

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナノ構造制御触媒を用いたメタンの二酸化炭素改質反応の低温化
Title(English)	Carbon dioxide reforming of methane under low temperature by nano-phase controlled catalyst
著者(和文)	庄司州作
Author(English)	Shusaku Shoji
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11539号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,生駒 俊之,松下 伸広,松下 祥子
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11539号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	庄司	州作
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	宮内 雅浩	教授	生駒 俊之	教授
	審査員	中島 章	教授	松下 祥子	准教授
		松下 伸広	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Carbon dioxide reforming of methane under low temperature by nano-phase controlled catalyst」(ナノ構造制御触媒を用いたメタンの二酸化炭素改質反応の低温化)と題して、7章から構成される。

第1章「Introduction」では、地球温暖化及びエネルギー需要変化に伴う重要資源としてメタンを取り上げ、その変換技術について述べている。特にドライリフォーミング(DRM)は二酸化炭素とメタンを同時に変換できる有用な反応であるが、従来は800°C以上の高温で行われてきたため、触媒の熱凝集による失活と大きな燃料消費が課題となっていることを指摘している。一方、DRMを600°C以下の低温領域で駆動すると触媒表面で炭素析出反応が起こり、触媒の失活と反応装置の閉栓を起こし反応効率が著しく低下することも指摘している。本論文は、DRM反応の炭素析出を抑え、かつ、低温で駆動できる触媒の創製を目的とし、そのためには長期的安定性に適した微細組織の設計と光エネルギーを有効利用できる材料設計が有効であることを述べている。

第2章「Topologically immobilized catalysis for long-term stable DRM at low temperature」では、長期的にDRMを駆動可能な熱触媒の開発を行っている。開発に先立ち、高分解能電子顕微鏡を用いて従来の熱触媒のDRM環境下での挙動をその場観察し、その炭素析出メカニズムを解析している。この結果、酸化物担体上での金属触媒粒子の移動を抑制することがチューブ状炭素析出の抑制に効果的であると考察し、金属触媒サイトを固定化したナノ相分離構造の構築が重要であると述べている。合金を出発原料として、酸化性、還元性の混合ガス雰囲気中で熱処理することによって金属/金属酸化物のナノ相分離構造触媒の合成に成功し、この触媒上では炭素析出が著しく抑制され、450°Cの低温にもかかわらず、1000時間以上の安定的なDRM反応が実現することを示している。

第3章「Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems」では、加熱を必要とせず光照射のみでDRMを駆動できる光触媒の開発を行っている。DRM反応に必要な酸化還元電位に対し、適切な光半導体のバンド構造を考察し、チタン酸ストロンチウム(STO)を光吸収相として選択している。金属ロジウム助触媒をSTOに担持した光触媒を作製し、紫外光照射下でDRM反応を評価した結果、加熱をしない条件においても50%を超える転換率を達成し、12時間以上の耐久試験においても失活がないことを示している。

第4章「Mechanistic analysis on photocatalytic dry reforming of methane」では、第3章で開発した光触媒の反応機構を解析している。電子スピン共鳴法とケルビンプローブ顕微鏡を用いて光励起キャリアの生成と反応過程を分析し、STOの光励起によって生成した電子がロジウムへ注入する一方、正孔がメタンを酸化することを明らかにしている。また、酸素同位体を用いて酸素イオンの関与を解析したところ、格子酸素イオンが二酸化炭素還元とメタン酸化のメディエーターとして機能していることを見出している。また、メタンのみ、あるいは、二酸化炭素のみの条件で実験を行った結果から、反応に関与する酸素イオンの起源が二酸化炭素分子であることも示している。また、本章で明らかにした反応機構を基に、高効率でDRMを誘起できる光触媒の設計指針、すなわち、二酸化炭素を還元すべく高い伝導帯のポテンシャルと酸素イオン伝導の重要性について言及している。

第5章「Topologically immobilized photocatalyst for long-term stable DRM at low temperature」では、第2~4章の知見を統合し、より高性能な光触媒の開発を試みている。光吸収相として、二酸化炭素還元とメタン酸化が可能なバンド構造を有し、酸素イオン伝導にも優れる酸化セリウムを選択し、金属ロジウムを複合化したナノ相分離構造触媒を創製し、その光触媒DRM特性を評価している。その結果、紫外光照射下での転換率が65%に達し、しかも、100時間以上も安定に駆動し、そのターンオーバー数は13,000を超えることを示している。

第6章「Scientific contribution of this thesis」では、本論文の学術的貢献について論じている。特に、本論文で見出した酸素イオンメディエーターは光触媒反応では初めての知見であり、今後、様々な気相系反応へ展開できることや、これらの反応に適した新たな物質群への発展性を論じている。また、産業的にも、低温で長期的に安定にDRM反応を進行できる触媒の有用性を論じている。

第7章「Summary」では、触媒の構造及び反応機構の観点から低温で長期間DRMを駆動可能な触媒の創製を総括している。これらを要するに、ナノ相分離構造が長期的な耐久性に優位であり、光吸収相として活用する金属酸化物の適切なバンド構造設計と酸素イオン伝導付与が重要であることを示し、様々な気相系光触媒反応へ展開可能な重要な材料設計の指針を示している。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。