

博士論文審査報告書

論 文 題 目

低温メタン転換のための
触媒への電場印加効果

Electric field effects on catalytic reactions
for low temperature methane conversion

申 請 者

大島	一真
Kazumasa	OSHIMA

応用化学専攻 触媒化学研究

2015 年 2 月

天然ガスやシェールガスの主成分であるメタンは、その化学的転換による付加価値の高い生成物への転換による有効利用が望まれてきたが、その構造安定性ゆえに、低温で選択的に転換しうる高効率プロセスの確立は難しいとされてきた。本論文では、触媒層に電位を印加することで反応を大幅に低温化可能な現象の応用とその学理解明について詳細に述べている。本プロセスに適用可能な触媒には、その物性において様々な制約があるため、各反応に対して低温で高活性を示す触媒の探索を行い、高い性能を示した触媒に対して従来の熱による触媒反応と電場を印加した触媒反応の活性を比較している。反応速度論解析から、電場印加が反応に及ぼす効果を検討し、電場中で低温・高活性が達成される因子を解明した。そして分光学的な手法を用いて、電場中における触媒および表面の分析を行った。一方で本プロセスにおける触媒の制約を具体的に明らかにするため、触媒の固体電気化学的な評価も行っている。これら触媒化学・分光学・固体電気化学を複合的にとりこんだ解析により、電場印加による触媒反応の促進という新たな現象の科学的な作用について明らかにしている。

水素・合成ガス製造のための反応として重要な、メタン水蒸気改質、ならびにメタンの二酸化炭素改質について詳細な検討を行っている(第2章)。メタン水蒸気改質は大きな吸熱反応であるため、低温化が難しいことが知られるが、電場印加による触媒反応を用いることで、423 K程度でも反応が進行しうることを見出している。この際に担体として CeO_2 や ZrO_2 を触媒担体に用いた際に高い活性を発現することを示している。活性金属に関しては、従来の触媒反応で高い活性を示す貴金属やニッケルがこの場合も高い活性を示した。これらの反応に対して原料ガス分圧を変化させた反応速度論解析を行い、電場印加触媒反応の反応機構は従来型と異なること、見かけ活性化エネルギーが大幅に低下することを示している。この際の一電子あたりの反応分子数は電気化学量論を大きく上回り、低温で非ファラデー則による触媒反応が進行することを示している。さらに水蒸気および二酸化炭素が反応にもたらす影響を解析するため、順・逆の水性ガスシフト反応に関して詳細な検討を行っている(第3章)。順反応においては原料に水蒸気を、逆反応においては二酸化炭素を含むことから、第2章での水蒸気改質や二酸化炭素改質と比較して解析している。 ZrO_2 系担体を用いた貴金属触媒を用いて、原料ガス分圧依存性や見かけ活性化エネルギーを調べ、電場印加によって反応機構が変化することを示している。得られた反応機構を基に電場印加触媒反応における反応速度式を導出し、電場印加による反応促進効果を定式化している。

さらに電場印加が触媒物性に及ぼす影響を検討するために、触媒の電気的な物性評価と、その場(*in-situ*)分析による触媒微細構造と表面状態の解析を行っている(第4章)。交流インピーダンス測定法による触媒の電気的な物性評価から、異種元素をドーピングすることにより電気伝導率が変化し、担体の電気伝導率が電場形成可否に重要な因子となることを示した。一方で電気伝導性

は電場の形成可否にのみ影響を与え、触媒活性とは相関がないことも見出している。電場中でのその場(*in-situ*)観測が可能なセルを自ら設計し、大型放射光施設 SPring-8 で触媒の微細構造解析を行った結果、電場印加中も触媒構造は安定に維持されること、また赤外分光法および軟 X 線吸収分光法により、電場印加に伴う酸素を含む化学種の励起が観測されることを見出し、電場印加は、触媒の微細構造には変化を与えず、表面上の吸着種に影響を及ぼすことを示した。反応速度論解析からは、電場印加により励起された表面化学種が反応に関与することで、低温での反応促進効果が達成されることを見出した。

さらに電場中でのメタンの酸化的カップリングによるエチレンなどの合成に関しても詳細な検討を行っている(第 5 章)。この反応に有効な触媒として、 La_2O_3 に異種カチオンである SrO を部分置換したものが高い性能を示すことを見出し、 SrO 置換量を制御することで従来に比べ高い活性を発現しうることを示している。また吸熱反応として二酸化炭素を酸化剤に用いた際は、 ZrO_2 系触媒で高い収率を達成し、合成反応にも電場印加触媒反応が有用であることを示した。

以上のことから、本論文は低温で作動する電場中での触媒反応の基礎学理解明と応用展開を確立し、その作用メカニズムをまとめたものであり、触媒プロセスの低温化において新しくかつ重要な知見といえる。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2015 年 2 月

審査員(主査)	早稲田大学 教授 博士(工学) 東京大学	関根 泰
	早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学)	松方 正彦
	早稲田大学 教授 博士(工学) 早稲田大学	門間 聰之
	東京工業大学 教授 工学博士(東京工業大学)	山中 一郎