

博士論文審査報告書

論 文 題 目

Low-Temperature Catalytic Methane Conversion Using Carbon Dioxide in an Electric Field

電場印加反応場における二酸化炭素を用いた
触媒的低温メタン転換

申 請 者

Tomohiro	YABE
矢部	智宏

Department of Advanced Science and Engineering

Research on Applied Chemistry B

2017年2月

本博士論文では、電場中における触媒上でメタンを反応させ、二酸化炭素との反応によるエチレン製造、二酸化炭素との反応による合成ガス製造、酸素との反応によるエチレン製造を検討し、低い温度でも高い性能を示しうることを明らかにしている。

以下、博士論文の詳細について審査結果をまとめる。第一章では、メタンの化石資源としての有用性について述べ、その化学的利用としての間接転換法と直接転換法についてまとめている。さらに、メタンを反応させて各種化学品を創り出す意義を、具体的な例を多数示してまとめている。第二章では、Caを一部置換した LaAlO_3 ペロブスカイト酸化物触媒を用い、電場印加反応場における二酸化炭素を酸化剤としたメタン酸化カップリングを検討している。低温条件の電場印加反応場中で本反応が駆動する触媒を見つけるために、異種金属カチオンを置換したペロブスカイト酸化物に着目し触媒探索を行い、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 触媒を用いた際の C_2 収率は7.4%を達成し、既往の報告を超える最高値となった。原料分圧変化試験を行い反応速度式を求めた結果、電場印加反応場において反応が二酸化炭素分圧に強く依存し、この際にCaが炭酸塩として存在するのではなく、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ を形成することで C_2 炭化水素の生成が促進することを明らかにした。第三章では、Laを一部置換した ZrO_2 を担体としNiを担持した触媒を用いて、電場印加反応場におけるメタン炭酸ガス改質について研究している。電場を印加することにより、低温(423 K)でも反応が速やかに進行し、従来に比べて副反応である逆水性ガスシフト反応が抑制され、高選択的に炭酸ガス改質が進行した。また高メタン転化率(70%前後)条件において、触媒と反応管における炭素析出を従来系と比較した結果、従来系においては反応管が閉塞する程の炭素析出が見られたのに対して、電場印加反応場においては反応温度が低いためにほとんど炭素析出が起こらないことを見出した。電子効率やエネルギー効率を比較し、電子効率は88-252であり電気化学的(電子効率が1)な反応に比べ大幅に高い効率を有すること、エネルギー効率については、電流値が増加する程高い値(30%前後)を示すことを明らかにしており、電場印加反応場は本反応に適していることを示した。第四章では、Laで一部置換した ZrO_2 触媒における電場印加効果や ZrO_2 触媒におけるアルカリ土類金属の添加効果を明らかにした。また、Ce-W-O系酸化物触媒を用いた電場印加反応場におけるメタン酸化カップリングの検討についても検討している。外部電位に応答して多電子酸化還元特性を示すポリオキソメタレートTBA-PW $_{12}$ O $_{40}$ を CeO_2 に担持した触媒において、電場印加反応場で高活性を発現することを示した。またその構造をIR、XRD、XAFS、Ramanを用いて詳細に検討し、電場印加反応場中において $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ に構造が変化してメタン酸化カップリングの活性種として機能することを示した。第五章では、結論としてこれらを総括している。

これらの結果を包括的に評価すると、これら発見は、電界中での低い温度でのメタンの反応による化学品合成に新たな可能性を示すとともに、電場によって修飾された触媒反応体系を提案しており、天然ガス転換化学、ならびに触媒化学の発展に寄与しうる新規性を持った研究であるとみなす。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。

2017年1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 博士（工学） 早稲田大学 小柳津 研一

早稲田大学教授 博士（理学） 東京大学 勝藤 拓郎

JX エネルギー株式会社・中央技術研究所フェロー
工学博士 東京大学 真崎 仁詩