

補助事業番号 2020M-123

補助事業名 2020年度 電気化学セルを用いた低級アルカンからのC2化合物合成補助事業

補助事業者名 東京大学大学院工学系研究科 菊地 隆司

1 研究の概要

メタンの酸化的重合反応が起こる電極における、酸素種の安定性と、C2化合物(エタンおよびエチレン)選択率の関係を検討した。当研究グループでは、銀電極といった金属電極ではCO₂まで完全酸化が進み、C2化合物の選択性が低かったのに対し、(La,Sr)TiO₃の酸化物電極を用いた場合は完全酸化が進行しにくく選択性が高いことを見出している。

本事業では、(La, Sr)TiO₃電極(LST電極)のTiの一部を他元素で置き換えることで、C2選択性に及ぼす影響を調査した。また、同じ電極で反応過電圧を測定し、メタンの酸化的重合反応におけるC2選択性との関連を調査した。(LST電極)以外にも計算科学により水電解の酸素発生電極として提案されている候補材料を、新規電極として適用し、メタン酸化的重合反応特性を調査した。

2 研究の目的と背景

天然ガスの主成分のメタンやエタンは、従来は燃料として熱エネルギーに変換する利用が中心であるが、これらを化学原料に高効率に変換し、有効利用することができれば、石油依存という現代社会の課題を軽減できると同時に、二酸化炭素排出量の低減も可能になる。しかし、現状メタンやエタンを化学的に有用な物質に直接変換するのは難しく、多くの場合は改質等により水素とCOの混合ガスに一度変換してから他の物質に変換しており、発熱反応を含む多段反応で、高圧条件など厳しい反応条件を必要とするため、エネルギーコストや装置コストが高くなる。

そこで本事業では、電極および電解質からなる電気化学セルを用いることで、メタンを選択性よく、エタンやエチレンのC2化合物に変換する方法を開発する。固体酸化物電解質を用いて、電極反応過程で生成する活性酸素種を直接メタンと反応させることで、メタンの酸化的重合によるエタンやエチレンの合成を目標としている。電解質を通過して供給される酸素種によりメタンの酸化的重合によるC2合成を促進し、かつ、生成物であるエチレンやエタンの酸化を抑制することで、高いメタン転化率とC2選択率を達成する。

3 研究内容

(<http://www.oyama-kikuchilab.t.u-tokyo.ac.jp/ja/research/ocm>)

(1)(La, Sr)TiO₃電極への添加元素のC2選択性に及ぼす影響の

酸化的カップリング反応によって、メタンをエタンやエチレンのC2化合物へと変換する、電気化学セルの研究を進めた。これまでに本反応に(La, Sr)TiO₃電極(LST電極)が有効であることを当グループで報告しており、さらなるC2選択性の向上を目的として、LST電極のTiサイトの一部をAlで置換することを検討した。図1に示すように、AlでTiを10mol%置換した電極(LST-Al①)では、C₂+C₃の選択性が向上する結果が得られた。さらに、Al置換量を増加した電極(LST-Al②)では、特に

820°Cよりも低い温度でC2+C3の選択性が向上する結果が得られた。

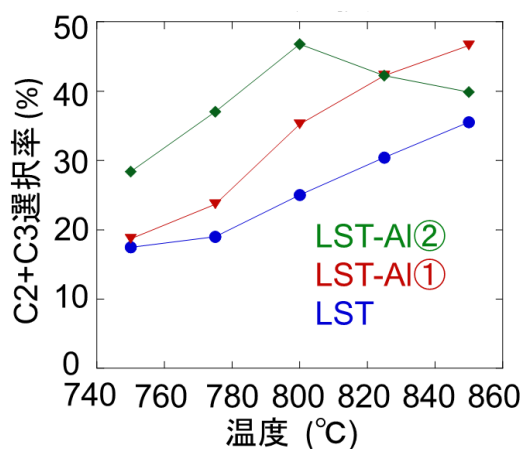


図1 (La, Sr)TiO₃電極およびAlを添加した(La, Sr)TiO₃電極におけるメタンカップリング反応のC2+C3選択性

(2)(La, Sr)TiO₃電極への元素添加による酸素発生特性への影響の検討

LST電極の表面酸素種の結合状態について、X線光電子分光法(XPS)による解析を行った。結果を図2に示す。格子酸素(O_{lat})の結合エネルギーがAl置換量増加に伴い増加し、酸素発生が起りにくくなっていると示唆される。Al置換量の増加につれて格子酸素の結合エネルギーが増加し、C2+C3の選択性が向上することがわかった。

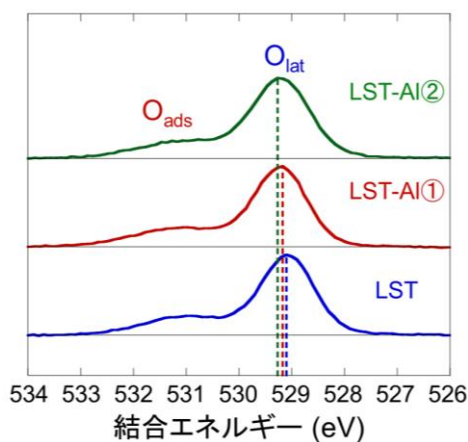


図2 (La, Sr)TiO₃電極およびAlを添加した(La, Sr)TiO₃電極のX線光電子分光スペクトル

(3)金属電極触媒の酸素発生特性とC2選択性の関連の検討

電極の酸素発生活性と選択性の関連を検討するため、電気化学セル出口での酸素量を定量した。(La, Sr)TiO₃電極とAg電極を用いた際の酸素流量を図3に示す。反応温度を変えて実験を行ったところ、750°Cから800°C程度の温度では、Ag電極からは多量の酸素が発生し(図3)、C2+C3選択率はLSTよりも低くなった(図4)、すなわち酸素が発生しやすい電極では、完全酸化が進行しやすいことが分かった。すなわち酸素が発生しやすい電極では、完全酸化が進行しやすいことが分かった。

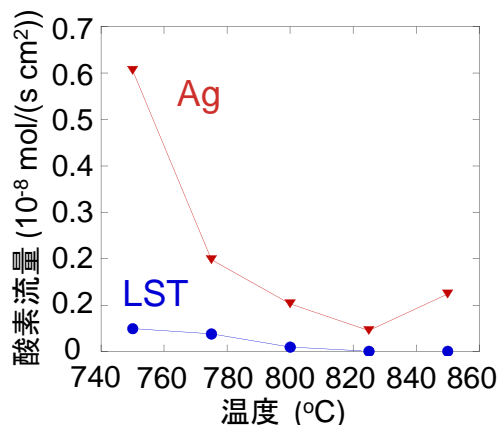


図3
LST および Ag 電極での酸素発生特性

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

天然ガスの主成分であるメタンは、熱触媒を用いた反応では完全酸化されやすく、気相酸素を用いてC2以上の化合物を得る反応では、メタンの反応量が増えるとC2以上の生成物の選択率が低下するという問題があった。本研究で得られた成果では、電解質を経由して供給する酸素種を、開発した酸化物電極を用いてメタンのカップリング反応させると、メタンの完全酸化の割合が抑えられ、エチレン等の石油化学や液体燃料の原料となる物質を得られることが分かった。選択性向上の指針も得られたことから、さらなる高選択性の達成が期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業で取り組んだ、メタンのカップリング反応によるC2化合物の合成は、非常に難度の高い反応であり、熱触媒では特殊な酸化剤(N₂O等)を用いて、メタンの反応率が非常に低い条件で成功例が報告されているだけであった。当研究の電気化学セルを用いた方式でも報告例はあったが、金属電極を用いていたため熱触媒と同様の傾向であった。本課題では、金属電極と酸化物電極の比較を行うことで、金属電極の問題を明らかにし、酸化物電極でも酸素種の安定性が鍵であることを明確に示したところが、新規で重要な点である。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

論文投稿準備中

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

第127回触媒討論会講演要旨集 2P26

(<http://www.oyama-kikuchilab.t.u-tokyo.ac.jp/wp/wp-content/uploads/2021/06/2P26.pdf>)

(2)(1)以外で当事業において作成したもの
なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京大学大学院工学系研究科

住 所： 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

担 当 者： 准教授 菊地 隆司 (キクチ リュウジ)

担 当 部 署： 化学システム工学専攻

E - m a i l : rkikuhi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

U R L : <http://www.oyama-kikuchilab.t.u-tokyo.ac.jp/ja>