

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18210

研究課題名(和文)革新的エネルギー転換に資する固体酸化物触媒の開発

研究課題名(英文)Development of solid oxide catalysts for innovative energy conversion

研究代表者

佐藤 和好 (Sato, Kazuyoshi)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：40437299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：炭素のCO₂ガス化を触媒する複合酸化物を検討し、アルカリ土類含有ペロブスカイト酸化物が優れた活性を有することを見出した。組成を系統的に変化させて、その活性を評価したところ、BaSnO₃やBaCeO₃がBaTiO₃やBaZrO₃と比べて著しく高いガス化促進効果を示した。Sn系およびCe系のアルカリ土類含有ペロブスカイト酸化物触媒では、CO₂-炭素-触媒の三相界面の“近傍”のミクロ領域において、触媒表面のBaが炭素とコンプレックスを形成するとともに、Ba上に吸着したCO₂を活性化し、これによって、炭素のCO₂ガス化を促進するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated complex-oxide catalysts for CO₂ gasification of carbon material. It is found that alkaline-earth containing perovskites significantly accelerate CO₂ gasification reaction kinetics. BaSnO₃ and BaCeO₃ showed particularly high catalytic activity for CO₂ gasification. The detailed structural and chemical analyses suggest that Ba-O-C complex is formed at the contact point of catalyst and carbon. Then CO₂ adsorbed on the complex is activated and promote gasification of carbon.

研究分野：無機材料

キーワード：複合酸化物 CO₂ガス化 炭素資源 触媒

1. 研究開始当初の背景

石炭ガス化や天然ガス改質では、CO₂を循環利用したCOやH₂の製造が可能であり、得られた生成ガスを用いた燃料電池やガスタービンの駆動、さらにはこれらから生じる高温の排熱を利用した蒸気タービンの運転により、従来の火力発電を大幅に凌ぐ効率で発電が可能である。また、これらの生成ガスはC₁化学のアプローチにより様々な化学製品に転換可能である。ガス化や改質反応は大きな吸熱を伴うため、高温になるほど促進されることは言うまでも無いが、反応器の寿命や加熱等に要するエネルギー消費を考慮すると、なるべく低温で行うことが望ましい。一方、低温では、反応の駆動力が大幅に減少するため、触媒の利用が不可欠となる。例えば、石炭の触媒ガス化研究では、アルカリ金属やⅧ族の遷移金属が優れた石炭ガス化触媒活性を有することが見出されている。しかしながら、いずれの触媒も、熱的・化学的安定性に乏しく、粒成長、炭素析出、硫黄被毒、炉材や灰分との反応などにより迅速に失活するため、プロセスに組み込みにくく、また、循環利用が難しいためコストが跳ね上がるなど、実用に資するものは未だ見出されていない。一方、酸化物は熱的・化学的安定性に優れ、硫黄や灰分に対する反応性が低く、磁性等を付与すればその分離回収が可能になるなど、魅力的な材料群である。さらに、元素の組み合わせ次第では、これまでにない優れた触媒活性を発揮するポテンシャルを大いに秘めている。しかしながら、これまでにアルカリや遷移金属との比較に耐え得るほどの優れた活性を有する材料は報告されていない。

2. 研究の目的

石炭や天然ガスといった化石資源の利用においては、高活性な触媒の開発がエネルギー転換の飛躍的な高効率化によるCO₂排出量の大幅削減の鍵を握っている。本研究では、アルカリ金属や遷移金属元素を含まない新規複合酸化物触媒の探索、ならびにその物性や構造と反応促進効果との因果関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 試料調製

本研究では、モデル炭素として、粒子径約75 μmの市販の活性炭を用いた。また、触媒として、Aサイト(Mg, Ca, Sr, Ba)とBサイト(Ti, Zr, Sn, Ce)の組み合わせの異なる10種のペロブスカイト酸化物を用意し、20~45 μmに篩分けを行ったものを試験に供した。触媒と炭素を重量比で1:4となるように秤量し、良好な接触状態が得られるよう、乳鉢で十分に混合した。

3.2 炭素ガス化実験

炭素のガス化挙動の評価は熱天秤(TG)を用いて700~850°Cで行った。まず、50mgの触媒-炭素混合試料をPtセルに載せ、熱天秤にセットした。50 ml·min⁻¹のAr流通下、20°C·min⁻¹で所定の温度まで昇温後、ガスをCO₂に切り替え、120分間保持して、その間の重量変化より炭素転換率を算出した。

3.3 触媒のキャラクタリゼーション

触媒と炭素との直接的な相互作用を評価するため、不活性(Ar)雰囲気下で室温から1000°Cまで加熱した際の重量変化をTGで評価した。また、測定後の試料中の触媒の構造を粉末X線回折(XRD)および走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析(SEM-EDS)で評価した。また、Baを含む試料においては、X線吸収分光法(KEK-PF BL-12 C)によりBaの化学状態を評価した。

4. 研究成果

4.1 AサイトカチオンがCO₂ガス化特性に及ぼす影響

AETiO₃およびAESnO₃(AE=Mg, Ca, Sr, Ba)の800°Cにおける、炭素のCO₂ガス化挙動を図1および図2に示す。何れの試料においても、ガス化促進効果はAサイトがBaの場合が最も高く、Mgの場合が最も低かった。これは、Aサイト金属の塩基性の違いによるものと考えられる。また、いずれのアルカリ土類金属においても、BサイトがSnの場合の方がTiの場合よりも著しく高い触媒活性を示したことから、触媒のCO₂ガス化活性の依存性はBサイトイオン>Aサイトイオンであることが明らかとなった。

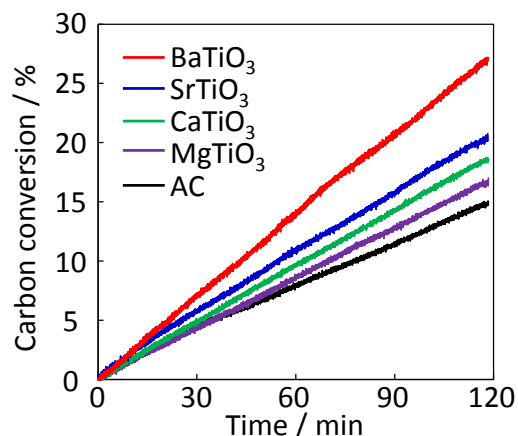


図1 AETiO₃(AE=Mg, Ca, Sr, Ba)による炭素(AC)のCO₂ガス化促進効果(測定: 800 °C)

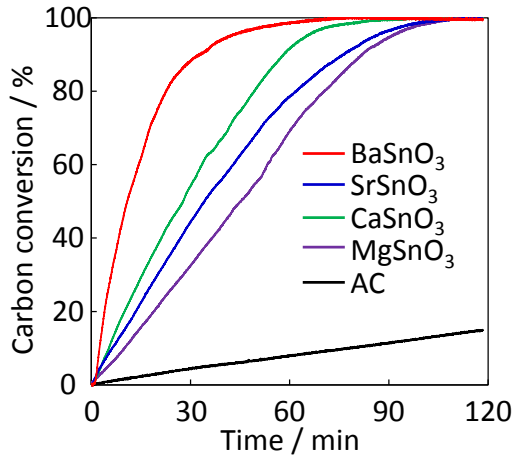


図 2 AESnO₃(AE=Mg, Ca, Sr, Ba)による炭素(AC)のCO₂ガス化促進効果(測定: 800 °C)

4. 2 B サイトカチオンがCO₂ガス化特性に及ぼす影響

図 3 に 800°C における BaTiO₃、BaZrO₃、BaSnO₃ および BaCeO₃ の炭素 CO₂ ガス化挙動を示す。比較のため、活性炭のみのガス化挙動を併せて示す。これより、何れの酸化物においても炭素の CO₂ ガス化が促進されていることがわかる。特に、BaSnO₃ および BaCeO₃ の促進効果が大きかった。

図 4 に一次反応を仮定して算出した各触媒によるガス化反応の速度定数の温度依存性を示す。これらの内、BaZrO₃ は活性化エネルギーが最も低く、700°C 程度では図 3 において高い触媒活性を示した BaCeO₃ や BaSnO₃ と同等の活性を示した。一方、BaTiO₃ は 700°C においてもっとも活性が低かったものの、高温域で BaZrO₃ と同等まで活性が向上した。また、BaCeO₃ や BaSnO₃ では、温度の増加とともに著しく反応が促進されていることがわかる。

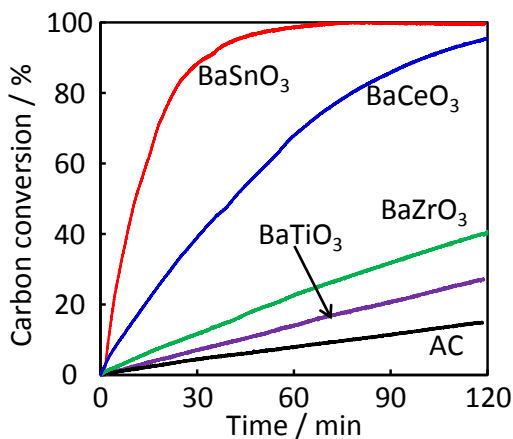


図 3 BaMO₃(M=Ti, Zr, Sn, Ce)による炭素(AC)のCO₂ガス化促進効果(測定: 800 °C)

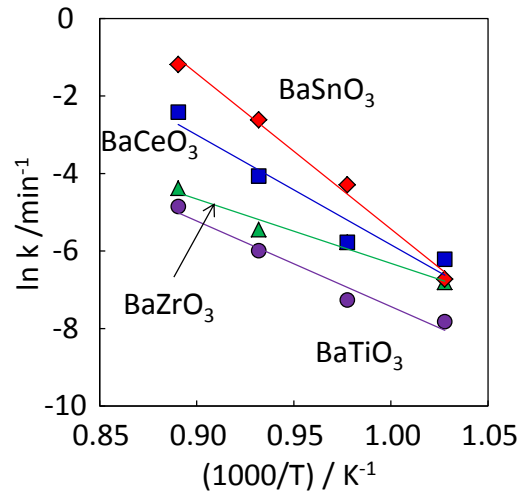


図 4 BaMO₃(M=Ti, Zr, Sn, Ce)による炭素(AC)のCO₂ガス化反応速度定数の温度依存性

図 5 に各触媒と炭素との混合物を Ar 流通下で加熱した際の重量変化を示す。特に高い活性を示した BaSnO₃ と BaCeO₃ において、750°C 以上で急激な重量減少が認められた。重量減少量の大きさは、BaSnO₃ > BaCeO₃ > BaTiO₃ ≈ BaZrO₃ であり、触媒活性の順列と概ね一致した。このことから、触媒と炭素との相互作用が触媒活性の発現に寄与していることが示唆される。これらの試料の反応後の XRD 解析より BaSnO₃ においては、反応後、金属 Sn と BaCO₃ の生成が認められた。また、BaCeO₃ においては、BaCeO₃ のマイナーなピークが観察されるものの、大部分は CeO₂ であった。これらのことから、BaSnO₃ および BaCeO₃ は 700°C 以上で炭素による還元分解を生じることが明らかとなった。一方、触媒活性が低い BaTiO₃ および BaZrO₃ では、炭素との加熱後もその結晶構造を維持した。

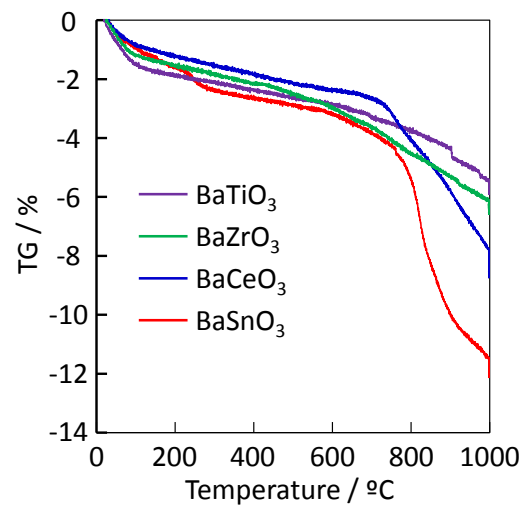


図 5 Ar 雰囲気下における BaMO₃(M=Ti, Zr, Sn, Ce)/炭素(AC)混合体の TG 曲線

図6にBaSnO₃/AC混合物をArおよびCO₂雰囲気下で1000°Cまで昇温した際のTG曲線を示す。CO₂雰囲気下では、ACのガス化が継続的に生じ、1000°Cで完了する。一方、Ar雰囲気においては、10%程度の重量減少が生じた後、ほとんど変化が無くなる。これは、BaSnO₃が、ほぼ完全に還元されたためだと考えられる。一方、顕著な重量減少の開始温度は双方ともに約750°Cで概ね一致する。このことから、BaSnO₃の還元分解が炭素のCO₂ガス化活性に関与していることが示唆される。

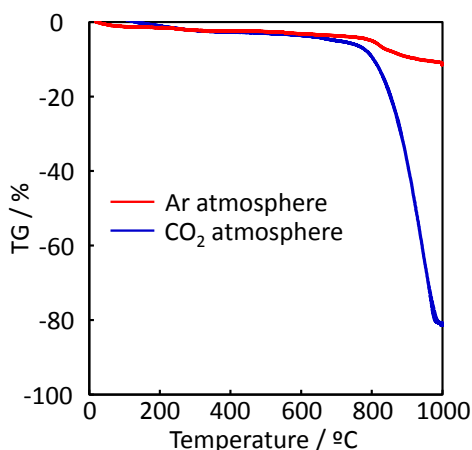


図6 BaSnO₃/AC混合物のArおよびCO₂雰囲気下でのTG曲線

図7および図8にBaSnO₃/ACおよびBaZrO₃/AC混合物をAr雰囲気下で1000°Cまで加熱した試料のSEM-EDS像を示す。BaSnO₃では、SnとBaの存在位置が明確に分かれており、BaSnO₃が分解していることがわかる(図7(a))。また、Baは炭素中に移行していることがわかる(図7(b))。同様の傾向がBaCeO₃でも認められた。これに対し、図8より、BaZrO₃においては、BaとZrが共存しており、XRDの結果を支持している。また、これらと炭素の存在位置は大きく異なる。

これらの結果より、BaMO₃(M=Ti, Zr, Sn, Ce)においては、Bサイトカチオンの還元とそれにより生じるBa種によるガス化促進が示唆される。一方、CO₂雰囲気下においては、BaSnO₃のマクロな構造は変化していないことから(図9)、ガス化反応時には炭素/触媒/CO₂の三相界面近傍においてのみ活性なBa種が生成しているものと考えられる。

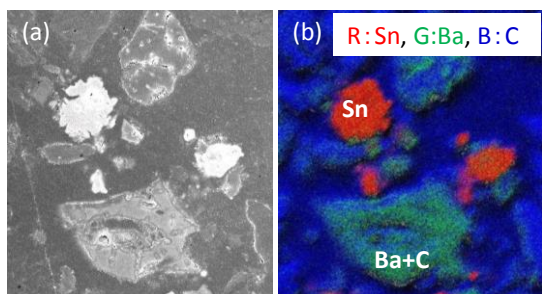


図7 Ar雰囲気下で熱処理を行ったBaSnO₃/ACの(a)SEMおよび(b)EDS像

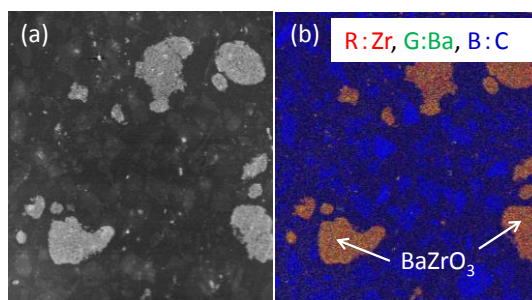


図8 Ar雰囲気下で熱処理を行ったBaZrO₃/ACの(a)SEMおよび(b)EDS像

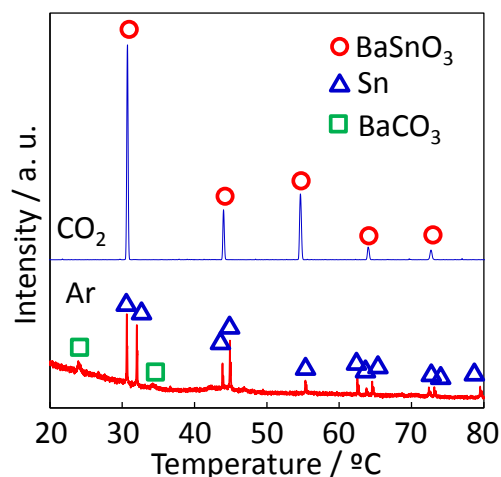


図9 ArおよびCO₂雰囲気下で熱処理を行ったBaZrO₃/ACのXRDパターン

Ba種の化学状態を評価するため、図10にBa-LIII吸収端近傍のXANESスペクトルを示す。未処理の触媒およびBa種の炭素中への移行が認められたBaSnO₃/AC ArあるいはBaCeO₃/AC Ar、ならびにガス化反応を行ったBaSnO₃/AC CO₂何れにおいても類似のXANESスペクトルが得られ、そのシフトも認められないことから、Baの価数は+2であり、最近接元素は酸素であることが示唆される。

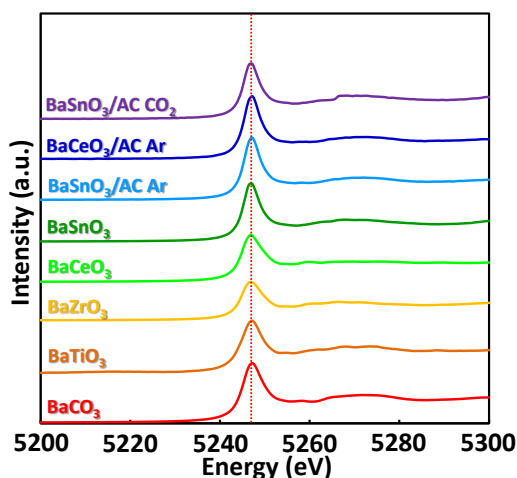


図10 各試料のBa-LIII吸収端XANESスペクトル

これらのことから、BaSnO₃およびBaCeO₃では、CO₂-炭素-触媒の三相界面の“近傍”のミクロ領域において、触媒表面のBaが炭素とコンプレックスを形成するとともに、これが吸着したCO₂を活性化することによって、炭素のCO₂ガス化が促進されるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① K. Sato, K. Horiguchi, T. Nishikawa, S. Yagishita, K. Kuruma, T. Murakami, H. Abe, “Hydrothermal Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanocrystals with Controlled Yttria Content”, *Inorg. Chem.*, 54 [16], (2015) 7976–7984 (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

- ① K. Sato, N. Kannari, H. Abe, “Growth of Oxide Nanocrystals and Nano-composites for Energy Applications”, Energy Materials Nanotechnology Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2017), Mövenpick Hotel Berlin,, Berlin, Germany, August 7-11, 2017
- ② K. Sato, “Aqueous Growth of High Quality Monodispersed Oxide Nanocrystals”, Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT 2017), Todai-ji-Museum, Nara, Japan, April 19-21, 2017
- ③ 佐藤 和好, “水溶液プロセスを用いた酸化物ナノ結晶およびその複合体の創製”, 粉体工学会 2016 年度第 2 回関東談話会, 群馬大学, 2016 年 11 月 4 日
- ④ K. Sato, K. Horiguchi, H. Abe, “Surface Capping Assisted Hydrothermal Growth of Single-crystalline Yttria-stabilized Zirconia Nanocrystals”, 6th International Congress on Ceramics, Dresden, Germany, August 21-25, 2016
- ⑤ 佐藤 和好, “ナノ結晶の精密合成と分散制御を基盤とした高機能ハイブリッドナノマテリアルの創製”日本セラミックス協会 2016 年年会 サテライトプログラム「ナノマテリアル化学の最前線」, 早稲田大学, 2016 年 3 月 14 日
- ⑥ K. Sato, J. C. Valmalette, H. Abe, “Aqueous Growth of High Quality Ceramic Nanocrystals and Nano-composites”, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9), Epocal Tsukuba, Japan, October 19-21, 2015
- ⑦ K. Sato, M. Arai, J. C. Valmalette, H. Abe, “Surface capping-assisted hydrothermal growth of gadolinium-doped CeO₂

nanocrystals”, Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, December 17, 2015

- ⑧ Y. Moteji, K. Sato, Y. Yokoyama, J. C. Valmalette, H. Abe, “Hydrothermal growth of tailored SnO₂ nanocrystals”, Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, December 17, 2015
- ⑨ 茂木 優太、佐藤 和好, “水中分散 SnO₂ ナノ結晶を足場とする SnO₂/C 複合体の合成”, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 富山大学, 2015 年 9 月 16 日~18 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 和好 (SATO KAZUYOSHI)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：40437299