

(様式第5号)

ケミカルループ逆水性ガスシフト反応中における
Cu-In 複合酸化物の *in-situ* XAFS 測定
In-situ XAFS measurement for Cu-In oxide during Reverse Water-Gas Shift
Chemical Looping

比護 拓馬・黒澤 祐太郎・牧浦 淳一郎
Takuma Higo・Yutaro Kurosawa・Junichiro Makiura

早稲田大学 先進理工学部・研究科
School of Advanced Science and Engineering, Waseda University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ケミカル・ルーピング法を用いた逆水性ガスシフト反応(RWGS-CL)において、低温で高い性能を示す $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の Redox メカニズムを調べるために、*in-situ* XAFS 測定を行った。In K-edge および Cu K-edge の XANES スペクトル解析の結果、(1)直接 Redox しているのは In である事、(2)Cu は In と相互作用した特異な電子状態を取っている事、(3)共存する Cu によって In の Redox が促進されていることが明らかとなった。

(English)

In-situ XAFS measurements were conducted in order to investigate the Redox mechanism of $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in reverse water gas shift chemical-looping (RWGS-CL). The analysis for In K-edge and Cu K-edge XANES spectra revealed that (1) the Redox of Indium occurred during RWGS-CL, (2) Copper has the specific electronic state derived from the interaction with Indium and (3) the Cu species facilitate the Redox of Indium.

2. 背景と目的

二酸化炭素(CO_2)を原料とし有用化学品へ転換する技術の開発が求められている。 CO_2 を還元してできた一酸化炭素(CO)は水素(H_2)と混合して合成ガスとし、様々な化学品合成の原料ガスとすることが可能である。 CO_2 からCOを得る反応として、逆水性ガスシフト反応(RWGS)がある。しかし固体触媒を用いた従来のRWGSでは、①高い反応温度が必要、②熱力学的平衡の制約がある、③出口ガスの分離精製コストといった課題がある。そこでRWGSの新たなコンセプトとして、ケミカル・ルーピング法(CL法)を用いたRWGS(RWGS-CL)に注目した[1,2]。RWGS-CL法は、酸化物の還元と酸化(Redox)を利用してRWGS反応を2段で行う技術である。この手法を用いることで、従来の触媒を用いたRWGSプロセスと比べ低温で、純度の高いCOを得ることができる。このRWGS-CLにおいて重要なのが酸化還元反応を担う金属酸化物の開発である。低品位な熱源の利用も考慮すると、より低い温度で素早く多量にRedoxできる金属酸化物が求められる。申請者は、このRWGS-CLに適した新規材料として $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の検討を進めている。本実験課題ではRWGS-CL運転条件下での $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ のRedox機構および材料の構造を解明することを目的とし、*in-situ* XAFS測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

【測定装置】

本課題で用いた測定装置系の様子を図1に示す。高温XAFS測定用高温炉にガス供給管を接続し、測定に必要なガスを導入できるようにした。高温炉内に試料ペレットを導入し、所定の雰囲気、温度で *in-situ*測定を行った。

【測定試料】

測定対象サンプルは $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ および In_2O_3 とした。 $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ および In_2O_3 はクエン酸錯体重合法を用いて調製した。得られた粉末試料は、Victreenの式より計算された厚さとなるよう窒化ホウ素と混合してφ10mmのペレット状に成型した。

【測定方法】

測定する吸収端はCu K-edgeおよびIn K-edgeとした。図2に本測定フローを示す。まず N_2 を流しながら試料を250 °C まで昇温する。温度が250 °Cで安定した後、反応前のスペクトル測定を行う。続いて雰囲気を10% H_2 (N_2 バランス)に切り替え、試料還元中のスペクトルを測定する。 H_2 還元処理60分後にパージガス(純 N_2)へ切り替えて還元終了後のスペクトル測定を行う。ここまです還元前処理工程とする。続いて N_2 雰囲気のまま試料を500 °Cまで昇温し、温度安定後に反応前のスペクトル測定を行う。続いて10% H_2 (N_2 バランス)および10% CO_2 (N_2 バランス)と雰囲気を順に切り替え、500°CにおけるRWGS-CLサイクル中のXAFSスペクトルを測定した。



図1 測定装置系の様子

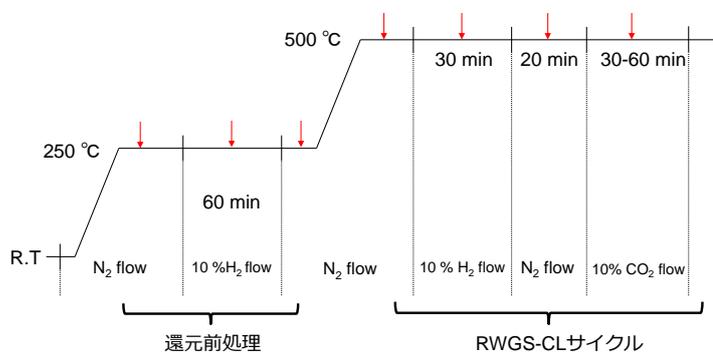


図2 今回の測定フロー

4. 実験結果と考察

図3に還元前処理中における $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ のCu K-edgeおよびIn K-edge XANES スペクトルを示す。Cuのスペクトルは経時的に形状が変化し、523 KでCu(II)の還元が進行していることが分かった。還元60min後のスペクトルはlinear combination fitting (LCF)より、Cu(0)が96.2%と見積もられたことから、523 Kでの H_2 還元処理によりCuがほぼ0価まで還元されCu metalとなっていることが分かった。一方でIn-K端 XANES スペクトルにおいては形状がほとんど変化せず、In(III)のままであるとわかった。これらの結果より、523Kでの H_2 還元ではCu(II)のみが還元され、Cu(0)- In_2O_3 となっていると考えられる。

続いて図4に773 KでのRWGS-CL中におけるXANES スペクトルの経時変化を示す。In K-edge スペクトルは H_2 還元処理によりwhite lineが減衰しIn-foilのスペクトルに近づく挙動が観測され、 CO_2 酸化処理ではwhite line強度が増大する様子が観測された。各処理終了時のIn(0)/In(III)比は H_2 還元後で49.3%、 CO_2 再酸化後で1.9%であることが分かった。この結果よりRWGS-CLサイクル中のInはIn(III) ⇌ In(0)のRedoxを繰り返していると考えられた。Cu K-edge スペクトルは還元開始後に、 H_2 還元処理によって8980 eV付近のthreshold peak (peak I)強度の減衰、8987 eV付近の領域 (peak II)の強度増加が観測された。このような特徴は、他の金属とCuの間に強く相互作用が起こっている際に観測されるものであり、Cu-M(M; Pt, Sn)といったbimetallic alloyやSn@Cu core-shell nanoparticleのXANESスペクトルに同様の特徴が報告されている[3,4]。また、続く CO_2 酸化処理中もこの特異なXANESス

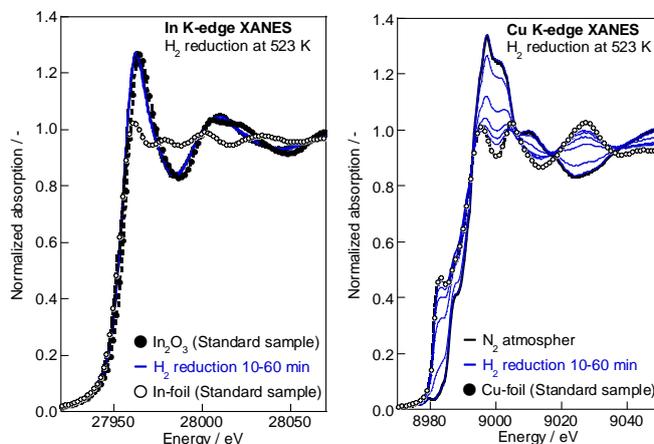


図3 還元前処理中のXANESスペクトル

ペクトルはほとんど変化しないことから Cu は直接 Redox していないことが分かった。

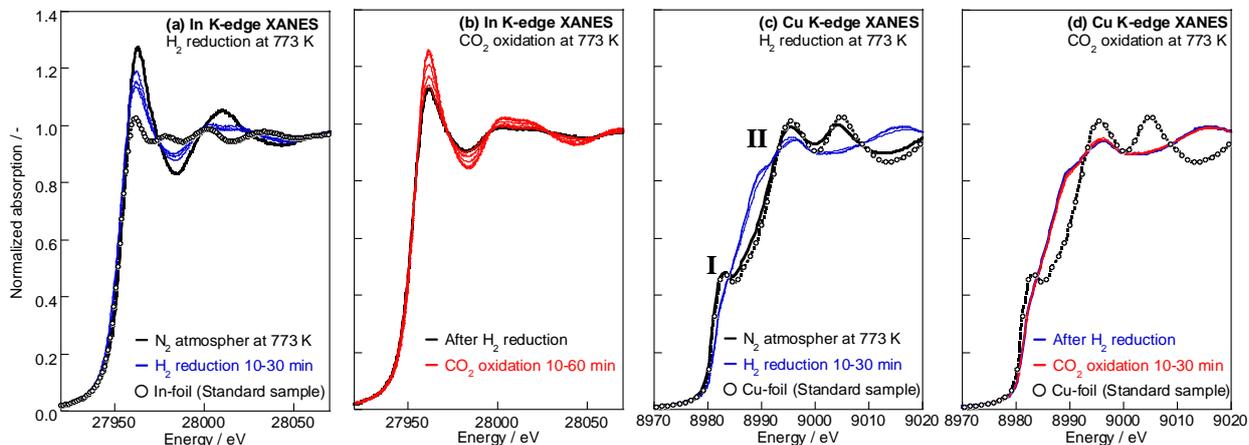


図 4 RWGS-CL サイクル中における $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の XANES スペクトル

比較実験として pure な In_2O_3 を用いて同様の測定を行った。 In_2O_3 の実験では反応温度を 600°C 、測定端は In K-edge とした。得られた XANES スペクトルを LCF で解析したところ、 H_2 還元 30 min 時点での $\text{In}(0)/\text{In}(\text{III})$ 比は約 53 % であった。 100°C 高い温度で $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ と同等の還元率であったことから、共存する Cu が In の還元を促進していることが分かった。また、続く CO_2 酸化では処理時間 60 min で $\text{In}(0)/\text{In}(\text{III})$ 比が 24.6% であった。Pure な In_2O_3 の再酸化率は $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ の半分程度であり、 CO_2 による酸化に対しても共存 Cu の促進効果があることが示唆された。

以上本課題で実施した測定結果より、次の $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ を用いた RWGS-CL について次の 3 点が明らかとなった。

- (1) 直接 Redox をしているのは $\text{In}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{In}(0)$ である
- (2) Cu は特異な電子状態 (CuIn 合金のような状態を形成していると予想) をとり、直接 Redox しない
- (3) Cu の共存によって、In の Redox ($\text{In}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{In}(0)$) が促進されている

5. 今後の課題

本測定より、 $\text{In}(0)$ は CO_2 再酸化処理により素早く $\text{In}(\text{III})$ へ酸化されることが分かった。したがって $\text{In}(0)$ の酸化に伴い Cu のスペクトルが Cu-foil へと近づく事が予想されたが、結果として Cu は CuIn 合金のような In と強く相互作用した電子状態を維持したままほとんど変化しないという結果が得られた。本測定ではスケジュールの関係上、Cu K-edge の測定の際に CO_2 再酸化処理時間を 30 min までしかとることができなかつたため、 $\text{In}(0)$ の酸化が完了した際の Cu 電子状態が未解明のままとなった。したがって CO_2 再酸化処理時間を十分にとった測定を行い、再酸化が完了した際の Cu 電子状態を評価することが必要である。

6. 参考文献

- [1] M. Wenzel et al., Chemical Engineering Journal, 366 (2018) 278–296.
- [2] Y.A. Daza et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 (2014) 5828–5837.
- [3] M.G. Kim et al., Advanced Materials, 22 (2010) 5154–5158.
- [4] Y.-S. Lee et al., Surface and Interface Analysis, 30 (2000) 475–478.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

特になし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

逆水性ガスシフト(ケミカル・ルーピング)、インジウム酸化、*in-situ* 透過 XAFS 測定

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|------------------|-----------------|
| ① 論文 (査読付) 発表の報告 | (報告時期：2020年 5月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |