J. Inst. Electrostat. Jpn.

論 文

プラズマ・電場中での触媒反応における触媒特性の 交流インピーダンス測定法による評価 大島 一真*,田中 芳貴*,品川 竜也*,関根 泰*,1 (2012年9月13日受付;2012年11月28日受理)

Evaluation of Catalytic Electrical Conduction with an AC Impedance Method for Catalytic Reaction in Plasma

Kazumasa OSHIMA,* Yoshitaka TANAKA,* Tatsuya SHINAGAWA,* Yasushi SEKINE,*^{,1}

(Received September 13, 2012; Accepted November 28, 2012)

We evaluated an electrical conductivity of catalysts utilized for two reactions: oxidative coupling of methane and steam reforming of methane in an electric field (*Electreforming*), using an AC impedance method. We found that suitable electrical conductivity of the catalyst was required in order to apply the electric field on the catalyst. Over the catalyst with lower electrical conductivity, spark discharge was observed with the application of high voltage. On the other hand, over a catalyst with higher electrical conductivity, its catalytic activity was not observed with the application of constant current. In this work, we found that doping other element generated some electron carrier such as oxygen-ion vacancy or electron hole. Even an electrical insulant catalyst such as La₂O₃, electric field could be applied with doping other element such as SrO, and high catalytic activity was achieved at low temperature in the electric field. And its electrical conductivity increased with the increase of the amount of doped other element. Furthermore, we developed the impedance analysis into other catalytic reaction including the lattice oxygen, and confirmed the correlation between the lattice oxygen mobility and the electrical property of catalyst.

1. はじめに

当研究室では, 放電などの電気的アシストにより触媒活 性を向上させる非在来型の触媒反応に関して研究を行って きた^{1,2)}. これら電気的アシストは,在来型の触媒反応では 解決しえない動力学的および熱力学的な問題を解決できる 可能性を有する.しかしながら既往の放電と触媒の併用反 応では,消費電力が大きいこと,反応の選択性の制御が困 難であることなどが問題点として考えられ、よりマイルド な条件で触媒活性を向上させる手法の開発が望まれている. そこで我々は数 mA 程度の直流電流を直接触媒層に印加す る「電場中での触媒反応」を提案してきた³⁻⁷⁾.本システム の概要を図1に、本システムと放電の相違を図2に示す. 図1に示すように充填した触媒層の上下に電極を設置し, 数 mA 程度の定電流を印加することで、比較的消費電力が 小さいまま触媒活性を向上させることが可能となる. 放電 は気相の反応物を直接励起させるため、図2(b)に示すよう に,投入した分子の励起に対応する発光が観測される.こ

キーワード:交流インピーダンス,電場触媒反応,プラズ マ反応,メタン水蒸気改質,トルエン水蒸気改質.

- * 早稲田大学先進理工学部 (169-8555 新宿区大久保 3-4-1) Department of Applied Chemistry, Waseda University, 3-4-1, Okubo, Shinjuku 169-8555, Japan
- ¹ ysekine@waseda.jp

れに対して、電場中ではその電気的作用により触媒を活性 化し、反応は触媒表面で起こるため、図 2(a)に示すように 気相での分子励起に対応する発光は観測されない.また図 2 に示すように、電場中での印加電圧は放電よりも小さく、 安定であることから本システムではマイルドな条件でシス テムが運転可能である.反応の選択性は触媒特性に依存し、 放電を併用したプロセスと比較して選択性の制御も容易と なる.このように電場中での触媒反応は、既往の電気的ア シストを併用した触媒反応と比較して,消費電力が小さく、 選択性の制御が容易かつマイルドな反応場であることがわ かる.類似の研究例として、触媒を伝熱体に塗布し、伝熱 体に電流を通ずることで急速昇温が可能なEHC(Electrically Heated Catalyst)がある⁸⁾.本プロセスは、電子と触媒の相 互作用が重要である点で、EHC とは異なるプロセスである.

我々は本システムを用いて,代表的なメタン転換反応で あるメタン酸化カップリング³⁾(1)およびメタン水蒸気改質 ^{4,5)}(2)を行った.

$$CH_{4} + \frac{1}{2}O_{2} \rightarrow \frac{1}{2}C_{2}H_{4} + H_{2}O$$

$$\Delta H_{298}^{0} = -140.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$
(1)

$$CH_{4} + H_{2}O \rightarrow CO + 3H_{2}$$

$$\Delta H_{298}^{0} = 206.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$
(2)

前者は動力学的に,後者はさらに熱力学的に高温が必要と なり,エネルギー効率向上および耐熱性の問題といった観



図1 電場中での触媒反応のプロセス概要 Fig.1 Image of the reactor with the electric field



図 2 電場(a)と放電(b)の電流電圧波形および写真 Fig.2 Voltage and current profiles and pictures of the electric field (a) or the spark discharge (b)

点から反応の低温化が望まれている.そこで我々はよりマ イルドな条件で反応促進が期待できる電場中での触媒反応 を、両反応に用いることで反応の低温化を狙った.種々の 触媒を用いて活性評価試験を行った結果、電場形成および 活性発現は限られた触媒担体でのみしか達成されないこと を見出した.例えば Fe₂O₃ などの良導体を触媒担体として 用いた場合、電場は形成されるものの活性は発現しない. また Al₂O₃ などの絶縁体の場合、電場が形成せず放電が発 生する.電場が形成しかつ活性が発現する触媒は CeO₂ な どの半導体であることが分かった.これらの結果から、電 場の形成および活性発現には触媒の電気伝導率が重要な因 子であるのではないかと考え、触媒の電気的物性評価の検 討を行うこととした. 電気的物性評価としては交流インピーダンス測定法を 用いた.通常のオームの法則を用いた抵抗測定では,固体 試料においては電極や粒子界面の抵抗が大きく現れるため, 目的である触媒本来のバルク抵抗を測定することは困難で ある.一方で本手法は交流抵抗の周波数依存性を測定する ことにより,狙った抵抗を抽出することが可能となる.我々 は本手法を用いて種々の触媒のバルク電気伝導率を測定し, 電場中での触媒活性と比較することで,電場中での触媒活 性との相関を見出すことを目的とした.さらに格子酸素が 反応に関与する触媒においても同様に交流インピーダンス 測定を行い,反応に格子酸素が関与していることを電気化 学的に検討した.

2. 装置および実験操作

2.1 触媒活性評価試験

触媒の活性評価試験は図1に示す固定床流通式反応管を 用いており、充填した触媒層の上下に電極(SUS, 2 mm o. d.)を設置した. 355-500 μ m の粒子に成型した触媒を, 200 mg 充填した. 原料のメタン,酸素,水はそれぞれ CH₄/O₂ = 5, H₂O/CH₄ = 2 となるように供給し,投入する電流は 3.0 mA とした. なお反応温度は水の凝集を防ぐため,423 K で行った.電圧は触媒に依存し、電場印加中は Digital Phosphor Oscilloscope にて電圧波形を観測した.また生成 物は GC-FID および TCD にて定性・定量を行った.

2.2 インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は図3に示す装置を用いて不活 性雰囲気中および反応ガス流通下で行った.その際のガス の原料の供給のライン図を図4に示す.水はバブラーにて 供給し、キャリアとして Ar を用いた.原料は触媒活性評 価試験と同様に H₂O/CH₄ = 2 とした.またサンプルは遊星 型ボールミルを用いて粉砕後,90 kN で 30 min 加圧・成型 しディスクとした.1473 K で 24 h 焼成後に、電極として Au をディスク表面に塗布した.図5にその際の表面の SE M 像(a)およびその拡大図(b)を示す.図5(a)より電極が表面 に充分に塗布されており、触媒表面が全て電極で覆われて いないことがわかる.

またインピーダンス解析の際は、図6に示す等価回路を 用いて、バルク抵抗を抽出した.例えば粒界抵抗部は

$$Z_{k} = \frac{R_{k}}{(1+(j\omega)^{n}R_{k}C_{k})}$$
(3)

$$Z_{k} = \frac{R_{k} + \omega^{n} R_{k}^{2} C_{k} \cos(n_{k} \pi/2) - j \omega^{n} R_{k}^{2} C_{k} \sin(n_{k} \pi/2)}{(1 + \omega^{n} R_{k} C_{k} \cos(n_{k} \pi/2))^{2} + (\omega^{n} R_{k} C_{k} \sin(n_{k} \pi/2)^{2}}$$
(4)



図3 インピーダンス測定装置概要

Fig.3 Image of the experimental apparatus for the im pedance method



図4 反応ガス供給ライン図 Fig.4 Experimental setup for the impedance method

と展開でき,これらを直列につなげることにより,Nyquist 図および Bode 図から抵抗 R, 電気容量 C, 不均一因子(CP E)n を決定し, バルク抵抗を抽出した.

3. 結果および考察

3.1 メタン酸化カップリング³⁾

メタン酸化カップリングに高活性を示す触媒として La_2O_3 および Sr- La_2O_3 が知られており⁹⁾, これら触媒を 用いて電場中でメタン酸化カップリングを行った.絶縁 体である La_2O_3 は電場が形成せず放電が発生した.そこ で電気伝導率の向上を目的として, 異種カチオンである SrO を La_2O_3 中に部分置換することで, 電場を形成し活 性を発現させることを狙った. La_2O_3 中への Sr 置換効果 は以下の Kröger-Vink の式で表すことができる.

$$SrO \rightarrow Sr'_{La} + O_O^{\times} + l/2 V_O^{\bullet}$$

$$SrO + l/4O_2 \rightarrow Sr'_{La} + 3/2O_O^{\times} + h^{\bullet}$$
(6)



図 5 ディスク表面の SEM 像(a)とその拡大図(b) Fig.5 SEM images of the disc surface (a), and its ma gnified view (b)



図 6 本系の等価回路 Fig.6 Equivalent circuit for the impedance analysis

Sr-La₂O₃ (Sr/La=1/20)を触媒とすることで安定に電場が 形成され,低温でメタン酸化カップリング活性が発現し た.その活性は従来の 1273 K での触媒反応を上回って おり,反応の大幅な低温化が実現した.異種カチオンを 酸化物中に置換することで電場が形成されたことから, 式(5)および(6)に示すような反応によって,酸素イオン欠 陥および電子正孔(ホール)が生成され,これらが電場中 での電気伝導キャリアとなったと考えられる.

実際の触媒の電気伝導率の変化を観測するために,交流 インピーダンス測定法を用いて各触媒の電気伝導率を測定 した.その際のNyquist 図を図7,Bode 図を図8に,電気 伝導率の温度依存性を図9に示す.SrO置換量の増加に伴 い電気伝導率が向上した.活性試験においては Sr/La=1/500以下の場合は電場が形成し活性が発現した. その際の結晶構造に変化はないことから,触媒の電気伝導 率が電場の形成に関与していることがわかった.そして式 (5)および(6)で示されるKröger-Vinkの式から,その際のキ ャリアは酸素イオン欠陥もしくは電子正孔(ホール)である と考えられた.



図7 種々の Sr-La₂O₃ 触媒の Nyquist 図





図8 種々の Sr-La₂O₃ 触媒の Bode 図 Fig.8 Bode plots of various Sr-La₂O₃ catalysts

3.2 メタン水蒸気改質 4-7)

電場中でのメタン水蒸気改質の活性評価試験結果を 表1に示す. Electreforming に関する電気的評価の目的は, 触媒の電気的物性と電場形成の可否,および活性の差異 に大別される.まず触媒の電気伝導率と電場形成の可否 に関して検討するため,電場形成が確認されている CeO₂ に,絶縁体である Al₂O₃を物理混合し,触媒の電気伝導 率を制御することで電場形成が制御可能であるかを検 討した.その際の不活性ガス中および反応ガス雰囲気中 におけるバルクの電気伝導率を図 10 に示す.CeO₂と比 較して Al₂O₃を物理混合した CeO₂ の電気伝導率は低下 した.CeO₂:Al₂O₃ = 2:1 の重量比においては,電場が形 成せず放電が発生したことから,電場形成の可否に関す る電気的物性の閾値は,CeO₂:Al₂O₃ = 4:1 と CeO₂:Al₂O₃



図 9 各触媒の電気伝導率の温度依存性 Fig.9 Dependency of the electrical conductivity on the temperature over various catalysts



図 10 物理混合触媒の電気伝導率の温度依存性 Fig.10 Dependency of the electrical conductivity on the temperature over various physical-mixture catalysts (open: in the inert gas, solid: in the reactant gas)

また反応ガス雰囲気中の電気伝導率は、不活性ガス雰 囲気中の電気伝導率と比較して、全体的に低下した.こ れは反応ガス中の水およびメタンによって、電気伝導キ ャリアが減少したと考えられる.その際に考えられる反 応は Kröger-Vink の式を用いて

$CH_4 + O_i'' + 2h^{\bullet} \rightarrow CO + 2H_2$	(7)
-----------------------------------------------------	----	---

$$H_2O + V_0^{\bullet\bullet} + 2e' \rightarrow H_2 + O_0^{\times}$$
(8)

と表すことができる.式(7)はフレンケル型の欠陥生成が 起こっている場合であり、メタンにより電気伝導キャリ アである格子間酸素イオンが還元される反応である.ま た式(8)はショットキー型の欠陥生成が起こっている場 合であり、水によって電気伝導キャリアの酸素イオン欠 陥が酸化される反応である.

表1 Electreforming の触媒活性評価試験結果

Table 1 Catalytic activities for the <i>Electreforming</i>					
Catalyst	T / K	Conv. / %	Voltage / V		
Pt/CeO ₂	473.8	12.8	503.5		
Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	470.0	10.2	458.2		
Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	517.1	31.3	984.1		
Pt/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	526.0	39.1	943.1		
$Pt/CeO_2 + Al_2O_3$					
50 mg	489.5	15.6	637.7		
100 mg	484.0	15.1	696.2		
50 mg (milling)	484.3	20.4	762.9		
100 mg (milling)	Discharge				



図 11 固溶体触媒の電気伝導率の温度依存性 Fig.11 Temperature dependency of the electrical condu ctivity on various solid solution catalysts(open: in the inert gas, filled: in the reactant gas)

どちらの反応が優勢であるか検討するため、両者の分圧 依存性を測定した.その結果、電気伝導率はメタン分圧に 依存性を示さず、水分圧に依存性を示したことから式(8) が優先的に起こり、ショットキー型の欠陥生成が起こって いると考えられる.

次に触媒の電気伝導率と触媒活性を比較・検討するために,活性の大きく異なる種々の担体の電気伝導率を測定した.その際の温度依存性を図11に示す.図11に示 すように,活性の大小と電気伝導率の大小に相関は得られなかった.活性は

Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂ > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ > Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ≈ CeO₂ という序列を示したのに対して、不活性ガス中の電気伝 導率の序列は



図 12 各触媒の XRD パターン Fig.12 XRD pattern of various catalyst

 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 > Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 \approx CeO_2$ となり、反応ガス中の電気伝導率の序列は

表2 各触媒のイオン生成エンタルピー

Table 2Formation enthalpy of oxygen-ion on the catalyst

Catalyst	Ratio	$\Delta H_{\rm ion}$ / eV	
		In inert	In reactant
Ce _x Zr _{1-x} O ₂	1-0	0.99	0.92
solid solution	3-1	0.19	0.42
	1-1	0.32	0.35
	1-3	0.60	0.79
CeO ₂ +Al ₂ O ₃	4-1	0.82	0.62
physical- mixture	2-1	0.80	0.64

 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2 > Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 > Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 \approx CeO_2$ となった.そこで *Electreforming* の活性との相関を検討す るため各触媒における欠陥生成エンタルピーを算出した. その結果を表2に示す.CeO_2と比較して、Ce_xZr_{1-x}O₂固溶 体は欠陥生成のエンタルピーが減少していることが分かっ た.これは異種カチオンを置換することによって,結晶構 造にゆがみが生じ,欠陥が生成しやすくなったものと考え られる.そこで各触媒の結晶構造を評価するため,各触媒 のXRD を測定した.その結果を図 12 に示す. Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂はCeO₂の結晶構造に類似しながらピークシフ トしているのに対して,Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂および Ce_{0.25}Zr_{0.75}O₂は 安定化ジルコニアの結晶構造に類似しながらピークシフト していることが分かった.この結晶構造の違いが活性およ び電気的性質に影響を及ぼしているのではないかと考えら



図 13 La_{0.7}Sr_{0.3}AlO₃の電気伝導率の温度依存性 Fig.13 Temperature dependency of the electrical condu ctivity of La_{0.7}Sr_{0.3}AlO₃ catalyst

れる.

3.3 触媒の電気化学的解析への展開

電場中での触媒反応に加えて、在来型の触媒反応におけ る触媒特性の評価を目的として、同一手法の適用を検討し た.反応としてはトルエンの水蒸気改質を選び、この反応 に高活性な触媒の担体であったLa_{0.7}Sr_{0.3}AlO₃を用いた¹⁰⁾. 活性評価試験結果より、本反応は低温域では表面反応で進 行し、高温域では酸化還元機構で反応が進行するという特 異的な挙動が見出されている.この特異的な挙動は担体物 性が大きく影響しているのではないかと考え、酸素イオン の移動度を評価することを目的として本触媒担体のインピ ーダンス測定を行った. その際の温度依存性を図 13 に示 す.図 13 に示すように、反応ガス雰囲気中では低温域と 高温域で電気伝導率の挙動が異なることが分かった. 低温 域と不活性ガス中の電気伝導率は同様の値を示しているこ とから、低温域では原料が触媒担体に作用しないことが分 かる.これに対して反応ガス雰囲気中の高温域ではその活 性化エネルギーは大きくなることから,本条件では原料が 触媒担体に作用し、電気伝導機構が変化している可能性を 示唆している.同位体交換試験により,高温域では格子酸 素の反応への寄与が確認されていることから、高温域での 電気伝導率の変化は、格子酸素の酸化還元による電気伝導 キャリアの変化であることが示された.本触媒上で考えら れる電気伝導キャリアの生成過程は、式(7)および(8)に示 すような格子酸素の寄与によるものと考えられる. このよ うな変化をもたらす温度が、触媒の活性評価試験と図 13 に示す評価結果でほぼ一致しており、触媒活性への格子酸 素の寄与が,担体の電気的解析によっても裏付けられた.

4. まとめ

電場の形成および電場中での触媒活性の評価を目的と して、交流インピーダンス測定法を用いて触媒の電気化学 的な評価を行った.電場の形成においては触媒の電気伝導 率が重要であることが示唆され、電場中での活性は触媒の 酸化還元が重要である可能性が示唆された.さらに交流イ ンピーダンス法を格子酸素が関与する触媒の電気化学的評 価に展開したところ、電気伝導率の変化と反応への格子酸 素の寄与との相関が見出された.

参考文献

- S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki and K. Okazaki: Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature. Fuel, 82 (2003) 2291
- Y. Sekine, J. Yamadera, M. Matsukata and E. Kikuchi: Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non-equilibrium electric discharge at ambient temperature. Chem. Eng. Sci., 65 (2010) 487
- K. Tanaka, Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata and E. Kikuchi: Catalytic oxidative coupling of methane assisted by electric power over a semiconductor catalyst. Chem. Lett., 41 (2012) 351
- Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata and E. Kikuchi: Low temperature hydrogen production by highly-efficient novel catalytic system assisted with electric field. J. Phys. Chem. A, **114** (2010) 3824
- Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata and E. Kikuchi: Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ in an electric field. Catal. Today, **171** (2011) 116
- 6) 関根 泰,田中啓介,大島一真,品川竜也:特殊反応場としての放電・電場利用による天然ガスの低温転換.日本エネルギー学会誌,91 (2012) 875
- K. Oshima, T. Shinagawa and Y. Sekine: Methane conversion assisted by plasma or electric field. J. Jpn. Petrol. Inst., 56 (2013) 11
- 亀山秀雄,井上学,奥村仁,佐々木巌: 電気伝導性材 料を用いた触媒燃焼. 化学工学, 55 (1991) 49
- V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla and V.H. Rane: Oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane over strontium-promoted rare earth oxide catalysts. J. Chem. Technol. Biotechnol., 71 (1998) 167
- 10) Y. Sekine, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi and Y. Sugiura: Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts. Appl. Catal. A: Gen., 451 (2013) 160