $\text{M-La}_2\text{O}_3$ はクエン酸重合法によって調製した。前駆体(La 源: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Zr 源: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Ca 源: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、Sr 源: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、Ba 源: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、Pr 源: $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を蒸留水に溶解し、エチレングリコールおよびクエン酸水溶液を添加した。水浴中で 353 K で 18 h 加熱した後、ホットスターラーを用いて溶液を完全に蒸発させた。得られたゲルをマッフル炉で 673 K にて 2 h 加熱し、その後空気流通下 1123 K にて 10 h 本焼成した。 $\text{Sr-La}_2\text{O}_3$ 触媒における Sr/La モル比は、1/20、1/50、1/200、1/500、1/2000、1/5000 とし、 ZrO_2 への La 置換量は、0、1、5、10、15、30、50 mol%とした。

5.2.2. 触媒性能評価試験

メタン酸化カップリングおよび二酸化炭素を酸化剤に用いたメタン酸化カップリングの触媒性能評価試験の、実験操作および実験条件を以下に示す。

5.2.2.1. メタン酸化カップリング

電場印加触媒反応における触媒活性評価試験は、石英製の固定床反応管(6, 8, 10 mm o. d.)を用いた。ステンレス製(2 mm o. d.)の電極を、石英管の両端から挿入し、触媒層上下端に接触させた。触媒重量は 200 mg、原料ガスの供給速度は $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 25/5/100 \text{ mL min}^{-1}$ を基準とし、W/F は 1.3 から $3.2 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ とした。反応管後段の氷水トラップにより生成物中の水を除去し、生成ガスは GC-FID および GC-TCD(Shimadzu Corp.)を用いて分析した。なお GC-FID は充填層カラムに Porapak N(GL Sciences Inc.)を用いて CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 に分離し、カラム後段の $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ によって生成物をメタン化して検出した。GC-TCD は充填層カラムに Molecular sieve 5A(GL Sciences Inc.)を用いて H_2 、 O_2 を分離、検出した。炭素を基準とした物質収支は、全ての試験において 95%以上であった。電場を用いない従来型の触媒活性評価試験も同様の反応器を用いて行った。その際の原料ガス組成は、 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 25/5/100$ もしくは $25/5/200 \text{ mL min}^{-1}$ であり、W/F は 0.02 から $0.5 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ 、反応温度は 948 から 1273 K とした。電圧は直流高圧電源を用いて触媒層に定電流が流れるように制御した(Current Cut-off)。その印加電圧は触媒の電気伝導率および反応条件に依存し、本試験においては 0.9 kV から 3.2 kV であった。電場印加中はデジタルオシロスコープによって電圧波形を観測しており、常にフラットであることを確認している。

5.2.2.2. 二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング

装置は前節 5.2.2.1.と同様のものを用い、異なる実験操作を以下に記す。充填した触媒量は 200 mg であり、原料ガスは CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹ で供給し、CH₄ ベースの W/F は 3.2 g-cat h⁻¹ とした。転化率および選択率は以下の式 5.4 から 5.7 を用いて算出した。

$$\text{CH}_4 \text{ conv.} = \text{sum of formation rate (CO}^*, \text{C}_2\text{H}_4 \text{ and C}_2\text{H}_6) / \text{inlet CH}_4 \text{ rate} \times 100 \quad (\text{式 5.4})$$

$$\text{CO}_2 \text{ conv.} = \text{formation rate (CO - CO}^*) / \text{inlet CO}_2 \text{ rate} \times 100 \quad (\text{式 5.5})$$

$$\text{Yield} = \text{formation rate} / \text{inlet CH}_4 \text{ rate} \times 100 \quad (\text{式 5.6})$$

$$\text{OCM selectivity} = \text{sum of C}_2 \text{ yield (C}_2\text{H}_4 \text{ and C}_2\text{H}_6) / \text{sum of yield (CO}^*, \text{C}_2\text{H}_4 \text{ and C}_2\text{H}_6) \times 100 \quad (\text{式 5.7})$$

式中の CO*は CH₄ 由来の炭素から生成した CO を示しており、以下式 5.8 に示す Asami らが報告している方法を用いて算出した[13]。

$$\text{CO}^* = \text{formation rate (H}_2 + \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_6 - 2 * \text{C}_2\text{H}_4) / 4 \quad (\text{式 5.8})$$

5.2.3. キャラクターゼーション

触媒のキャラクターゼーションとして XRD 測定、N₂ 吸着法による BET 表面積測定、昇温プログラム酸化測定(Temperature programmed oxidation: TPO)による析出炭素量測定を行った。触媒の結晶構造は、XRD 測定(RINT-2000; Rigaku Corp., 40 kV, 20 mA, Cu-K α with Ni filter)によって同定・評価した。全ての Sr-La₂O₃ 触媒において La₂O₃ の結晶構造を示したことから、SrO は La₂O₃ に置換していることがわかった。触媒の比表面積は、N₂ 吸着法によって測定し、BET 法(AUTOSORB-1; Quantachrome Instruments)によって算出した。Sr-La₂O₃ (Sr/La = 1/20、1/50、1/200、1/500、1/2000、1/5000、0)の比表面積は、それぞれ、0.55、2.46、3.44、1.09、0.85、1.18、2.33 m² g⁻¹であった。反応後の触媒への析出炭素量は、赤外ガス分析装置(CGT-700; Shimadzu Corp.)を用いて、昇温プログラム酸化反応(TPO: 10%O₂/N₂; 100 mL min⁻¹)にて求めた。スクリーニング試験を除く全ての試験において、10 mg g-cat⁻¹ 以下の析出炭素量であった。なお触媒の電気伝導率の測定・評価は、4 章と同様である。

5.3. 結果および考察

5.3.1. 電場中でのメタン酸化カップリングに有効な触媒の探索

まず電場中での酸素を酸化剤に用いた一般的なメタン酸化カップリングに対して有効な触媒の探索を行った。触媒探索の指針は、従来型のメタン酸化カップリングに高い活性を示す酸化物から着手し、電場中でメタン酸化カップリング活性を示すものを探索した。希土類酸化物は従来型のメタン酸化カップリングにおいて活性を示すことが報告されており[2-7]、また単一酸化物であるため今後の触媒設計に有意義な結果が得られると考えられる。表 5.1 に示すように、 CeO_2 と Gd_2O_3 を除き、希土類酸化物上には電場が形成せず火花(spark)放電が発生した。放電が発生した場合、これまでの報告と同様に[8,9]、高い CO および C_2H_2 選択率および多量の炭素析出が観測された。すなわち単一の希土類酸化物は電場中での反応に適當でないことが分かった。また電場中でのメタン改質反応において有効であった CeO_2 は、メタン酸化カップリング雰囲気においても電場が形成したが、燃料反応が優先的に進行し多量の CO_2 が生成した。この傾向は同様に燃焼活性を有する Fe_2O_3 についても同様であった。 CeO_2 や Fe_2O_3 は高い酸化還元能($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)を有するため、メタン酸化カップリングに適していないと考えられる。以上の希土類酸化物を中心としたスクリーニング試験より、単一酸化物では高い酸化還元能を有した触媒のみが電場を形成することが分かり、燃焼反応を併発するメタン酸化カップリングにおいては高い酸化還元能を有する触媒は適さないことが分かった。

単一酸化物において電場が形成しない要因は、前章で示したように電気伝導率が低いためであると考えられる。 La_2O_3 は従来型のメタン酸化カップリングに有効であるが知られているが [2-4]、その低い電気伝導率によって電場中では火花放電が発生した。そこで異種カチオンを一部置換することで酸化物の電気伝導性の向上を狙い、 La_2O_3 系触媒においても電場を形成させることを狙った。種々の元素を置換した La_2O_3 (5 mol%M- La_2O_3 ; M = Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Zr)を調製し、電場中でのメタン酸化カップリングを検討した。表 5.1 に示すように、2 価カチオンを置換した Ca- La_2O_3 、Sr- La_2O_3 、Ba- La_2O_3 触媒において電場が形成し、また Sr- La_2O_3 触媒において最も高い C_2 選択率(49.0%)を達成した。絶縁体の酸化物においても、異種カチオンを一部置換することで電場形成、電場中での触媒活性を有することが示された。また CeO_2 などの高い酸化還元能を有した酸化物と異なり、燃焼反応の併発は比較的抑制され、メタン酸化カップリングに適していることが示された。一方で Mg- La_2O_3 、Y- La_2O_3 、Zr- La_2O_3 においては電場が形成せず火花放電が発生した。Mg は同様に 2 価カチオンであるが、他元素と比較してイオン半径が小さいために(La: 1.03 ang., Mg: 0.72 ang., Ca: 1.00 ang., Sr: 1.18 ang., Ba: 1.35 ang.)、 La_2O_3 中に固溶せず析出してしまったと考えられる。また 3 価カチオンである Y(0.90 ang.)は十分に置換されうるイオン半径を有しているが、電気伝導率を向上させる促進剤として機能しなかった可能性が考えられる。また 4 価カチオンである Zr(0.72 ang.)は、Mg と同様に La_2O_3 中に置換されていないと考えられる。これらの結果より、電場中で最も高い収率を示した Sr- La_2O_3 触媒に着目し、SrO 置換が電場形成に及ぼした効果、高収率を示す条件の探索を進める。

表 5.1 電場中でのメタン酸化カップリングにおける触媒探索

Catalyst	Voltage / kV	CH ₄ conv. / %	O ₂ conv. / %	Selectivity / %				Molar ratio / -
				C2	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
Blank	discharge	13.7	23.8	5.9	37.4	0.5	56.1	1.8
La ₂ O ₃	discharge	4.9	17.2	10.8	54.7	23.1	11.4	0.69
CeO ₂	0.7	10.1	97.4	0.0	0.9	99.1	0.0	-
Nd ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Sm ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Eu ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	0.8	10.3	46.5	39.2	28.3	31.7	0.8	0.53
Dy ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.5	4.1	42.9	0.0	0.3	99.7	0.0	-
Mg-La ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Ca-La ₂ O ₃	1.1	10.4	60.6	43.2	19.7	35.5	0.4	0.52
Sr-La ₂ O ₃	0.9	9.8	59.1	48.9	11.9	39.2	0.0	0.34
Ba-La ₂ O ₃	0.9	6.6	34.0	34.1	26.7	35.7	3.5	0.51
Y-La ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-
Zr-La ₂ O ₃	discharge	-	-	-	-	-	-	-

* C2 selectivity = C₂H₄ selectivity + C₂H₆ selectivity

実験条件;

Furnace temperature: 423 K, W/F: 3.2 g-cat h mol⁻¹, input current: 3.0 mA, feed flow rate: CH₄/O₂/Ar = 25/5/100 mL min⁻¹.

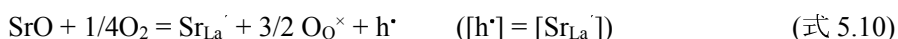
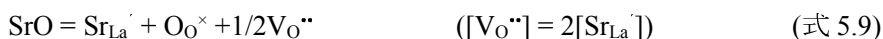
5.3.2. 電場中でのメタン酸化カップリングにおける Sr/La 比の効果

La₂O₃ 触媒上では電場は形成されずに火花放電が発生したが、SrO を La₂O₃ 中に一部置換することで安定した電場が形成しメタン酸化カップリング活性が発現した。SrO の La₂O₃ 置換効果を検討するため、種々の Sr/La 比を有した Sr-La₂O₃ を用いて電場中でのメタン酸化カップリングを行った。その結果を表 5.2 および図 5.1 に示す。Sr/La 比が 1/200 を上回る Sr-La₂O₃ 触媒においては電場が形成しメタン酸化カップリング活性を示したが、Sr/La 比が 1/500 を下回る触媒上では放電が発生した。このことから電場形成には、Sr-La₂O₃ 中に置換された Sr イオンの量が重要であることが示された。表 5.2 および図 5.1 に示すように、Sr/La = 1/200 および Sr/La = 1/20 の Sr-La₂O₃ 触媒上における電場中でのメタン酸化カップリングは、C₂H₂ 生成なしに、高い C₂(C₂H₄+C₂H₆) 選択率およびメタン転化率を示した。一方で Sr/La = 1/2000 の Sr-La₂O₃ 触媒上では C₂H₂ が生成し、また気相中での非選択的酸化反応の特徴である高い CO 選択率が示された。

またこの結果を従来型のメタン酸化カップリングと比較するために、高温での触媒反応を行った。選択率を比較するためには同一転化率条件が必要であるため、表 5.2 に示すように低 W/F 条件で従来型の触媒反応を行った。最も転化率が近い点(従来型の触媒反応: 1003 K)と比較すると、C₂ 選択率は従来型の触媒反応の方が若干高いものの、高い C₂H₄/C₂H₆ 比を示した。このことから電場中ではエタン生成後の逐次的な脱水素反応が、従来型の触媒反応と比較して、より進行していることが示された。すなわち目的生成物であるエチレンの収率が、従来型の触媒反応よりも高いことが分かった。また更に高温(1273 K)で触媒反応を行った際の選択率と比較すると、表 5.2 に示すように、C₂H₄/C₂H₆ 比は高温反応の方が高い値を示したが、選択率が従来型の触媒反応よりも若干高いことが分かった。このことから、電場中でのメタン酸化カップリングは、高収率にエチレンを得る手法として有効であることが分かった。

この結果を図 5.2 にまとめる。選択率を比較すると、従来型の高温での触媒反応と同等程度であるが、前述のようにエチレン収率に関して優位性が示された。一方で放電による活性化と比較すると、電場中でのメタン酸化カップリングにおいては C₂H₂ 生成が抑制されるため、高い C₂ 選択率を達成できることが分かった。また放電形成に 2.8 kV という高エネルギーを必要とするのに対して、電場中でのメタン酸化カップリングにおいては 0.9 kV と比較的マイルドな条件でメタンを活性化することが出来た。

次に SrO 置換が電場形成に及ぼす影響に関して考察する。前章で示したように、Sr カチオンを La₂O₃ 酸化物に置換することで電気伝導率は向上する。そこで得られた 773 K、不活性ガス(Ar)中の Sr-La₂O₃ 触媒の電気伝導率を図 5.3 に示す。図 5.3 の電気伝導率の結果と図 5.1 の電場中でのメタン酸化カップリング活性を比較すると、773 K における電気伝導率が $\log \sigma > -5$ 程度の酸化物が、電場形成に有効な電気伝導率であることが分かった。Sr-La₂O₃ における電気伝導キャリアは、Kroger-Vink の式を用いて、以下のように示すことが出来る。なお()中の式は電気的中性条件を示している。



これら式より、Sr-La₂O₃ 中の電気伝導キャリアは、酸素イオン欠陥もしくは電子正孔(ホール)であることが分かる。すなわち Sr-La₂O₃ における電気伝導キャリアは酸素イオン欠陥もしくは電子正孔であることが分かった。一方で 5.3.1. で示したように、高い酸化還元能を有する CeO₂ や Fe₂O₃ はメタン酸化カップリングに適さず、完全燃焼反応が優先的に進行することが分かっている。酸素イオン欠陥が電気伝導キャリアであった場合、その反応性の高い酸素によって燃焼反応が優先的に進行すると考えられる。そのため本系における電気伝導キャリアは電子正孔(ホール)であると考えられる。すなわち SrO 置換により La₂O₃ に P 型半導性が現れ、それによって電場が形成すると考えられる。この電子正孔(ホール)は、電氣的にプロトン解離能を有すると考えられ、そのためメタンの活性化さらには逐次的な脱水素反応が促進されていると考えられる。

また 5.3.1. において Mg-La₂O₃ や Y-La₂O₃ 触媒上においても、La₂O₃ 触媒上と同様に電場が形成せずに放電が発生することが示された。そこで種々の M-La₂O₃ (M/La = 1/20, M = Sr, Ca, Mg, Y)の電気伝導率の測定を行い、電場形成と触媒の電気伝導率の相関の補足を行った。その電気伝導率を図 5.4 に示す。電場が形成しなかった Mg-La₂O₃ および Y-La₂O₃ は他の M-La₂O₃ と比較して電気伝導率が低く、973 K における電気伝導率は La₂O₃ と同様およびそれ以下の電気伝導率を示した。このことから MgO はイオン半径の違いから La₂O₃ 中に置換されず、Y₂O₃ は同価のカチオンであるため電気伝導率の向上が達成されなかったと考えられる。

これらの現象を図 5.5 に図示する。La₂O₃ は絶縁性の酸化物であるため電場が形成せずに放電が発生しプラズマ反応が進行する。そこで異種カチオンである SrO を一部置換することで、電子正孔(ホール)をキャリアとする P 型半導性が発現し、電気伝導率が向上して電場が形成するに十分な電気伝導率(およそ log σ > -5)に到達する。また電子正孔(ホール)が電氣的に水素解離を促進し、メタンの活性化やエタンの脱水素反応を促進していることが分かった。

表 5.2 Sr-La₂O₃ を用いた電場中でのメタン酸化カップリングにおける Sr/La 比の影響 [17].

Catalyst	DC supply	Furnace Temp. / K	CH ₄ conv. / %	Selectivity / %				Molar ratio / -
				C2	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
La ₂ O ₃ ¹	with DC discharge	423	6.4	16.1	43.9	34.3	5.8	0.5
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/2000) ¹	with DC discharge	423	6.7	12.0	43.9	35.2	8.8	0.5
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/2000) ²	without DC	1023	7.5	58.7	21.5	19.9	0.0	0.3
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/200) ¹	with DC EF	423	11.5	34.2	18.8	46.2	0.0	0.4
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/20) ¹	with DC EF	423	8.9	49.0	15.7	34.9	0.0	0.5
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/20) ³	without DC	948	5.2	34.6	29.5	35.9	0.0	0.1
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/20) ²	without DC	1003	7.2	56.2	16.2	27.7	0.0	0.2
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/20) ⁴	without DC	1273	4.2	42.9	13.5	43.6	0.0	0.3
Sr-La ₂ O ₃ (Sr/La=1/20) ⁵	without DC	1273	7.4	45.6	15.0	39.3	0.0	0.7

1 Reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/100 mL min⁻¹, furnace temperature 423 K, input current 3.0 mA, catalyst loading 200 mg, W/F = 3.2 g-cat h mol⁻¹.

2 Conventional catalytic reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/200 mL min⁻¹, catalyst loading 30 mg, W/F = 0.5 g-cat h mol⁻¹.

3 Conventional catalytic reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/100 mL min⁻¹, catalyst loading 30 mg, W/F = 0.5 g-cat h mol⁻¹.

4 Conventional catalytic reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/200 mL min⁻¹, catalyst loading 1 mg, W/F = 0.02 g-cat h mol⁻¹.

5 Conventional catalytic reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/100 mL min⁻¹, catalyst loading 1 mg, W/F = 0.02 g-cat h mol⁻¹.

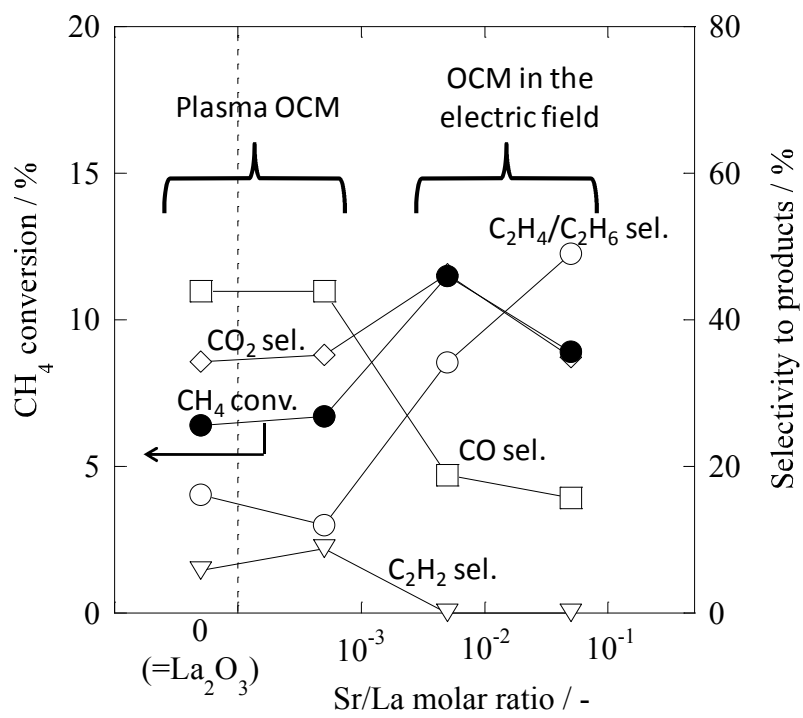


図 5.1 Sr-La₂O₃ を用いた電場中でのメタン酸化カップリングにおける Sr/La 比の影響 [17].

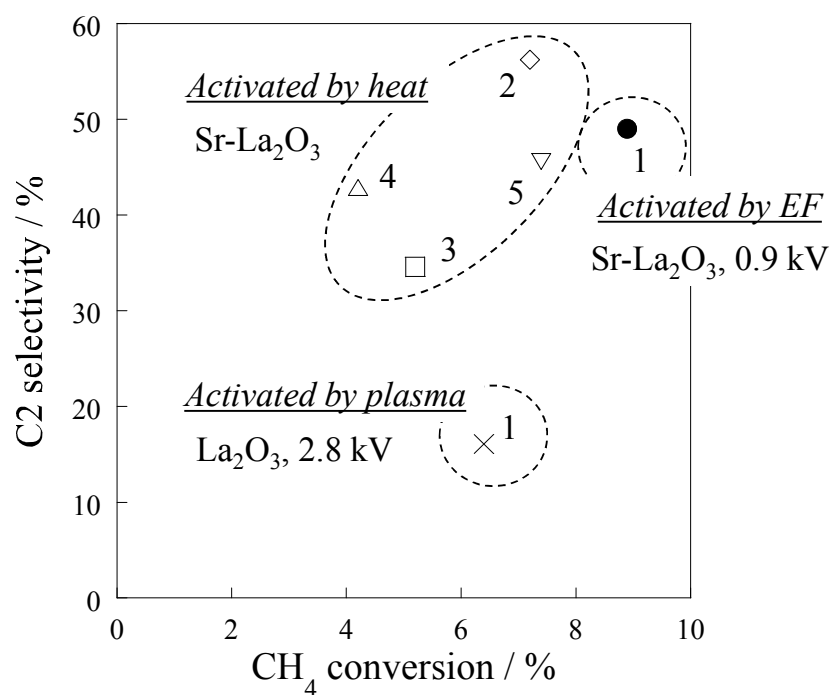


図 5.2 Sr-La₂O₃ を用いたメタン酸化カップリングにおける転化率と選択率の関係

1 Reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/100 mL min⁻¹, furnace temperature 423 K, input current 3.0 mA, catalyst loading 200 mg

2-5 Conventional catalytic reaction conditions; CH₄/O₂/Ar = 25/5/100-200 mL min⁻¹, catalyst loading 30 mg (2,3) 1mg (4,5), furnace temperature 1003 K (2) 948 K (3) 1273 K (4,5).

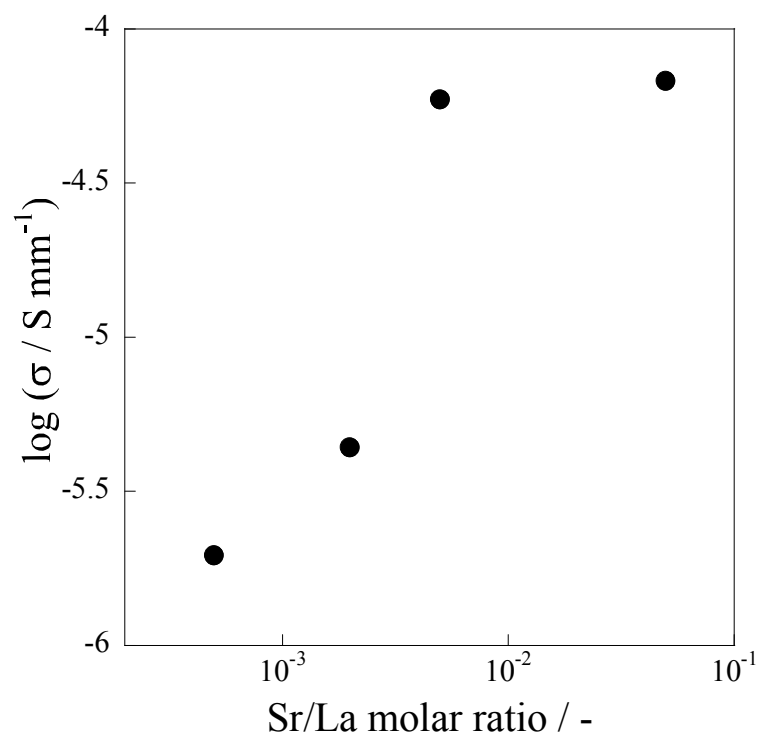


図 5.3 Sr-La₂O₃ の不活性ガス雰囲気中の電気伝導率 [17].

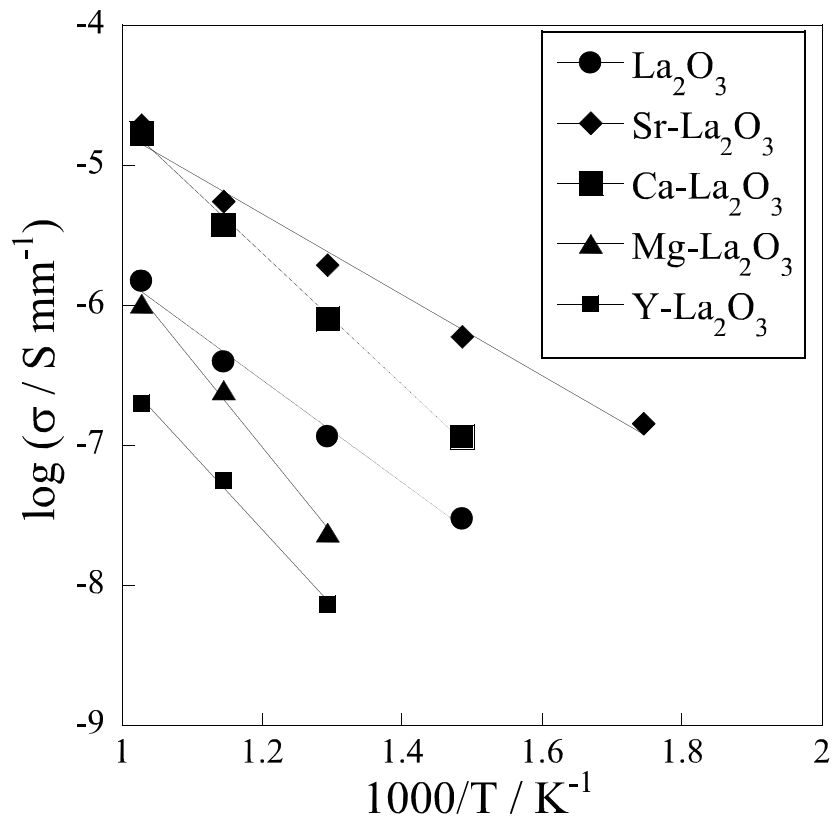


図 5.4 不活性ガス雰囲気中での M-La₂O₃ (M/La = 1/20, M = Sr, Ca, Mg, Y)の電気伝導率

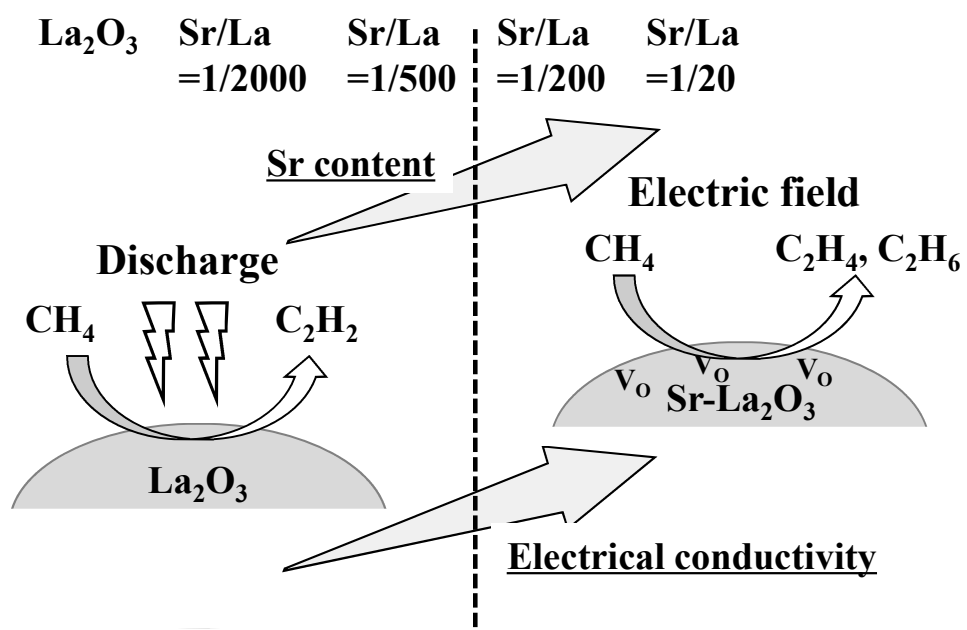


図 5.5 Sr-La₂O₃ を用いた電場中でのメタン酸化カップリングにおける Sr 置換効果のイメージ図

5.3.3. 電場中でのメタン酸化カップリングにおける反応条件の効果

前節で示したように、SrO の置換によって La₂O₃ に P 型半導性が発現し、電場が形成されメタン酸化カップリング活性が発現することが分かった。触媒層中の微視的な電気伝導パスは明らかになったが、装置のスケールアップを考慮し、触媒層中の巨視的な電気伝導パス、すなわち触媒層全体が活性化されているのかを検討する必要がある。そこで Sr/La = 1/20 の Sr-La₂O₃ 触媒を用いて、様々な条件で電場中でのメタン酸化カップリングを行い、電場の効果が触媒層全体に及ぼすかを検討した。手法としては、種々の原料ガス供給速度、触媒重量(層高)および反応管径で電場中でのメタン酸化カップリングを行い、その触媒活性(主にメタン転化率)に関して評価した。まず原料ガス供給速度に関して、そのメタン転化率は、従来型の触媒反応と同様に、電場中でのメタン酸化カップリングにおいても接触時間(W/F)に比例することが分かった。また触媒重量を変化させた際にも同様の傾向であり、メタン転化率は接触時間(W/F)に依存した。しかし反応管径を変化させた試験においても、同一接触時間(W/F)にも関わらず、管径の増大に伴い触媒活性が低下した。これに対して、触媒層高を一定にすると、反応管径を変化させているため W/F が変化しているにも関わらず、メタン転化率はほぼ一定となった。この反応管径に対する結果は従来型のメタン酸化カップリングでは観測されず、電場中での反応に特異であると考えられる。なお一連の試験において、C₂ 選択率に顕著な変化は見られなかった。

上記の結果に基づき、以下に示す有効接触時間(Effective contact time: ETC)を定義する。従来型の触媒反応における接触時間は GHSV(h⁻¹)や W/F(g-cat h mol⁻¹)として定義される。上述のように同一の反応管径を用いた際には接触時間(W/F)に依存するものの、触媒層を電極と垂直方向に拡大しても活性の向上は見られなかった。このことから電極間に存在する触媒が電場によって活性化されていると考え、触媒層高(=電極間距離)を電極間にある触媒と見立て、式 5.11 より有効接触時間を算出した。

$$ECT (\text{mm min mmol}^{-1}) = \text{Gap distance (mm)} / \text{Feed flow rate (mmol min}^{-1}) \quad (\text{式 5.11})$$

種々の試験における、メタン転化率の有効接触時間依存性を図 5.6 に示す。図 5.6 に示すようにメタン転化率と有効接触時間に比例関係が成立していることから、電場によって活性化される触媒は、触媒層全体ではなく、電極間にある触媒であることが分かった。併せて、通電パスは触媒層全体に広がっているのではなく、電極間の最短パスのみで形成されていることが分かった。

また触媒層の温度を検討するために、発光スペクトルを測定し、プランクの輻射法則から最高温度を算出した。メタン酸化カップリングは発熱反応であるため、電場印加に伴うジュール熱以外にも、反応熱によって触媒層温度は上昇する。触媒層下端に設置した熱電対によって、触媒層雰囲気温度は測定しているものの、上述のように電極間にある触媒のみが活性化されるため、触媒層全体には温度勾配が生じていると考えられる。そしてプランクの輻射法則より最高温度を算出した結果、最高温度は 1200 K 以上にまで達していることが分かった。この温度における発熱反応分を算出するため、メタン転化率および反応エンタルピーから、反応の進行によって生成される熱量を算出し、1200 K まで温度上昇させるガス顕熱と比較した。その結果、温度上昇における

約半分が、反応熱によって供給されていることが分かり、残りの半分は電気伝導に伴うジュール熱であることが分かった。1200 K の約半分のジュール熱では 800 K 程度までしか温度上昇せず、従来型のメタン酸化カップリングは進行しないことから、電場によって反応が進行していることが示唆された。

以上のように反応の進行に伴い、反応熱により触媒層の温度上昇が生じていることが分かった。この温度上昇が気相での逐次的・非選択的酸化反応を促進しているのではないかと考え、原料ガス(CH_4/O_2)分圧を変化させ、気相中での逐次酸化反応の抑制を試みた。その結果を図 5.7 に示す。従来型のメタン酸化カップリングと同様に、原料ガス中のメタン分圧が増加するに伴い、 C_2 選択率が向上し、 CO_2 選択率が減少した。なお本試験における CO 選択率はほぼ一定であった。 CH_4/O_2 比が 10 の際に、最も高い C_2 選択率(59 %)を達成した。一方で酸素分圧を増加させた場合、逐次酸化反応の進行に伴う C_2 選択率の減少が起こった。これは気相温度上昇の影響が顕著に表れているものと考えられる。そのため従来型のメタン酸化カップリングと類似した傾向を示し、電場特有の低温での逐次酸化反応の抑制が達成されていないものと考えられる。

また同様の観点から、投入エネルギーを制御することによる逐次酸化反応の抑制を狙った。メタン酸化カップリングの電流値依存性を表 5.3 に示す。低電流領域においては、電流値の増加に伴いメタン転化率が向上したものの、 C_2 選択率に顕著な変化は現れなかった。また高電流領域ではメタン転化率の著しい向上は見られず、 C_2 選択率は電流値の上昇に伴い減少した。このことから、高エネルギー(約 3 W 以上)の投入は、気相での逐次的および非選択的酸化反応に影響を及ぼし、 C_2 収率の向上には寄与しないことが分かった。また低電流領域ではメタン活性化に十分な電気的アシストが達成されずメタン転化率が減少する傾向を示した。以上の結果より、電場印加触媒反応は低温で反応を駆動させる特性を有しているが、発熱反応においては反応熱による温度上昇を抑制することは出来ず、電場印加触媒反応の特徴である低温化が十分に活かされないことが分かった。

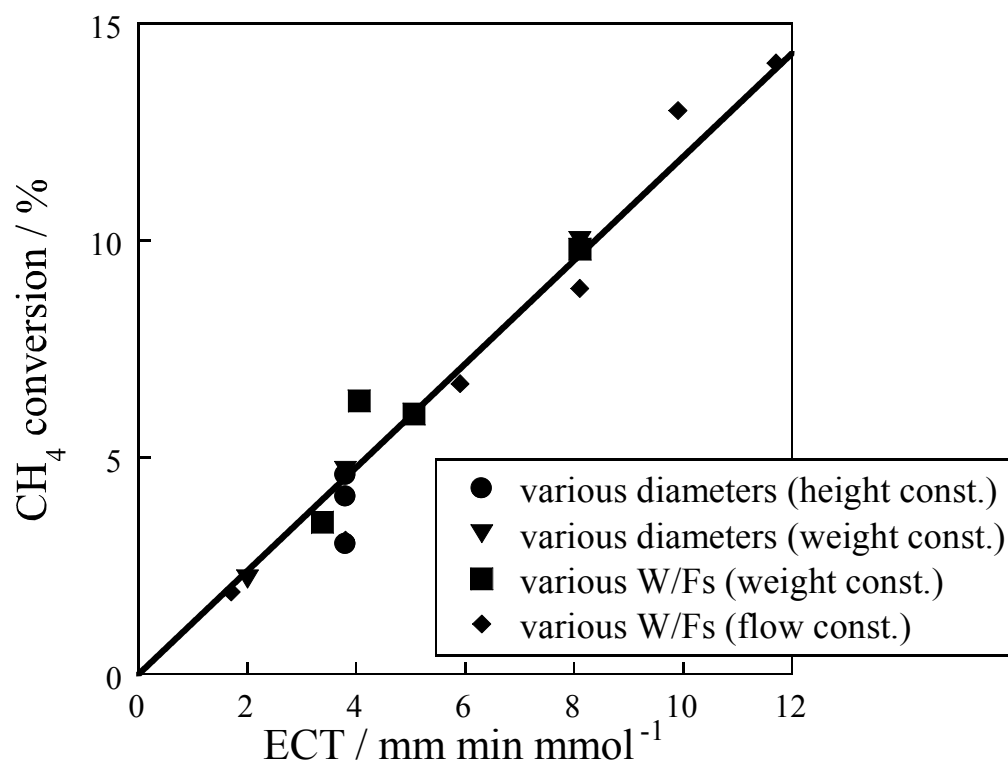


図 5.6 電場中でのメタン酸化カップリングにおける種々の実験条件での有効接触時間とメタン転化率の相関 [17].

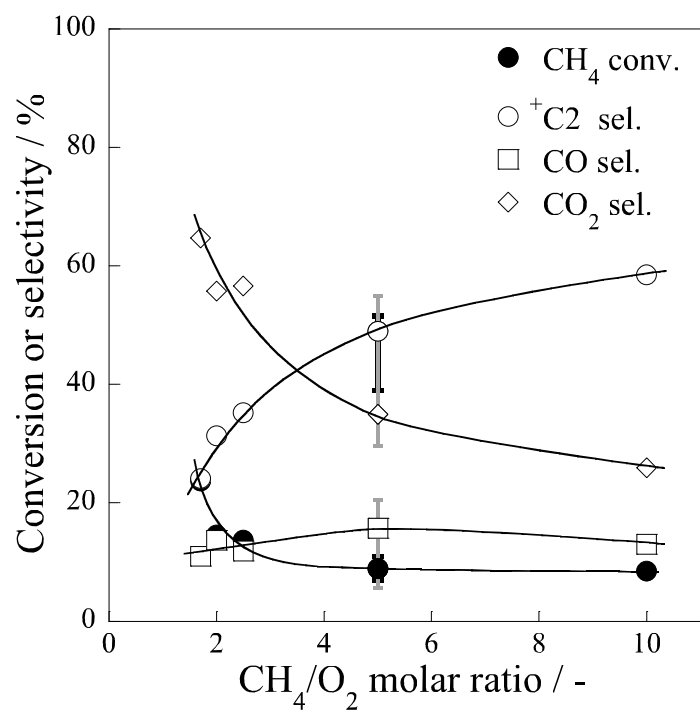


図 5.7 電場中でのメタン酸化カップリングにおける CH₄/O₂ 比の影響 [17]

表 5.3 電場中でのメタン酸化カップリングにおける投入電流の影響 [17]

Current / mA	CH ₄ conv. / %	O ₂ conv. / %	Selectivity / %			Voltage / kV	Power / W
			C2	CO	CO ₂		
1	0.6	9.7	45.4	23.2	31.4	1.7	1.7
3	6.8	48.0	48.8	9.5	41.8	0.9	2.7
5	19.1	68.2	39.6	14.9	45.5	0.6	3.0
7	11.8	80.4	34.1	23.0	42.9	0.5	3.5
9	12.8	77.3	29.1	31.0	39.9	0.4	3.6

実験条件:

Sr-La₂O₃ (Sr/La = 1/20) catalyst, 423 K furnace temperature, W/F = 3.2 g-cat h mol⁻¹.

5.3.4. 二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング

上述のように発熱反応に伴う触媒層温度の上昇を抑制することを目的として、二酸化炭素を用いた電場中でのメタン酸化カップリングを行った。電場印加触媒反応は発熱反応においては適しておらず、特徴である低温化の恩恵を受けにくい。そこで吸熱反応系にすることで、低温・高活性の恩恵を顕著に受けることを狙った。まず反応系が異なることから、電場中での本反応に有効な触媒の探索を行った。従来型の反応においては、Asami らによって希土類酸化物が有効であることが報告されている[14]。希土類酸化物に電場を印加すると、 CeO_2 と Pr_6O_{11} を除く希土類酸化物は、電場が形成せず放電が発生した。また CeO_2 上での触媒活性は非常に低く、 Pr_6O_{11} 上では初期活性は高いものの、結晶構造の崩壊に伴う活性劣化が観測された。また上述の酸素を酸化剤に用いたメタン酸化カップリングにおいて高活性を示した $\text{M-La}_2\text{O}_3$ についても活性評価試験を行ったが、炭素析出に伴う電極間の短絡が観測された。一方で ZrO_2 触媒は、他の触媒と比較して、比較的高い転化率を示した。Stagg-Williams らは ZrO_2 に La_2O_3 を一部置換すること (La-ZrO_2) で、触媒の安定性および二酸化炭素の活性化能が向上することを報告している[16]。本触媒を用いて電場中でメタン酸化カップリングを行った結果、 ZrO_2 よりも選択率が向上し、その OCM 選択率は 31.2% にまで達した。

この La 置換効果を検討するため、種々の置換量を有した La-ZrO_2 を用いて電場中での二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリングを行った。その結果表 5.4 に示す。電場中での ZrO_2 上における OCM (C_2H_4 , C_2H_6) 選択率は低い (10.6%) のに対して、 ZrO_2 中に La を置換することで OCM 選択率が向上した。最大の OCM 収率は、5 mol% La-ZrO_2 を用いた際であり、その値は約 30% に達した。一方で 10 mol% 以上 La_2O_3 を置換した場合は、OCM 選択率は減少した。また 30 mol% および 50 mol%、 La_2O_3 を置換した La-ZrO_2 においては、電場は形成するものの触媒活性は発現しなかった。この La 置換効果を触媒の結晶構造を評価した。種々の La-ZrO_2 の XRD パターンを図 5.8 に示す。 ZrO_2 の XRD パターンから、monoclinic 構造であることが分かった。また図 5.7 中には示していないが、30 mol% および 50 mol%、 La_2O_3 を置換した La-ZrO_2 は pyrochlore 構造 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) を示した。またその他の La-ZrO_2 触媒に関しては、tetragonal 構造を示した。これら tetragonal 構造を有する La-ZrO_2 の中でも、5 mol% La-ZrO_2 の XRD パターンが、最も鋭く、不純相も見られなかった。1 mol% La-ZrO_2 では、XRD パターン中に、monoclinic 構造の不純相が観測され、10 mol% および 15 mol%、 La_2O_3 を置換した ZrO_2 においては、tetragonal 構造のピークが低角度側にシフトしていた。また BET 法によって算出した比表面積は、表 5.4 に示すように触媒活性と相関がないことが分かった。さらに投入電力も、全ての触媒においてほぼ一定であったことから、tetragonal 構造の La-ZrO_2 が電場中での二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリングに有効であることが分かった。またこの ZrO_2 構造の効果を検討するために、他の置換剤であるイットリウムを用いた試験を行った。調製した 10 mol% Y-ZrO_2 は、 ZrO_2 の tetragonal 構造と同様であったにも関わらず、触媒活性は極めて低いことが分かった (メタン転化率 0.1%)。すなわち置換された La 原子、tetragonal 構造の ZrO_2 および電場印加による相互作用によって、高い C_2 収率が達成されていることが明らかになった。

さらに 10 mol%La-ZrO₂ 触媒を用いて、従来型の触媒活性と、電場中での触媒活性を比較した。従来型の触媒反応における触媒活性の温度依存性および電場中での触媒反応の電流値依存性を表 5.5 に示す。電場中での触媒反応においては、僅か 423 K という低温においても高い転化率を示したのに対して、従来型の触媒反応においては 1173 K という高温域においても、転化率は 2%以下の低い値を示した。前述の発熱反応においては、局所的に 1200 K 以上の高温になっていたが、本系においても同様の温度であったとしても、電場中での触媒反応に匹敵する転化率は達成できない。すなわち二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリングにおいては、酸素を用いた場合よりも電場の効果が大きいことがわかった。また表 5.5 に示すように電流値の増加に伴いメタン転化率が向上し、10%以上と非常に高い転化率を達成した。

表 5.4 種々の La-ZrO₂ を用いた電場中での二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング [18].

La content / mol%	BET SSA / m ² g-cat ⁻¹	Voltage / kV	Conv. / %		Selectivity / %
			CH ₄	CO ₂	
0	0.6	2.2	7.2	11.8	10.6
1	2.9	2.0	6.5	9.7	18.4
5	9.0	2.0	3.2	4.1	31.2
10	16.8	2.1	4.6	7.0	25.5
15	16.4	2.3	5.8	7.2	21.7

実験条件;

Catalyst weight: 200 mg, input current: 3.0 mA, feed flow rate: CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹, furnace temperature: 423 K

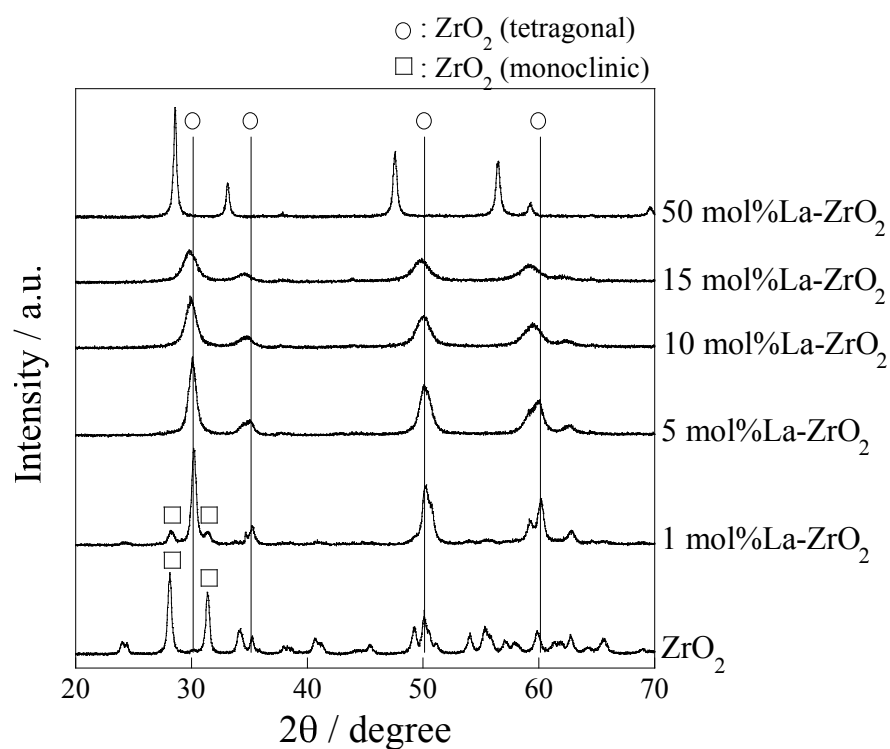


図 5.8 種々の La-ZrO₂ の XRD 回折パターン [18]

○: tetragonal structure, □: monoclinic structure.

表 5.5 従来型および電場中での二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリングの比較 [18]

Current / mA	Ex. Temp. / K	Conv. / %		Selectivity / %
		CH ₄	CO ₂	
	1073	0.2	0.3	51.8
No EF	1123	0.4	0.8	43.8
	1173	0.9	1.7	41.8
3	423	4.7	6.0	25.3
5	423	10.8	13.6	15.0
7	423	11.0	13.8	15.4

実験条件;

Catalyst weight: 200 mg, input current: 0.0–7.0 mA, feed flow rate: CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹,
furnace temperature: 423–1173 K

5.4. 結論

メタンからの直接転換反応であるメタン酸化カップリングに対して、電場を用いることによる低温化に関して検討を行った。種々の触媒を検討した結果、Sr-La₂O₃ (Sr/La = 1/20)触媒が高い活性を示し、C₂ 収率は最大で約 5%を達成した。また SrO 置換効果を、触媒活性および電気伝導率の観点から検討した結果、Sr/La 比が 1/500 以下の場合、電気伝導率が低いために電場が形成せず放電が活性した。Sr 置換量を増大させ、773 K における電気伝導率が $\log \sigma > -5$ に達すると、電場が形成し安定した触媒活性を発現することが分かった。また種々の反応条件を検討した結果、本系において電場は触媒層全体に影響を及ぼさず、電極間にある触媒のみを活性化することが明らかになった。その際は発熱反応の進行に伴い局所的に加熱し、最大で 1200 K にまで達していることが分かった。この温度勾配によって気相でも逐次的・非選択的な酸化反応が進行してしまい、酸素を用いた電場中でのメタン酸化カップリングにおいては、電場特有の低温化という利点が十分に発揮されないことが分かった。

また La-ZrO₂ 触媒上での二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリングを電場中で行った。従来型の触媒反応においては、1173 K という高温域においても転化率は 2%に達しないが、電場中での触媒反応においては最大で 10%を上回る転化率を達成した。置換した La₂O₃ により、低温域でも ZrO₂ を tetragonal 相が安定化し、より結晶性の高い触媒(5 mol%La-ZrO₂)が最も高い OCM 選択率を示した(31.2%)。また同様の構造でも Y₂O₃ を置換した場合は活性を示さなかったことから、置換した La 原子、tetragonal 相の ZrO₂、電場印加による相互作用によって、電場中で高い触媒活性が発現したことが分かった。

参考文献

- [1] R. Burch, G.D. Squire, S.C. Tsang, *Appl. Catal.*, **43** (1988) 105.
- [2] J.H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 970.
- [3] V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Catal.*, **130** (1991) 411.
- [4] J.M. Deboy, R.F. Hicks, *J. Catal.*, **113** (1988) 517.
- [5] C. Mirodatos, A. Holmen, R. Mariscal, G.A. Martin, *Catal. Today*, **6** (1990) 601.
- [6] K. Otsuka, K. Jinno, A. Morikawa, *J. Catal.*, **100** (1986) 353.
- [7] H. Borchert, M. Baerns, *J. Catal.* **168** (1997) 315.
- [8] S. Kado, Y. Sekine, K. Fujimoto, *Chem. Commun.*, **24** (1999) 2485.
- [9] S. Kado, Y. Sekine, T. Nozaki, K. Okazaki, *Catal. Today*, **89** (2004) 47.
- [10] C. Liu, A. Marafee, R. Mallinson, L. Lobban, *Appl. Catal. A*, **164** (1997) 21.
- [11] A. Marafee, C. Liu, G. Xu, R. Mallinson, L. Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 632.
- [12] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, **171** (2011) 116.
- [13] K. Tanaka, Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **41** (2012) 351.
- [14] K. Asami, T. Fujita, K. Kusakabe, Y. Nishiyama, Y. Ohtsuka, *Appl. Catal. A : Gen.*, **126** (1995) 245.
- [15] Y. Wang, Y. Ohtsuka, *Appl. Catal. A: Gen.*, **219** (2001) 183.
- [16] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco, *J. Catal.*, **194** (2000) 240.
- [17] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, Y. Tanaka, Y. Sekine, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **6** (2012) 266.
- [18] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine, *Fuel*, **107** (2013) 879.

第六章 総括

我々は種々のメタン転換反応・水素製造反応を電場中で行い、電場印加による反応促進効果に関して検討した。この電場印加触媒反応は、従来型の触媒反応においては反応が進行しない低温域で反応を進行させることが出来、高温に由来する諸問題の解決や、種々のプロセスにおけるエネルギー効率改善が可能なプロセスである。本プロセスにおける電場印加による反応促進効果の解明は、更なるエネルギー効率改善に大きく貢献でき、更なる利用拡大に非常に重要な知見となる。

第2章では、メタン転換反応とくにメタン水蒸気改質を電場中で行った。これまで電場中での本反応に高い活性を示すことが分かっている貴金属を担持した CeO_2 および $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 触媒を用いて、本プロセスにおける電流・電圧が活性に及ぼす影響を検討し、また電場中での反応機構を検討した。本プロセスにおいては担持金属量と投入電流によって触媒活性が決定することが分かった。低担持量の触媒においては、その触媒活性は担持金属量に強く依存し、高担持量の触媒においては投入電流に強く依存した。また触媒担体に関して検討した結果、半導体程度の電気伝導率を有した酸化物が本プロセスに有効であることが分かった。ただし電気伝導率と触媒活性に相関はなく、電気伝導率は電場形成可否に直接影響することが分かった。また本プロセスではオームの法則には則らない特異な電流電圧特性を示した。これは表面のプロトン伝導が併発しているために引き起こされていることが推察された。さらに反応速度論解析を行った結果、従来型の触媒反応と比較して、水に対する分圧依存性が向上していること、また見かけ活性化エネルギーが大幅に低下していることが明らかになった。このことから従来型の触媒反応における律速段階であるメタンの解離吸着が電場印加により促進され、水に関連する素反応が律速段階へと変化した。すなわち電場印加による反応促進効果は、担持金属上のメタン解離吸着を促進させることであり、表面のプロトン伝導が併発することで、水に関連する素過程が律速段階へと移行したことが分かった。メタン水蒸気改質に加えて、二酸化炭素を用いたメタン炭酸ガス改質を行った。本反応に対しても、電場中で反応を行うことで見かけ活性化エネルギーの低下が観測され、メタン水蒸気改質だけでなく、メタン炭酸ガス改質にも有効であることが示された。このようにメタン転換反応に電場は有効であり、見かけ活性化エネルギーを大幅に低下させ低温での反応を達成することが出来ることが分かった。

第3章では電場中で水性ガスシフト反応を行い、電場印加による反応促進効果に関して詳細に検討した。種々の触媒を検討した結果、 Pt/La-ZrO_2 が電場中で高い触媒活性を発現することを見出した。本触媒を用いて反応速度論解析を行った結果、従来型の触媒反応においては表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)で進行していることが示された。これに対して電場中の触媒反応においては、見かけ活性化エネルギーの大幅な低下に加え、分圧依存性が著しく変化した。反応メカニズムの変化に着目して電場中での過渡応答試験を行った結果、電場中での触媒反応においては、表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)に加え酸化還元型の反応(redox 機構)が併発していることが示された。この酸化還元反応の併発により、見かけ活性化エネルギーの低下、分圧依存性の著しい変化が引き起こされ、低温域において高活性を発現することが示された。

第 4 章では電場中での触媒状態の評価を目的として、担体酸化物の電気伝導率測定、金属および担体のバルク構造評価、表面状態観測を行った。交流インピーダンス測定により得られた担体酸化物の電気伝導率から、電場の形成には 773 K において $\log \sigma = -5$ 以上、すなわち半導体程度の電気伝導率が必要であることが分かった。また高温はショットキー型の酸素イオン欠陥の伝導機構が示された。ただし本プロセスは低温で行われており、低温での酸化物に特性に由来する電子もしくは電子正孔(ホール)伝導が主であると推察される。この伝導機構の相違によって、電気伝導率と触媒活性に直接的な相関がないと推察された。バルク構造評価(XRD、XAFS)より、電場印加によって担持金属が還元されていることが分かり、メタンの解離吸着が促進されていることが示された。また各元素のデバイワラー因子から、電気伝導に伴い触媒担体酸化物においてジュール熱が発生しているが、担持金属における温度上昇は担体酸化物と比較して小さいことが分かった。赤外分光(IR)を用いた表面状態観測より、吸着種は担持金属上に吸着しており、電場の印加によりメタンの解離吸着が促進されていることが示された。また電場印加中では水の回転スペクトルが観測されており、表面のプロトン伝導が併発していることが示された。

第 5 章ではメタンの直接転換反応であるメタン酸化カップリングを行った。種々の触媒を検討した結果、Sr-La₂O₃ (Sr/La = 1/20)が高い収率を示し最大で C2 収率約 5 %を達成した。また SrO 置換効果を、触媒活性および電気伝導率の観点から検討した結果、Sr/La 比が 1/500 以下の場合、電気伝導率が低いために電場が形成せずに放電が活性した。また種々の反応条件を検討し、本系において電場は触媒層全体に影響を及ぼさず、電極間にある触媒のみを活性化することが明らかになった。加えて La-ZrO₂ 触媒上での二酸化炭素を酸化剤に用いたメタン酸化カップリングを電場中で行った。従来型の触媒反応においては、1173 K という高温域においても転化率は 2 %に達しないが、電場中での触媒反応においては最大で 10 %を上回る転化率を達成した。置換した La₂O₃ により、低温域でも ZrO₂ を tetragonal 相が安定化し、より結晶性の高い触媒(5 mol%La-ZrO₂)が最も高い OCM 選択率を示した(31.2 %)。また同様の構造でも Y₂O₃ を置換した場合は活性を示さなかったことから、置換した La 原子、tetragonal 相の ZrO₂、電場印加による相互作用によって、電場中で高い触媒活性が発現したことが分かった。

これらの結果を踏まえて以下のメカニズムを提示する。

- ・電場中における主な電気伝導パスは電極間にある担体酸化物であり、酸化物の特性に由来する電子もしくは電子正孔(ホール)伝導が起こっていると推察される。また電場中での表面のプロトン伝導が併発する。これにより特異な電流電圧特性を示すと考えられる。
- ・電場中の触媒活性は活性点となる担持金属量と、投入した電流によって決定することが分かった。担持金属の微細構造(XAFS)測定から、電場印加に伴う担持金属の構造変化は観測されなかった。このことから担持金属の電子状態が変化することで、担持金属表面の仕事関数が変化し、触媒活性の向上が達成されたと考えられる。
- ・電場中での触媒反応においては、従来型の表面反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)の促進に加えて、酸化還元型の反応(redox 機構)が併発する。これにより分圧依存性の著しい変化、活性化エネルギーの大幅な低下が達成された。

また上記のメカニズムを踏まえ、電場中での触媒反応における触媒設計指針を以下のように提示する。

- ・電場中では担持金属触媒が有効である。
- ・担持金属には、電場中においても従来型の触媒反応における触媒特性を維持することから、従来型の触媒反応において高活性を示す金属が適している。
- ・触媒担体は半導体程度の電気伝導率を有する酸化物でなければならない。また触媒担体酸化物の表面状態も重要である。電場中での表面伝導が併発することから、その際のキャリア形成を促す活性サイトを有する必要がある。また低温で高活性を発現させるための酸化還元能を有している酸化物が望ましいが、選択酸化反応など選択率が重要になる反応では、酸化還元能を抑えた酸化物が望ましい。

以上の指針を持って触媒設計を行うことで、種々の反応に適した触媒を導出できると考えられる。最後に本プロセスのエネルギー効率に関して記述し、本論文の総括とする。本プロセスにおけるエネルギー効率は、投入したエネルギーに対して約 20 %前後が反応に消費されたと考えられている。更なるエネルギー効率の達成のためには、投入するエネルギーを抑制する必要があるが、現状印加電圧は触媒特性・電極間距離・雰囲気依存しており、その制御は出来ていない。今後は印加電圧を制御するシステム構築、または触媒担体材料の探索を行わなければならない。そのための方策は以下のようなものが考えられる。

- ・電場という電気化学ポテンシャル印加による表面仕事関数の変化に加え、EPOC のような化学ポテンシャルを制御するシステムを導入することにより、表面仕事関数の制御を行う。
- ・バルク伝導率の低い触媒担体を用いることで印加電圧の低下を狙う。その際に表面修飾を工夫することで、現状の高触媒活性の維持を狙う。

エネルギー効率の観点から本プロセスには改善の余地が多く残り、また更なる利用拡大にエネルギー効率改善が必要である。ただし本プロセスは、「低温・高活性」という非常に重要な特徴を有しており、種々のプロセスへの応用展開が期待されるプロセスである。特に低温・高効率な水素製造プロセスは、今後の水素社会において鍵となる技術である。本論文で示した本プロセスの利点・課題をもって、未来へとつながる技術の一助となることを願い総括とする。

謝辞

本論文を執筆するにあたり、濃密な議論を通して熱心にご指導頂きました主査の早稲田大学、関根泰教授に心から感謝致します。また早稲田大学の松方正彦教授、門間聰之教授、東京工業大学の山中一郎教授には、学位審査にあたり副査として貴重なご助言を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

大型放射光施設 SPring-8 での測定に際して、高輝度光科学研究センターの本間徹生博士、高垣昌史博士、平山明香氏にはBL14B2におけるXAFS測定に多大なる協力を頂きました。また為則雄祐博士にはBL27SUにおける軟X線測定において手厚くご指導頂きました。さらに杉本邦久博士にはBL02B2におけるXRD測定において親身になってご相談に乗ってくださいました。心より感謝申し上げます。なおBL27SUおよびBL02B2での測定は、同施設の萌芽的研究支援課題(2013B1673、2014A1655)にて実施させて頂きました。博士学生に貴重なビームタイムをご支援いただき感謝致します。

日々の研究の中で早稲田大学、小河脩平助教には親身に相談に乗って頂きました。また河原畑秘書に手厚いサポートにより研究を滞りなく勧められたこと感謝致します。そして品川竜也氏、田中芳貴氏、矢部智宏氏、野上有佳子氏、真鍋亮氏、佐々木悠介氏、杉浦圭氏、山岸弘大氏、岡田篤樹氏、御手洗健太氏は実験から触媒調製など共に研究に取り組んでくれました。共に研究生活を送れたこと感謝いたします。

また博士後期課程への進学を促して頂いた研究室先輩である、現静岡大学の渡部綾助教、田中啓介博士に感謝致します。そして向井大揮氏、杉浦行寛氏、黒田研究室の朝倉裕介氏、本間研究室の松尾伸史氏とは博士課程の同期として共に切磋琢磨してきたこと心より感謝致します。

私の博士後期課程への進学を快諾し、温かく見守ってくれた両親、大島武志、大島真弓、林正之、林智子に心より感謝を致します。そして最後まで私を献身的に支えてくれた妻、大島美緒への感謝の言葉を記し、謝辞とさせていただきます。

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
応用化学専攻 関根研究室
大島 一真

Research achievements

Original paper

[1] “Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field”

Catalysis Today, **232**, 27-32 (2014).

Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Yukako Nogami, Ryo Manabe, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

[2] “Low temperature hydrogen production by catalytic steam reforming of methane in an electric field”

International Journal of Hydrogen Energy, **38(7)**, 3003-3011 (2013).

Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Masayuki Haraguchi, Yasushi Sekine

[3] “Catalytic oxidative coupling of methane with a dark current in an electric field at low external temperature”

International Journal of Plasma Environmental Science and Technology, **6(3)**, 266-271 (2012).

Kazumasa Oshima, Keisuke Tanaka, Tomohiro Yabe, Yoshitaka Tanaka, Yasushi Sekine

[4] “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”

静電気学会誌, **37(1)**, 8-13 (2013).

大島一真, 田中芳貴, 品川竜也, 関根泰

Letter

[5] “Oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La-ZrO₂ catalyst at low external temperature”

Fuel, **107**, 879-881 (2013).

Kazumasa Oshima, Keisuke Tanaka, Tomohiro Yabe, Eiichi Kikuchi, Yasushi Sekine

[6] “Catalytic oxidative coupling of methane assisted by electric power over a semiconductor catalyst”

Chemistry Letters, **41**, 351-353 (2012).

Keisuke Tanaka, Yasushi Sekine, Kazumasa Oshima, Yoshitaka Tanaka, Matsukata Masahiko, Eiichi Kikuchi

Review

[7] “Methane conversion assisted by plasma or electric field”

Journal of Japan Petroleum Institute, **56(1)**, 11-21 (2013).

Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine

[8] “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, **92(11)**, 1028-1033, (2013).
杉浦行寛, 大島一真, 向井大揮, 小河脩平, 関根泰

[9] “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, **55(3)**, 130-135 (2013).
関根泰, 大島一真, 向井大揮

[10] “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, **91(9)**, 875-879 (2012).
関根泰, 田中啓介, 大島一真, 品川竜也

Book

[11] “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).
大島一真, 関根泰

[12] “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, 大島一真, 小河脩平

Oral presentation in international conference

[13] “Catalytic hydrogenation of carbon dioxide over metal supported La-ZrO₂ catalyst in an electric field”
The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, **YA06** (2013.7, Nagoya (Japan))
Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine

[14] “Low temperature hydrogenation of carbon dioxide assisted by an electric field”
The 245th American Chemical Society National Meeting, **ENFL433** (2013.4, New Orleans (US))
Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine

Poster presentation in international conference

[15] “Catalytic reverse water gas shift reaction over metal supported La-ZrO₂ catalyst in an electric field”
The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis, **Wed-P2-236** (2013.10, Taipei (Taiwan))
Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine

[16] “Catalytic conversion of methane to ethane at low external temperature”
The 10th Natural Gas Conversion Symposium, **PO4.15** (2013.3, Qatar (Qatar))
Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine

[17] “Low temperature oxidative coupling of methane using CO₂ in an electric field over La-ZrO₂ catalyst”
The 7th International Conference on Environmental Catalysis, **SP2-T4-P09** (2012.9, Lyon (France))
Kazumasa Oshima, Keisuke Tanaka, Tatsuya Shinagawa, Tomohiro Yabe, Eiichi Kikuchi, Yasushi Sekine

[18] “Catalytic conversion of methane using carbon dioxide assisted by an electric field”
The 15th International Congress on Catalysis, **1.04_1264**, Munich (Germany), 2012.7.
Kazumasa Oshima, Keisuke Tanaka, Eiichi Kikuchi, Yasushi Sekine

Invited presentation

[19] “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)
大島 一真

[20] “Low temperature hydrogen production by steam reforming of methane”
Cambodian Malaysian Chemical Conference, **EGC06** (2012.10, Siem Reap (Cambodia))
Kazumasa Oshima, Tatsuya Shinagawa, Yasushi Sekine