

共沈条件および熱処理が決める CuO/ZrO₂ 触媒の表面構造 Surface structure of CuO/ZrO₂ catalyst determined by preparation procedure and thermal treatment

多田 昌平^a, 栢森 真吾^a, 高橋 司^a, 霜田 直宏^a, 里川 重夫^a, 亀井 啓^b, 成行 あかね^b,
本間 徹生^c

Shohei Tada^a, Shingo Kayamori^a, Tsukasa Takahashi^a, Naohiro Shimoda^a, Shigeo Satokawa^a,
Hiromu Kamei^b, Akane Nariyuki^b, Tetsuo Honma^c

^a成蹊大学, ^b日揮ユニバーサル(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aSeikei Univ., ^bNikki-Universal Co., Ltd., ^cJASRI

共沈法で調製した CuO/ZrO₂ 触媒と CuO-Ag/ZrO₂ 触媒に対して *in-situ* QXAFS 測定を行い、水素還元処理中の各触媒における Cu 種の構造変化を検討した。CuO/ZrO₂ 触媒では水素還元後に金属 Cu のみが観測された。一方で、CuO-Ag/ZrO₂ 触媒では、水素還元後に金属 Cu 種のみならず部分的に酸化された Cu 種が観測された。このため、Ag、Cu、Zr 前駆体を同時に共沈した結果、Cu 種の水素還元特性が変化したと示唆された。

キーワード： Cu、ZrO₂、水素還元、XAS、局所構造解析

背景と研究目的：

メタノールはクリーンな石油代替物質として注目されており、再生可能エネルギー社会の実現に重要な役割を果たすと期待される。現行の工業プロセスにおいてメタノールは、天然ガス改質により得られる CO/H₂ 混合ガス(合成ガス)から高圧触媒合成法により製造されている(eq. 1)。これに対し、本研究では天然ガスを用いずに「炭素資源としての CO₂」と「再生可能エネルギーを利用した水電解から得られる水素」から効率的にメタノールを製造することを目指している。(eq. 2)日本では、RITE「化学的 CO₂ 固定化プロジェクト」(1990-1999)において、CO₂ の水素化によるメタノール合成が検討され、その後メタノール合成プラント(約 100 トン/年)の実証試験に成功している(三井化学、2008-2010)。CO₂ 水素化反応によるメタノール合成は、中国、オーストラリア、欧州で関心が高まっており、工業化に向けた検討が進められている。しかし、原料となる CO と CO₂ の反応性の違いから従来の工業触媒(CuO/ZnO 系)では十分な活性が得られていない。加えてこの反応系では逆シフト反応(eq. 3)経由の CO 副生が問題となる。そこで、高い活性/選択性を有する CO₂ 水素化触媒の開発が期待される。

筆者らは、CO₂ 水素化反応によるメタノール合成に適した触媒として、Cu/ZrO₂ 触媒を見出した[1, 2]。また、共沈法により調製した CuO-Ag/ZrO₂ 触媒がより高いメタノール合成活性を有することを報告してきた[3]。しかし、調製した CuO-Ag/ZrO₂ 触媒の元素分析を ICP、EDX、XPS にて行った結果、10 wt% 程度添加したはずの Ag がほとんど検出されなかった。共沈過程に NH₃ を pH 調整剤として用いた際に、[Ag(NH₃)₂]⁺錯体が形成されたため、導入した Ag 種の大部分がろ液に流れ出したことが原因だと考えた。そのため、CuO-Ag/ZrO₂ 触媒は CuO/ZrO₂ 触媒とほぼ同じ元素組成であるにも関わらず、CuO/ZrO₂ 触媒には存在しない特異的な活性点を有することが予想される。現状では、Cu 種の構造に関する情報が得られていないため、その新規活性点の特定には至っていない。本研究では、*in-situ* QXAFS 測定により、上述の CuO-Ag/ZrO₂ 触媒と CuO/ZrO₂ 触媒の反応前処理(焼成・H₂還元)過程における構造変化を観察し、その変化と触媒活性を比較する。この知見から、調製時に AgNO₃ を添加することで生成するメタノール合成活性の高い新規活性点を特定する。



実験：

筆者らは以下の 2 つの触媒(CuO/ZrO₂ および CuO-Ag/ZrO₂、共沈法により調製)に関して、Cu K-edge(8988 eV)、Zr K-edge(18008 eV)における *in-situ* QXAFS 測定を行った。CuO/ZrO₂ 触媒(Cu 量=20 wt%)と CuO-Ag/ZrO₂ 触媒(Cu 量=20wt%, Ag 量= ca. 0 wt%(仕込み量, 10 wt%))は共沈法により調製した。金属硝酸塩水溶液に NH₃ 水溶液を滴下することで、pH を 8 に調整した。得られた沈殿物をろ過、洗浄した後に、80 °C で一晚乾燥した。所定量の触媒を *in-situ* 測定用セルにセットし、20% O₂/He 気流中で焼成した(500 °C)。その後、He 気流中で室温まで冷却し、水素気流中で昇温還元を行った(300 °C、昇温速度 2 °C min⁻¹)。還元中の透過法 *in-situ* Cu K-edge XAS および *in-situ* Zr K-edge XAS をそれぞれ連続測定した。測定は BL14B2 の Si(311)二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより 1 スペクトルの測定時間は約 4 min とした。XAS データの解析は Athena を用いて行った。

結果および考察：

CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Cu K-edge の動径構造関数を Fig. 1 に示す。また参照として、Cu 箔と CuO の動径構造関数も示す。還元処理前の CuO/ZrO₂ 触媒では、1.5 Å にのみピークが観測された。また、CuO の動径構造関数では 2.5 Å 付近にピークが存在するが、この触媒には存在しなかった。そのため、CuO/ZrO₂ 触媒には、構造が歪められた Cu 酸化物が存在することが示唆された[4, 5]。一方で、サンプルの還元温度が上昇するに従い、1.5 Å のピークが消失し、同時に金属 Cu の第一近接 Cu-Cu 結合に由来するピーク(2.1 Å)が観測された。水素還元処理を行ったことで、CuO/ZrO₂ 触媒の Cu 種は「酸化された Cu」から「金属 Cu」に完全に還元されたことが確認された。

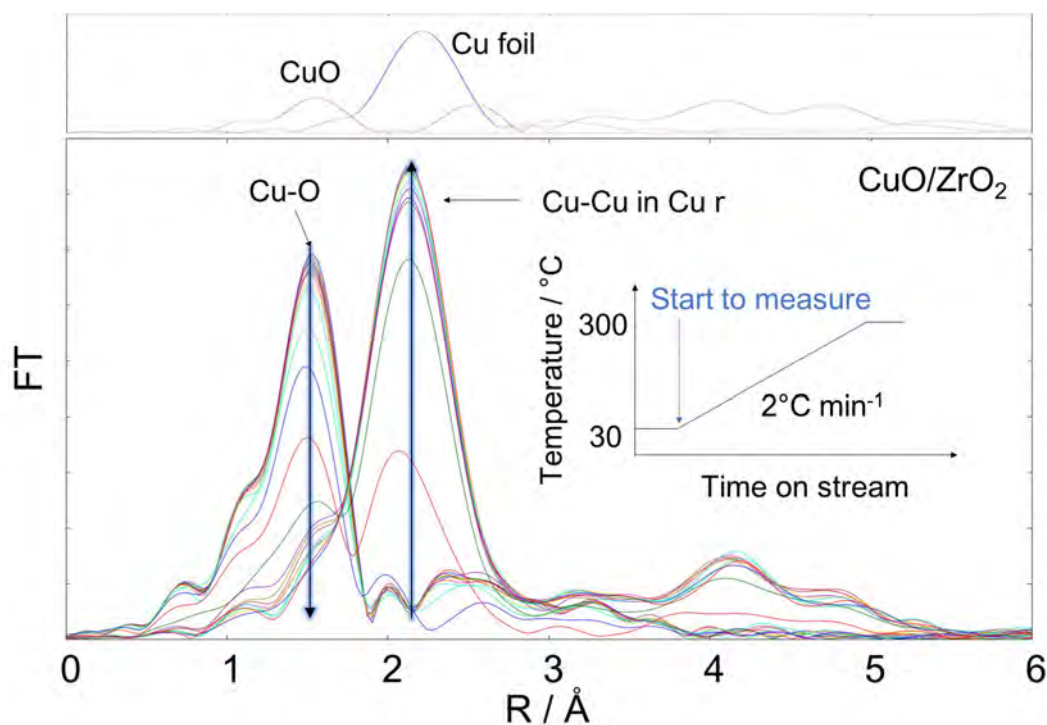


Fig. 1 水素還元中の CuO/ZrO₂ における Cu K-edge の動径構造関数($\chi(k)*k^3$). k range: 30–130 nm⁻¹. 6.5 分おきに測定. 30 °C から 300 °C 度まで昇温.

次に、CuO-Ag/ZrO₂ に対して水素還元処理を行った際の動径構造関数を Fig. 2 に示す。CuO/ZrO₂ 触媒と同様に、還元処理前の CuO-Ag/ZrO₂ 触媒には 1.5 Å にのみピークが観測されたため、構造が歪められた Cu 酸化物が存在することが示唆された[4, 5]。サンプルの還元温度が上昇するに従

い、Cu-O に由来するピーク (1.5 Å) が弱くなり、同時に金属 Cu の第一近接 Cu-Cu に由来するピーク (2.1 Å) が出現した。一方で、CuO/ZrO₂ 触媒と異なり、H₂ 気流中で 300 °C まで昇温した後も、Cu-O に由来するピークを確認することができる。今回の *in-situ* QXAFS 測定から、Ag を添加して共沈を行うことで Cu 種の水素還元特性が変化することが明らかとなった。

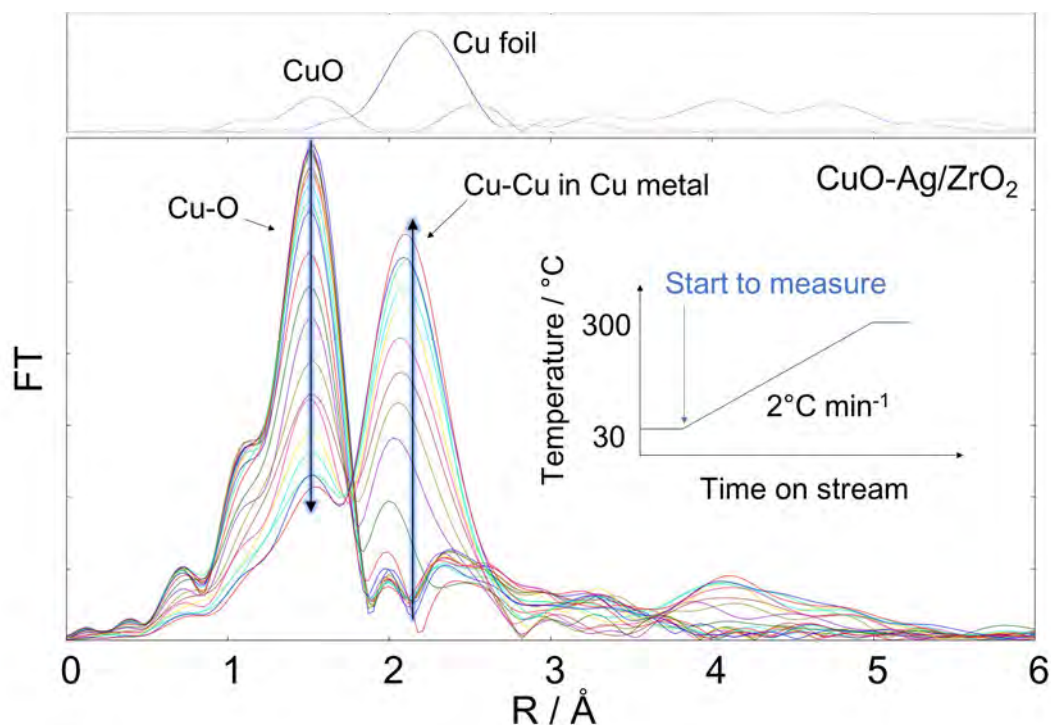


Fig. 2 水素還元中の CuO-Ag/ZrO₂ における Cu K-edge の動径構造関数 ($\chi(k)*k^3$). k range: 30–130 nm⁻¹. 6.5 分おきに測定. 30 °C から 300 °C まで昇温.

今後の課題：

メタノール収率の高い CuO-Ag/ZrO₂ 触媒上には、金属 Cu のみならず、部分的に酸化された Cu 種も存在することが明らかとなった。しかし、本研究では新規活性点の特定には至らなかった。今後、この酸化された Cu 種が新規活性サイトであるかをより定量的に議論することにチャレンジする。具体的には、Cu 担持量の異なる Cu/ZrO₂/SiO₂ を調製し、触媒活性(反応試験)と Cu⁺種の量 (XANES と ICP) を比較する。近年、Cu/ZrO₂ 触媒を SiO₂ に担持させることで、Cu⁺種が安定に形成されることが報告されている[6]。この報告では、Cu⁺種の存在は認めるものの、活性点構造の議論の中で Cu⁺種の存在を無視している。

参考文献：

- [1] K. Larmier *et al.*, *ACIE* **56**, 2318 (2017).
- [2] S. Tada *et al.*, *J. Catal.* **351**, 107 (2017).
- [3] 多田ら, 化学工学会第 48 回秋季大会 (2016).
- [4] A. Szizybalski *et al.*, *J. Catal.* **233**, 297 (2005).
- [5] S. Velu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1990 (2002).
- [6] I. Ro *et al.*, *ACS Catal.* **6**, 7040 (2016).