

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18360390
 研究課題名（和文） 電子励起された酸化物等の固体表面を用いた常温常圧触媒反応の研究
 研究課題名（英文） Catalytic reaction over oxide catalysts with an electric field at ambient temperature and atmospheric pressure
 研究代表者
 関根 泰（SEKINE Yasushi）
 早稲田大学・理工学術院・准教授
 研究者番号：20302771

研究成果の概要（和文）：200 字

電場を生かした低温での反応について精力的に検討を行い、放電と触媒の複合化が常温での反応性を制御しうること、電場と触媒の複合化が低温での選択的な反応を促進し活性化エネルギーを大幅に下げうることなどを見いだした。とりわけ、金属を担持した酸化物触媒を電極間に設置し、弱い電場を印加することで、150 程度の非常に低い温度でメタンの水蒸気改質が十分に進行しうることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

We investigated synergetic effects of hybridization of electric field (or plasma) and catalyst. We found that catalytic reactions in plasma proceeded very effectively at ambient temperature, and catalytic reactions in an electric field promoted steam reforming of methane at very low temperature like as 423 K.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2007年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス（5503）

キーワード：電場・非平衡・廃熱回収

1. 研究開始当初の背景

触媒は化学工業の根幹をなす重要な技術であることは論を待たない。これまで、触媒化学は、その機能発現メカニズムの解析と、これを生かした高活性な触媒の新しい調製法、失活抑制、反応器開発（流動化など）などを中心に行われてきた。一方で、近年グリーンケミストリーの考えが浸

透し、環境負荷が低くより効率の高い触媒プロセス、選択率の高い触媒プロセスが提案されてきた。しかし、これら触媒プロセスは、光触媒や電極触媒の一部をのぞきほとんどすべてが熱によって作動する。我々は、これら触媒プロセスを、常温で作動させることはできないかと検討を重ね、常温常圧で電子の照射により作動する触媒

系を見いだしてきた。これらは、数ワットといった微弱なエネルギーを外部から電子照射するだけで、酸化還元や重合などの機能を発現しうる。当該分野においては、これまでにわずかながらプラズマ場中に触媒を設置してプラズマ反応との併用を試みた研究があるものの、これらはいずれも高エネルギーなプラズマを必要とし、従来プロセスの代替となる訴求力のないものであった。また、電池などの概念を用いた電極反応は酸化還元反応を得意とするが、これらは電子の静的な授受にとどまり、電子衝突による触媒機能の積極的な発現は難しい。一方で、我々は最近、プラズマではなく、微弱な電子の照射によって、常温常圧で酸化物触媒の格子酸素を用いた酸化還元反応などが進行することを見いだしてきた。これにより、従来ペロブスカイトやその類似構造酸化物、あるいは酸化鉄など、各種のレドックス触媒と言われるものが、常温で機能を発現しうるのが我々の研究によりすでにわかっている。これら新しい触媒系については、その機能発現メカニズムにまだ不明な点も多いため、本研究にてこれを解明する。これら新しい触媒化学の体系確立は、基礎から応用まで広い波及効果をもたらす可能性があり、その研究意義は非常に大きい。国内外において、現在このような研究提案、論文報告は見あたらず、現在のところ、我々が世界に先駆けていくことができる。本研究は本格的な学理探求および応用への展開のフェーズにあり、従来から検討を重ねてきた電子照射による分子活性化においてこれから本格的な展開が必要である。

2. 研究の目的

常温・低温かつ常圧で作動する触媒の新たな体系を作り、その学理の探求、及びこれらを用いた新規反応プロセスの開発といった新たな領域を開拓することが目的である。これまでの研究で、プラズマ場中での触媒とのシナジーについて、低温化、高活性化を可能にするなど、いくつかの新しい知見を得ることが出来た。また、一方で電場中で触媒が励起され反応するという全く新しい反応概念を提案することが出来た。これは、電場中での触媒作用を開拓する新しい試みである。これらをベースに、電場中での触媒がどのような学理によってその機能を発現しうるのかについて、さらなる詳細な研究を行うことで、低温廃熱を巧く利用しながら高機能・高活性化触媒を実現することが出来れば、社会に与える影響も大きい。

3. 研究の方法

初年度は、これまでに基礎的知見を得られている各種酸化物、とりわけ ZrO_2 や TiO_2 、各種ペロブスカイトを中心に、その常温での電子照射による酸化還元挙動を重点的に検討した。反応装置としては既存の石英製固定床流通式反応器及び石英製小型流動層反応装置を用い、常

温常圧下で効率的に電子を照射して反応を行った。解析装置としては、電子照射時の電流電圧波形を各種プローブによって拾い、高帯域 DSO (デジタルシグナルオシロスコープ) によって電子の照射状態を特定、また消費電力の算出も行い、効率算定に用いた。生成物は TCD/FID ガスクロマトグラフにて解析、反応前後の触媒構造は既存の各種分析装置 (XRD/ラマン→結晶構造、SEM→状態観察、TG→炭素析出の有無、BET→物理吸着による比表面積算出、他必要に応じて TPO/TPR 等) を用いて行った。また、広域発光スペクトル装置を用いて、固体表面 (触媒表面) での活性種の同定などを進めた。

これまでにレドックス活性の高かった $TiO_2/ZrO_2/SrTiO_3/BaTiO_3/LaAlO_3$ を用い、触媒の調製法をそれぞれについて 2 通り以上実施し、比表面積が異なり物性が同じ酸化物同士での活性比較、電子照射による反応前後の比表面積・モルフォロジーの安定性について吸着により調べた。また、反応前後での XRD による構造解析を行い、結晶構造が安定に維持されているかを検討した。反応後の触媒を酸素雰囲気下で TPO (定速昇温酸化) により炭素析出 / 酸化挙動を確認した。これらにより、長時間安定に使用できる触媒の構造の設計指針を導出した。上記基礎物性確認においては、メタンの水蒸気改質及び CO の水性ガスシフト反応をベースに用いた。その際、生成物を GC で定性・定量するとともに、DSO により消費電力を算出、LHV (低位発熱量) 基準でのエネルギー効率の触媒間での相違を検討した。また、発光スペクトルから、各種触媒上での活性種の同定 (とりわけ 300-400 nm 領域での発光による含酸素種の同定) を行った。これらより、基礎的な物性のわかった触媒における基本的知見 (触媒間での電子照射による活性化効率の違いなど) を検討し、各触媒の基礎的な物性及び活性、電子励起効率、反応安定性などを検討した。

次にメカニズム検討を含めた学理探求のひとつの手法として、酸化及び還元の各反応における発光スペクトルの検討を行った。活性が高い触媒及び低い触媒を選び、メタンと格子酸素のみの反応、CO と格子酸素のみの反応を行い、おのおの 19 ms ごとに発光スペクトルを測定した。いずれも格子酸素との量論反応となるため、バルク内拡散が追従できなくなり表面に炭素が析出した時点で停止した。その際の活性種の経時変化を発光から同定し、バルク内拡散速度の低下する時間 (= 格子酸素消費量) から見積もった。同様にして、今度はバルク内の格子酸素を欠乏させた状態を上記反応によって作りだし、このような状態の触媒に対して、水蒸気をアルゴンにて同伴送入し、電子を照射して、常温での触媒内への格子酸素還元とその際の発光を観察した。バルク内の拡散あるいは表面での交換がどのように寄与しているかを、発光スペクトル及

びTGなどから算出した。

これら実験を放電と電場の二種類の電場について同様に行い、活性の高い触媒・低い触媒がどのような原因で差違が現れるか、バルク内の格子酸素移動と表面での交換が経時 (= 実際の反応では酸化還元度合につながる) とともにどのように変化し、表面活性種にどのように影響を及ぼすのかを検討した。

4. 研究成果

最初に上記の方法にて、非平衡放電を用いて酸化物触媒とのシナジーを検討した。その中で、研究成果[雑誌論文]12 に示す論文などで明らかにしたこととして、放電場中での触媒表面の格子酸素が電子によって励起され、気相のメタンなどと反応する点が挙げられる。各種酸化物の表面に電子を照射し、活性酸素種を発生させることで、常温常圧でもメタンが酸化されCOと水素に転換された。その際の活性は酸化物の種類に大きく依存し、また放出された活性酸素量も酸化物の種類により異なった。これらはずべて発光スペクトルにより場を直接観察することで、生成ラジカル種が同定可能であった。消費された活性酸素種は、水を供給することにより回復し、繰り返し活性が発現した。

放電による常温でのこれらプロセスをさらに発展させて、より省エネルギーなプロセスを検討した結果、非平衡放電ではない静的な電場を印加することによっても、一部の酸化物触媒の活性が大幅に向上することを見いだした(研究成果[雑誌論文]2 など)。そこでセリアやチタン酸ストロンチウムなどの電場によって活性化を受けやすい酸化物固体表面を用いて、電場中での触媒作用発現について詳細な研究を行った。酸化物としてセリアの他に各種ペロブスカイト型酸化物を用い、酸化物表面に活性金属種である白金や鉄などを担持し、これらを粉体ならびに薄いディスク状に成型し、反応器に充填し、反応器内部に数百Vの電場を印加し、場の温度をサーモグラフィで観測しながら、原料となるガスを供給し出口ガス組成をガスクロマトグラフによって測定した。反応器内部に電場を印加することで、印加しない場合に比べて活性が大きく向上することがわかった。この際に、メタンの水蒸気改質のみならず、エタノールの分解やエタノールの水蒸気改質といった各種吸熱反応、および水性ガスシフトといった発熱反応まで低温化が可能となった。また選択率は平衡ガス組成となるものの、転化率は電場のアシストによって大幅に向上し非平衡な状態となっていることがわかった。その際の消費電力は1Wを下回り、放電を用いた場合に比べても非常に低い電力消費で済み、電場中での触媒反応は、高い効率を有していることを見いだした。これら電場中での反応に際して、触媒としては担体が酸化還元特性を有していることが必要条件であった。またディスク触媒を用いた検討結果から、担持金属への電荷の

集中が活性の向上に対して重要な役割を果たしていると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件・以下は代表的なもの)

1. A. Kazama, Y. Sekine*, K. Oyama, M. Matsukata, E. Kikuchi, Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α - Al_2O_3 for steam reforming of ethanol, *Appl. Catal. A: Gen.*, accepted. 査読有
2. Y. Sekine*, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, Low temperature hydrogen production by highly-efficient novel catalytic system assisted with electric field, *J. Phys. Chem. A*, 114(11), 3824-3833, 2010. 査読有
3. R. Watanabe, Y. Sekine*, H. Takamatsu, Y. Sakamoto, S. Aramaki, M. Matsukata, E. Kikuchi, Pt and/or Pd supported/incorporated catalyst on perovskite-type oxide for water gas shift reaction, *Top. in Catal.*, 53(7), 621-628, 2010. 査読有
4. Y. Sekine*, J. Yamadera, M. Matsukata, E. Kikuchi, Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non equilibrium electrical discharge at ambient temperature, *Chem. Eng. Sci.*, 65(1), 487-491, 2010. 査読有
5. Y. Sekine*, A. Kazama, Y. Izutsu, M. Matsukata, E. Kikuchi, Steam reforming of ethanol over cobalt catalyst modified with small amount of iron, *Catal. Lett.*, 132, 329-334, 2009. 査読有
6. R. Watanabe, Y. Sekine*, M. Matsukata, E. Kikuchi, Novel perovskite-type oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catal. Lett.*, 131, 1-2, 2009. 査読有
7. Y. Sekine*, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, Catalytic degradation of ethanol in an electric field, *Catal. Today*, 146, 1-2, 183-187, 2009. 査読有
8. Y. Sekine*, K. Tanaka, M. Matsukata, E. Kikuchi, Oxidative coupling of methane on Fe doped La_2O_3 catalyst, *Energy Fuels*, 23(2), 613-616, 2009. 査読有
9. Y. Sekine*, H. Takamatsu, S. Aramaki, K. Ichishima, M. Takada, M. Matsukata, E. Kikuchi, Synergistic effect of Pt or Pd and perovskite oxide for water gas shift reaction, *Appl. Catal. A: Gen.*, 352, 214-222, 2009. 査読有
10. Y. Sekine*, M. Matsukata, E. Kikuchi, Effective Utilization of Electrical Discharges for Hydrogen Production, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 2, 72-75, 2008. 査読有
11. Y. Sekine*, J. Yamadera, S. Kado, M. Matsukata, E. Kikuchi, High-Efficiency Dry

Reforming of Biomethane Directly Using Pulsed Electric Discharge at Ambient Condition, *Energy Fuels*, 22, 693-694, 2008. 査読有
12. Y. Sekine*, S. Asai, S. Kado, M. Matsukata, E. Kikuchi, Novel oxidation reaction at ambient temperature and atmospheric pressure with electric discharge and oxide surface, *Chem. Eng. Sci.* 63, 5056-5065, 2008. 査読有

〔学会発表〕(国際会議のみで計42件・以下は代表的なもの)

Y. Sekine, Effective utilization of electrical field/discharges for hydrogen production, Int. Cong. Environ. Catal., 2008/9, Belfast, UK.

Y. Sekine, Simultaneous dry reforming and desulfurization of bio-methane with non equilibrium electric discharge at ambient temperature, Int. Symp. Chem. Reaction Eng., 2008/9, Kyoto, JPN.

Y. Sekine, Catalytic Reaction in Electric Field for Ethanol Decomposition, 2008/7, Post Int. Cong. Catal., Gyeongju, KOREA.

Y. Sekine, Hydrogen production by catalytic reaction in electric field, 2008/7, Pre Int. Cong. Catal., Kyoto, JPN.

Y. Sekine, Effective utilization of electrical discharges for hydrogen production, 2008/4, 235th ACS meeting, New Orleans, USA.

他

〔図書〕(計6件)

関根 泰 (共著) メタン高度化学変換技術集成、シーエムシー出版、p.197-207, 2008

関根 泰 (共著) 天然ガス資源とその応用技術、シーエムシー出版、p.201-207, 2008

〔産業財産権〕

出願状況(計5件)

燃料改質装置及び燃料改質ガスの製造方法、発明者関根 泰・羽賀史浩・赤間 弘、権利者関根 泰・カルロスゴーン、特許出願、特願2008-033053、2008/2/14、国内

燃料改質装置、発明者関根 泰・羽賀史浩、権利者関根 泰・日産自動車株式会社、特許出願、特開2007-137721、2007/6/7、国内

他3件(未公開)

取得状況(計5件)

名称:鎖式炭化水素のスチームリフォーミング方法及びそのための装置

発明者:関根 泰・浦崎浩平・角 茂・藤元 薫、特許権利者:関根 泰

種類:特許

番号:特許第4255201号

取得年月日:2009/2/6

国内外の別:国内

名称:炭化水素、含酸素化合物の液相リフォーミング方法及び装置

発明者:関根 泰・渡邊真人

特許権利者:関根 泰

種類:特許

番号:特許第4068972号

取得年月日:2008/1/18

国内外の別:国内

名称:Method for steam reforming of chain hydrocarbon

発明者:Yasushi Sekine, Kouhei Urasaki, Shigeru Kado, Kaoru Fujimoto

権利者:Yasushi Sekine

種類:US Patent

番号:US7285189

取得年月日:2007/10/23

国内外の別:国外・米国特許

他に米国特許認可済1件

〔その他〕

本研究に関して石油学会奨励賞(2006)「新規非平衡放電を用いる炭化水素からの水素製造に関する研究」を受賞、また、触媒学会奨励賞(2008)「放電系と触媒反応系を組み合わせた水素製造システムに関する研究」を受賞した。

触媒学会にて2007年3月に「放電励起を用いた触媒反応による水素製造」早稲田大関根 泰ら、がプレス向け注目発表に取り上げられた。同様にして触媒学会にて2009年9月、アメリカ化学会にて2009年8月に注目発表として取り上げられた。

6. 研究組織

(1)研究代表者

関根 泰 (SEKINE Yasushi)

早稲田大学・先進理工学部・応用化学科
准教授

研究者番号:20302771

(2)研究分担者

菊地 英一 (KIKUCHI Eiichi)

早稲田大学・先進理工学部・応用化学科
教授

研究者番号:90063734

(H19 H20:連携研究者に変更)

松方 正彦 (MATSUKATA Masahiko)

早稲田大学・先進理工学部・応用化学科
教授

研究者番号:00219411

(H19 H20:連携研究者に変更)

(3)連携研究者

(H20より上記2名)