

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05216

研究課題名（和文）新規複合金属酸化物ナノ粒子多孔体の創製と逆水性シフト反応に対する機能評価

研究課題名（英文）Synthesis of novel spherical porous metal oxide composite and functional evaluation for reverse water gas shift reaction

研究代表者

島 明日香（SHIMA, Asuka）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・主任研究開発員

研究者番号：80570035

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：ケミカルループ法による逆水性ガスシフト反応(RWGS-CL)は、CO₂からCOを選択的に合成する方法の一つとして注目されている。本研究は、酸化鉄及び酸化セリウムから構成される複合金属酸化物多孔体の構造特性が、本反応へ与える影響について検討した。
Fe、Ceの含有量が約1：1の複合金属酸化物多孔体の反応特性をTGA、XPS、GC等を用いて評価した。反応後サンプルのSTEM-EDX分析ではFeおよびCeの均一的な分散が維持されていることが明らかになった。同一サンプルに対してRWGS-CL反応を繰り返した試験では、複合化による反応の安定化効果が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規Fe₂O₃-CeO₂ナノ粒子球状多孔体の酸素キャリアとしての有用性を示すことで、他のCL反応向け酸素キャリア合成への展開が期待できる。他方、COは石油由来の有価物を人工的に製造するための出発原料であり、このCOを従来よりも高効率・高選択的かつ省エネにCO₂から直接合成することは、今日の世界的なCO₂活用の機運の中、実用化が強く期待される反応経路の一つと言える。

研究成果の概要（英文）：Reverse water-gas shift reaction by the chemical loop method (RWGS-CL) has attracted attention as one of the methods for the selective synthesis of CO from CO₂. In this study, we investigated the effects of the structural properties of a novel spherical porous metal oxide composite composed of iron oxide and cerium oxide in this reaction. Using TGA, XPS, GC, etc., we evaluated the reaction characteristics of a FeO_x-CeO₂ spherical porous metal oxide composite. STEM-EDX analysis of the post-reaction samples revealed that Fe and Ce remained homogeneously dispersed. Repeated testing of RWGS-CL suggested the stabilizing effect of the reaction due to metal oxide compositing.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：複合金属酸化物 逆水性ガスシフト反応 CO合成

1. 研究開始当初の背景

ケミカルループ法 (Chemical Looping: CL) は、金属酸化物すなわち「酸素キャリア」を介在させることで、通常1つの化学反応を酸化反応と還元反応とに分割する手法である。これを用いた逆水性ガスシフト反応 (Reverse Water Gas Shift Chemical Looping: RWGS-CL) では、従来の触媒反応では達成できない CO₂ からの高選択的 CO 合成が可能となる (図1)。RWGS-CL の酸素キャリアとしては、酸化鉄 (Fe₂O₃) を中心に幅広く研究され、数 nm スケールに微細化した Fe₂O₃ 粒子の高分散担持で CO 生成速度が増加する (~c.a. 0.9 mmol/g-carrier, min) ことが知られている。しかしながら、Fe₂O₃ は高温下でシンタリング (凝集) しやすく、反応速度の急速な低下を招くという課題がある。

そこで、Fe₂O₃ の凝集抑制を狙って、異なる金属酸化物、特に酸化セリウム (CeO₂) ナノ粒子との複合化検討が進められている。先行例では、Fe₂O₃ 単独 (理論酸素受容量 0.7 CO₂ mol/Fe mol) に比べて酸素受容量が向上するだけでなく、キャリア性能が長寿命化することが報告されているが、反応速度は Fe₂O₃ 単独に比べて劣る結果となっている。これは、複合化の過程で Fe₂O₃ 粒子を数 nm スケールに維持できないためと考えられる。他の CL 反応では数 nm に微細化された鉄-コバルト複合金属酸化物を用いることで、同じくナノ化された Fe₂O₃ よりも高い反応速度と熱耐性、さらには他の酸素キャリアと比較して著しい反応温度の低下を実現しており、含有金属酸化物の適切な粒径制御と成分比によって、RWGS-CL の複合酸素キャリアについても単一成分の酸素キャリア以上の反応性が発現すると期待される。

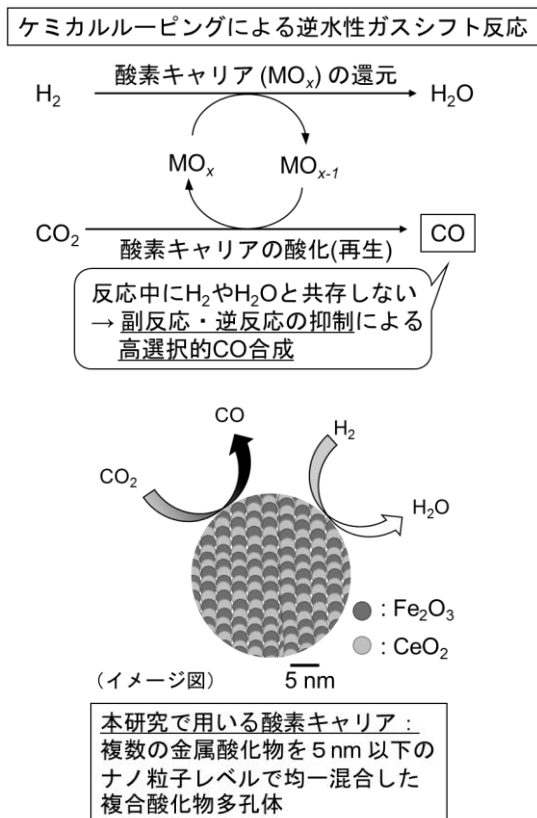


図1 本研究のコンセプト

2. 研究の目的

本研究では「反応速度、酸素受容性、寿命の観点から RWGS-CL に最適な複合金属酸化物ナノ粒子体条件とその反応メカニズムを解明する。具体的には、既に優れた反応性・シンタリング耐性を示すことが知られている Fe₂O₃ および CeO₂ を軸に、下記に示す独自の「単工程ソルボサーマル合成法」によってそれぞれ 5 nm 以下のナノ粒子レベルで集積した新規複合酸素キャリアを合成、その機能評価から RWGS-CL に対する含有金属酸化物の種類・組成比・粒径等の最適化を図る。また、最適酸素キャリアにおいて、反応の高効率化・長寿命化に対して各金属酸化物ナノ粒子がどのように寄与するのかを表面観察や酸化還元特性から解明する。

3. 研究の方法

CO₂ からの CO 合成用酸素キャリアとして、Fe₂O₃ と組み合わせられた金属酸化物は数多く存在するが、本研究 Fe₂O₃-CeO₂ の二元系ナノ粒子球状多孔体に注力する。Fe:Ce=1:1 のナノ球状多孔体の量産及び Fe₂O₃ と CeO₂ の成分比の異なるナノ粒子球状多孔体の合成、更に得られた多孔体

の RWGS-CL に対する反応速度、酸素受容性、反応温度、繰り返し特性の観点からの機能評価を行うことで、最適な $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 酸素キャリアを創製する。機能評価は、具体的には、マイクロ熱重量測定装置 (TGA) 上での H_2 -昇温還元法 (TPR) および CO_2 -昇温酸化法 (TPO) による酸素キャリアの重量増減の繰り返し試験や、反応後ガスのガスクロマトグラフ (GC) 装置による分析から、各反応温度における速度および酸素受容量、寿命等を定量することで行う。最終的には、最適化酸素キャリアを用いた充填床反応器による RWGS-CL を実施、通常の触媒による RWGS との比較を実施する。これにより、本研究で得られる複合ナノ粒子球状多孔体を用いた RWGS-CL の、従来触媒技術に対する反応温度および CO 生成速度での優位性を実験的に示す。

4. 研究成果

【新たな球状多孔体の安定的合成】

本研究で対象とした酸化鉄と酸化セリウムは結晶構造が異なるため、ナノレベルで均一に複合することは極めて困難とされている。これに対し、研究分担者である小廣教授らは高温・高圧下でのソルボサーマル反応により、原子比がおよそ $\text{Fe} : \text{Ce} = 1 : 1$ で、各元素が互いに均一に分散した $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ 球状多孔体の安定的な合成に成功した。本成果については、2020 年度化学工学会にてポスター発表をしている。さらに、手法の最適化により、Fe と Ce の組成の制御にも成功し、およそ $\text{Fe} : \text{Ce} = 9 : 1$ の $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ 球状多孔体の合成にも成功した。

【 $\text{Fe}:\text{Ce}=1:1$ の $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ 球状多孔体による CL-RWGS 反応】

最初に、元素比で $\text{Fe}:\text{Ce}$ がおよそ $1:1$ の $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ ナノ粒子球状多孔体によって CL-RWGS 反応が進行することを、TGA での重量増減および GC から評価した。その結果、設定温度を 300°C から 800°C まで上昇させるにしたがって、水素気流下での重量減と、二酸化炭素気流下での重量増を確認した。ただし、重量および外観上の完全な回復は得られなかった(図2)。



図2 Fe:Ce=1:1 の $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ 球状多孔体の TGA 分析中の外観変化

800°C での CO_2 酸化終了後サンプルの STEM-EDX 分析では、反応前の構造に対して Fe および Ce の均一的な分散が維持されていることを見出した。一方、一時粒子の凝集が球体表面上に新たに生じていることも観察された(図3)。以上のことは、2020年度化学工学会にて発表した。その後の考察から、球状多孔体の変形は熱的影響によるところが大きいと判断され、以降の研究では CL-RWGS 反応を 700°C に固定して実施した。なお、X線光電子分光法 (XPS) による金属種の価数から反応特性を評価する試みは、酸化セリウムが分析中に照射ビームによって損耗することが2021年度に実施した分析から明らかと

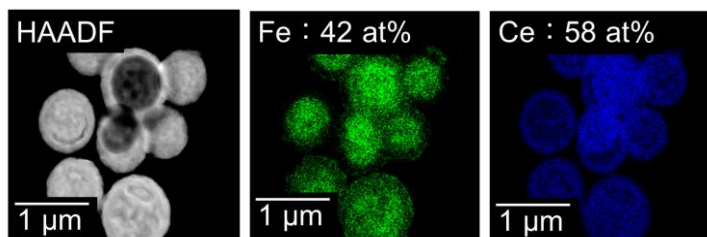


図3 反応後の $\text{Fe}:\text{Ce}=1:1$ の $\text{FeO}_x\text{-CeO}_2$ 球状多孔体の HAADF 画像と EDX 元素マッピング

なり、本研究期間中での定量的な評価には至らなかった。

【CL-RWGS反応のTGAおよび質量分析を用いた繰り返し測定】

予備的に実施したTGAとガスクロの組み合わせによる分析は、 H_2 および CO_2 の消費と、 H_2O および CO の生成をそれぞれ観測することに成功した。しかしながら、ガスクロのリテンションタイムや装置仕様の問題で、当初の評価環境はリアルタイムでのガス成分の組成変化を評価するには不向きだった。そこで、ガスクロではなく質量分析計 (Mass) をTGAの後段に新たに設置し、ほぼ遅延なくガス成分の変化について評価できる環境を整えた。

TGAに約10 mg のサンプルを搭載し、Ar気流下で700°Cまで昇温した後、10分切り替えて7000ppm H_2/Ar および7000ppm CO_2/Ar を順次作用させた。なお、配管内のガスが次のガス環境に影響を与えることを防ぐため、ガス切り替えの間に純Arを各10分流している。すべてのガス流量は50 mL/minで統一し、上記を1サイクルとして、複数サイクル連続でガスを作用させ、サンプルの成分や形状によって重量変化及びMassの傾向に変化が出るかを評価した。

Fe:Ce=1:1の FeO_x-CeO_2 球状多孔体をサンプルに用いた時の最初の2サイクルにおけるMassの経時変化を図4に示す。いずれのサイクルの場合も、 H_2 導入時に質量数=2に由来する数値の漸増と質量数=18に由来するピークの増減を確認できる。後述する昇温還元法から、この現象は H_2 によるFe-Ce球状多孔体の還元と、それに伴う多孔体中の酸素原子の引き抜きによる水の生成と推定された。一方、還元後に CO_2 を流通させた場合は CO の生成が観測されることが既にGCによって示されているが、今回のMass計測の環境では、 CO と同じ質量数の窒素の検出が避けられなかったこと、 CO_2 導入後の CO ないし N_2 に由来する質量数28の波形に H_2 や H_2O ほどの顕著な変化は見られなかったことから、 CO 生成の同定には至らなかった。しかしながら、 CO_2 導入時のTGAではサンプルの重量増が確認されたこと、その後の複数回の繰り返し試験の中で、 H_2 の緩やかな波形変化と H_2O の増減が繰り返し確認されたことから、期待どおり CO_2 雰囲気下では多孔体の酸化と CO の生成が行われていたと判断できる。酸化物の複合化の効果は、反応の安定性に強く発現した。すなわち、市販 $\alpha-Fe_2O_3$ 上で繰り返しCL-RWGSを起こしたところ、次第に収束していったものの、サイクル開始時の継続的な重量減少が確認された。これに対して、 FeO_x-CeO_2 球状多孔体は全試行に渡りほとんど開始時の重量に変化が見られなかった (図5)。これは、酸化セリウムの複合化の効果と考えているが、複合化させる酸化物種の影響やその比率の影響までは確認できておらず、今後さらなる検討が必要である。

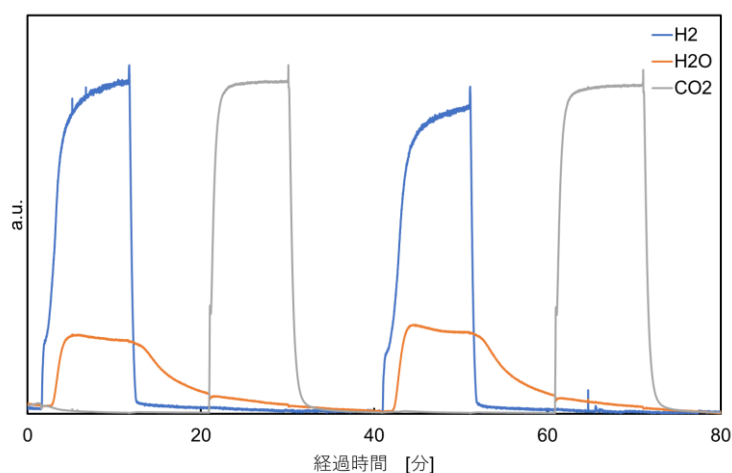


図4 Fe:Ce=1:1の FeO_x-CeO_2 球状多孔体によるCL-RWGS (2サイクル分) のMassの経時変化

サンプルの重量当たりのH₂消費並びにH₂O生成量、反応開始温度の変化については、H₂-TPRによる定量を試みた。CL-RWGS反応前の市販 α -Fe₂O₃およびFe:Ce=1:1のFeO_x-CeO₂球状多孔体に対して、同一条件下でのH₂-TPRで気流中H₂の減少及び発生したH₂Oの量を測定した。その結果、H₂の消費ピークは市販試薬の方がより低い温度で立ち上がることが示された。すなわち、今回のナノ粒子化による反応の低温シフトは、本研究では期待通りに発現しなかったと考えられる。しかしながら消費水素量はほぼ同じであり、反応が全てFeによる酸素受容性に起因すると仮定するならば、Fe含有量の小さい複合球状多孔体で100%Fe₂O₃と同様の反応性を示したのは、よりナノ粒子化による比表面積の増大が反応量につながった可能性が期待できる。

今回の反応量から、本研究代表者が以前より従事する「将来有人宇宙用の環境制御」における必要量を試算した。TPRの結果から計算すると、球状多孔体1 g あたりおよそ300 mL のCO₂処理が可能なことから、例えば

- ・ 30分に1回、酸化還元を切り替える二筒式装置での連続運用
- ・ 宇宙飛行士4人分のCO₂処理（約1.6L/min）

と条件づけた場合、必要となる球状多孔体は約320 g と見積もられた。これは、現在有人宇宙用のCO₂還元触媒として検討している市販触媒と比較して軽い。加えて、酸化物の必要量は装置設計に大きく依存することから、今後、本反応系に適したシステム設計を行うことで、搭載する酸化物の低減に資することが期待できる。

【実ガスによるRWGS反応】

Fe:Ce=1:1および9:1のFeO_x-CeO₂球状多孔体を用いた充填式反応筒による評価は、代表者の有する評価装置のスケールとサンプル量でバランスが取れなかったこと、ガスの切り替えなど装置側の改修との兼ね合いで、現時点で製造途中である。一方、対照試験となる従来のRWGS反応については、CO₂およびH₂が各10 mL/minの実ガス条件下で評価を行った。その結果、球状多孔体の方が、一般的な鉄系触媒に対して反応後のガス中でより高いCO比率を得られることが示唆された（図6）。また、Ru触媒では300℃程度であればメタンの生成が優勢であったが、700℃まで反応温度上昇させたところ、メタン生成はほぼ観察されずCO生成が優勢になったが、Fe-Ce球状多孔体の方がCO転化率は優位に高かった。ただし精密な炭素析出量が測定できていないことから、全体の反応活性については評価を継続している。

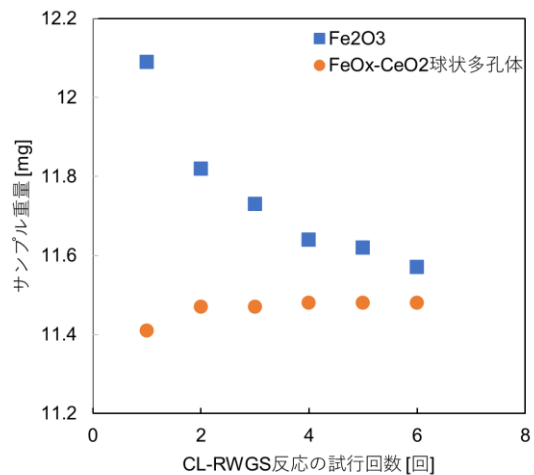


図5 CL-RWGS の繰り返し反応におけるサンプル重量の推移

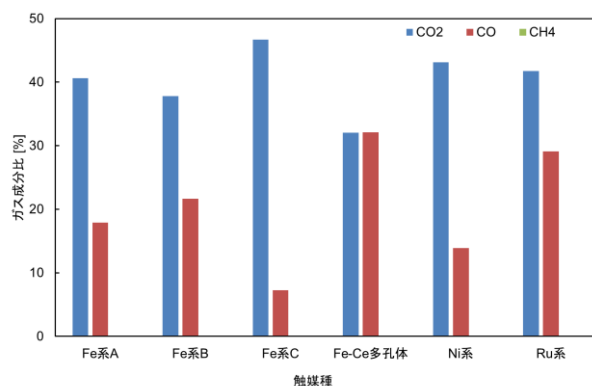


図6 触媒的RWGSにおける触媒種によるガス成分の比較（反応条件：CO₂ 10mL/min、H₂ 10 mL/min、触媒 1 g、温度 700℃）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 FeOx-CeO2球状多孔体を用いたCL-RWGS反応の基礎的検討
2. 発表標題 島 明日香・桜井 誠人・小廣 和哉・大谷 政孝・Kai Kan
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平栗裕介・Kai Kan・大谷政孝・小廣和哉・島明日香・桜井誠人
2. 発表標題 FeOx - CeO2球状多孔体のソルボサーマル合成と逆水性ガスシフト反応への応用
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小廣 和哉 (KOBIRO Kazuya) (60170370)	高知工科大学・環境理工学群・教授 (26402)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------