

Co/SiO₂ 触媒上での FT 合成活性種の形成過程に及ぼす
キレート剤の影響: *In-situ* QEXAFS 法による検討
Effect of chelating agents on the formation of catalytically active species for
Fisher-Tropsch synthesis on Co/SiO₂ catalyst: *In-situ* QEXAFS study

小泉直人, 浜辺雄輔, 本郷大地, 井比幸也, 鈴木重宣, 早坂康彦
Naoto Koizumi, Yusuke Hamabe, Daichi Hongo, Yukiya Ibi, Shigenobu Suzuki, Yasuhiko Hayasaka

東北大学 大学院工学研究科 応用化学専攻
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

筆者らは、シクロヘキサンジアミン四酢酸を用いて Co/SiO₂ 触媒を調製すると、H₂ 還元後に高分散金属 Co 種が形成して従来のチャンピオンデータを上回る Fisher-Tropsch 合成活性が得られることを見出している。本研究では、金属 Co 種高分散化のメカニズムを明らかにするため、H₂ 還元直前の焼成過程における Co 種の配位構造および分散度の変化を *in-situ* QEXAFS, *ex-situ* XPS によって調べた。その結果、触媒調製時にキレート剤を用いると、焼成過程で無水硝酸 Co 種が形成する際に Co の分散度が向上して、結果的に金属 Co 種の高分散化をもたらすことが明らかとなった。

キーワード: Fischer-Tropsch 合成, Co/SiO₂ 触媒, キレート剤, *In-situ* QEXAFS

【背景と研究目的】

Fisher-Tropsch 合成(以下, FTS と記す)反応に用いられる Co 触媒は通常, Co 前駆体を担体に含浸後, 乾燥, 焼成して調製され, 反応の直前に H₂ 還元が施される。H₂ 還元によって担体上に形成する金属 Co 種をいかに高分散させることができるかが, 高活性を得るうえで重要と考えられている[1]。

Co 触媒の調製にはこれまでに様々な担体や前駆体を用いられてきたが, 一般的には担体として SiO₂ が, Co 前駆体として硝酸 Co 水溶液が用いられる。この場合には, H₂ 還元時に焼成後に形成する Co 種の 90%以上を金属状態へと還元できるものの, 形成する金属 Co 種の粒子サイズは 20-40 nm と報告されており[2,3], 金属 Co 種の分散性は比較的低い。一方, 硝酸 Co 水溶液のかわりに酢酸 Co[2], シュウ酸 Co[4], あるいは硝酸 Co と酢酸 Co の混合物[2]溶液を用いると, より高分散した金属 Co 種を得ることができるが, H₂ 還元時の Co の還元性は著しく低下してしまう。特に, 酢酸塩を用いると Co の還元がほとんど進行しないので, 得られる触媒は低活性である[5]。H₂ 還元時の Co の還元性や金属 Co 種の分散性は触媒調製過程における Co 種と SiO₂ との相互作用に依存するので, Co 前駆体の構造が Co 種と SiO₂ との相互作用に影響を及ぼすことが示唆されるが, そのメカニズムは不明である。

一方, 筆者らはこれまでに知られていない新規な Co 前駆体を用いることによって担体との相互作用を制御して, 高活性触媒を調製することを試みてきた。特に, ある種のキレート剤が Co イオンと安定な錯体を形成することに注目して, キレート-Co 錯体を前駆体とする触媒調製を試みてきた。その結果, 硝酸 Co 水溶液にニトリロ三酢酸(NTA)を添加したものを SiO₂ 担体に含浸, 乾燥, 焼成すると, FTS 活性が約 3 倍向上することを見出した[6]。さらに, 様々なキレート剤あるいは有機酸を用いて触媒を調製して, 各触媒の FT 合成活性を Co イオンとの錯形成定数(log K_{Co})に対してプロットすると, NTA を頂点とする火山型の関係が得られることも見出した[6]。焼成後および還元後の触媒のキャラクタリゼーションによって, 硝酸 Co 水溶液への NTA の添加によって焼成後の Co の還元性は影響を受けないのに対して, 焼成後の Co 種の分散度が向上し, 結果的に H₂ 還元後に形成する金属 Co 種の分散度は約 3 倍向上することが明らかとなった[6,7]。これらの結果から, 含浸溶液中に適度な安定性を有する NTA-Co 錯体が形成すると, 高い還元性と高い分散性が得られ, 金属 Co 表面積が増大するため高活性が得られると推定された。既に述べたよう

に、これまでに知られている Co 前駆体では Co の還元性と金属 Co 種の分散性はトレードオフの関係にあるので、NTA-Co 錯体を前駆体に用いると、触媒調製過程においてこれまでに知られていないタイプの Co-SiO₂ 相互作用が形成して高活性が発現すると推定された。

一方、上記の触媒調製法では、NTA の溶解度が低いと Co の担持量を 5 mass% より高くできないという問題があった。この問題を克服するために、筆者らは SiO₂ にキレート剤のみを含む水溶液を含浸、乾燥した後、硝酸 Co 水溶液を含浸、乾燥、焼成して触媒を調製することを試みた(この触媒調製法を以下、逐次含浸法と呼ぶ)。その結果、逐次含浸法によって Co の担持量を少なくとも 20 mass% まで増加できること、Co 担持量が 20 mass% のときにもキレート剤による活性向上効果が発現することが見出された[8,9]。特にキレート剤としてシクロヘキサンジアミン四酢酸(以下、CyDTA と記す)を用いると、従来のチャンピオンデータを上回る高活性が得られた。さらに、逐次含浸法によって Co 担持量が 20 mass% でも高分散金属 Co 種が効率よく形成し、大きな金属 Co 表面積が得られることも明らかとなった。また、前回の課題(2008A1825)では触媒調製時に CyDTA などのキレート剤を用いると、焼成後に形成する Co₃O₄ 種の分散性が向上することが明らかになり、あらかじめキレート剤水溶液を含浸することによって、焼成過程で Co の分散性が向上することが示唆された[10]。

以上の結果に基づき、本研究では、金属 Co 種高分散化のメカニズムを明らかにして筆者らが見出した活性向上効果をさらに発展させるため、焼成過程における Co 種の配位構造および分散度の変化を *in-situ* QEXAFS, *ex-situ* XPS によって調べた。

【実験】

1) 触媒調製

SiO₂ 担体には Q-15(触媒学会参照触媒)を 150–250 μm に整粒したものをを用いた。この SiO₂ 粉末にまず、CyDTA を含む水溶液を含浸し、乾燥した後、Co の担持量が金属 Co 換算で 20 mass% となるように Co(NO₃)₂·6H₂O 水溶液を含浸、乾燥、焼成して触媒を調製した。触媒の乾燥ではまず、エバポレータを用いた予備乾燥(333 K, 2 h)を施した後、さらに電気炉にて 383 K, 12 h 乾燥した。EXAFS の測定には CyDTA 水溶液を含浸後、エバポレータによる予備乾燥まで施したものをを用いた。一方、XPS 測定には引き続き電気炉にて乾燥を施した後、所定の温度まで焼成したものをを用いた。

2) *In-situ* QEXAFS 測定

Co K-吸収端近傍の *in-situ* QEXAFS を BL14B2 にて測定した。測定にはビームラインに備え付けの石英製セルを用いた。具体的には、エバポレータにて乾燥した粉体触媒(粒径=150–250 μm)をペレット(φ 10, 厚み=1–2 mm)に成形した後、*in-situ* セル内に設置した。この *in-situ* セルに 20%O₂/80%N₂ 気流を 30–100 mL min⁻¹ で流通し、昇温しながら Co K-edge EXAFS を測定した。昇温速度は室温から 373 K までを 10 K min⁻¹, 373 K から 623 K までを 1 K min⁻¹, 623 K から 723 K までを 10 K min⁻¹ とした。EXAFS の解析にはリガク社製のソフトウェア(REX2000)を使用して通常法で行った。

3) *Ex-situ* XPS 測定

焼成後の触媒上の Co 種の構造及び分散性を調べるために、X 線光電子分光装置(SIENTA 社製、ESCA 200)を用いて XPS スペクトルを測定した。X 線は単色化した Mg K_α 線を用い、Pass energy 150 eV, Energy Step 0.1 eV s⁻¹ でスペクトルを測定した。試料は Co₃O₄ 粉末及び CoO 粉末以外は 2 トンで 5 min 圧縮成形し、得られたディスクを導電性テープにより試料ホルダ(アルミニウム製)に固定した。試料には外部標準として窒化ホウ素(和光純薬株式会社製)を 10 mass% 加え、この B 1s の結合エネルギー(190.1 eV)を基準として帯電補正した。得られたスペクトルから Shirley の式を用いてバックグラウンドを差し引いた後、Gauss 関数を用いてスペクトルを波形分離し、表面近傍の化学種を同定、定量した。

【結果および考察】

(1) Co/SiO₂: まず、キレート剤を用いずに調製した基準触媒(Co/SiO₂)について、焼成過程における Co 種の配位構造、および分散性の変化を調べた。Co/SiO₂ 触媒の焼成過程における *in-situ*

QEXAFS のフーリエ変換(以下, FT-QEXAFS と記す)を, 焼成過程の DTA プロファイルとあわせて図 1 に示す. この図に示した FT-EXAFS には以下に述べる 3 段階の変化が見て取れる. すなわち,

- (I) 343-393 K Co-O 配位殻に帰属されるピークが 0.18 nm 付近(位相シフトを補正していない原子間距離, 以下同じ)に観察される. ピーク強度は焼成温度の上昇に伴い減少する.
- (II) 393-463 K この温度領域にも (I) に観察されるものと類似のピークが観察されるが, ピーク強度はほぼ一定である.
- (III) 463 K 以降 焼成温度の増加に伴い Co_3O_4 類似の構造が成長する.

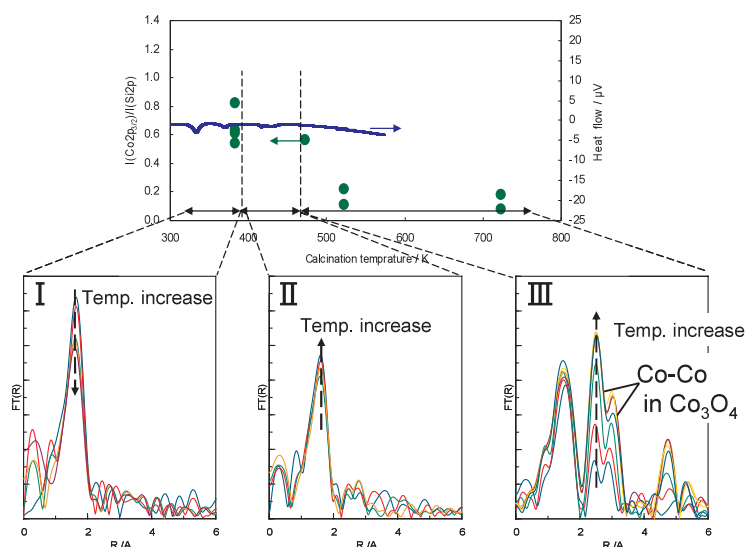


図 1 焼成過程における Co 種の配位構造および分散性の変化 (Co/SiO₂ 触媒)

一方, DTA プロファイルに観察される低温側の 2 本の吸熱ピークは, 既往の研究を参考にすると[11], 低温側から $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の脱水過程に帰属される. この $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ は 463 K 付近で Co_3O_4 を形成すると報告されている. なお, 423-443 K にかけての吸熱ピークは $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の脱水過程で併発する副反応に起因すると推定される. 本研究で観察された EXAFS の変化は上述の構造変化とほぼ一致する. すなわち, まず $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ からの脱水によって $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ が形成し (I), この $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ は 463 K 付近まで保持される (II). さらに焼成温度を上げると $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ が分解して Co_3O_4 を形成する (III). (I), (II) の過程で FT-QEXAFS にほとんど違いが観察されないのは, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ がどちらも Co-O(Oh) の配位構造を有しており, かつ原子間距離がほぼ同じためと推定される.

さらに, 焼成過程の Co 種の分散性の変化を調べるため, 種々の温度で焼成した触媒を *ex-situ* XPS 測定に供した. 本研究では $\text{Co}2p_{3/2}$ と $\text{Si}2p$ の面積強度比(以下, $I(\text{Co}2p_{3/2})/I(\text{Si}2p)$ と記す)を Co の分散度の指標とした. 得られた値を同じく図 1 に示す. 乾燥後の触媒, すなわち未焼成触媒では $I(\text{Co}2p_{3/2})/I(\text{Si}2p)$ は約 0.60 であり, 473 K まで焼成してもこの値はほとんど変わらない (0.56). 一方, 523 K まで焼成すると 0.11-0.22 まで減少しており, 焼成温度が 473 K から 523 K 付近で Co の分散度が急激に減少する. *In-situ* QEXAFS の結果を考慮すると, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 種が分解して Co_3O_4 種が形成する際に Co が凝集して低分散な Co_3O_4 種を形成すると推定される.

(2) Co/CyDTA/SiO₂: 次いで, 焼成過程の Co 種の配位構造と分散性に及ぼす CyDTA の影響を検討した. CyDTA を用いて調製した触媒の焼成過程における FT-QEXAFS と DTA プロファイルを図 2 に示す. この触媒の FT-EXAFS にもおおよそ 3 段階の変化が見て取れる. すなわち,

- (I) 323-463 K 0.18, 0.19, 0.32 nm 付近にピークが観察される。カーブフィッティング法によりこれらのピークは低距離側から Co-O, Co-N (or C), Co-Co 配位殻に帰属された。Co-N (or C), Co-Co のピーク強度は焼成温度の上昇と共に減少し、最終的には消滅する。
- (II) 473-513 K この温度領域には 0.18 nm 付近にのみピークが観察される。このピークは Co/SiO₂ において 393-463 K の領域で観察されるものとほぼ同じである。
- (III) 513 K 以降 焼成温度の上昇に伴い Co₃O₄ 類似の構造が成長する。

(I)において観察された Co-N (or C) および Co-Co 配位殻は、乾燥の段階で Co イオンに CyDTA が配位するとともに、Co が凝集してクラスターを形成していることを示唆している。一方、これらの配位殻は、焼成温度の増加に伴い強度を減じ、473 K 付近で消失する。473 K-523 K の FT-QEXAFS には 0.18 nm 付近にピークが観察されるのみである。この FT-QEXAFS は、Co/SiO₂ の FT-QEXAFS において 413 K-463 K で観察されたものとほぼ同じであるので、乾燥段階で Co イオンに CyDTA が配位していても焼成過程で Co(NO₃)₂ 種が形成することが示唆される。ただし、Co(NO₃)₂ 種が形成する焼成温度は Co/SiO₂ のときより約 70 K 高いことには留意する必要がある。焼成温度をさらに上げていくと (523 K 以上)、Co(NO₃)₂ 種が消失して、Co₃O₄ 構造の成長が始まっている。

一方、焼成過程の DTA プロファイルを見ると、493 K 付近に強い発熱ピークが観察される。この発熱ピークは CyDTA の燃焼に起因するものと予想される。興味深いことに、発熱ピークが観察される温度は FT-QEXAFS において Co(NO₃)₂ 種の形成が観察される温度範囲と一致する。次いで、XPS から推定した Co の分散性 (I(Co2p_{3/2})/I(Si2p)) (図 2) は、乾燥後には Co/SiO₂ のものと比較して約半分であり、焼成温度の増加に伴い徐々に増加して、473 K では Co/SiO₂ のものとほぼ同程度となる。Co の分散度の増加は、FT-QEXAFS において、焼成温度の増加に伴い Co-Co 配位殻の強度が減少することと対応しており、乾燥の段階で Co イオンに配位していた CyDTA が外れていく過程で、Co の凝集が緩和されることを示唆している。さらに高温で焼成すると、I(Co2p_{3/2})/I(Si2p) の値は 1.14 へと急激に増加しており、Co(NO₃)₂ 種の形成 (CyDTA の燃焼) とほぼ同時に急激に高分散することが明らかとなった。

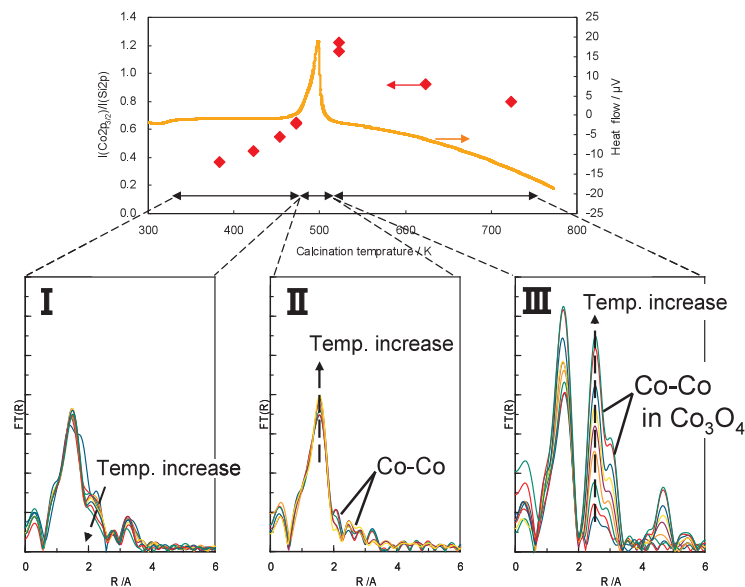


図 2 焼成過程における Co 種の配位構造および分散性の変化 (Co/CyDTA/SiO₂ 触媒)

このように、SPring-8 での *in-situ* QEXAFS 測定によって、焼成過程の Co 種の配位構造の変化をはじめて明らかにすることができた。すなわち、触媒調製時に CyDTA を用いるか否かに関わらず、 Co_3O_4 が形成する前に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 類似の Co 種が形成するが、この構造が形成し始める温度は CyDTA を用いたときの方が 70 K 程度高い。これは乾燥の段階で Co が CyDTA と相互作用しているためと推定される。さらに、CyDTA を用いた時には $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 類似の Co 種が形成するのとほぼ同時に発熱ピークが生じ始める (CyDTA が燃焼し始める)。従って、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 類似の Co 種が形成、保持される場の環境は CyDTA の有無によって異なると言える。こういった環境の違い (高温雰囲気、ガス発生など) が $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 類似の Co 種の分散性を高めることに寄与すると推定される。すなわち、本研究で得られた結果は $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 類似の Co 種が形成するときの雰囲気の制御が Co_3O_4 種の高分散化、ひいては FTS 活性の向上に重要である可能性を示している。

【謝辞】

本研究は平成 17 年度科学研究費補助金基盤研究 (S) (課題番号 17106011) によっている。また、EXAFS の測定は Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) の許可を得て行った。ここに謝意を表す。

【参考文献】

- [1] Iglesia, E., *Appl. Catal.* 161, 59 (1997).
- [2] Sun, S.; Tsubaki, N. and Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: Gen.* 202, 121 (2000).
- [3] Feller, A.; Claeys, M. and van Steen, E., *J. Catal.* 185, 120 (1999).
- [4] Kraum, M. and Baerns, M., *Appl. Catal. A: Gen.* 186, 189 (1999).
- [5] Ming, H. and Baker, B.G., *Appl. Catal. A: Gen.*, 123, 23 (1995).
- [6] Mochizuki, T.; Hara, T.; Koizumi, N. and Yamada, M., *Catal. Lett.*, 113, 165 (2007).
- [7] Mochizuki, T.; Hara, T.; Koizumi, N. and Yamada, M., *Appl. Catal. A: General*, 317, 97 (2007).
- [8] Mochizuki, T.; Satoh, T.; Hongo, D.; Koizumi, N. and Yamada, M., *J. Jpn. Inst. Ener.*, 87, 132 (2008).
- [9] Mochizuki, T.; Hongo, D.; Satoh, T.; Koizumi, N. Yamada, M., *Catal. Lett.*, 121, 52 (2008).
- [10] Koizumi, N.; Hongo, D.; Ibi, Y.; Hayasaka, Y. and Yamada, M., "Fischer-Tropsch Chemistry and Catalysis", *in print*
- [11] Ehrhardt, C.; Gjikaj, M. and Brockner, W., *Thermochimica Acta.* 432, 36 (2005).