

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14726

研究課題名（和文）金属間化合物-酸化物複合酸素キャリア材を用いた高効率化学反応プロセス開発

研究課題名（英文）Development of highly efficient chemical reaction processes using intermetallic compound-oxide composite oxygen carrier materials

研究代表者

比護 拓馬 (Higo, Takuma)

早稲田大学・理工学術院・講師（任期付）

研究者番号：80778126

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：ケミカルループは従来型の触媒反応がもつ制約を克服しうるプロセスとして注目されている。本研究では、ケミカルループにおいて最重要要素である酸素キャリア材を新たに設計し、既存のキャリア材を超える転化率および反応速度を実現することを目的とした。本研究で提案した新規酸素キャリア材料をケミカルループ型逆水性ガスシフト反応に適用したところ、既報の酸素キャリア材を大きく超えるCO₂転化速度を示すことがわかった。種々のキャラクタリゼーションにより、反応メカニズムを明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ケミカルループプロセスは、従来型の触媒プロセスがもつ様々な制約・課題を克服できる有望なプロセスであり、その最も重要な要素が酸素キャリア材の性能である。本研究で高性能酸素キャリア材の新たなコンセプトが実証されたことは、ケミカルループプロセスの実現可能性を高める成果であるといえる。また、新規OC材は逆水性ガスシフト(CO₂のCOへの転換)以外の化学反応へも適用が可能であり、ケミカルループが汎用性の高いプロセスとして発展することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Chemical looping is a promising, highly efficient alternative to conventional catalytic reactions. This study aimed to design a novel oxygen carrier material and achieve a higher conversion and reaction rate than previously reported carrier materials. The novel oxygen carrier material proposed in this study was applied to reverse water gas shift via chemical looping. It exhibited a much higher CO₂ splitting rate than the previously reported oxygen carrier material. The reaction mechanism was clarified from various characterization results.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸素キャリア材 ケミカルループ CO₂転換 金属間化合物

1. 研究開始当初の背景

酸素キャリア材料(Oxygen carrier material : OC 材)は多様な触媒・エネルギー化学プロセスへの応用が期待されており、OC 材の高性能化・新材料設計研究は幅広く展開されている。ケミカル・ルーピングプロセスは、この OC 材がもつ格子酸素の放出 (OC 材還元) と酸素吸蔵 (OC 材再酸化) を介して種々の化学反応を分割する技術である。このような反応の分割によって、従来触媒プロセスの 平衡制約回避、副反応 (CH₄ 生成) の回避、生成物分離コスト削減がといった様々なメリットが期待できる。

様々な金属酸化物(MO_x)を OC 材として使用可能であるが、特にペロブスカイト型酸化物 (ABO₃)に代表される酸素不定比性酸化物は盛んに研究されている。これら従来型 OC 材は熱・化学安定性が高いため、還元・再酸化サイクルの繰り返しに対して高い耐久性が期待できる。一方で従来型 OC 材には (1) OC 材貯蔵酸素の利用率が低い、(2) 再酸化における反応速度の急激な低下といった課題があり、従来型 OC 材は保有している格子酸素の多くを高い反応速度を維持して利用することが本質的に困難であるといえる。OC 材のポテンシャルを最大限生かした高速化学反応システムを構築するためには、これら問題点を抜本的に克服し得る新規 OC 材の設計が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、従来型 OC 材の本質的課題を克服し得る新規 OC 材を設計し、高効率な熱化学反応プロセス (ケミカルルーピング) の実現に資する体系的な学理確立を目的として研究を実施した。新規 OC 材は以下の 2 つのコンセプトに基づいて設計された金属間化合物-酸化物複合型 OC 材 (図 1) を用いた。

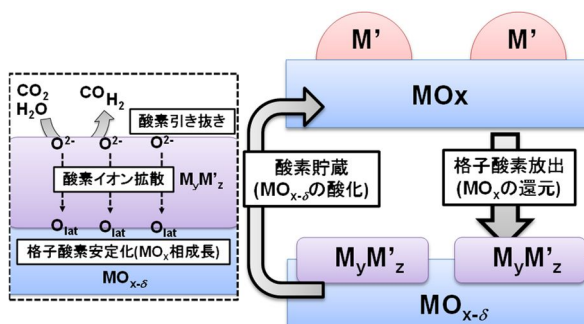


図 1 新規 OC 材のコンセプトイメージ

コンセプト : 金属間化合物形成を伴う OC 材還元による酸素放出量の増幅

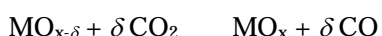
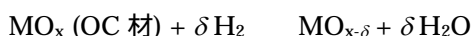
母体酸化物(MO_x)と金属間化合物(M_yM'_z)を形成するような金属(M')を修飾する。OC 材還元時に修飾金属 M'の全量が MO_x 表面で金属間化合物を形成し切るまで、MO_x の貯蔵酸素放出を起こすことができる。トレランスファクターといった制限因子がないため、多量の酸素放出が可能である。酸素放出率は修飾金属量および形成される金属間化合物の組成比制御によって調整でき、従来型 OC 材を超えることが期待できる。

コンセプト : 気相分子反応場(合金表面)と格子酸素固定場(合金-酸化物界面)の分離

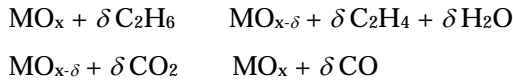
OC 材再酸化において、気相分子(CO₂, H₂O など)から酸素を引き抜く場を“ 金属間化合物表面 ”、酸素イオンの拡散の場を“ 金属間化合物バルク ”、格子酸素安定化の場を“ 金属間化合物 - 母体酸化物界面 ” と分けることで OC 材粒子バルクの酸化を進めつつ表面の還元状態を維持することができる。速度を落とさず OC 材粒子全体の再酸化を完了させることで、高速反応サイクルの実現が見込める。

主に以下の 2 つの反応系に対してケミカル・ルーピング法を適用し、新規 OC 材のコンセプト実証、反応メカニズムの解析および更なる高性能化に向けた改良を行った。

ケミカル・ルーピング型逆水性ガスシフト反応 (RWGS-CL)



ケミカル・ルーピング型エタン酸化的脱水素反応 (CL-ODH)



3. 研究の方法

OC 材の合成には、クエン酸錯体重合法および含浸法を用いた。RWGS-CL の研究においては、性能評価装置として熱重量測定装置および固定床流通式反応器を用い、生成物分析には四重極形質量分析計 (QMS) を用いた。反応温度は 400 - 600 の範囲とし、OC 材充填層に H₂ および CO₂ を交互に供給、OC 材の酸素吸放出性能および生成物の分析を行った。CL-ODH の研究においては、性能評価装置として熱重量測定装置および固定床流通式反応器を用い、生成物分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。反応温度は 550 - 650 の範囲とし、OC 材充填層にエタン (C₂H₆) および二酸化炭素 (CO₂) を交互に供給、OC 材の酸素吸放出性能および生成物の分析を行った。

4. 研究成果

【ケミカル・ルーピング型逆水性ガスシフト反応】

21 年度は In₂O₃ 系に注目して研究を実施した。その結果、Cu 修飾または Co 修飾を施した In₂O₃ が、400 - 500 といった温度域で既報 OC 材を超える高い CO₂ 転化速度を示すことが分かった (図 2a)。出口ガス分析から、転化した CO₂ は全て CO となっており、メタン化や炭素析出といった副反応が起こっていないことも確認した。この時、これら OC 材の酸素利用率は約 25 - 40% を示した。還元時間を調整することによって最大 80% まで酸素利用率を高められることも確認できた。これら OC 材について、X 線回折 (XRD)、X 線吸収微細構造 (XAFS) 並びに X 線光電子分光 (XPS) 測定を用いて RWGS-CL の反応メカニズム解析を実施した。その結果、これらの新規 OC 材は反応雰囲気下で部分的に形成した金属間化合物と In₂O₃ 界面で起こる素早い酸素イオン伝導に起因して、高い CO₂ 転化効率を実現していることが分かった。加えて、CO/CO₂ 混合ガスを用いた熱重量測定およびパルス供給 CO₂ の転化試験の結果より、Co 修飾 In₂O₃ を用いた RWGS-CL において、従来の RWGS 反応の平衡制約を超える CO₂ 転化率を実現できることが分かった (図 2b)。

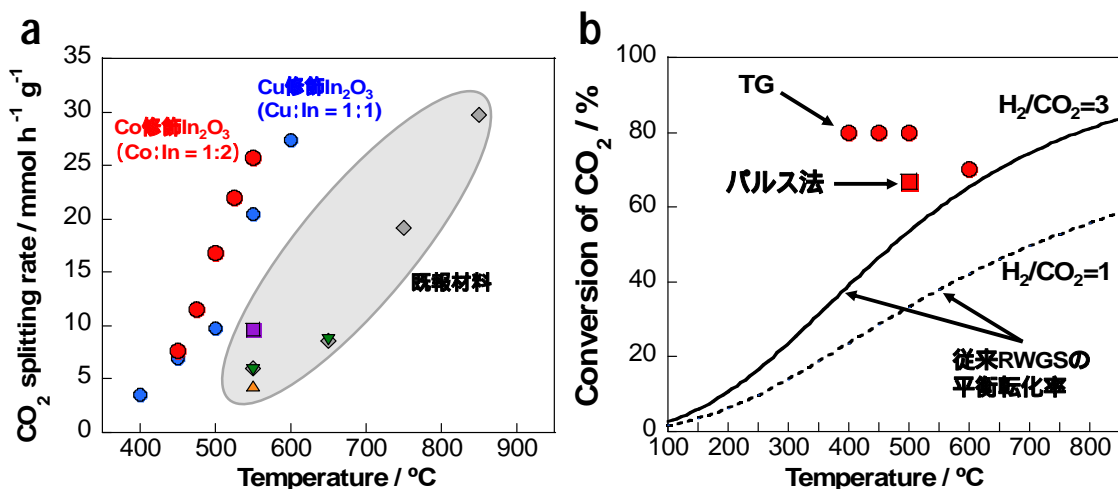


図 2 (a)新規 OC 材の CO₂ 分解速度, (b)Co 修飾 In₂O₃ の CO₂ 転化率

着手した。前者は In_2O_3 系以外の元素組み合わせで「金属間化合物-酸化物複合型 OC 材」のコンセプトを実証すること、後者は担体材料とのシナジーによる反応速度とサイクル耐久性向上を狙いとした。前者においては In_2O_3 系よりも作動温度が高い(700 度)が、 CO_2 転化率 90%以上を見込める材料である事がわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Makiura Jun-Ichiro, Kakihara Sota, Higo Takuma, Ito Naoki, Hirano Yuichiro, Sekine Yasushi	4. 巻 58
2. 論文標題 Efficient CO ₂ conversion to CO using chemical looping over Co?In oxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4837 ~ 4840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00208F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kang Keke, Kakihara Sota, Higo Takuma, Sampei Hiroshi, Saegusa Koki, Sekine Yasushi	4. 巻 59
2. 論文標題 Equilibrium unconstrained low-temperature CO ₂ conversion on doped gallium oxides by chemical looping	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11061 ~ 11064
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC02399K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 柿原 聡太, 牧浦 淳一郎, 比護 拓馬, 佐藤 康司, 関根 泰
2. 発表標題 Cu-In酸化物の酸化還元を用いたケミカルループによる逆水性ガスシフト反応
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, H. Sampei, K. Saegusa, Y. Sekine
2. 発表標題 Equilibrium unconstrained low-temperature CO ₂ conversion on doped gallium oxides by chemical looping
3. 学会等名 13th Natural Gas Conversion Symposium (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Keke Kang, Sota Kakihara, Takuma Higo and Yasushi Sekine
2. 発表標題 Efficient CO ₂ Conversion to CO by Chemical Looping Over MGa ₂ O _x (M = Ni, Cu, Co)
3. 学会等名 9th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kang Keke, Sota Kakihara, Takuma Higo, Yasushi Sekine
2. 発表標題 Efficient CO ₂ conversion to CO by chemical looping over MGa ₂ O _x (M = Ni, Cu, Co)
3. 学会等名 第53回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 KANG, Keke・KAKIHARA, Sota・HIGO, Takuma・SEKINE, Yasushi
2. 発表標題 Efficient CO ₂ conversion to CO by chemical looping over MGa ₂ O _x
3. 学会等名 触媒学会第132回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keke Kang, Sota Kakihara, Takuma Higo, Yasushi Sekine
2. 発表標題 Efficient CO ₂ Conversion to CO by Chemical Looping over MGa ₂ O ₄ (M = Ni, Cu, Co) Spinel
3. 学会等名 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2023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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------