

## CO<sub>2</sub> 直接 Fischer-Tropsch 合成効率向上を目指した Fe および Co 系触媒のバルクの電子構造の効果の解明

### Clarification of Impact of Electronic Structures in Fe or Co Catalyst for Enhancement of Direct Fischer-Tropsch Synthesis Efficiency from CO<sub>2</sub>

田代 啓悟, 里川 重夫  
Keigo Tashiro, Shigeo Satokawa

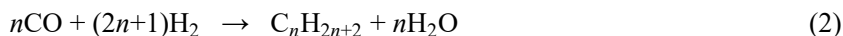
成蹊大学理工学部理工学科  
Department of Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Seikei University

空気中の二酸化炭素を液体燃料に変換し、再生利用することで、環境中への実質の二酸化炭素排出量がゼロとなる。我々はコバルト系および鉄系触媒を用いて二酸化炭素から液体燃料を得ることに成功している。その中で、触媒にカリウムを導入することで触媒性能が大きく変化することを見出した。この原因に関して、X 線光電子分光法による表面分析、X 線吸収微細構造解析によるバルク分析を行ったところ、カリウムは表面の金属元素のみに影響を与え、バルクの金属元素への影響は小さいことが示唆された。

キーワード： Fischer-Tropsch 合成、メソ細孔シリカ、コバルト金属触媒、鉄カーバイド触媒

#### 背景と研究目的

現在、カーボンニュートラルは世界全体を通して実現すべき課題であると認識されている。これに対し、風力や太陽光のような自然エネルギーをエネルギー源とすることで資源枯渇を克服し、同時に地球温暖化の原因となる二酸化炭素を全く排出しない発電方法に関心が向けられている。しかしながら、自然エネルギーを利用した発電は発電効率が低だけでなく、発電量が気候などの外部要因により著しく影響されるといった課題がある。これに対し、二酸化炭素から有用な化学製品や燃料を再生することで実質の二酸化炭素排出量を 0 にするというカーボンリサイクルの戦略に基づいた解決法が注目されている。特に炭化水素は石油の代替品となる合成油や合成燃料となりうるため、二酸化炭素を直接炭化水素に変換する (CO<sub>2</sub>-FT) 手法の開発に数多くの研究者が尽力してきた。CO<sub>2</sub>-FT は、二酸化炭素を一酸化炭素に変換する逆水性ガスシフト反応 (RWGS、式 (1)) [1] とそれに次ぐ Fischer-Tropsch 合成 (FTS、式 (2)) [2] により行うことができる。



我々はこの一連の逐次的反応に加えて、1つの反応で CO<sub>2</sub> を直接的に炭化水素へ変換する触媒の開発を目指しコバルト (Co) 系触媒 (研究内容 1) および鉄 (Fe) 系触媒 (研究内容 2) に注目した。研究内容 1 に対して、我々はメソポーラスシリカ上に担持した Co 触媒にカリウム (K) を添加することにより CO<sub>2</sub>-FT 活性が増加し、異なる生成物が得られることを見出している。この挙動に対して現時点では、K が Co 触媒に導入されることで Co がイオン状態で存在し CO<sub>2</sub> 吸着能が著しく向上したためであると考察している (図 1a)。研究内容 2 では、アルカリフリーな条件下でシュウ酸鉄から鉄カーバイド種である FeC<sub>x</sub> を合成し (図 1b)、FeC<sub>x</sub> は CO<sub>2</sub>-FT 触媒としての活性を示すとともに、生成液体成分に含まれる有機炭化水素の選択性が高かった。一方、シュウ酸鉄に K を添加して合成された FeC<sub>x</sub> 触媒 (K-FeC<sub>x</sub>) で同様の実験を行ったところ、CO<sub>2</sub> 転化率は向上したが、カルボン酸等の含酸素化合物が副生されることが明らかとなった。これらの結果より、K の導入が触媒の性能に著しく影響を与えることが示唆されるが、この効果を定性的に評価するためには、表面だけでなくバルクの性質の理解が不可欠である。そこで、これらの触媒に対して X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析を行うことで、バルクの性質の評価を行った。

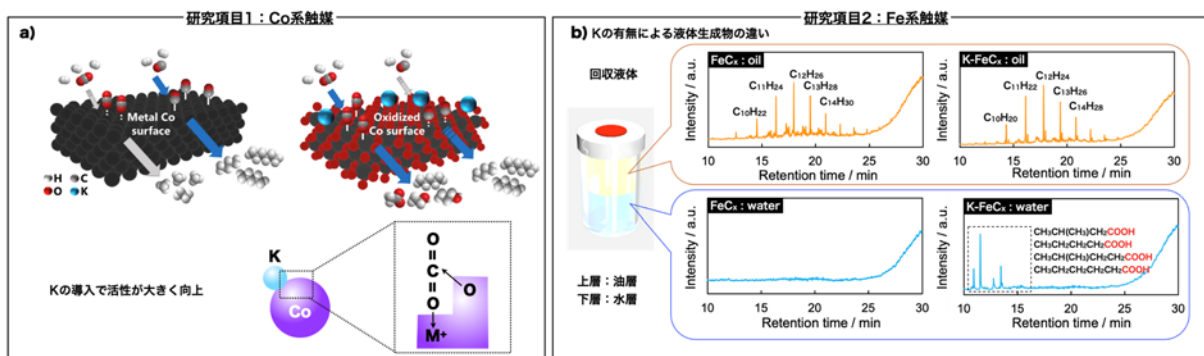


図1. a) Co/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>上でのCO<sub>2</sub>-FT反応の概略図. b) Fe<sub>3</sub>Cおよび10mol%Fe<sub>3</sub>CによるCO<sub>2</sub>-FT反応で得られた液体成分(水層、油層)のGC/MS分析結果. Kが導入されることで含酸素化合物が生成される.

## 実験

### 触媒調製

Co系触媒は含浸法によりメソポーラスシリカ担体に担持させることで調製した。メソポーラスシリカに対してCo換算で20 wt%の硝酸コバルト(II)六水和物 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) を含む水溶液にメソポーラスシリカを加え、均一になるまで混合したあと、80 °Cのオープン中で水を蒸発させることで、Coが担持されたメソポーラスシリカを得た。得られた固体をさらに110 °Cで乾燥させ、400 °Cで焼成することでCo担持型触媒 (Co/SiO<sub>2</sub>) を得た。また、Kを導入した触媒 (K-Co/SiO<sub>2</sub>) の調製では、メソポーラスシリカに対して1 wt%の硝酸カリウム (KNO<sub>3</sub>) をCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O水溶液に加えた。Fe系触媒の調製は、固定層流通系反応器の中で行った。反応器内に充填されたシュウ酸鉄(II)二水和物 (Fe(COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O) に350 °Cで一酸化炭素 (CO) と窒素 (N<sub>2</sub>) の混合ガス (CO:N<sub>2</sub> = 30:70 v/v) を4時間流通させることでFeC<sub>x</sub> (FeC<sub>x</sub>-Bef) を調製した。Kを導入した触媒 (K-FeC<sub>x</sub>-Bef) の調製では、Feに対して10 mol%となるKNO<sub>3</sub>を加えた。それぞれの触媒に反応ガス (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 60:20:20 v/v/v) を320 °Cで流通させ、反応後の触媒、FeC<sub>x</sub>-Aft、K-FeC<sub>x</sub>-Aftを得た。

### 実験条件

調製した触媒のXAFS測定は、ビームラインBL14B2を用いて実施した。測定対象はCo K吸収端、Fe K吸収端であり、測定モードは透過法で実施した。Co/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>は、20 vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>気流下および昇温過程 (25~350 °C、5.0 °C min<sup>-1</sup>) での還元過程を調査するために*in situ*測定を行った。また、FeC<sub>x</sub>-Bef、K-FeC<sub>x</sub>-Bef、FeC<sub>x</sub>-Aft、K-FeC<sub>x</sub>-AftのXAFS測定はN<sub>2</sub>雰囲気下、室温で実施した。

### 結果および考察

Co/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>の*in situ*のXAFS測定を行った結果、350 °Cまでの昇温過程ではCo種の還元は進行せず、350 °Cに到達したのちにCo種の還元が進行した。還元後のCo/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>のX線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを比較したところ、2つの触媒間で差が確認されなかった (図2a)。一方、X線光電子分光 (XPS) で両触媒の表面状態を調査したところ、Kが添加されることで、Co<sup>0</sup>に完全に還元されず、一部イオンの状態で残留していることが明らかになっている (図2b)。これらの結果は、触媒調製時にKが添加されているものの、形成したCoの結晶格子内部にはKは挿入されておらず、表面にのみ局在していることを示唆している。また、CO<sub>2</sub>直接FTに対する活性は、K-Co/SiO<sub>2</sub>がCo/SiO<sub>2</sub>よりも著しく高いことが明らかになっている。これに対し、赤外分光法で表面吸着現象を追跡した。結果として、Co/SiO<sub>2</sub>ではCO<sub>2</sub>が吸着されなかったのに対して、K-Co/SiO<sub>2</sub>では明らかなCO<sub>2</sub>の吸着が確認された (図2c)。この結果より、表面に存在するKがCoの価数を変化させるだけでなく、アルカリの効果によりCO<sub>2</sub>を吸着させることで触媒活性が向上したと示唆された。今回のXAFS測定を通して、K-Co/SiO<sub>2</sub>のCO<sub>2</sub>直接FTに対する高活性の原因がCo触媒バルクの電子状態変化ではなく、表面状態の変化のみに依存することが明らかとなった。

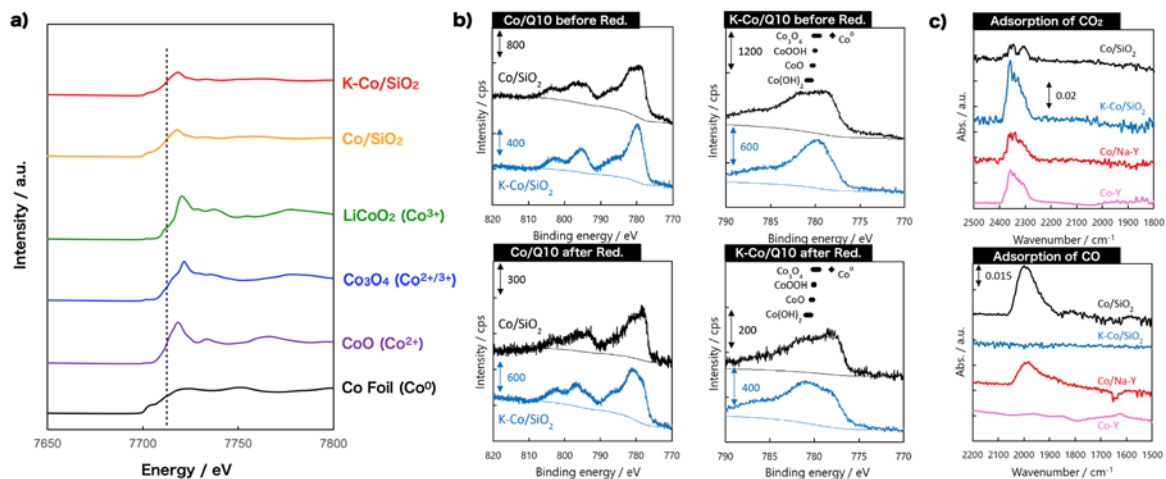


図2. a 還元後のCo/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>のXAFS測定結果. b 水素還元前後のCo/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>のXPSスペクトル. c Co/SiO<sub>2</sub>およびK-Co/SiO<sub>2</sub>に対するCO<sub>2</sub>もしくはCO吸着におけるFT-IRスペクトル.

一方で、Fe系触媒についても同様にXAFS測定を行った。FeC<sub>x</sub>-Bef、K-FeC<sub>x</sub>-Bef、FeC<sub>x</sub>-Aft、K-FeC<sub>x</sub>-AftのXANESスペクトルを図3aに示す。これら4つの触媒のXANESスペクトルは既報のFe<sub>3</sub>Cのスペクトルと良い一致を示した[3]。FeC<sub>x</sub>-Bef、K-FeC<sub>x</sub>-Bef、FeC<sub>x</sub>-Aft、K-FeC<sub>x</sub>-AftのXANESスペクトルには明確な違いは確認されず、Kの有無に関わらず触媒反応の前後ではバルクの結晶の状態は変化していないことが示唆された。一方、XPSにより表面状態を分析したところ、FeC<sub>x</sub>-BefおよびK-FeC<sub>x</sub>-BefではFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>由来のピークが観測された(図3b)。したがって、Fe(COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>Oを混合ガス(CO:N<sub>2</sub>=30:70 v/v)で処理することで、Fe<sub>3</sub>Cが形成されるが、表面はさらに炭化が進行することでFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>へと変化していると考えられる。また、FeC<sub>x</sub>-Aft、K-FeC<sub>x</sub>-AftではFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>由来のピークが減少し、新たにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>由来のピークが出現した。この結果より、Fe系触媒上でのCO<sub>2</sub>-FT反応では、表面に存在するFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>の炭素が連鎖成長に使用され、生じた空孔にCO<sub>2</sub>の酸素が導入されることで反応が進行していると示唆された。

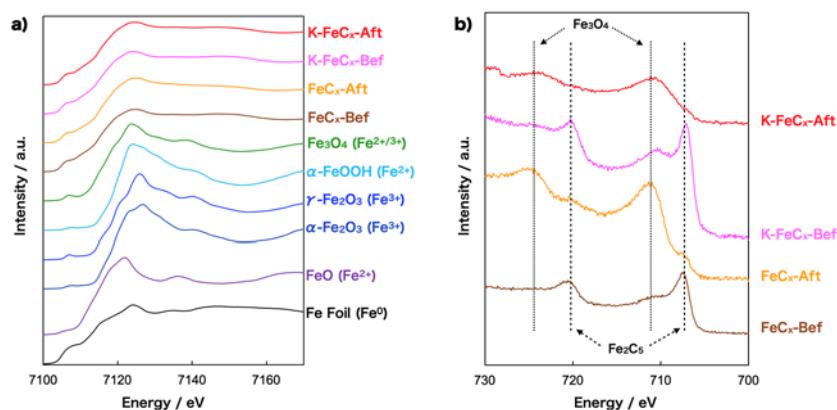


図3. a 反応試験前のFeC<sub>x</sub>-Bef、K-FeC<sub>x</sub>-Befおよび反応試験後のFeC<sub>x</sub>-Aft、K-FeC<sub>x</sub>-AftのXANESスペクトル. b FeC<sub>x</sub>-Bef、K-FeC<sub>x</sub>-Bef、FeC<sub>x</sub>-AftおよびK-FeC<sub>x</sub>-AftのXPSスペクトル.

### 今後の課題

Co系、Fe系触媒ともにK添加量を変化させ、CO<sub>2</sub>-FT活性や触媒表面の状態の変化を系統的に追跡する必要がある。また、K種自体の電子状態およびCO<sub>2</sub>吸着能等の評価も行っていく必要があると考えられる。

### 参考文献：

- [1] M. González-Castaño, B. Dorneanu, H. Arellano-García, *React. Chem. Eng.*, **6**, 954 (2021).
- [2] Z. Teimouri, N. Abatzoglou, A. K. Dalai, *Catalysts*, **11**, 330 (2021).
- [3] Y. Tanaka, et al., *ChemCatChem.*, **9**, 1 (2017).