

Study of CO_x Methanation Mechanism over Supported Metal Catalysts

その他のタイトル	担持金属触媒を用いたCO _x メタン化反応機構の検討
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006799

審査の結果の要旨

氏名 多田 昌平 (ただ しょうへい)

本論文は「Study of CO_x Methanation Mechanism over Supported Metal Catalysts」(和文：担持金属触媒を用いた CO_xメタン化反応機構の検討)と題し、再生可能エネルギーの導入にあたっての水素キャリアとしての二酸化炭素 (CO₂)メタン化反応、および固体高分子形燃料電池システム内の一酸化炭素 (CO)除去反応としての CO 選択メタン化反応用触媒の調製法や特性を研究した結果をまとめたものである。活性金属にルテニウム (Ru) やニッケル (Ni) を用いることにより、顕著な CO/CO₂メタン化反応活性と耐久性を持つことを見出した。本論文は英文で書かれ、10章から構成されている。

第1章では、有限な化石資源の使用量を削減するための方法として、再生可能エネルギーにより製造されるグリーン水素やエネルギー変換効率の高い燃料電池の利用が述べられている。グリーン水素のキャリアとしてメタン (CH₄) を紹介しており、CH₄製造反応である CO₂メタン化反応に関して現在提案されている反応素課程が説明されている。また、固体高分子形燃料電池システム内の CO 除去反応として、CO 選択メタン化反応の有用性が論じられている。さらに、二つのメタン化反応において検討されている触媒の現状を述べ、各種の候補材料の特徴について論じている。

第2章では、酸化アルミニウム (Al₂O₃) および酸化チタン (TiO₂) を担体に用い、Ru 粒子径が異なる Ru/Al₂O₃ および Ru/TiO₂ 触媒を調製し、COメタン化反応の選択性および活性に対する Ru 粒子径と担体の影響について検討した結果がまとめられている。CO₂メタン化反応と Ru/担体界面長に良い相関があり、CO が共存する反応条件での CO₂メタン化反応は、Ru/担体界面で進行すること、したがって、本反応条件下では Ru/担体界面での CO₂メタン化の抑制が選択性の向上に有効であると結論付けている。

第3章では、Ru ナノ粒子を TiO₂ に担持する手法として選択析出法を紹介し、Ru/TiO₂ 触媒の調製条件と CO 選択メタン化活性の関係を述べている。調製条件として、金属前駆体溶液の pH 調整剤に着目し、水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を用いた場合、触媒表面に不純物としてナトリウム (Na) 種が残存し、COメタン化選択性を低下させていると結論付けている。さらに、Na 種除去方法を検討した結果をまとめ、pH 調整剤にアンモニア (NH₃) 溶液を用いた触媒が高い COメタン化活性および選択性を有していることについて述べている。

第4章では、Ru/TiO₂ 触媒を用いて、CO 選択メタン化反応への金属添加効果に関して述べている。添加金属として Ni、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、ランタン (La)、カリウム (K) を検討し、低温での COメタン化活性や高温での CO₂メタン化活性の違いを、逆シフト反応活性と関連付けて議論している。Ni や La の添加で、低温での COメタン化活性が向上することを見出し、X線光電子分光分析により La 添加効果を考察した結果、金属添加によって Ru 種表面が電子リッチになることで、COメタン化反応が促進されると結論されている。

第5章では、CO 選択メタン化反応における Ru/TiO₂ 触媒への Ni 添加効果を述

べている。触媒の顕微鏡観察、水素昇温還元測定などを行い、Ru-Ni/TiO₂触媒においてRu種とNi種が近接していることを明らかにした。Ru-Ni/TiO₂触媒では、CO₂メタン化反応活性点であるRu-TiO₂界面がNi種により塞がれたため、高温でのCO₂メタン化反応活性が低いと結論付けられている。赤外分光分析を用いることで、Ru/TiO₂、Ni/TiO₂、Ru-Ni/TiO₂触媒におけるCO₂メタン化反応中間体であるformate種分解反応活性の議論を行い、これらの触媒間にCO₂メタン化反応中間体の分解速度の差異があることを見出している。

第6章では、様々なRu-Ni/TiO₂触媒を調製し、CO選択メタン化反応活性へのRu、Ni担持量の影響を調査している。Ru担持量が逆シフト活性と関連しており、検討した触媒の中では、Ni担持量が多くRu担持量が少ない触媒の逆シフト活性が低く、CO選択メタン化反応に適していることが結論付けられている。

第7章では、これまでの章で開発したRu-Ni/TiO₂触媒の長期安定性を調査している。市販されている固体高分子形燃料電池システムに本触媒を導入した際の反応条件を模擬し、高空間速度(10000 h⁻¹)において長期劣化試験を行った結果、5500時間活性を維持することを見出している。

第8章では、水素キャリアとしてのCO₂メタン化触媒として、担体の異なる種々の担持Ni触媒を調製し、CO₂メタン化反応と担体の関係を調査した結果、低温で高いCO₂メタン化反応活性を有する酸化セリウム(CeO₂)担持Ni触媒を開発している。水素昇温還元測定およびCO₂昇温脱離測定などを行い、Ni/CeO₂触媒には、酸素欠陥が存在すること、反応中のCO₂被覆率が高いこと、COメタン化活性が高いことが、CO₂メタン化高活性を示す要因であると結論されている。

第9章では、CO₂メタン化反応に適した担体であるCeO₂を有効利用するため、CeO₂をAl₂O₃上に高分散させることを検討している。Ru/CeO₂/Al₂O₃触媒を逐次含浸法により調製し、各触媒のCO₂メタン化活性および酸素欠陥量の関係について詳細に調べた結果が述べられている。特に、Ru/30%CeO₂/Al₂O₃触媒では低温でのCO₂転化速度が向上することを見出し、この触媒上のCeO₂は高分散しており、酸素欠陥量も最も多いことが示されている。

第10章は、本論文を総括し、CO選択メタン化触媒とCO₂メタン化触媒の今後の展望を述べている。

以上のとおり、本論文はこれまで全く前例のない新規なCO選択メタン化触媒であるRu-Ni/TiO₂を開発し、この触媒が固体高分子形燃料電池システム内CO除去触媒として顕著な活性を有していることを見出した研究をまとめたものである。固体高分子形燃料電池システムの簡素化に指針を与えるものであり、燃料電池製造コストに対する影響は大きい。燃料電池は、エネルギー資源有効利用の観点から社会的に必須になるエネルギー変換装置であり、本論文の重要性は十分に高いと考えられる。加えて、再生可能エネルギーにより製造されるグリーン水素利用技術としてのCO₂メタン化反応を検討しており、低温で高活性を有するCeO₂系触媒を検討している。本論文は水素エネルギーシステムに関するものであり、触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。