

## CO<sub>2</sub>水素化によるメタノール合成のためのメカノケミカル調製した スポンジ銅触媒の微細構造測定

### XAFS Measurement of Sponge-Cu Catalyst Prepared by Mechano-chemical Method for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation

大島 一真<sup>a</sup>, 多田 昌平<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 里川 重夫<sup>a</sup>  
Kazumasa Oshima<sup>a</sup>, Shohei Tada<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Shigeo Satokawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 成蹊大学, <sup>b</sup> 茨城大学, <sup>c</sup> (公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> Seikei University, <sup>b</sup> Ibaraki University, <sup>c</sup> JASRI

スポンジ銅と非晶質ジルコニアを遊星型ボールミルで混合することで、CO<sub>2</sub>水素化によるメタノール合成に有効な触媒が形成できる「メカノケミカル効果」について、XAFSによる微細構造測定を実施した。遊星型ボールミルによって強力的に粉砕・混合することによって、スポンジ銅がジルコニア中に固溶しており、難還元性を示すことがわかった。構造は含浸法で調製した触媒 Cu/a-ZrO<sub>2</sub>と類似しており、物理的な混合でありながら、含浸法と同等の触媒活性点を形成できることが示された。

**キーワード：** スポンジ銅触媒、CO<sub>2</sub>水素化メタノール合成、メカノケミカル調製、*in situ* XAFS

#### 背景と研究目的：

近年急増するCO<sub>2</sub>排出量に対して、CCU(Carbon Capture for Utilization)技術が注目されている。我々は、その技術の一つであるCO<sub>2</sub>水素化によるメタノール合成に着目し、それに対して有効な銅触媒の開発に取り組んできた。その中で銅を非晶質ジルコニアに担持した触媒 Cu/a-ZrO<sub>2</sub>を用いることで、高選択的にメタノールが合成できることを見出した[1-3]。またCu-ZrO<sub>2</sub>系が高活性を示す要因を検討するため、XAFSによる銅の微細構造評価を行ってきた(2018B1788)。これらの評価・検討により、銅とジルコニア間で形成される界面がCO<sub>2</sub>メタノール合成に有効であることがわかった。一方で反応性の高いスポンジ銅を用いることで、非晶質ジルコニアと混同するだけでメタノール合成活性を示すことがわかった。とりわけ遊星型ボールミルを用いて混合した場合、混合という簡易な調製法にも関わらず、含浸法にて調製したCu/a-ZrO<sub>2</sub>に匹敵する選択率を示した。簡易な調製法は工業的に重要であり、スポンジ銅と非晶質ジルコニアの物理混合によって得られるメカノケミカル効果は、学術的にも有意義な知見である。よって本申請を通して、メカノケミカル調製したスポンジ銅の微細構造を評価し、含浸法にて調製したCu/a-ZrO<sub>2</sub>と比較することで、メカノケミカル効果について検討した。

#### 実験：

スポンジ銅は川研ファインケミカル社のCDT-60をドラフト内で風乾させることで得た。スポンジ銅(SpCu)と非晶質ジルコニア(a-ZrO<sub>2</sub>)を重量比1:9で乳鉢を用いて混合した(SpCu+ZrO<sub>2</sub>(p))。また遊星型ボールミルを用いた混合では、同様の重量比でエタノール溶媒中にて800rpmで30min間粉砕混合した。また比較対象として、硝酸銅を前駆体を用いて含浸法で調製したCu/a-ZrO<sub>2</sub>を用いた。含浸法では、350°Cの空气中で5h焼成することとで触媒を調製した。

Cu K端(8.99 keV)におけるXAFS測定を実施した。所定量でディスク化した触媒を、*in situ*透過セル内で昇温水素還元(300°C, 10°C min<sup>-1</sup>)した。その後、サンプルを冷却し、透過法QXAFSによってCu K端の微細構造測定を実施した。XAFSデータの解析にはAthenaを用いた。

#### 結果および考察：

スポンジ銅(SpCu)、乳鉢を用いてジルコニアと混合した触媒(SpCu+ZrO<sub>2</sub>(p))、遊星型ボールミルを用いて混合した触媒(SpCu+ZrO<sub>2</sub>(m))の昇温還元中の*in situ* XAFS結果をFigure 1に示す。いずれも始状態は酸化銅であるが、昇温に伴い金属銅に還元された。この還元挙動を評価するために、

各測定温度に対して、ホワイトライン強度をプロットした(Figure 1 (d))。乳鉢による物理混合触媒では、その還元挙動はスポンジ銅単体と類似しており、スポンジ銅の性質は維持されたまま混合されていることがわかった。一方で遊星型ボールミルを用いた物理混合触媒では、銅の還元温度が高温側にシフトしており、難還元性の銅種が形成されていることが示唆された。なおこの結果は各サンプルの H<sub>2</sub>-TPR(水素中での昇温還元測定)と一致している。以上の結果より、遊星型ボールミルを用いた混合によって新たな構造が形成される「メカノケミカル効果」が示された。

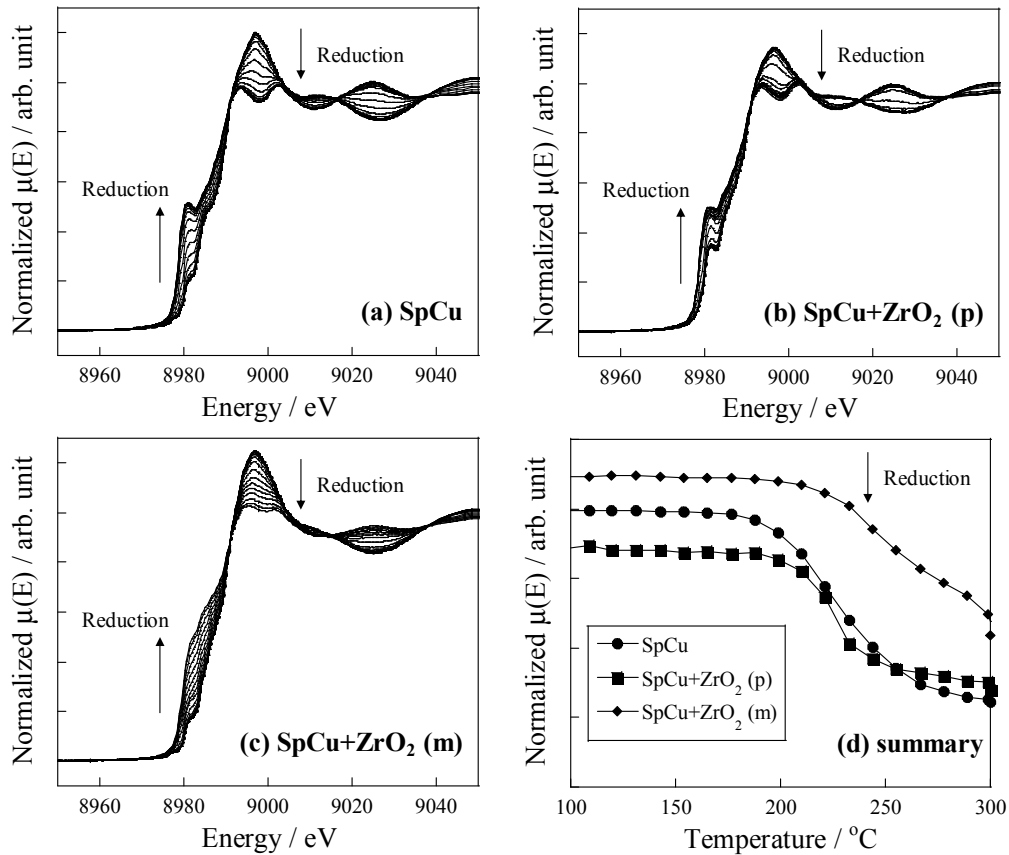


Figure 1. 昇温還元中の *in situ* XAFS 測定、(a)スポンジ銅単体、(b)乳鉢による混合触媒、(c)遊星型ボールミルによる混合触媒、(d)各測定温度に対する 8997 eV のピーク強度

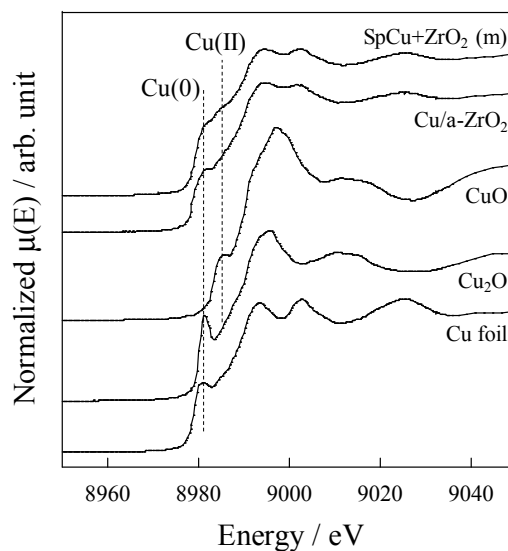


Figure 2. 還元後触媒の XANES スペクトル

Figure 2 に還元処理後の混合触媒および標準試料の XANES スペクトルを示す。スポンジ銅単体では還元後は金属銅に還元されていたのに対して、遊星型ボールミルにて混合したサンプルは金属銅に加えて、酸化銅も混在していることが示された。我々がこれまで検討を行ってきた Cu/a-ZrO<sub>2</sub> の XANES スペクトルと比較すると[1-3]、Figure 2 に示すように類似していることがわかった。Cu/a-ZrO<sub>2</sub> では銅はジルコニア構造中に導入されており、還元によって表面に微粒子として析出することがわかっている。この銅とジルコニアの界面が CO<sub>2</sub> 水素化によるメタノール合成に有効である。以上の結果より、遊星型ボールミルにてスポンジ銅と非晶質ジルコニアを物理混合することで、メカノケミカル効果によって銅とジルコニアが複合化し、含浸法によって調製した Cu/a-ZrO<sub>2</sub> に類似した構造を示すことが明らかになった。

**参考文献：**

- [1] S. Tada, et al., *J. Catal.*, **351**, 107 (2017).
- [2] S. Tada, et al., *ACS Catal.*, **8(9)**, 7809 (2018).
- [3] S. Tada, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58(42)**, 19434 (2019).