

## 2022年度（第18回）研究助成報告

研究題名	気相法により調製した触媒の多孔質構造が活性に与える影響
研究期間	2022年4月1日～2023年3月31日
研究機関・所属	金沢大学 新学術創成研究機構
研究者名	藤原 翔

## 1. 研究成果の概要

本研究では火炎噴霧熱分解法により調製する 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub>に適切な量の SiO<sub>2</sub>を添加することで、触媒の活性および耐久性の向上を試みた。適切な量 (CeO<sub>2</sub>に対して 5 mol%) の SiO<sub>2</sub> 添加によって Ni 粒子の凝集が抑制され、Ni が微粒化するだけではなく熱的安定性が向上した。これによって CO<sub>2</sub> メタン化反応の CO<sub>2</sub> 転化率が約 20% 向上した。また 100 時間後の CO<sub>2</sub> 転化率も同様に約 20% 向上した。また FSP で調製した触媒の工業化を見据え、ペレット形成条件について検討した。サブマイクロサイズのアルミナ粉末と触媒粉末を混合した後に圧縮成形によってペレットを作成した。本条件で調製したペレット触媒は、ペレット内部への物質輸送が粉末触媒と同等の輸送特性を有することを見出した。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

## 1. はじめに

CO<sub>2</sub>水素化反応による CH<sub>4</sub>合成は CO<sub>2</sub>の資源化や H<sub>2</sub> キャリアとしての応用が検討されている。既往の研究から Ni/CeO<sub>2</sub> が高活性である報告されており、いかに Ni と CeO<sub>2</sub> の表面積や Ni-CeO<sub>2</sub> 界面を増加させるかが高性能化のカギである。我々は Fig. 1 に示す火炎噴霧熱分解 (FSP) 法を用いることで、高い Ni 担持量 (Ni = 60wt%)において 20 nm 程度 Ni 粒子と 5 nm の CeO<sub>2</sub> 粒子が均一に混合した多孔質体からなる高活性触媒の開発に成功している。しかし CeO<sub>2</sub> より熱的安定性が低い Ni が 60wt%含まれている本触媒は、Ni 粒子が反応中に凝集することで表面積の減少や細孔閉塞し、性能低下が懸念される。そこで前駆体溶液中に微量の Si 錯体を加えて、60wt%Ni/CeO<sub>2</sub> に SiO<sub>2</sub> を添加することで凝集抑制を試みた。Ni や CeO<sub>2</sub> より化学的に安定な SiO<sub>2</sub> が Ni (または CeO<sub>2</sub>) の粒子間に存在することで、Ni の凝集を防ぐことが期待できる。

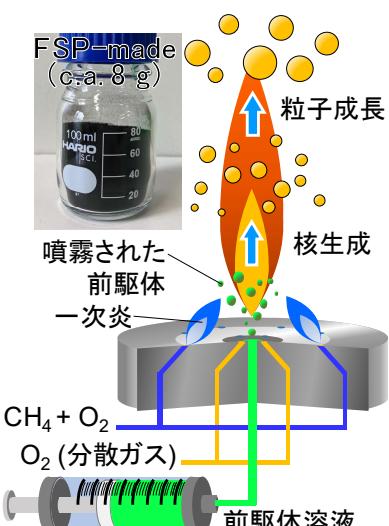


Figure 1 FSP 法による粒子生成

さらにFSP法で調製した粒子はかさ密度が小さく（およそ $0.1\text{ g cm}^{-3}$ 、図1左上）細孔を多く含んだ多孔質構造を有している。この細孔によって反応基質の輸送が促進されるため、高い触媒活性が期待される。しかしながら本触媒を工業利用する際は粉末を圧縮成形してペレット化するため、圧縮によって細孔の多くが失われることで性能低下が懸念される。そこで本触媒のペレット形成条件について検討したので、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒調製

$x\text{SiO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ 担体にNi担持量が60wt%となるようFSP反応器で触媒（以下、Si-x）を調製した。ここで、 $x$ は担体酸化物における $\text{SiO}_2$ のモル分率である。トリス(2-エチルヘキサン酸)Ce 2-エチルヘキサン酸溶液（富士フィルム和光純薬）、酢酸Ni四水和物（富士フィルム和光純薬）、ヘキサメチルジシロキサン（Sigma-Aldrich）を総金属濃度が $0.2\text{ mol L}^{-1}$ となるよう、混合比が1:1のメタノール（富士フィルム和光純薬）と2-エチルヘキサン酸（Sigma-Aldrich）に混合した。この前駆体溶液を $3\text{ mL min}^{-1}$ で二流体ノズルへ導入し、 $5\text{ L min}^{-1}$ の $\text{O}_2$ 分散ガスで噴霧した。噴霧された溶液は、 $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  ( $1.5\text{ L}_{\text{STP}}\text{ min}^{-1} + 3.2\text{ L}_{\text{STP}}\text{ min}^{-1}$ ) 火炎により着火・燃焼した。生成した粒子は真空ポンプ（Seco SV1040, Busch）により捕集した。

### 2.2 触媒のペレット化

触媒粉末を圧縮成形した際の物性および触媒性能を評価するため、錠剤成形器を用いてペレットを作製した。 $100\text{ mg}$ の触媒と $400\text{ mg}$ のアルミナ粉末を20分間乳鉢で混合した。混合した粉末を直径20mmの錠剤成形器に封入し、 $50\text{ kN}$ の荷重を1分間加えてディスク状に成型した。成型したペレットは乳鉢で粉碎した後、1.7-1.18mmに整粒した。

### 2.3 物性および触媒活性の評価

触媒の細孔分布と比表面積を $\text{N}_2$ 吸脱着等温測定により評価した。触媒は事前に $5\%\text{H}_2\text{-Ar}$ 流通下 $500^\circ\text{C}$ で1時間還元した後で測定を行った。 $\text{N}_2$ 吸着測定前に試料管に封入した試料を60分間 $10\text{ Pa}$ 以下の $150^\circ\text{C}$ で脱気した。 $\text{N}_2$ 吸着量は $-196^\circ\text{C}$ で測定した。得られた $\text{N}_2$ 吸脱着等温線からBarrett-Joyner-Halenda法とBrunauer-Emmett-Telle法により細孔分布と比表面積を得た。

Ni表面積は $\text{H}_2$ 化学吸着法により測定した。 $20\text{ mg}$ のサンプルを封入した試料管に $50\text{ mL}_{\text{STP}}\text{ min}^{-1}$ で $5\%\text{H}_2\text{-Ar}$ を流通させながら $500^\circ\text{C}$ で1~15時間処理した。還元処理後、 $50\text{ mL}_{\text{STP}}\text{ min}^{-1}$ のAr流通下で $40^\circ\text{C}$ まで冷却後、 $\text{H}_2$ 吸着量をAr流通下 $40^\circ\text{C}$ で測定した。検量管を用いて $0.823\text{ cm}_{\text{STP}}^3$ の $\text{H}_2$ をおよそ3分の間隔で $\text{H}_2$ 吸着が平衡に達するまで複数回導入した。得られた $\text{H}_2$ 吸着量からNi表面積を算出した。

触媒粉末およびペレットの粒子形態は走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡で観察した。また触媒中のNi, Ce, Si元素の分布をEDXマッピングで測定した。

$\text{CO}_2$ メタン化活性は固定床流通式反応器で評価した。粉末触媒の場合、 $0.1\text{ g}$ の触媒と $0.4\text{ g}$ の $\text{SiC}$ を乳鉢で混合した後、石製製の反応管に封入した。ペレット触媒の場合、 $0.5\text{ g}$ の整粒したペレットと $0.5\text{ g}$ の石英砂を混合して反応管に封入した。触媒は $50\text{ mL}_{\text{STP}}\text{ min}^{-1}$ の $5\%\text{H}_2\text{-Ar}$ 流通下において $500^\circ\text{C}$ で1時間還元した後、 $60\text{ mL}_{\text{STP}}$

$\text{min}^{-1}$  で  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$  混合ガスを送り、任意の温度における反応で得られた生成物を TCD 検出器付きガスクロマトグラフで測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 $\text{SiO}_2$ 添加の影響

Figure 2 に各  $\text{SiO}_2$  量における  $\text{Si}-x$  の Ni 表面積を示す。 $x \leq 0.05$  では、 $\text{SiO}_2$  量の増加とともに Ni 表面積が増加した。しかし  $\text{SiO}_2$  量が過剰 ( $x > 0.05$ ) な条件では Ni 表面積は減少した。さらに  $\text{Si}=0$  の場合は還元時間が長くなるにつれて徐々に Ni 表面積が減少するが、 $\text{Si}=0.05$  では 15 時間後も Ni 表面積はほぼ変化しなかった。よって適切な量の  $\text{SiO}_2$  添加によって、Ni 粒子が微粒化するだけではなく熱的安定性も向上することが判明した。

$\text{SiO}_2$  添加によって細孔分布も変化した。Figure 3 に示すように 10~50 nm の細孔容積は  $\text{SiO}_2$  の有無によらずほぼ同じであった。その一方で、50~100 nm の細孔は  $\text{Si}-0.05$  のみに存在し、適切な量の  $\text{SiO}_2$  添加によって細孔容積が増加することが分かった。 $\text{Si}-0.05$  では  $\text{SiO}_2$  によって Ni 粒子の凝集が抑制され細孔閉塞が抑えられたため、 $\text{Si}-0$  より細孔容積が大きくなったと考えられる。 $\text{SiO}_2$  が過剰な場合 ( $\text{Si}-0.1$ ) は、 $\text{SiO}_2$  によって細孔が埋まつたため細孔容積が減少したと考えられる。

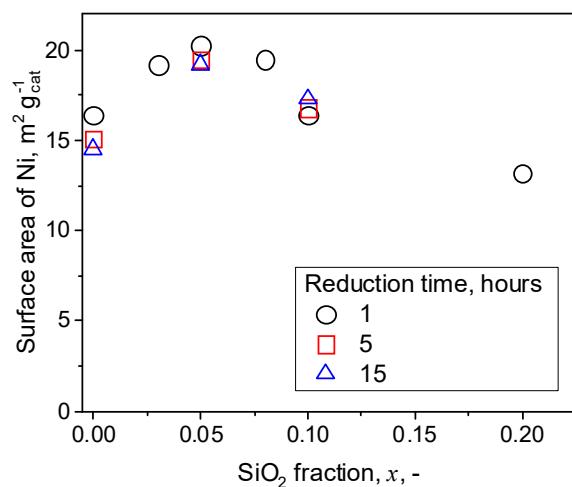


Figure 2 5%H<sub>2</sub>-Ar 中の還元時間が  $\text{Si}-x$  粉末触媒の Ni 表面積に与える影響

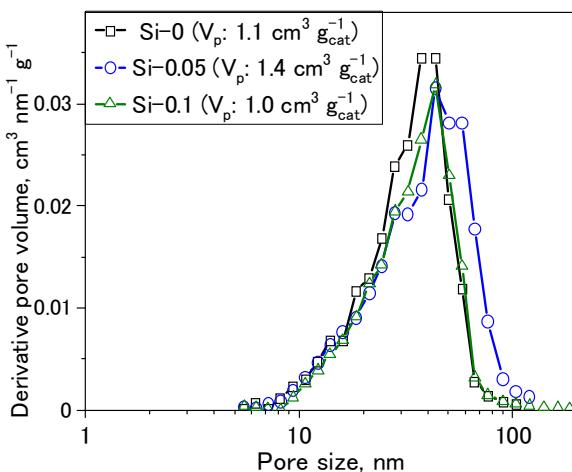


Figure 3 5%H<sub>2</sub>-Ar 中 500 °C で 1 時間還元した Si-0, Si-0.05, Si-0.1 の細孔径分布

$\text{SiO}_2$ によって Ni 粒子の凝集が抑制されたことから、Ni と  $\text{SiO}_2$ が接触していると予想される。そこで粒子中に  $\text{SiO}_2$  がどのように分布しているかを電子顕微鏡により観察した。Figure 4 に EDX マッピングによって得られた Ni, Si, Ce 種の分布を示す。 $\text{SiO}_2$  量によらず  $\text{SiO}_2$  が粒子中に均一に分散していることが示唆された。高倍率で Si-0.2 を測定 (Figure 5) すると Ni 粒子表面に  $\text{CeO}_2$  と非晶質  $\text{SiO}_2$  が堆積していることが判明した。よって  $\text{SiO}_2$  が Ni (または  $\text{CeO}_2$ ) 粒子の間に存在することで凝集が抑制されたと示唆された。

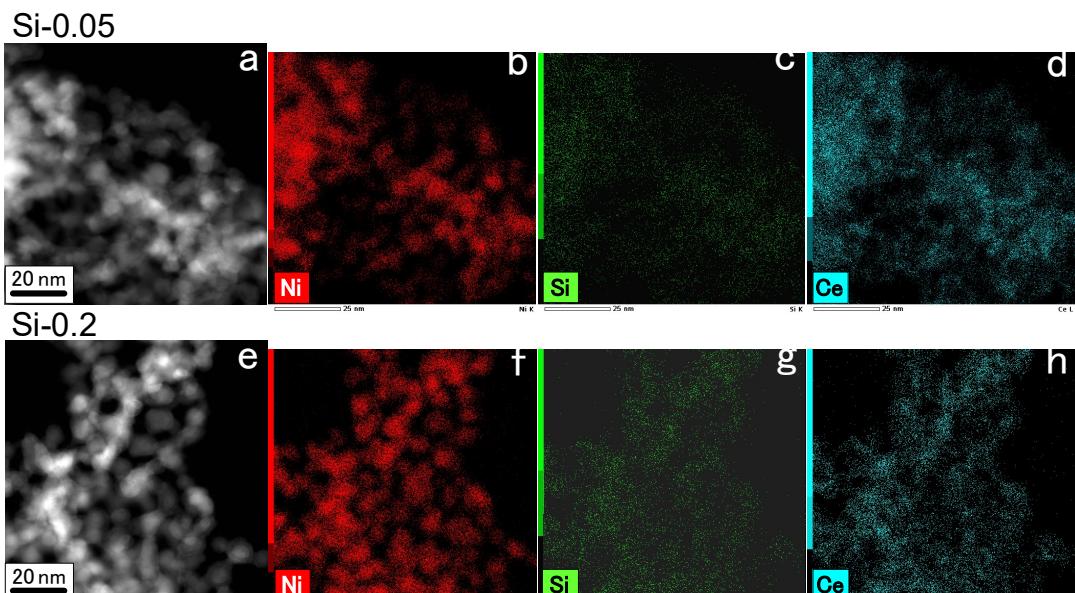


Figure 4 5%H<sub>2</sub>-Ar 中 500 °C で 1 時間還元した Si-0.05 と Si-0.2 の (a, e) HAADF-STEM 像と(b-d, f-h) EDX マッピングによる Ni, Si, Ce 種の分布

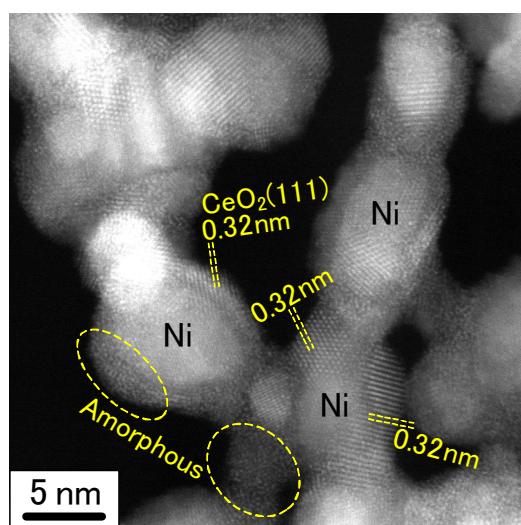
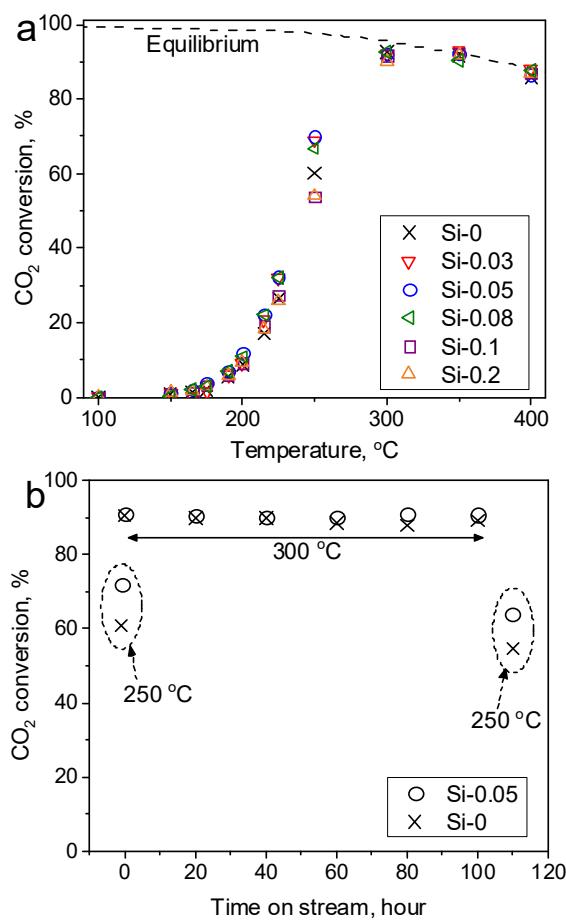


Figure 5 5%H<sub>2</sub>-Ar 中 500 °C で 1 時間還元した Si-0.2 の高分解度 HAADF-STEM 像

各  $\text{SiO}_2$  添加量における触媒の  $\text{CO}_2$  メタン化活性を Figure 6a に示す。各触媒によって得られる生成物は  $\text{CH}_4$ のみであることから、高い  $\text{CH}_4$  選択率を有することが分かった。 $x \leq 0.05$  では、 $\text{SiO}_2$  量の増加とともに  $\text{CO}_2$  転化率が徐々に向上した。しかし  $\text{SiO}_2$  量が過剰になる  $x > 0.05$  では、 $\text{CO}_2$  転化率は徐々に低下した。よって触

媒性能は Ni 表面積と相関があり、適切な量の  $\text{SiO}_2$  添加によって高い Ni 表面積が得られた触媒は  $\text{CO}_2$  転化率が向上したと考えられる。Ni 凝集抑制の効果は触媒の耐久性にも影響する。Figure 6b に Si-0 と Si-0.05 の長期安定性を評価した結果を示す。試験はまず室温から昇温して 250°C で  $\text{CO}_2$  転化率を測定した後、300°C で 100 時間維持した。300°C で保持している間、Si-0 と Si-0.05 の転化率に差がないのは  $\text{CO}_2$  メタン化反応の平衡値に達しているためである。100 時間後に 250°C へ降温して 10 時間保持した後、 $\text{CO}_2$  転化率を測定すると Si-0.05 の転化率が Si-0 より高くなかった。Figure 2 に示したように  $\text{SiO}_2$  添加によって Ni 微粒子の熱的安定性が改善することがで、Si-0.05 が 100 時間後も高い転化率を維持したと推察される。



**Figure 6** 60wt%Ni/ x $\text{SiO}_2$ -(1-x) $\text{CeO}_2$ 触媒 (Si-x) の(a)  $\text{CO}_2$  メタン化活性と(b)  $\text{CO}_2$  メタン化反応における耐久性

### 3.2 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub>触媒のペレット化に関する検討

FSP 法で調製した触媒の工業利用を志向し、触媒粉末のペレット化条件について検討した。Figure 7 に  $\text{N}_2$  吸脱着等温線より得られた触媒重量当たりの細孔分布を示す。ここで粉末触媒は活性試験と同様に SiC 粉末と乳鉢で混合した試料、ペレット触媒はアルミナ粉末と混合後に圧縮成型した試料である。いずれの試料も 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub> の重量が 20wt% となるよう調製した。粉末試料と比較して、ペレット試料には 20 nm 以下と 50 nm 以上の細孔が存在することが分かった。走査電子顕微鏡で得たペレット試料の画像を Figure 8 に示す。比較的明るいスポットが Ni/CeO<sub>2</sub>,

比較的暗いサブマイクロサイズの粒子がアルミナ粒子に相当する。アルミナ粒子の粒界にサブマイクロサイズの細孔が存在することが分かる。この細孔はN<sub>2</sub>吸着法により得られた100 nm付近の細孔に相当すると推察される。60wt%Ni/CeO<sub>2</sub>触媒はアルミナ粒子の隙間等に比較的均一に分散している。この分散状態によってNi粒子の凝集が抑制された結果、20 nm以下の細孔を保持することにつながったと考えられるが、さらなる検討が必要である。

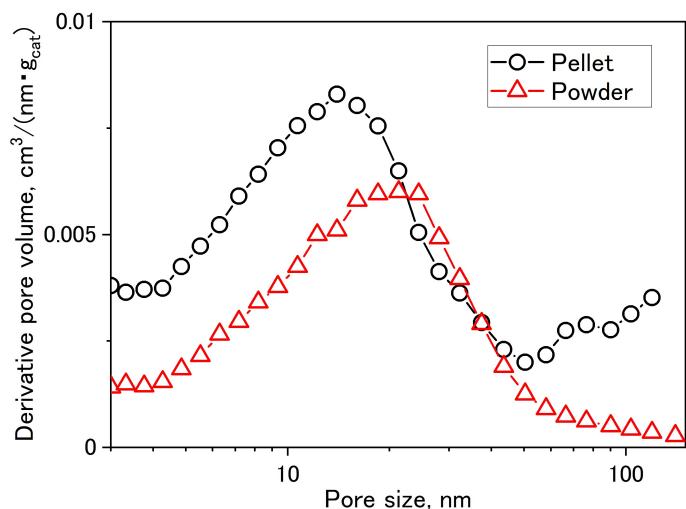


Figure 7 FSP 法で調製した 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub> の粉末試料とペレット試料の細孔分布

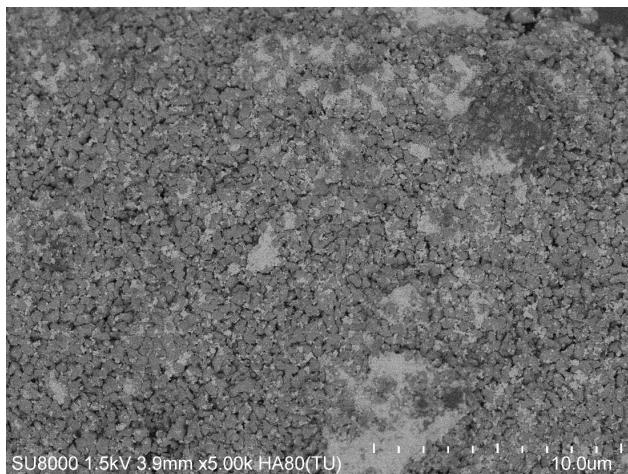


Figure 8 FSP 法で調製した 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub> のペレット試料の SEM 像

ペレット触媒内部への反応ガス輸送特性を評価するため、H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>分圧を変化させてCO<sub>2</sub>メタン化反応試験を行った。CO<sub>2</sub>分圧(=0.17)を一定としてH<sub>2</sub>分圧が変化した際のペレット触媒と粉末触媒のCO<sub>2</sub>転化速度をFigure 9(a)に示す。CO<sub>2</sub>転化速度はH<sub>2</sub>分圧が0.34の条件で若干減少したが、H<sub>2</sub>分圧によらずほぼ一定であった。またペレット触媒と粉末触媒のCO<sub>2</sub>転化速度に差はなかった。本試験においてCO<sub>2</sub>転化率は6~8%であった。このため、反応によるCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の消費量は少なく、反応ガス中のCO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>濃度はほぼ変化しない。

次にH<sub>2</sub>分圧(=0.67)を一定とし、CO<sub>2</sub>分圧が変化した場合の転化速度をFigure 9(b)に示す。すべてのCO<sub>2</sub>分圧においてペレット触媒と粉末触媒の転化速度に差はなか

った。また  $\text{CO}_2$  分圧によらず反応速度は一定であった。 $\text{H}_2$  および  $\text{CO}_2$  分圧の変化によって反応速度が変化しないことから、今回検討した反応系は反応速度律速となることが示唆された。またペレット内部へ物質輸送が粉末触媒と同等の特性を有する成形体の開発に成功した。

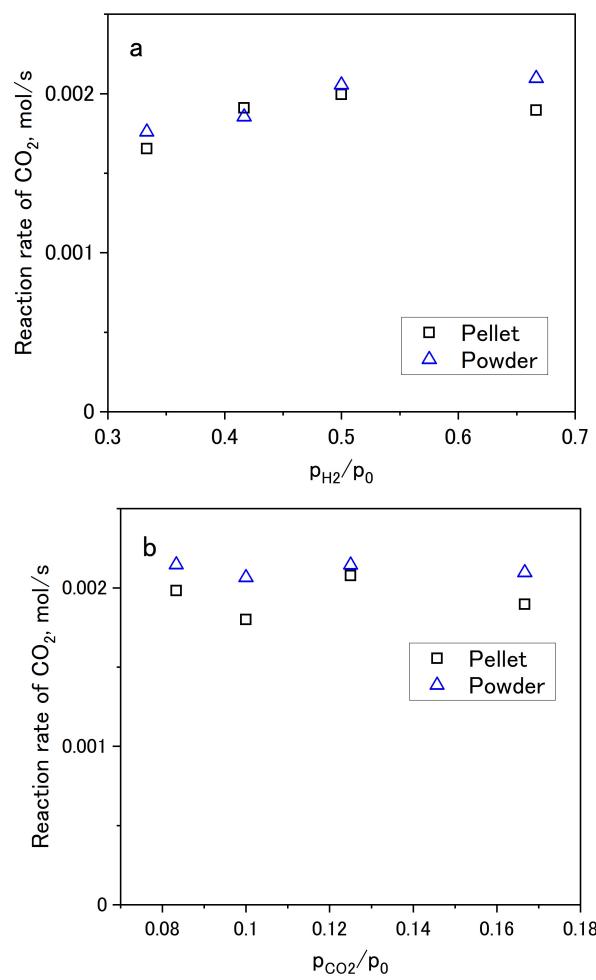


Figure 9 (a)  $\text{H}_2$  または (b)  $\text{CO}_2$  分圧における  $\text{CO}_2$  メタン化反応の反応速度

#### 4. 結言

本研究ではFSP法で調製する60wt%Ni/CeO<sub>2</sub>に適切な量のSiO<sub>2</sub>を添加することで触媒活性および熱的安定性の向上を試みた。適切な量(CeO<sub>2</sub>に対して5mol%)のSiO<sub>2</sub>添加によってNi粒子の凝集が抑制され、Niが微粒化するだけではなく熱的安定性が向上した。これによってCO<sub>2</sub>メタン化反応のCO<sub>2</sub>転化率が約20%向上した。また100時間後のCO<sub>2</sub>転化率も同様に約20%向上した。さらにFSPで調製した触媒の工業利用を見据え、ペレット成型条件について検討した。サブマイクロサイズのアルミナ粉末と混合した後、圧縮成型でペレットを作成した。このペレット触媒におけるペレット内部への物質輸送が、粉末触媒と同等であることを見出した。

### 査読付き論文

K. Fujiwara\*, S. Kayano, M. Nishijima, Effect of SiO<sub>2</sub> Addition to Highly Loaded Ni on CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> Methanation, *J. Chem. Eng. Jap.*, 57 (2024) 2303309.

### 学会発表

1. 藤原 翔, 梶野 宗悟, SiO<sub>2</sub> 添加が 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub>触媒の細孔構造および触媒活性に与える影響, 化学工学会第 87 回年会（オンライン）L216, 2022 年 3 月 17 日
2. 梶野 宗悟, 藤原 翔, SiO<sub>2</sub> 添加が 60wt%Ni/CeO<sub>2</sub>触媒の熱安定性に与える影響, 化学工学会 第 53 回秋季大会（オンライン）PA110, 2022 年 9 月 14 日