

令和元年6月14日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07194

研究課題名(和文)メタンと二酸化炭素を原料とした電場印加触媒反応の反応機構・伝導機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of reaction and conduction mechanism for the reaction using methane and carbon dioxide in electric field

研究代表者

矢部 智宏 (YABE, TOMOHIRO)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：40803234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：メタン炭酸ガス改質による合成ガス製造を低温で炭素析出なく進めるための高性能触媒プロセスを検討した。Laを一部置換したZrO₂にNiを担持したNi/La-ZrO₂触媒を用いることによって、表面プロトニクスと担体の格子酸素を介したレドックス機構の相乗効果で低温で本系が進行することを種々のkinetic実験により明らかにした。

また本系の応用展開として、さらに酸素と水を添加したメタンTri-reformingにおいて、Mgを添加したNi-Mg/La-ZrO₂触媒を用いることで低温で反応が進行し、高い改質選択率を示した。Ni-Mg固溶体の形成により燃焼が抑制されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

種々の合成ガス製造の中でメタン炭酸ガス改質(DRM)は温室効果ガスであるCH₄とCO₂を原料とするため魅力的なプロセスである。しかしCH₄とCO₂は、その反応性の低さゆえに高い転化率を得るには高温を要するため、高温による触媒劣化や炭素析出による反応管閉塞等の問題により実用化が困難であった。電場を用いた低温触媒反応によって熱力学的に炭素析出を抑制することができ、触媒へのダメージも軽減できることから、メタン炭酸ガス改質のプロセス化の大きなヒントになる。さらに本研究で種々の速度論解析・キャラクタリゼーションを行ったため、プロセス化の更なるきっかけになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the development of catalytic syngas production process via methane dry reforming (DRM) with applying an electric field in low temperature conditions and low carbon deposition. Ni/La-ZrO₂ catalyst showed best catalytic performance for DRM because the synergistic effect of surface protonics and lattice oxygen via redox mechanism in the support. Also, we investigated the application process of DRM, methane tri-reforming in the electric field using CH₄, CO₂, H₂O and O₂, simultaneously. Mg doped Ni/La-ZrO₂ catalyst showed best catalytic performance for this reaction because NiO-MgO solid solution selectively suppressed methane combustion in the electric field.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン 二酸化炭素 合成ガス製造 低温触媒反応 メタン炭酸ガス改質 レドックス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的な研究背景

天然ガスは安価でかつ N や S を含む成分をほとんど有しないため、燃焼によって有害なサーマル NO_x や SO_x を生成せず、クリーンな燃料として広く用いられている。さらに近年シェール革命により、非在来型天然ガスの供給量が増大しているため、天然ガスの主成分であるメタンから高い付加価値を持つ化学品への転換プロセスが期待されている。ここで合成ガス製造はアンモニア、メタノールなどの高い付加価値を持つ化学原料への転換プロセスに繋がる重要なプロセスである。種々の合成ガス製造プロセスの中で、メタン炭酸ガス改質(DRM)は温室効果ガスである CH₄ と CO₂ を原料とすること、バイオマス発酵由来のバイオガスを直接利用可能なことから環境負荷の低減、グリーンケミストリーという観点で注目されている。一方で CH₄ と CO₂ は、その反応性の低さゆえに高い転化率を得るには高温を要するため、高温による触媒劣化や炭素析出による反応管閉塞等の問題により実用化が困難であった。DRM に用いられる触媒としては、Rh, Pd, Pt, Ir, Ni, Co などが報告されている。コスト面を考えると卑金属である Ni, Co 触媒が理想的だが、貴金属触媒に比べて炭素析出や触媒劣化による活性の低下が著しいという問題を抱えている。したがって、Ni や Co 担持触媒を使って低温で低炭素析出のプロセスが望まれている。

当研究グループにおける研究背景

これまでに我々は、ある種の半導体酸化物を触媒として触媒層に弱い電流(3 mA 程度)を印加することで電場が形成し、低い反応温度(外熱供給 423 K)でメタン水蒸気改質、CH₄ 酸化カップリングや DRM が進行することを見出した。これは、外熱による従来の触媒反応・電気化学反応・プラズマ触媒反応等とは異なり 1 電子当たり 80 サイクル以上もの反応が低温で進行する。ここで DRM は、La で一部置換した ZrO₂ を担体とし Ni を担持した Ni/La-ZrO₂ 触媒を用いた際に低温(423 K)でも反応が進行し、副反応である逆水性ガスシフト反応(RWGS)が抑制され、高選択的に反応が進行することを見出した。Ni は炭素析出を引き起こし易い金属であることが知られているが、低温(423 K)で電場を印加することにより高 CH₄ 転化率条件においても炭素析出が抑制できることを見出した。

2. 研究の目的

電場を半導体酸化物触媒や半導体酸化物担持金属触媒に印加すると低温で大幅な活性向上が起こり得ること、Ni 担持触媒において CO₂ 流通下で炭素析出が抑制されることに基づいて、CH₄ と CO₂ という反応しにくい原料を電場により活性化することで、(1)低温で高い活性・選択性・安定性を有する触媒プロセスの学理究明と、(2)これら原料ガスを含むその他の反応への応用展開を進めることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 触媒の担体は硝酸塩を前駆体とし、La を 10 mol% ドープした ZrO₂ を錯体重合法で調製した。このように合成した酸化物に Ni 硝酸塩を用い、水による含浸法によって Ni/La-ZrO₂ 触媒を調製した。活性試験は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒は 1wt%Ni/La-ZrO₂ を 355-500 μm で整粒し、反応管に 100 または 200 mg 詰めた。電流を印加するため、触媒層に接地させ上下から電極を挿入した。前処理還元は、Ar で希釈した H₂ ガスを用い 1023 K で 30 分間行った。反応炉温度は 423 K とし、電流値は 3 mA 印加した。応答電圧の観測はオシロスコープ用いており、フラットな電圧挙動の観測により電場の形成を確認している。原料ガス(CH₄, CO₂)は Ar で希釈し、CH₄/CO₂ のモル比が 1:1 となるよう供給した。生成物は氷水トラップを通した後、GC-TCD と GC-FID を用いて定性・定量分析した。同位体を用いた試験においては Q-Mass(四重極質量分析計)で on-line にて分析した。電場印加時における DRM の反応メカニズムと触媒への伝導パスを解明するために、アレニウスプロットから見かけ活性化エネルギーの算出、ターンオーバー数(TOF)変化試験、速度論的同位体効果の検討のための CD₄ を用いた同位体試験、表面反応種同定のための *in-situ* DRIFTS(拡散反射赤外吸収法)測定、担体格子酸素の影響を検討するための ¹⁸O₂ 交換試験を行った。

(2)CH₄ と CO₂ を原料に用いたその他の反応への応用展開として、これらの原料に更に H₂O と O₂ を加えた Tri-reforming においても Ni/La-ZrO₂ 触媒を用いた電場を適用し、その反応メカニズムと高い改質選択率の要因を検討した。触媒としては Ni/La-ZrO₂ に Mg を添加した Ni-Mg/La-ZrO₂ を用いた際に低温で反応が進行し、最も高い改質選択率を示した。そこでさらに、(1)と同様の kinetic の解析に加え、本反応で重要となるメタン燃焼(完全酸化)の抑制メカニズムについても XRD(X 線回折), XPS(X 線光電子分光法), XAFS(X 線吸収微細構造), H₂-TPR(昇温還元法)などのキャラクタリゼーションを用いて詳細に検討した。

4. 研究成果

(1)電場印加メタン炭酸ガス改質の反応機構・伝導機構の検討

まず、Ni/La-ZrO₂ 触媒上の電場 DRM の温度依存性を検討するために温度変化試験を行い、アレニウスプロットから見かけ活性化エネルギーを算出した。見かけ活性化エネルギーを算出

した。結果、見かけ活性化エネルギーは電場を印加しない熱触媒反応で CH_4 , CO_2 の見かけ活性化エネルギーがそれぞれ 66.1 kJ mol^{-1} , 62.3 kJ mol^{-1} であるのに対して、電場触媒反応では 8.2 kJ mol^{-1} , 12.1 kJ mol^{-1} と大きく低下した。この結果は電場が本系に対して大きく促進効果を持ち、また電場 DRM が従来の熱触媒反応とは異なるメカニズムで反応が進行することを示唆している。

次に、電場 DRM の活性点を検討するために、ターンオーバー数(TOF)と透過電子顕微鏡(TEM)から算出した粒子径の関係を求めた。ここで、Ni 表面で反応が進行する場合、粒子径が増加すると反応速度は粒子径の 2 乗に比例して増加するため、TOF-s(表面)は一定、TOF-p(界面)は 1 次増加する。一方で、Ni 界面で反応が進行する場合、粒子径が増加すると反応速度は粒子径の 1 乗に比例して増加するため、TOF-s は 1 次、TOF-p は一定となる。電場 DRM 時は、TOF-s は減少しており、TOF-p は一定であった。よって電場 DRM の律速段階の活性点は Ni と La-ZrO₂ 担体の界面であると考えられる。

次に、速度論的同位体効果を検討するため、 CD_4 を用いた同位体試験を行った。図 1 に電場触媒反応における結果を示す。熱触媒反応では、 $r_D/r_H = 0.63$ と CD_4 を用いた際に反応速度が低下しており、速度論的同位体効果が見られた。これは、 CH_4 の H が D に変わったことにより C-H 解離エネルギーが増加し、 CH_4 分解の反応速度が減少したためと考えられる。一方で電場触媒反応では、 $r_D/r_H = 1.23$ と CD_4 を用いた際に反応速度が増加しており、速度論的逆同位体効果が見られた。これは CH_4 に対するプロトン衝突により三原子中間体遷移状態($\text{CH}_3\text{-H-H}$)の急勾配なポテンシャルカーブが形成されるためと考えられる。

次に、反応雰囲気下における伝導種を調べるため、見かけ伝導度の温度依存性を検討した。その結果を図 2 に示す。結果、576 K 以下の低温域において反応雰囲気による伝導度の差異が見られた。 CH_4+CO_2 の場合は温度低下に伴い伝導度が上昇した。これはプロトン伝導特有の挙動で、RWGS で生成した H_2O が吸着種および伝導種となり、温度低下に伴い吸着量が増加したことによりプロトンが伝導しやすくなったと考えられる。一方で、 CO_2 のみ供給した場合は RWGS が進行しないため、温度低下に伴い伝導度が減少した。また、 CD_4+CO_2 の場合は CH_4+CO_2 の場合ほど伝導度が増加していない。これは、 CD_4 由来の D 種が重いことにより伝導度がプロトン程増加しなかったことが考えられる。以上より、低温域では CH_4 由来の H 種によりプロトン伝導が進行することが示唆された。

次に、電場 DRM における表面反応種を調べるために、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。(図 3)結果を比較すると、1 度目の電場印加以降は 850 cm^{-1} 付近にピークが新たに生じた。そのため、このピークは電場 DRM での表面反応により生じた種であると考えられる。電場印加効果をより詳しく検討するため、このピークを含む $700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ について差スペクトルを求めた。(図 3(b))結果、1 度目、2 度目ともに電場印加中のみ 850 cm^{-1} にピークが確認された。これは水の回転束縛ピークに帰属され、*Grotthuss* 機構によるプロトンの伝導が存在する時に 850 cm^{-1} に特徴的なピークが見られることが知られている。したがって、電場印加中のみ *Grotthuss* 機構によりプロトン伝導が起きていると考えられる。

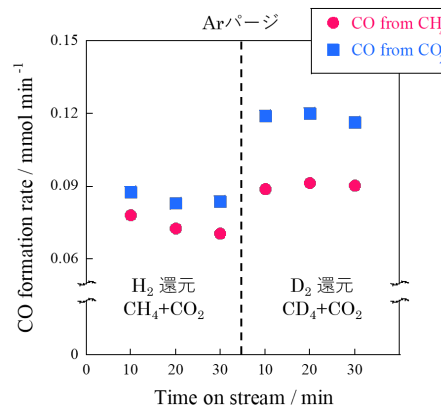


図1 速度論的同位体効果の検討

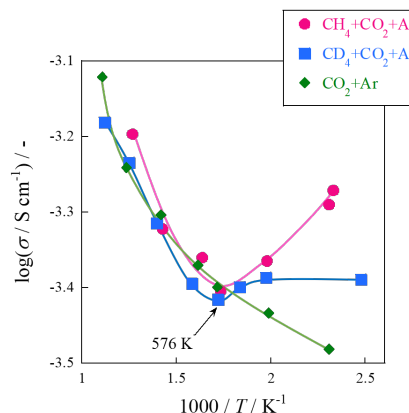


図2 反応ガス種を変えた際の電気伝導度の影響

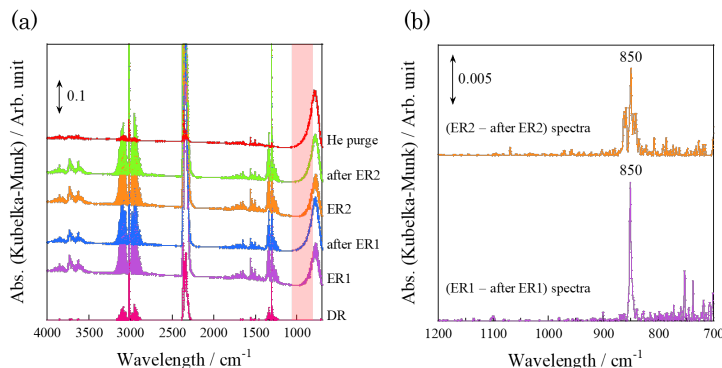


図3 電場印加*in-situ* DRIFTSスペクトル
(a)全体図, (b)差スペクトル

電場 DRM において担体の格子酸素の影響を検討するために、 $^{18}\text{O}_2$ で格子酸素を同位体ラベ

リングした過渡応答試験，交互供給試験を行った。まず，電場印加において反応に格子酸素が関与しているかどうかを調べるために，格子酸素を $^{18}\text{O}_2$ で置換して過渡応答試験(CH_4 ， CO_2 供給)を行った。熱反応では，反応開始時に C^{18}O_2 および C^{18}O が生成していることから， ^{18}O を含む格子酸素と CH_4 の反応が進行していることが考えられる。また，格子酸素の反応後に生じた空きサイトに C^{16}O_2 由来の ^{16}O が埋め戻されて交換することも確かめられた。さらに，これらの現象は2サイクル目でも確認されていることから，熱触媒反応において redox 機構で進行していると考えられる。一方，電場印加時の挙動は熱反応と類似しており，電場印加開始から C^{18}O_2 および C^{18}O が生成し，時間経過とともに C^{16}O_2 ， C^{16}O の生成量が増加している。このため，電場印加時も同様に redox 機構で進行していると考えられる。格子酸素の存在によって DRM の中間体である formate が分解しやすくなることは密度汎関数(DFT)計算(VASP, RPBE-PAW)によっても確認している。

以上により，電場 DRM における律速段階である CH_4 解離は，主に Ni と La-ZrO₂ の界面で表面プロトニクスと格子酸素の寄与により促進され，低温で反応が進行することを種々の実験により明らかにした。低温で反応することにより熱力学的に炭素析出は抑えられるため，本系でもほとんど炭素が析出しなかったと考えられる。DRM をプロセス化するために低温触媒反応で行うことが重要なファクターになることを示せた。

(2)電場印加メタン Tri-reforming への応用

10wt%の Ni と 10wt%の Mg を La-ZrO₂ に共担持した触媒を用いて直流電流を印加すると，423 K という低温でメタンの燃焼反応を抑制しながら改質反応が進行することを見出した。メタン燃焼反応に対して light-on/off 試験，種々のキャラクタリゼーションを行った結果，10wt%Ni 担持 La-ZrO₂ 触媒に Mg を添加することで NiO-MgO 固溶体が形成され，燃焼反応が抑制されることが明らかとなった。また速度論的逆同位体効果の発現と *operando* DRIFTS 測定により，供給した水が触媒表面に吸着してプロトンを送る表面プロトニクスが電場印加により発現することで，改質反応が低温で進行することを見出した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

- (1) Ayaka Sato, Shuhei Ogo, Keigo Kamata, Yuna Takeno, Tomohiro Yabe, Tomokazu Yamamoto, Sho Matsumura, Michikazu Hara, Yasushi Sekine
“Ambient-temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field by a Cerium Phosphate Nanorod Catalyst”
Chemical Communications, 55 (2019) 4019-4022. [査読あり] (DOI: 10.1039/c9cc00174c)
- (2) Tomohiro Yabe, Kensei Yamada, Kota Murakami, Kenta Toko, Kazuharu Ito, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine
“Role of Electric Field and Surface Protonics on Low-Temperature Catalytic Dry Reforming of Methane”
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(6) (2019) 5690-5697. [査読あり] (DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b04727)
- (3) Tomohiro Yabe, Kensei Yamada, Task Oguri, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine
“Ni-Mg Supported Catalysts on Low-Temperature Electro-Catalytic Tri-reforming of Methane with Suppressed Oxidation”
ACS Catalysis, 8 (2018) 11470-11477. [査読あり] (DOI: 10.1021/acscatal.8b02476)
- (4) Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine
“Methane Conversion Using Carbon Dioxide as an Oxidizing Agent: A Review”
Fuel Processing Technology, 181 (2018) 187-198. [査読あり] (DOI:10.1016/j.fuproc.2018.09.014)
- (5) Reona Inagaki, Ryo Manabe, Yudai Hisai, Yukiko Kamite, Tomohiro Yabe, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine
“Steam Reforming of Dimethyl Ether Promoted by Surface Protonics in an Electric Field”
International Journal of Hydrogen Energy, 43(31) (2018) 14310-14318. [査読あり] (DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.05.164)

- (6) Kentaro Ogino, Yusuke Sasaki, Yutaro Kurosawa, Shuhei Ogo, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine 他 3 名(全 9 名)
 “Hydrogen Production by Water Decomposition through Redox Reaction of Ce-based Metal Oxide Systems in Electric Field”
Chemistry Letters, 47(5) (2018) 643-646. [査読あり] (DOI: 10.1246/cl.180055)
- (7) Shuhei Ogo, Hideaki Nakatsubo, Kousei Iwasaki, Ayaka Sato, Kota Murakami, Tomohiro Yabe, Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine
 “Electron-Hopping Brings Lattice Strain and High Catalytic Activity in the Low Temperature Oxidative Coupling of Methane in an Electric Field”
Journal of Physical Chemistry C, 122(4) (2018) 2089-2096. [査読あり] (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08994)
- (8) Shuhei Ogo, Kousei Iwasaki, Kei Sugiura, Ayaka Sato, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine
 “Catalytic Oxidative Conversion of Methane and Ethane over Polyoxometalate-Derived Catalysts in Electric Field at Low Temperature”
Catalysis Today, 299 (2018) 80-85. [査読あり] (DOI: 10.1016/j.cattod.2017.05.013)

[学会発表](計 11 件)

(1) Kazuharu Ito, Tomohiro Yabe, Kensei Yamada, Kota Murakami, Kenta Toko, Takuma Higo, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

「Elucidation of the Reaction Mechanism on Low Temperature Dry Reforming of Methane with Suppressing Carbon Deposition in Electric Field」
 12th Natural Gas Conversion Symposium, San Antonio, United States, 2019 年 6 月(口頭発表)

(2) Kensei Yamada, Tomohiro Yabe, Task Oguri, Shuhei Ogo, Yasushi Sekine

「Low Temperature Catalytic Dry Reforming of Methane over Ni/La-ZrO₂ in Electric Field」

The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 神奈川, 2019 年 8 月(ポスター発表)

(3) 伊東一陽, 矢部智宏, 山田研成, 村上洸太, 都甲健太, 比護拓馬, 小河脩平, 関根泰

「電場印加低温ドライリフォーミングの反応機構解明」
 触媒学会第 123 回討論会, 大阪, 2019 年 3 月(ポスター発表)

(4) 吉田新太郎, 山田研成, 矢部智宏, 比護拓馬, 小河脩平, 関根泰

「電場印加反応場における低温メタン炭酸ガス改質の反応メカニズム」
 第 38 回水素エネルギー協会大会, 東京, 2018 年 11 月(ポスター発表)

(5) 山田研成, 矢部智宏, 小河脩平, 関根泰

「電場印加反応場におけるメタン炭酸ガス改質の反応機構」
 触媒学会第 122 回触媒討論会, 函館, 2018 年 9 月(口頭発表)

(6) 矢部智宏, 山田研成, 小栗輔矩, 小河脩平, 関根泰

「電場印加メタンドライリフォーミングの反応機構」
 石油学会第 67 回研究発表会, 東京, 2018 年 5 月(口頭発表)

(7) 山田研成, 矢部智宏, 小栗輔矩, 小河脩平, 関根泰

「Ni 担持触媒上での電場印加メタンドライリフォーミングの反応機構」
 第 121 回触媒討論会, 東京, 2018 年 3 月(ポスター発表)

(8) 上手裕紀子, 真鍋亮, 久井雄大, 矢部智宏, 小河脩平, Einar Vollestad, Truls Norby, 関根泰

「触媒表面の伝導特性評価と反応への寄与」
 第 43 回固体イオニクス学会討論会, 山形, 2017 年 12 月(口頭発表)

(9) 上手裕紀子, 真鍋亮, 久井雄大, 矢部智宏, 小河脩平, 関根泰

「触媒表面のプロトン伝導特性評価と水素製造への寄与」
 第 37 回水素エネルギー協会大会, 東京, 2017 年 12 月(口頭発表), **学生優秀発表賞受賞**

(10) 山田研成, 矢部智宏, 小栗輔矩, 小河脩平, 関根泰
「電場触媒反応による低温駆動メタン炭酸ガス改質における反応機構の検討」
第47回石油・石油化学討論会, 鳥取, 2017年11月(口頭発表)

(11) 矢部智宏・小栗輔矩・小河脩平・関根泰
「Ni担持La-ZrO₂触媒を用いた低温メタン炭酸ガス改質における電場印加効果の検討」
第120回触媒討論会, 愛媛, 2017年9月(口頭発表)

〔図書〕(計4件、以下は代表的なもの)

(1) 小河脩平, 矢部智宏, 関根泰(分担執筆), 「メタン・二酸化炭素・水素のための触媒」, 化学と教育, (2018) 2, 68-71.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。