

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。