

酸化物イオン伝導体を触媒担体に用いたケミカルループ法による水素生成

環境システム学専攻大友研究室

86672 古本 雄大 (指導教官: 大友順一郎准教授)

Keywords: Hydrogen production, Chemical looping technology, Steam reforming

1. 緒言

炭化水素類から水素または高品位の熱を得る方法として、ケミカルループ法(以下CL法と記す)が提案されており、近年活発に議論されている^[1]。CL法とは、酸素源に金属酸化物(NiO、Fe₂O₃等)を用いて、還元塔と酸化塔の2つの反応器での酸化還元反応を通じて、低品位の熱回収と水素生成(還元塔)や高品位への熱変換(酸化塔)を行うプロセスである。しかし、CL法の触媒は高温(800~1200)で酸化還元($p(\text{O}_2)=10^{-1} \sim 10^{-20}$)を繰り返し行う過酷な環境で使用されるため、金属酸化物の劣化が大きな課題となっている。

また、CL法では還元塔に水蒸気を添加することで水素生成量を増加させることが可能である。しかし、金属酸化物の還元反応速度は大幅に低下するため、還元塔の高温化が必要となるが、触媒劣化抑制と低品位の熱利用には、低温域での速やかな還元反応が望まれる。一方、CL法の既往の研究として、石田らはH₂を用いた還元反応実験で、触媒担体に酸化物イオン伝導体であるZr_{1-x}Y_xO_{2-δ}(YSZ)を用いた場合、還元反応速度の向上を報告しているが、その反応機構については述べられていない^[2]。

以上を踏まえ、本研究では格子酸素欠陥を有する酸化物イオン伝導体に着目し、H₂、CH₄、O₂による酸化還元実験を行い、触媒担体の格子酸素欠陥が酸化還元反応に及ぼす反応機構の解析と、触媒担体の結晶構造を利用したCL法での触媒の劣化抑制法の検討を行った。

2. 研究方針

本研究では、NiOを酸素源、酸化物イオン伝導体を触媒担体に用いて、酸化還元反応の実験的検討を行った。具体的には、まずH₂、O₂による酸化還元反応実験を行い、担体中の格子酸素欠陥が酸化還元反応に及ぼす影響や、触媒の安定性について検討を行った。次に、燃料によるNiOの直接還元プロセスの検討を行うため、無加湿及び加湿雰囲気条件下でCH₄還元反応実験を行い、CH₄による還元反応機構について考察した。さらに、CL法での実際のプロセスを想定し、異なる結晶構造を持つ触媒担体を用いて、CH₄とO₂による酸化還元繰り返しによる実験を行い、酸化還元繰り返しによる効果について考察した。

3. 実験方法

3.1 触媒調製

格子酸素欠陥を持つ蛍石型構造であるZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}(YSZ)とCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}(GDC)、ペロブスカイト型構造である、LaAlO_{3-δ}(LAO)、La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ}(LSAO)、La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}(LSGM)を触媒担体に用いた。また、比較担体として格子酸素欠陥を持たないZrO₂を用いた。これらを含浸法にてNiOを10または30 wt%に調製し、400で2hで仮焼成した後、800で2h本焼成を行った。その後、比表面積測定(BET:島津製作所製)、X線回折(XRD:MacScience社製)及び透過型電子顕微鏡(TEM:日本電子社製)での観察により、実験前後の触媒のキャラクタリゼーションを行った。

3.2 H₂、O₂による酸化還元反応実験

上述の10または30 wt%NiO触媒を用いて、4% H₂によるNiOの還元反応実験を示唆熱

重量分析 (TG-DTA : リガク社製) により行い、20 K/min での還元開始温度を比較した。また、昇温速度を 2、5、10、20 K/min に変化させ、等変化率法により見かけの活性化エネルギーを算出した。その後、NiO 触媒を 1% H₂ 雰囲気、800 で 5 h 還元し、4% O₂ による酸化反応実験を同様に行なった。

3.3 CH₄ による還元反応実験

上述の 30 wt%NiO 触媒と、Fig.1 で示した装置を用いて、 $T=400\sim 800$ 、 $S/C=0, 0.5, 3$ 、 $W/F=0.94\text{ g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}$ で、5% CH₄ による NiO の還元反応実験を行った。生成ガスはオンラインで 5.5 min おきに GC-TCD により検出した。

3.4 酸化還元繰り返し実験

3.3 と同様にして、 $S/C=3$ 、 $T=720$ で CH₄ による還元反応を行った後、Air 流通下、 $T=850$ 、30 min 触媒を酸化し、同一条件で CH₄ による還元反応実験を 4 回行い、生成ガス分析を行った。

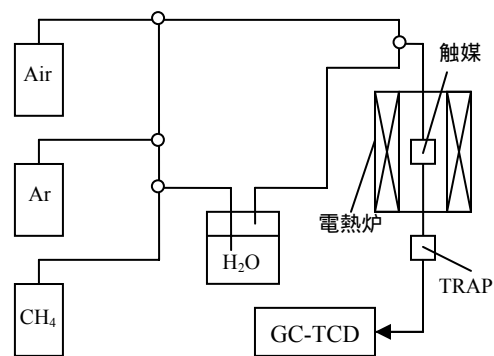


Fig.1 装置概略

4. 実験結果及び考察

4.1 触媒の初期状態の検討

XRD、TEM、BET を用いて、NiO 触媒の初期状態のキャラクタリゼーションを行った結果を Table.1 に示した。担体比表面積は ZrO₂ を除いて 6.0 m²/g 程度、NiO 平均粒子径は、NiO/LSGM を除いて 50 nm 程度で概ね一致しており、本研究での酸化還元実験に用いた。

Table.1 初期状態の NiO 触媒のキャラクタリゼーション結果

Support	結晶構造	格子欠陥量	担体比表面積[m ² /g]	NiO 平均粒子径[nm]
ZrO ₂	蛍石型	0	14	45~55
YSZ	蛍石型	0.1+	6.0	50~60
GDC	蛍石型	0.05+	6.0	50~60
LAO	ペロブスカイト型		4.6	50~60
LSAO	ペロブスカイト型	0.05+	4.7	50~60
LSGM	ペロブスカイト型	0.15+	7.4	10~15

は高温/還元雰囲気での酸素欠損量 ($p(O_2)$) により変動)

4.2 酸化還元反応の特性評価及び触媒の安定性の検討

H₂、O₂ による酸化還元反応実験では、担体中の格子酸素欠陥が酸化還元反応に及ぼす影響を考察するため、酸化還元開始温度 (T_r 、 T_o) の比較、及び活性化エネルギー (E_{ar} 、 E_{ao}) を算出した (Table.1)。同時に、酸化還元雰囲気での触媒の安定性を検討した。

示唆熱重量分析での実験結果 Fig.2 に示す。この実験結果を昇温速度を縦軸、一定の重量変化率における温度の逆数を横軸にプロットした結果を Fig.3 に示す。等変化率法より、酸化還元反応の見かけの活性化エネルギー (E_a) を Ozawa 式(4-1)より算出した^[3]。

$$\log \frac{AE_a}{g(\cdot)} = \log \frac{AE_a}{g(\cdot)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

Table.2 より、還元反応において ZrO₂ を用いた NiO 触媒と比較すると、格子酸素欠陥を有する担体の NiO 触媒では E_{ar} は低い値を示した。酸化反応では大きな差異は見られなかった。NiO/LSGM では E_{ar} 、 E_{ao} 共に高い値を示した。また、還

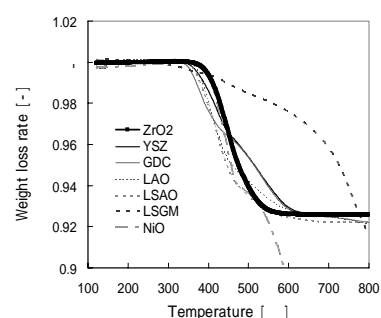


Fig.2 TG-DTA 実験結果 (30wt% H₂ 雰囲気)

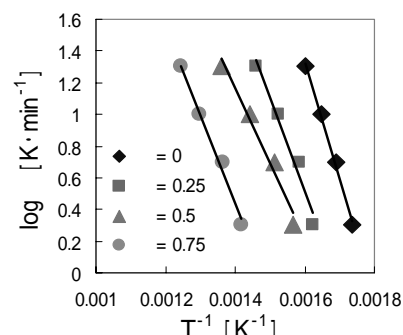


Fig.3 等変化率法による E_a の算出

元反応では 30 wt%よりも 10 wt%の NiO 触媒において、 T_r の低下が明確に示された。

以上の結果から、還元反応では格子酸素欠陥を有する担体において、NiO と担体の界面（三相界面）での高い反応活性が示唆された。酸化反応では担体中の格子酸素欠陥が Ni に及ぼす効果は小さいと考えられる。また、NiO/LSGM では TEM 像（Fig.4）及び XRD での結果から、NiO/LSGM 間の高い反応性により、高温(400 ~)で分解生成物を形成し、反応速度の低下を招いたと考えられる。他の NiO 触媒は実験後の触媒キャラクタリゼーションによって、高温/酸化還元雰囲気においても安定であることが確認されており、特にペロブスカイト型構造である LSAO、LAO を担体に用いた NiO 触媒の安定性は、以下の検討において有意なデータであった。

Table.2 酸化還元反応の E_{ar} , E_{ao} 及び T_r の比較

Support	E_{ar} [kJ/mol]	E_{ao} [kJ/mol]	T_r (30wt%) []	T_r (10wt%) []
ZrO ₂	146	208	387	377
YSZ	136	207	350	326
GDC	114	202	346	328
LAO	137	209	359	340
LSAO	136	208	354	339
LSGM	182	236	388	381

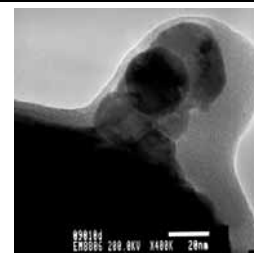


Fig.4 800 °C, 2h 還元後の NiO/LSGM TEM 像

4.3 CH₄ による還元反応での誘導期 τ_{ind} の解析

CH₄ を用いた NiO の還元反応実験の典型的な生成ガス分析結果を Fig.5 に示す。炭素収支は、実験後の触媒を TG-DTA を用いて炭素析出量を算出し、90%以上の数値を得た。生成ガスは初期では CH₄ と微量の H₂ が検出され、NiO 中の格子酸素の燃焼による CO、CO₂ が検出されると同時に大量の H₂ 生成が観測された。この H₂ 生成量の S 字曲線により NiO の還元反応が自触媒反応である可能性が示唆された。この H₂ が立ち上がるまでの時間を誘導期 (τ_{ind}) と定義し、還元反応速度の指標として解析を行った。また、H₂O 添加により τ_{ind} の顕著な増大（還元反応速度の低下）が確認されたため、反応温度を上昇させ τ_{ind} の解析を行った。(S/C = 0 : T = 470 °C、S/C = 0.5 : T = 670 °C、S/C = 3 : T = 720 °C)

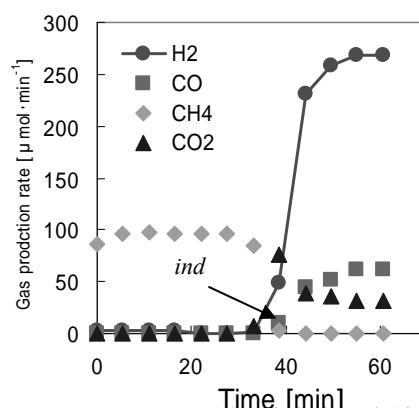


Fig.5 NiO 還元反応の生成ガス分析結果 (S/C = 3, T = 720 °C, 担体 : ZrO₂)

τ_{ind} を比較した結果を Fig.6 に示す。H₂ の還元反応実験と同様に、ZrO₂ を用いた NiO 触媒と比較すると、H₂O 添加の有無に関わらず、格子酸素欠陥を有する担体の NiO 触媒では τ_{ind} は短縮しており、担体中の格子酸素欠陥が NiO の還元反応を促進する可能性が示唆された。生成ガスが一定となった後の H₂ 生成量による比較を行ったが、本実験では滞留時間の設定が長く、どの NiO 触媒も平衡組成とほぼ一致したため、差異は見られなかった。

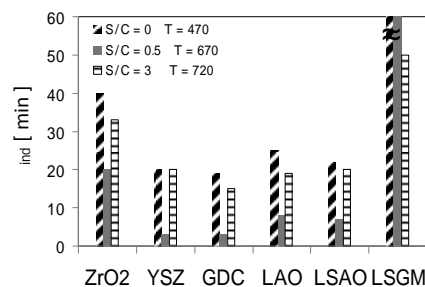
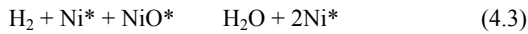
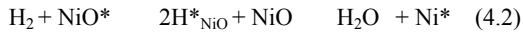


Fig.6 各 NiO 触媒の誘導期 τ_{ind} の比較

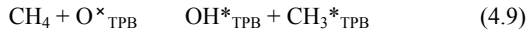
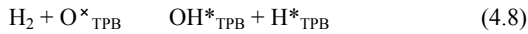
4.4 担体中の格子酸素欠陥が還元反応に及ぼす影響

H₂、CH₄ による NiO 還元反応実験において、担体中の格子酸素欠陥が還元反応を促進する可能性が示唆された。また、CH₄ の還元反応実験において、NiO の還元反応は自触媒反応である可能性が示唆された。以上の結果を踏まえて、NiO の還元反応の式を、Kroger-Vink による表記を含めて、式(4.2)~(4.9)で示す。(CH₄ から H₂ を生成する反応式は紙面の都合上割愛した)

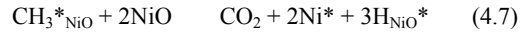
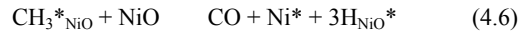
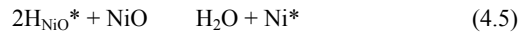
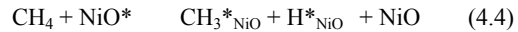
H₂ による NiO 還元反応



三相界面(TPB)でのラジカル種の生成反応



CH₄ による NiO 還元反応



(*は活性サイトまたはラジカル種、O*は格子酸素を表す)

NiO の還元は式(4.2)、(4.4)~(4.7)で表されるように NiO 上の H*、CH₃*などにより進行するが、式(4.3)で表される Ni*による自触媒反応によって NiO の還元反応は急速に進行したと考えられる。また、担体が格子酸素欠陥を有する場合、式(4.8)、(4.9)で表されるように三相界面上で H*、CH₃*が蓄積し、NiO との界面において還元反応を促進したと考えられる。

4.5 結晶構造の異なる担体を用いた酸化還元繰り返しの検討

4.2、4.3 で安定かつ高い性能を示したペロブスカイト型構造である NiO/LSAO、蛍石型構造である NiO/GDC を用いて、酸化還元を繰り返し、4.3 と同様の検討を行った結果を Fig.5 に示す。Fig.5 より NiO/GDC では繰り返しにより、H₂ 生成量は減少、*ind* は短縮した。NiO/LSAO では逆の傾向を示した。実験後の触媒のキャラクタリゼーションの結果、XRD では反応生成物は確認されず Ni のシンタリングが確認された。一方、実験後の NiO/LSAO の TEM 像(Fig.6)では、画像では分かりにくいですが、10 nm 以下の Ni 粒子が LSAO 上に析出していることが確認された。

以上の結果より、ペロブスカイト型構造である LSAO は酸化雰囲気中で肥大化した Ni 粒子の一部を固溶し、還元雰囲気中で微小な Ni 粒子として析出したため、酸化還元繰り返しにより H₂ 生成量は維持、向上したと考えられる。蛍石型構造である GDC は結晶構造中に Ni を固溶析出することはなく、Ni のシンタリングにより、H₂ 生成量は減少したと考えられる。一方、*ind* の挙動については詳細な検討が必要だが、NiO/LSAO の *ind* 増大は、反応性の低い可逆性のある生成物が Fig.4 のように NiO 上を被覆し、還元反応を阻害した可能性が考えられる。NiO/GDC での *ind* の短縮は、Ni シンタリングに伴い、三相界面が増大した可能性が考えられる。

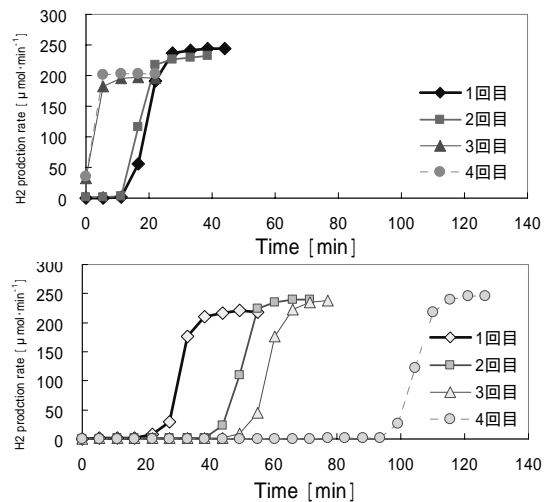


Fig. 6 繰り返しによる *ind* と H₂ 生成量の変化 (上: NiO/GDC、下: NiO/LSAO)

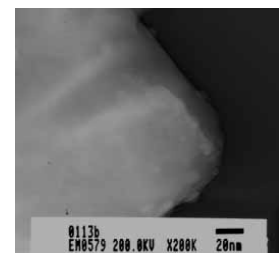


Fig. 6 酸化還元繰り返し後の Ni/LSAO TEM 像

5. 結言

格子酸素欠陥を有する酸化物イオン伝導体を触媒担体に用いた場合、NiO との界面で還元反応が促進されることが分かった。また、酸化還元繰り返しの検討から、担体の結晶構造(ペロブスカイト型構造)を利用した CL 法での触媒長寿命化の可能性を示した。本研究では、CL 法に用いる触媒担体として、これらの性質を併せ持つ LSAO の有用性を見出した。

【参考文献】 [1] M.Ryden *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 1931. [2] M.Ishida *et al.*, *Energy & Fuels*, **12** (1998) 223. [3] T.Ozawa *Bull. Chem.Soc.Jpn* **38** (1965) 1881.