

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	WIRYA SARWANA
論文題目	Development of photocatalytic and photothermal steam reforming of methane (光触媒的および光熱変換的メタン水蒸気改質反応の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>メタンは比較的豊富な地下資源である天然ガスの主成分でありバイオガスの主成分でもあるが、一方で地球温暖化係数の高いガスでもある。メタンは燃料として用いられるほかに、化学原料としても用いられる。メタン水蒸気改質反応は触媒によりメタンと水から合成ガス(一酸化炭素と水素)を得る方法で、その後水性ガスシフト反応によって一酸化炭素と水から二酸化炭素と水素に変換することで、現状の主な水素製造法となっている。しかしこの水蒸気改質反応は吸熱反応であり多くのエネルギーを必要とするため、原料となるはずのメタンを燃焼しその熱を利用しているのが現状である。そこで再生可能エネルギーである太陽光をエネルギー源として利用した方法の開発が強く望まれている。本論文は、太陽光の利用を念頭に置き、メタン水蒸気改質反応を、光触媒を用いた方法(第2章, 第3章)と光熱変換触媒による方法(第4章)という二つの異なる方法で検討した研究の成果をまとめたもので、全5章からなる。</p> <p>第1章では、本論文の緒言として、メタン水蒸気改質反応やその他のメタンの転化反応の特徴を解説し、太陽光の利用を想定した光触媒的水蒸気改質法と直接的・間接的な光熱変換による水蒸気改質法の特徴の解説とこれまでの研究例を紹介し、本論文の導入としている。</p> <p>第2章では、光触媒的な水蒸気改質反応では生成物として主に水素と二酸化炭素が得られることから、二酸化炭素の代わりに一酸化炭素を得ることを目的とした研究の結果を示している。光照射下で高効率に水を酸化できるランタンドープタンタル酸ナトリウム光触媒を調製し、その構造を確認し、流通型光触媒反応装置によりメタンと水蒸気を常温付近で流通させることにより、生成物として水素と二酸化炭素に加えて一酸化炭素が得られることを見出し、その光触媒活性は20時間にわたり失活することなく維持されることを確認した。また、一般に金属助触媒を光触媒に添加すると光触媒活性は向上することが多いが、本反応における本光触媒では助触媒を添加しないほうが一酸化炭素への選択率が高いことを示した。そして、一酸化炭素が逐次的反応における中間生成物として得られているのか、あるいは生成物である二酸化炭素が水素もしくはメタンにより還元されて得られているのかを確かめるために、反応ガスをかえて実験を行い、前者によるものであることを明らかにした。さらに、照射光量や反応ガス流通速度の変化に対する生成物選択率の変化を確認することにより、一酸化</p>			

炭素が逐次反応における中間生成物であることを示した。

第3章では、メタンの光触媒的水蒸気改質反応に高い活性を示すとされてきた六チタン酸カリウム光触媒のさらなる高性能化を試みている。既報では六チタン酸カリウムは固相反応法で調製されていることから、本研究では微結晶を与えることとされる熔融塩法を用いて様々な条件でこれを調製した。その結果、形状や大きさの異なる様々な六チタン酸カリウムの柱状微結晶を得ることに成功し、それらにロジウム助触媒を添加して得た一連の光触媒の光触媒活性を評価し、固相反応法で調製したものよりも高活性な光触媒を得ることができることを明らかにした。また、比表面積が高い光触媒が高い活性を得るという構造活性相関も見出した。さらに、本光触媒を顆粒状に加圧成型することの効果調べたところ、微結晶を粉末状で用いるよりも顆粒状で用いる方が高活性を与えることを示した。加圧により柱状微結晶の接触が増加しているように観察されたことから、光を吸収した微結晶で生成した光励起電子・正孔が光を吸収できない位置にある微結晶にも伝達されたことが、顆粒状光触媒の高活性の原因であろうと提案した。

第4章では、シリカ担持ニッケル触媒を光熱変換触媒として用いて、光源からの光を光学レンズにより集光して触媒セルに照射しメタン水蒸気改質反応を行った。本光熱変換触媒システムでは光を照射することでニッケルナノ粒子が光を吸収し熱に変換することで600℃以上の反応温度が得られ、光触媒よりも高効率に触媒反応を進行させることができ、30時間にわたり安定した活性を示した。また、照射距離を変えることにより触媒セル上の照射領域を変化させてその効果を調べたところ、生成物として得られる一酸化炭素と二酸化炭素のうちの二酸化炭素への選択率は、メタン添加率から推測される温度での熱力学的平衡添加率よりも高いという結果が得られた。これは照射領域が小さくなることにより触媒セル内の温度分布が大きくなり、低温領域では一酸化炭素の二酸化炭素もしくはメタンへの転化が促進されるためであることを示した。

第5章では、以上の結果から得られた結論をまとめ、総論として、メタン水蒸気改質反応における光触媒反応と光熱変換触媒反応のそれぞれの特徴を示して比較検討し、それぞれの将来展望を示すとともに、光触媒の効率がなかなか上がらない現状においては光熱変換触媒の方がより優れた方法であろうという結論を示した。

(論文審査の結果の要旨)

メタンは天然資源として豊富である一方でバイオガスの主成分でもあるため再生可能資源として認識され、燃料としても利用できるが、炭素源・水素源としても活用すべき資源である。メタン水蒸気改質反応は、メタンと水蒸気から水素と一酸化炭素を与える反応で、工業的にこの混合ガス(合成ガス)から他の化合物に変換することができるので、メタンを炭素資源としてして利用可能とする観点から重要であることに加えて、使用時に二酸化炭素の排出を伴わないクリーンなエネルギーとして大いに注目を集めている水素の製造という観点においても重要である。現状では本反応は高温での不均一系触媒反応により実施されているが、その熱源のために化石燃料を大量に消費している点が課題である。水蒸気改質反応に使用される化石燃料由来の熱エネルギーを再生可能エネルギーである太陽光エネルギーで代替できれば、化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出の削減につながる。本学位申請論文では、太陽エネルギーの有効利用を念頭に、メタン水蒸気改質反応を光エネルギーによって進行させる二つの方法、すなわち光触媒を用いた方法(第2章, 第3章)と光熱変換触媒による方法(第4章)において開発研究を行い、それぞれの特長を理解するとともに両者を比較しており(第5章)、学術的にも高く評価できる。

第1章では、本論文の緒言として、メタン水蒸気改質反応やその他のメタンの転化反応の特徴を解説し、太陽光の利用を想定した光触媒的水蒸気改質法と直接的・間接的な光熱変換による水蒸気改質法の特徴の解説とこれまでの研究例をわかりやすく紹介しており、本論にうまく導入している。

第2章では、光触媒的水蒸気改質反応における研究を示している。光触媒反応系では光照射により光触媒が励起し表面で励起電子・正孔による還元・酸化反応が起こり全体の反応が進行する。光触媒的水蒸気改質反応では主に生成物として水素と二酸化炭素を与えるため、二酸化炭素の代わりに一酸化炭素を得ることを目的とし、助触媒を添加しないランタンドープタンタル酸ナトリウム光触媒が水素と二酸化炭素に加えて一酸化炭素を恒常的に生成することを見出した。一酸化炭素の生成機構として、逐次的反応における中間生成物として得られる可能性と生成物である二酸化炭素が水素もしくはメタンにより還元されて得られる可能性を想定し、前者によることを実験的に明らかにした点も価値が高い。

第3章では、メタンの光触媒的水蒸気改質反応に高い活性を示すと報告されている六チタン酸カリウム光触媒について、さらなる高性能化を試みている。熔融塩法を用いて様々な形状や大きさの六チタン酸カリウムの柱状微結晶を合成し、ロジウム助触媒を添加し光触媒を得て、光触媒活性を評価し、従来のものよりも高活性な光触媒を得ることに成功した。また、光触媒の比表面積と光触媒活性の間の構造活性相関も見出した。さらに、本光触媒を顆粒状に加圧成型すると粉末状で用いるよりも高活性となることを示し、加圧により柱状微結晶間の接触が増

加し、光照射下の微結晶で生成した光励起電子・正孔が暗下の微結晶にも伝達されて活性が向上するためであることを提案した。光触媒の高効率化にかかわる重要な知見を明らかにしたことは、光触媒の設計指針の観点からとても意義深い。

第4章では、光熱変換触媒によるメタンの光触媒的水蒸気改質反応についての研究結果を示している。光熱変換触媒反応系では担体に担持された金属ナノ粒子が吸収した光を熱に変換しその表面で触媒反応を進行させる。シリカ担持ニッケル触媒を光熱変換触媒として用いて、光学レンズで集光した光を触媒セルに照射しメタン水蒸気改質反応を行った結果、長時間にわたり高く安定した活性を示した。また、生成物である一酸化炭素と二酸化炭素のうちの後者への選択率は、メタン添加率から推測される温度での熱力学的平衡添加率よりも高いという結果が得られた。これは小さな照射領域に光が集中することにより触媒セル内の温度分布が大きくなり、低温領域では一酸化炭素の二酸化炭素もしくはメタンへの転化が促進されるためであることを示した。不均一な光照射により生じる不均一な温度分布が生成物選択性を変えるという興味深い知見である。

第5章では、以上の結果から得られた結論をまとめ、総論として、光を用いたメタン水蒸気改質反応について光触媒系と光熱変換系の特徴を示してそれぞれの将来展望を示すとともに、これらを比較検討し、現状では光熱変換触媒の方がより優れた方法であろうという結論を示した。太陽光利用の方法論の研究が注目を集める中、これらの知見が得られたことは高く評価できる。

以上のように、本学位申請論文は、光エネルギーを用いたメタン水蒸気改質法について異なる二つの方法を研究対象とし、高効率化や生成物選択性に関する知見を見出したとともに、目指すべき方向性を提案したものであり、自然と人間の共生を目指した化学を追究し、新たな機能を持つ物質を能動的に開発・創成する方法論に取り組む、相関環境学専攻 物質相関論講座 物質機能相関論分野にふさわしい内容を備えたものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月20日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降