

La-Ni系酸化物のマイクロ波援用触媒機能に関する研究

濱島, 達也

<https://hdl.handle.net/2324/7396264>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	濱島 達也			
論 文 名	La-Ni 系酸化物のマイクロ波援用触媒機能に関する研究			
論文調査委員	主査	九州大学	教授	永長 久寛
	副査	九州大学	准教授	工藤 真二
	副査	九州大学	准教授	中林 康治

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

現在の工業触媒プロセスでは、炉やヒーターを用いた外部加熱によって、輻射・対流・伝導などの熱伝達を通じて触媒を加熱する方法が広く利用されている。一方、マイクロ波加熱プロセスでは、触媒の物性（誘電性、磁性、導電性など）に応じて選択的かつ迅速に触媒を昇温させることが可能である。また、オンデマンドでの加熱制御が可能なため、電力変動の大きい再生可能エネルギーとの親和性が高いという利点を有する。しかし、マイクロ波加熱過程で生じる現象は複雑であり、触媒の物性が加熱挙動に与える影響を体系的に理解し、それを触媒設計に反映させることが求められている。特に、マイクロ波加熱下での昇温特性を最適化した触媒材料の開発が重要な研究課題となっている。本研究では、資源変換プロセスに該当し、触媒が還元雰囲気曝されるメタン乾式改質（Dry Reforming of Methane, DRM）と、排ガス浄化プロセスにおいて酸化雰囲気下で進行する一酸化炭素（CO）酸化の二つの反応を対象とし、これらの反応に優れたマイクロ波援用触媒特性を示す触媒設計指針の確立を目的とし、La-Ni 系複合酸化物の触媒特性評価と反応機構解析を行っている。

本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. La-Ni 酸化物触媒を用いた DRM を対象とし、マイクロ波加熱および輻射炉加熱の条件下における触媒特性および構造変化を追跡している。マイクロ波加熱下では、電気炉加熱と比較して触媒の還元が迅速に進行し、活性種である Ni 粒子が析出することで、反応誘導期が短縮されることを明らかにしている。一方、マイクロ波加熱条件では、ファイバー状炭素の析出が観察され、炭化物形成過程が促進されることが示されている。また、触媒のマイクロ波昇温特性および触媒活性が触媒構造に強く依存し、特に触媒の還元が進行し複合酸化物質層が完全に消失した場合には、マイクロ波昇温特性が著しく低下することが確認された。これらの知見に基づき、反応時の入射電力を制御することで触媒の還元状態を適切に調整し、過度な還元を抑制することで触媒活性を維持可能であることを実証している。
2. DRM におけるマイクロ波加熱の効果の検証のため定常状態同位体過渡速度解析（SSITKA）を用いて、同位体ガスの過渡応答分析から反応メカニズム解析を行っている。MS シグナルの解析からマイクロ波加熱下では Ar に対する CO および CO₂ の応答遅れが小さくなり反応中間体の濃度および滞留時間が減少することを明らかにしている。
3. 高いマイクロ波昇温特性を有する触媒の開発を目的として、La-Ni 酸化物への Ce 添加がマイクロ波加熱挙動に及ぼす影響について検証している。マイクロ波電場下における昇温特性は、Ce/La

モル比が 3/7 の条件で最大となり、誘電率も同様の傾向を示すことを明らかにしている。結晶構造解析より、La-Ce-Ni 酸化物は LaNiO_3 相に加え、 NiO および CeO_2 相を含有していることが確認されている。特に、 CeO_2 と LaNiO_3 の相互作用によって生じる格子歪みが格子欠陥の形成を促進し、それが誘電性の向上に寄与していることが示されている。一方、Ce 添加量の増加に伴い導電率が低下し、マイクロ波磁場下での定常温度も低下する傾向が認められている。

4. La-Ce-Ni 酸化物触媒を用いたマイクロ波加熱下の DRM 反応において、Ce 無添加触媒と比較して、反応初期から高い触媒活性を示すことを明らかにしている。さらに、Ce 添加触媒は還元処理後もマイクロ波を選択的に吸収する特性を保持しており、このマイクロ波吸収特性の違いが触媒活性の差異を生じさせる主な要因であると結論付けている。

5. マイクロ波加熱下における La-Ce-Ni 酸化物触媒の CO 酸化活性を検討している。3 種類の異なる組成の触媒を比較した結果、いずれの触媒においても従来の電気炉加熱と比較してマイクロ波加熱下での CO 酸化活性が向上することが確認された。特に、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3$ は最も優れたマイクロ波昇温特性を示し、 LaNiO_3 の約 1/4 の照射電力で CO 転化率がほぼ 100% に到達することを見出している。さらに、温度プログラム還元および反応ガスの切り替え実験の結果から、Ce 添加による CO 酸化活性の向上は、格子酸素の反応性向上に起因することが示されている。

以上要するに、本論文は、メタン乾式改質 (Dry Reforming of Methane, DRM) と一酸化炭素 (CO) 酸化の 2 つの反応における La-Ni 系酸化物触媒の触媒特性、触媒構造変化、反応過程を精査し、マイクロ波加熱法の有効性を実証するとともに、触媒物性がマイクロ波昇温特性や触媒反応に及ぼす影響を検討し、有効な触媒設計方法を提案している。これらの成果は触媒化学分野の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位に値すると認める。