

解説論文

マイクロ波加熱を利用するメタン直接分解反応

Direct Methane Decomposition using Microwave Heating

宮越 昭彦¹、石丸 裕也^{2*}、長谷川 舞^{2*}、吉谷 志都岐^{3*}、小寺 史浩¹
Akihiko Miyakoshi, Hiroya Ishimaru, Mai Hasegawa, Shizuki Yoshitani, Fumihiro Koderu

1. 旭川工業高等専門学校物質化学工学科、2. 北海道大学大学院総合化学院、
3. 北海道大学大学院環境科学院

1. 〒071-8142 北海道旭川市春光台 2-2-1-6, 2. 〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西
8 丁目, 3. 〒060-8628 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目,

1. Department of Materials Chemistry, Asahikawa National College of Technology, Shunkodai 2-2-1-6, Asahikawa, 071-8142,
Japan
2. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo,
060-8628, Japan
3. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 5, Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

corresponding author*, e-mail address: miyakosi@asahikawa-nct.ac.jp

キーワード: マイクロ波加熱、メタン直接分解、水素製造、ニッケルカーボンナノオニオン

Keywords: microwave heating, direct methane decomposition, hydrogen producing, Ni-carbon-nano-onion

Abstract

The development of a direct methane decomposition process has been studied by combining a microwave heating reactor with a catalyst. The catalyst consisted of five layers: SiC layer as a susceptor to absorb microwave, and a layer consisting of a physical mixture of Ni, HZSM-5 zeolite and Mo₂C as a catalyst for methane decomposition. Under microwave irradiation, the catalyst activity was maintained for 80 hours. The key substance for catalytic activity is formed Ni-CNO; Ni-carbon nano-onion, which is generated by the interaction of carbon species during methane decomposition and Ni particles. In this paper, the functions of Ni-CNO are described from the viewpoint of catalysis and energy supply.

1. 緒言

2015 年に合意されたパリ協定以降、世界各国では一段と厳しい温室効果ガスの排出規制を打ち出している。我が国では 2021 年 4 月に温室効果ガス排出削減目標を従来の 26%から最大 46%(2013 年比)に引き上げた。また同時にクリーンなエネルギー施策を展開すべく、

脱炭素化を前面に押し出して「2050 年カーボンニュートラル」を掲げている。これらの実現には既存技術には無い再生可能エネルギーや新エネルギーに特化した技術が不可欠である。また、こうした地球環境を維持する技術は、すでに次世代産業の覇権を占う要素になりつ

つあり、世界各国で熾烈な開発競争に発展する様相を呈している。再生可能エネルギー分野では欧米がリードしており、わが国では技術立国としての立ち位置を維持するために、新しい基盤技術の登場が切望されている。

このような機運の中で、CO₂ に次いで地球への温室効果が高いメタンガスを直接的に変換させる熱分解反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) が注目されている。これは生成水素をエネルギーキャリアに利用でき、直接的にはCO₂ を副生しないことが特徴である。この反応は中程度の吸熱反応 (76 [kJ/mol]) であり、メタン分解を直接行くと 1000℃以上を要するが、適切な触媒の使用により 400℃程度にまで反応温度を低減させることができる。そのため、多くの研究者が開発を推し進めてきた[1]。本稿で取り上げるマイクロ波(MW)を利用するメタン直接分解も世界的に展開されており、とりわけ中国では重要推進テーマの1つに選定されたことで報告例が多い。

メタン直接分解の課題は、分解効率もさることながら、メタン分解炭素による触媒劣化である。メタン分解に優れるほど、副生する原子状炭素が触媒表面に蓄積し、触媒上にある活性点の失活を助長させる。このカーボン被覆による失活現象、いわゆるコーキングが不可避なため、触媒分野では長い間、工業的に困難な反応とされてきた。

前段が長くなったが、本稿では著者らが開発したMW加熱を利用するメタン直接分解の研究を紹介し、とくに触媒のニッケル(Ni)とメタン分解により生成した炭素との複合体であるニッケルカーボンナノオニオン (Ni-CNO) の機能を解説したい。Ni-CNO の機能性はMWを利用する化学変換やエネルギー素材への応用など未開拓領域のヒントを示唆していると思われる。メタン分解反応に関しては、Ni-CNO が触媒活性や耐久性(触媒寿命)を左右するだけではなく、触媒反応にかかるエネルギー供給媒体としての役割を担うことが明らかになった。本稿では鍵物質である Ni-CNO の特性について実験データを交えながらその根拠を述べる。なお、著者らはMW反応器を利用して実験を行っているが、専門的見地からのマイクロ波の作用や触媒に与える事象について議論し得るデータや経験が乏しい。

この点については、他者の論文から適宜、引用しながら説明を加え、MW波の特性を専門的に携わっている方々に内容が伝わるように工夫した。

2. マイクロ波加熱—メタン分解反応装置

2-1. マイクロ加熱反応装置

本研究では、主にマルチモード型 MW 発振装置 (四国計測工業, μ -Reactor Ex, マグネトロン発振, 2.45 GHz, 最大発振電力 1kW) を反応器に使用した(Fig. 1)。反応器のアプリケータ内に直径 30mm ϕ の石英製反応管(後述の触媒を充填)を設置し、メタンを反応管の上部から導入してダウンフローで触媒層を通過させた。触媒層温度はアプリケータに設置した横穴を通して放射温度計 (ジャパンセンサー製) で計測した。なお、MW 発振装置には、放射温度計の温度を基準に制御するモードと MW 発振電力を固定化させるモードがあり、通常は後者 (450 W 一定) で実施した。反応成分の定量は、未反応メタンおよび生成ガスについて、反応管にオンライン接続したガスクロマトグラフ装置 (TCD 検出器, FID 検出器) で行った。今回紹介する実験データにおいて、検出ガス成分はメタン未反応分と水素であり、CO や CO₂、エタンやエチレンなどの成分は未検出あるいは 1mol%未満であった。

2-2. マイクロ加熱反応用触媒

我々の触媒の特徴は、メタン分解触媒層と MW を吸収して加熱するサセプター層を合計 5 つの階層構造に分け、石英管内に設置させる点である[2]。触媒層と触媒装置の模式図を Fig. 1 に示す。

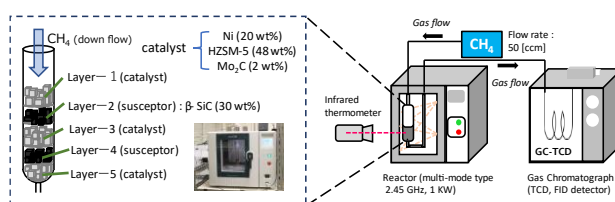


Fig. 1 Schematic diagram of the MW assisted-methane decomposition system and catalyst setting.

もし、触媒とサセプターを混合して単一相で仕込むと、サセプターである SiC と触媒を構成する Ni 成分の固相反応が進行して合金が生成する。Ni-Si 合金は MW 吸収性に乏しく、触媒層温度を下げるほか、Ni の

炭素固定化能を妨げることになる。詳細は既報で報告した[2]。

メタン分解触媒は金属ニッケル（粒径 150 μm 以下、和光純薬）と H 型 ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=23, 東ソー)、さらに炭化モリブデン (Mo_2C , 和光純薬) を所定量採取して、自転・公転ミキサー（シンキー）で 1 時間混合した後にプレス成型し、触媒粒が反応管径の 1/10 以下のサイズになるよう調整した。このメタン分解層は上から第 1 層、第 3 層、第 5 層になるよう配置した。一方、サセプター成分は β 型 SiC (SICAT) をメタン分解触媒の場合と同様にプレス成型を経て、粒径を調整したものを使用した。このサセプター層は第 2 層と第 4 層に位置させた。

3. メタン直接分解反応

3-1. Ni-CNO の特徴

まず Ni-CNO の特徴を紹介したい。Ni-CNO は Ni 粒子の周囲におよそ 200 から 500 層の同心球状炭素が重なる構造を持つ。Fig. 2 に我々のメタン分解実験で回収された Ni-CNO 試料の透過型電子顕微鏡写真 (TEM 像) を表す。

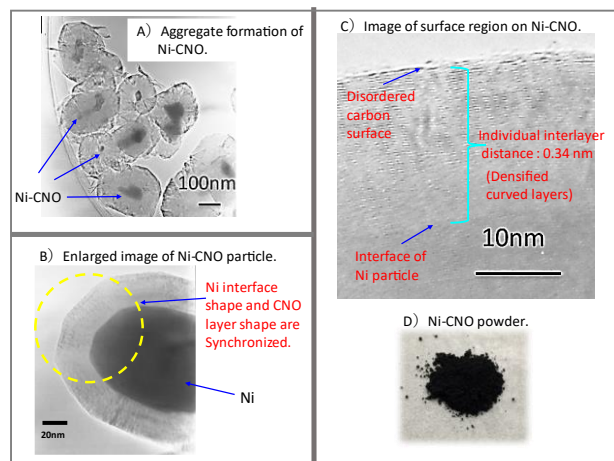


Fig. 2 TEM images of Ni-CNO.

このように金属を核種とするタマネギ様の炭素複合体はニッケルのほか、鉄やコバルトなど幾つかの金属で報告されている[3,4]。金属-CNO は MW 加熱に限らず、高温電気炉やアーク放電を用いた方法、さらには水中で MW を照射させる方法など多くの報告がある[4-6]。金属オニオンの生成条件としては、核になる金

属種がある程度の炭素を固溶させる性質をもち、そこに高いエネルギー場とあまり炭素濃度が高くない炭化水素の存在で形成するとされる[3]。

オニオン体の形成機構には諸説[3,7,8]あるが、初めに炭化水素が分解され、生成した原子状炭素がニッケル等の金属格子内に侵入して固溶体になる。さらに金属格子内の炭素固溶量が限界を超えると今度は金属粒子の周囲を辿って、原子状炭素が金属外表面を覆うように堆積し始める。これが幾重にも逐次的に積層化することでオニオン構造に至る。核となる金属粒子の外形が球状の場合は、炭素層も球状に近く、金属外形が多角形の場合は、その形状に合わせて多角形の炭素層が構築される。曲率の高い部分や多角形の頂点に相当する部位には、炭素五員環など六員環以外の炭素環が配置することで球形に近い形が維持されると考えられている[3]。

我々はニッケルの代わりに鉄やコバルトを成分として含む触媒でもオニオン構造が得られることを確認した[9]。様々な金属への炭素固溶エネルギー値は古く、大阪大学の藤田らが試算している[10]。

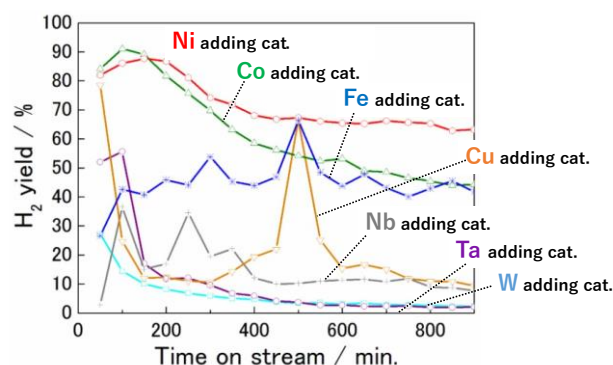


Table 1 Energy for forming a solid solution of carbonaceous (Theoretical value) ^{*)}
1) 藤田, 侵入型固溶体の構造, 日本金属学会会報, vol. 6, pp. 647-656 (1967)

Elements	W	Ta	Nb	Cu	Co	Ni	Fe
E/eV/atom	2.88	1.33	1.00	0.88	0.49	0.46	0.39

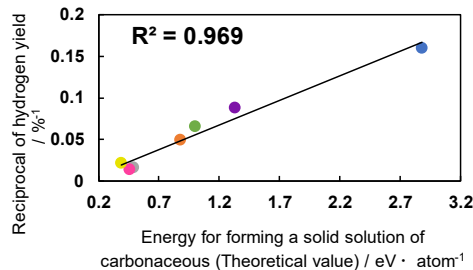


Fig. 3 The relationship between energy for forming a solid solution of carbonaceous and catalytic activity for methane decomposition.

この固溶エネルギー値（この値が大きいほど炭素が溶解し難い）と我々が各種金属を触媒成分として MW-メタン分解を行った場合の活性値（実際には水素収率の逆数を縦軸値に採用）の関係は Fig. 3 に見られるように高い相関性がある。

なお、メタン分解触媒として炭素体に着目した研究例も多く、Muradov らはグラファイトや活性炭、カーボンナノチューブ (CNT) 等、評価した炭素体の中でフラーレン C₆₀/70 が顕著なメタン分解率を示すことを見出した[11]。さらに近年、Tokunaga ら名古屋大学のチームがフラーレンの活性化エネルギーや X 線光電子分光 (XPS) の結果に基づいて、フラーレンの曲面形成に不可欠な炭素五員環（あるいは七員環）の炭素がメタン分子の吸着や分解に関与し、吸着したメタン分子に対して p 電子の $\pi-\pi^*$ 電子の遷移を促すと説いている。また、フラーレンと同様に同心球型の多層炭素についても、高いメタン分解作用があると予測した[12]。これらによりメタン分解に有効な炭素種は、通常の芳香環構造内に炭素五員環のような電子密度が異なる部位が構造内に組み込まれる物質であり、それが反映される形として球状構造など曲率が高い炭素の構造体が候補になる。また、これらの説は我々の Ni-CNO がメタン分解に有効とする事実を後押しするものとなった。さらに、この“球状”炭素は、MW によるメタン分解のエネルギーを確保する点でも好ましい条件を備える。この点については次項で説明する。

3-2. 反応経時における分解活性変化と MW 照射の関係

Fig. 4 は Ni-HZSM-5-Mo₂C+SiC (SiC : サセプター) 触媒を 4800 分 (80 時間) メタン分解 (CH₄ : 50 [ccm], GHSV : 113 hr⁻¹, MW 出力 : 450 W) を実施したときの水素収率 (H₂ 収率, 上段) である。そして、下段には、触媒やサセプター層の第 1~第 3 層を放射温度計で測ったときの経時変化を表す。これは 1 日につき連続 5 時間のメタン分解を行い、半日時間においてメタン分解を再開するサイクルで合計 16 回の分解試験を行った。

H₂ 収率は反応開始から 300 分では、触媒活性が徐々に増加し (誘導期)、325 分から 2300 分の間は H₂ 収率にやや高低があるものの 80 mol% 程度を維持しながら活性は安定した (安定期)。さらに 2300 分を越えたあ

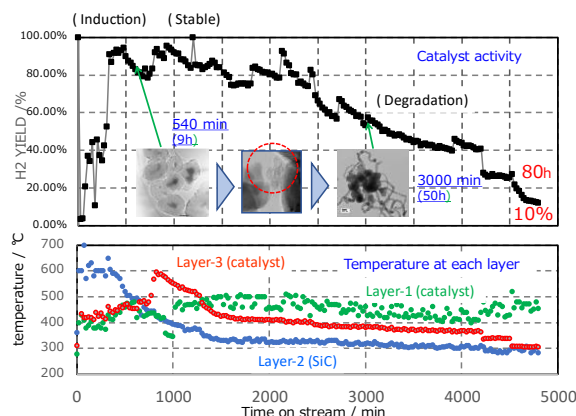


Fig. 4 The changes of H₂ yield and catalyst bed temperature in long time test.

たりから H₂ 収率は単調に下がる傾向が認められ、4800 分では活性が 10% にまで低下した (失活期)。以上のように、触媒活性は大まかに誘導期—安定期—失活期と一般的な触媒の経時劣化と同様の経過を辿ることが分かった。なお、メタン分解は第 1 層と第 3 層の寄与が大きく、第 5 層はメタン分解による回収炭素は少なかった。第 1 層と第 3 層では、メタン濃度や MW 吸収による発熱度の違いから、反応の進行に伴いメタン分解に係る活性構造が異なることが予想される。この点は 3-3 項で見解を述べる。

加えて、触媒再生については CO₂ を酸化剤として CNO 層を MW 加熱下で酸化処理 ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) すると復活する[9]。この CO₂ による再生処理は、紙面の関係で割愛させて頂くが、CNO 層を薄くすることで分解活性が復元することは確かである。

Fig. 4 下段の触媒層温度のグラフに注目頂きたい。これは“MW 加熱ならではの”特性がみてとれる。反応開始から 400 分まで MW による発熱は SiC 層 (L2 層) が優先的であるが、反応進行と共に強熱される部位は Ni が含まれる触媒層へと移行することが確認された。さて Ni を含む第 1 層と第 3 層でも温度履歴が異なる。第 1 層は原料メタンに初めに接触する触媒層であるが、触媒層温度は 500 分まで緩やかに上昇し、一度 1000 分位で温度が下がるが、再び 500°C 程度に落ち着く。とくに第 1 層では互いに近い計測時点でも温度差が生じやすく、他の層よりも加熱挙動にムラが生じやすいことが確認された。さらに第 3 層では反応開始から 1000 分

までは、ほぼ第1層に追従する形で温度が上昇し、さらに650分から1500分までの間に凸型の温度ピークを描いた後に、徐々に温度が低下した。この凸型の温度履歴はMW・メタン直接分解に認められる特徴的なパターンである。これは、前述のCO₂による触媒再生処理後のメタン再試験時においても、同様の凸型ピークが現れる。

なお、これら各層の温度に関して、触媒層温度を表す絶対的な数値としては、ほとんど意味をなさない。本結果は各層の発熱性の違いを相対的に表す指標として認識する必要がある。例えば、第3層が最も高温(595℃)になる875分において、目視では触媒層の内部が赤熱する様子が観察された。電気炉でヒータ線が赤熱するイメージとすれば700~800℃に相当する発色である。875分でのH₂収率は90%であり、熱力学的なメタン/水素の平衡値からH₂割合で90%を達成するには800℃以上が必要になる。赤熱の様子を踏まえると、触媒層内部の温度は800℃相当の温度環境にあると推測される。このように放射温度計で計測される触媒層温度は触媒外表面の温度を局所的に捉えたにすぎず、触媒層内部での強い発熱が伝搬された数値であることに注意しなければならない。ただ前述のように、放射温度計による計測結果は、触媒層の絶対的な温度環境を表す数値とは言えないまでも、触媒層間でのMW吸収性の違いやその経時変化を対照させる上で重要な情報となる。

3-3. メタン分解構造の経時変化

前項ではメタン分解を主に担う第1層と第3層の温度変化の違いを述べた。本項では、メタン分解構造の変化の関係性にも触れる。Fig. 4のH₂収率グラフには、第3層から回収した触媒試料のTEM像を付した。1つは触媒反応開始後540分、もう1つは3000分(いずれも別実験でメタン分解を行い、所定時間反応させた後に第3層のカーボン層を回収してTEM観察した)の試料である。540分の段階では、触媒中のNiがメタン分解炭素と複合し、Ni-CNO構造が確認された。第1層にも初めはNi-CNOが形成されるが、原料メタンが常に供給されるため、分解炭素の蓄積が滞ることがなく、過剰な炭素分がNi-CNOよりもCNTやアモルファスに近い炭素体となって蓄積する。一方、第3層

では第1層でのメタン分解により、水素リッチなメタンに接触することになる。そのため1500分程度まで長くNi-CNOの形態を保つことができる。Fig. 5に第1層と第3層における形状変化を模式的に表した。

なお、この形状モデルは回収試料の空気下における熱重量示差熱分析(TG/DTA)の結果を加味したものである。MW加熱下での炭素は回収部位に関係なく、電気炉等の輻射熱媒体の反応で得られるコークよりも高温での発熱ピーク(炭素燃焼ピーク)が認められた。これはメタン/アルゴンガス(無触媒)条件下でMWプラズマによりメタン熱分解した論文[13]に記載されたカーボン種のTG/DTAデータとよく一致した。即ち、MW下では炭素六員環網面の配向性が高く、黒鉛化が進みやすいことを示唆した。

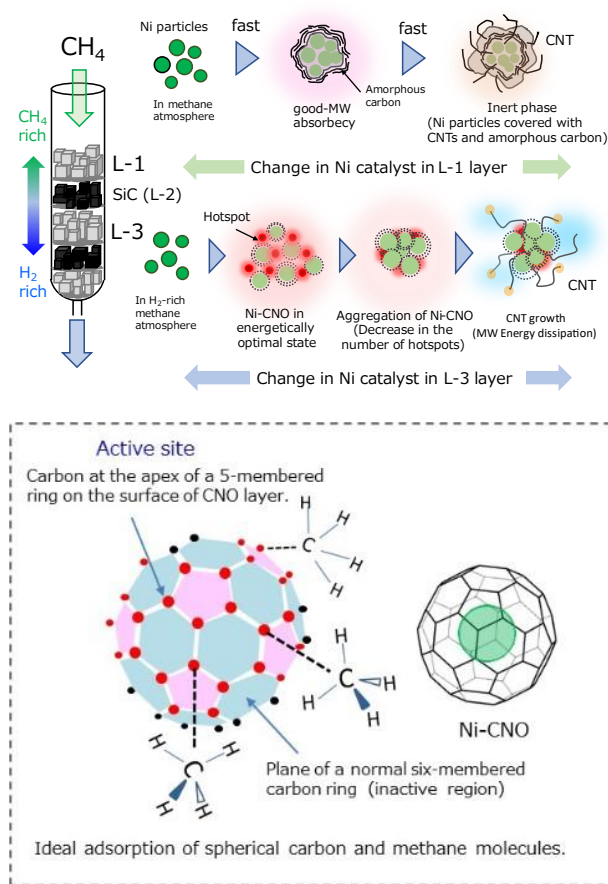


Fig. 5 Model diagram of structural change of carbon species and active structure of Ni-CNO.

L1層は、結果的に黒鉛化した炭素や、黒鉛化度が不足しているが、CNTやナノファイバー状カーボンの存在がDTA分析で確認された。L3層はNi-CNOとCNT

やナノファイバー状のカーボンが示された。L1 層では早期に Ni-CNO の凝集と黒鉛化が進行するため、メタン分解に有効な炭素活性点がエッジ部などの部位に限定されると推測される。L3 層では、Ni-CNO を中心に曲率平面にある炭素サイトが多く存在しメタン分解を反応の長期にわたり担うと考えられる。

とくに L3 層では Ni-CNO が比較的長時間にわたり保持できるため、触媒層温度の維持でも有利である。MW 加熱特性に“ホットスポット”の形成がある。

本例の場合は個々の Ni-CNO 粒子が接触するかどうかの近接した位置においてホットスポットが生じると推測される。ホットスポットは MW 印加により Ni-CNO 粒界間に電磁波の集中点が発生したと捉えることができる。

一般的にホットスポットは、MW による熱制御を暴走させる要因となり、MW を応用する化学反応には好ましくないとされる。これらは、Horikoshi らが精力的に検証し、有機溶媒中に金属触媒を分散させた系を中心に成書にまとめている[14]。なお、本反応については、メタン分解の進行と共に Ni-CNO が形成されるため、ホットスポットも反応進行と共に増える経過を辿る。このため急に熱暴走する特性は緩和された状態にあると推測される。

我々はホットスポットの形成を実証できていないが、Ni-CNO の凝集や触媒層の加熱挙動から、Ni-CNO の形成時にホットスポットの発生数が最大になると仮定すれば、L3 層での凸型温度帯の出現が理解できる。ただ、CNT など鎖状の構造体が徐々に成長すると、MW のアンテナ効果により MW 印加点が散逸し、触媒層温度は下降を辿る。それでもメタン分解エネルギーが維持できる限界までは、L3 層には Ni-CNO が多く存在するため、メタン分解性は保持される。L1 層は、逐次的に新しいアモルファス炭素が析出し、MW の吸収効率を高めることで触媒層温度が維持されるが、黒鉛化の進行と共にメタン分解点が減少する。Fig.4 の 4200 分以降の L1 層温度データと H₂ 収率の関係が、それを反映している。

以上により、メタン分解活性は L1 層と L3 層の炭素形状如何により、H₂ 生成量や触媒耐久性に影響をもたらす。現時点では難しいが、理想的なメタン分解構造は、

Ni-CNO で構成された触媒層である。これは、メタン分解炭素（五員環炭素）と、ホットスポットの両方で有利と考えられる。

3-4. ゼオライトの機能

メタン分解には Ni-CNO の他に HZSM-5 の酸性サイトによる寄与がある。Victor らは SiO₂/Al₂O₃ 比の異なる HZSM-5 ゼオライトを用いて MW 照射下でメタン分解を検討した。彼らは SiO₂/Al₂O₃ 比が少ないゼオライト、即ち、ブレンステッド酸性が強い HZSM-5 が高い活性をもち、それは電気炉で反応させた場合よりも MW 下の方が HZSM-5 の細孔内にある酸性サイトを活かすことができることを証明した[15]。

我々の実験でも、SiO₂/Al₂O₃ 比が小さい HZSM-5 を適用すると触媒反応の誘導期を短縮でき、早くメタン分解活性が安定化する (Fig. 6)。H₂ 収率に関する Ni-

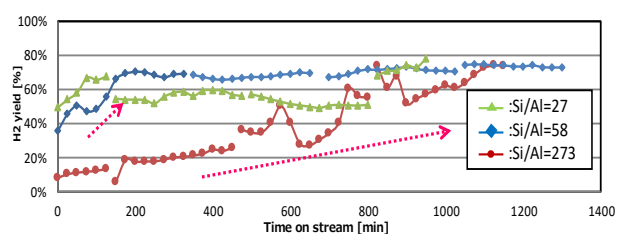


Fig. 6 Comparison of H₂ yield using HZSM-5 with different Si/Al ratio as a catalyst.

Reac. Temp. : 823 K, CH₄ Flow Rate : 50 ccm

CNO と HZSM-5 の寄与の割合は、反応温度が低い場合には HZSM-5 の影響が大きく、触媒層温度が 600℃ 以上に到達すると、8 割程度が Ni-CNO の作用に依ると予測される。これは、Ni を添加した触媒と Ni 無添加の触媒とで活性比較した結果に基づく見解である。なお、Mo₂C の添加はメタン吸着を促す効果があり、1wt.%が最適である。

4. マルチモード反応器における炭素種の加熱性

本項ではマルチモード型反応器における炭素系物質の加熱特性を紹介したい。

Fig. 7 は石英製反応管に β-SiC を充填 (8.2 mL) し、MW 発振を 100W から 1000W まで 100W 毎に出力を上げて照射し、試料温度を放射温度計で測定したものである。なお、温度計測にあたっては、測定部位を目測

で6分割 (P1点~P6点) し、1つの部位につき5度測定して求めた平均値を記した。放射温度計は反応器の電力制御用とは別に、試料温度測定用を準備した。

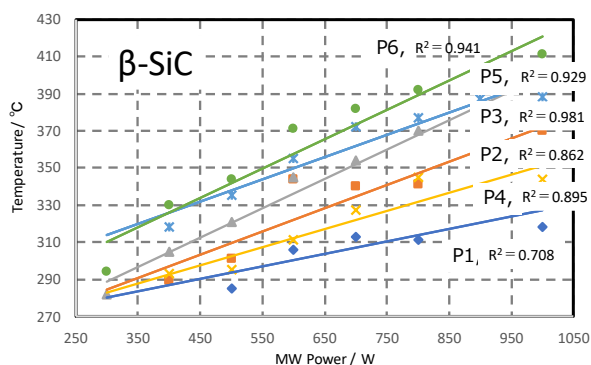
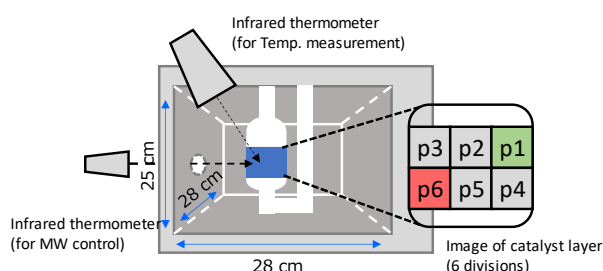


Fig. 7 The temperature of β -SiC for MW power.

本測定の意図はサーモグラフィーと同じであるが、温度を実測することで試料や触媒にかかるMWエネルギーを具体的に推定できる。

なお、MWはアプリケーション奥の背面部から照射され、発振部が回転しながらMW加熱の均等化が図られる。ただ、SiC試料に限らず、Ni-CNO、CNT(市販品)、グラファイトなど、種々の炭素系試料を試したが、いずれも正面左下部(P6点)が高温になり、右上部(P1点)が低温になる傾向は変わらなかった。各発振出力に対する加熱度合いは部位で異なるが、近似線に対する R^2 値は0.70から0.98の範囲で相関がある。

Fig. 8はNi-CNO (●, ○印, 実験回収品)やCNT (■, □印, 市販品)について、それぞれ別個にFig. 7と同様の方法で加熱特性を調べ、P1位置とP6位置について結果をまとめたものである。なお、前述の β -SiC (▲, △印)も参考として記載した。

Ni-CNOとCNTは似た温度特性を示し、P6位置とP1位置の温度差はSiCよりも大きくなった。前項において、第1層と第3層の加熱性の違いを説明したが、

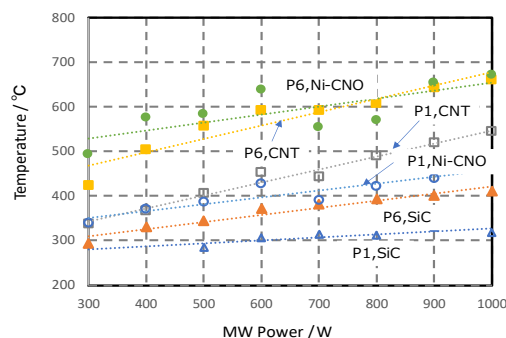


Fig. 8 The difference of heating property of Ni-CNO and CNT with MW power.

Ni-CNOとCNTはいずれもSiCより高いMW吸収-発熱作用があるため、触媒層温度が高く保持されたと考えられる。Ni-CNOは強磁性体のNiが核部に存在し、電場と磁場、双方の加熱機構が影響している可能性がある。また、Ni-CNO自体の発熱特性も凝集の度合や個々の粒径に少なからず影響されると推測される。粒径や凝集を制御して規格化できるならば、良質なMW加熱材としての応用が期待できる。最近、和田、椿らによる白金/アルミナ系触媒におけるMW印加の局所的な加熱影響を精密検証した例[16]があるが、このような高精度の検証手段が確立されることで、集合体としてのMW加熱特性だけでなく、ホットスポットのような局所的に発生するエネルギー点の理解や応用が進むと思われる。本項ではマルチモード反応器による加熱特性を紹介したが、予め加熱装置の熱分布の偏差を把握することで、新触媒の実験やスケールアップを図る際の問題点を具体的に検証することができる。

5. まとめ

ここまでMWを利用するメタン熱分解反応の研究事例を述べてきた。本稿ではMW加熱とメタン分解触媒の特徴に主眼を置いたため、CO₂による触媒再生やMW発振電力の省エネルギー化を図った触媒開発の事例など、MW特性によって発現したいくつかの興味深い結果を紹介しきれていない。この点は、他の論文や次なる執筆機会に紹介したいと考えている。

メタン直接分解に関しても、まだ未解明の部分が残

されている。本例における MW 加熱でもたらされる最大のメリットは、“カーボンを原子レベルで緻密でかつ規則的な周期構造 (高次な配向構造) に制御できること”にあると考えている。メタン分解の鍵はコーキングの抑制である。オニオン構造として Ni に配向性の高い炭素形態で固定できれば失活を回避できる。これは炭素質劣化が問題となる他の触媒反応においても MW 加熱が有効であるに違いなく、あとは幾多ある条件や触媒の選定、そしてセッティング次第になる。加えて、カーボンの強い MW 吸収性を利用して効率的に熱エネルギーに変換できる点も新たなエネルギー利用の観点から期待がもてる。おそらくは、各種炭素体における表面炭素の電子密度を定量化する方法や異原子の導入技術を開発できれば、コーキング対策や省エネルギー化、活性点構造を担う炭素種の設計、の条件が揃うようになる。そうすれば、今、世界が直面しているゼロカーボンに関する課題を一気に解決へと導ける地点に近づく感覚すら憶える。

真の鍵物質が「炭素」であることは疑うべくもないが、炭素構造の形態やその変化で“毒にも薬にもなる”。この炭素構造を御しやすい加熱法は、電気炉等の輻射的な熱伝播の利用では難しく、MW のように電磁波が局所に集中できる特性でこそ適う。そのような観点で電磁波エネルギーの活用を見直すことができれば、新しい化学反応ルートの開拓が実現できると思われる。

紙面の関係で紹介できなかったが、Ni-CNO を燃料電池等の電極材や水分解触媒として応用する研究が進展しつつある。こちらは既報[17,18]をご覧頂きたい。

最後に本研究に携わる者とすれば、新しい MW 応用の化学技術は、化学反応の初めからではなく、反応途中で形成される MW 吸収物質にこそ、実用化の鍵を握る素材が潜んでおり、こうした着眼点で探索すれば、これまでにないエネルギー素材や電磁波を利用する新しい化学反応が見つかるはずである。また MW 利用する化学反応の実用化も近くにあると信じている。

引用文献

1. U.P.M. Ashik, W.M.A. W. Daud, H. F. Abbas, Renewable and Sustainable Energy Reviews 44 (2015) 221-256.
2. 宮越昭彦, ケミカルエンジニアリング 59, No8, (2014) 596-606
3. C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, Materials Chemistry and Physics 97 (2006) 109-115
4. R. S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, Science 259 (1993) 346.
5. D. Ugarte, Nature 359 (1992) 707.
6. W. de Heer, D. Ugarte, Chemical Physics Letter 207 (1993) 480.
7. R. Hu, T. Furukawa, X. Wang, M. Nagatsu, Carbon 110 (2016) 215-224.
8. J. Kang, J. Li, X. Du, C. Shi, N. Zhao, P. Nash, Materials Science and Engineering A 475 (2008) 136-140.
9. 宮越昭彦, 小寺史浩, 水素エネルギーシステム (HESS 誌) Vol.44, No.1 (2019) 20-26.
10. 藤田英一, 日本金属学会会報, 第 6 巻, 第 9 号 (1967) 647-656.
11. N. Muradov, Catalysis Communications, 2 (2001) 89-94.
12. T. Tokunaga, K. Kuno, T. Kawakami, T. Yamamoto, A. Yoshigoe, International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020).
13. M. Singh, A. Sengupta, K. Zeller, G. Skoptsov, R. L. V. Wal, Carbon, 143 (2019) 802-813.
14. 堀越 智編著、マイクロ波化学、三共出版 (2013).
15. V. Abdelsayed, D. Shekhawat, R. S. Tempke, Catalysis Today 365 (2021) 89-102.
16. T. Ano, S. Tsubaki, A. Liu, M. Matsuhisa, S. Fujii, K. Motokura, W.-J. Chun, Y. Wada, Communication Chemistry, 3, 86 (2020).
17. F. Koder, N. Yoshida, M. Inoue, M. Umeda, A. Miyakoshi, ECS Transactions 98, 9, (2020) 699-702.
18. F. Koder, R. Saito, H. Ishikawa, A. Miyakoshi, M. Umeda, Electroanalysis Vol. 31, No.7 (2019) 1245-1248.

Manuscript received: Jul. 26, 2021
Revised: Aug. 26, 2021
Accepted: Oct. 4, 2021