

## 産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所構造解析 2017

# 担持型卑金属ナノ粒子触媒の XAFSによる構造解析

千葉大学大学院工学研究科  
共生応用化学専攻 一國伸之

- (1) 触媒活性種とナノクラスター
- (2) 担持Niナノクラスターのサイズ制御
- (3) 担持CoO<sub>x</sub>ナノクラスターの表面制御
- (4) 担体界面による促進効果

## 触媒活性種の選択

Many elements can be a candidate for developing the active catalyst. However, there are some restrictions such as cost, abundance, etc.

**Platinum group metals** show the higher activity toward many reactions. However, they are really “precious” and “distributed unevenly”.

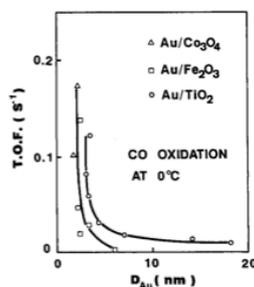
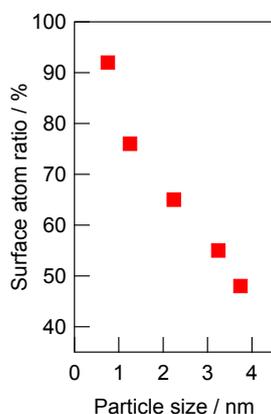
**Base elements** are relatively “inexpensive” and “abundant”. They also have the activity as catalyst. However, their activity is not high enough.

## 触媒活性種の選択

### 金属触媒の微粒子化

活性サイト数の増加

クラスターサイズ効果による  
特異な反応性の発現



M. Haruta, *Catal. Today*, **36** (1997) 153-166.

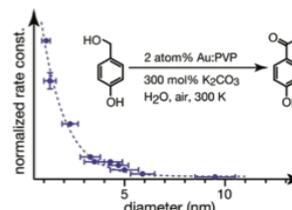


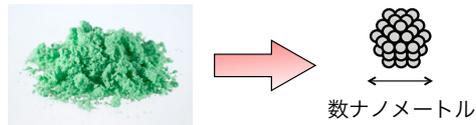
Figure 1. Dependence of catalytic activity on the size of Au:PVP for the oxidation of *p*-HBA (see inset).

H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 7086-7093.

## 卑金属触媒

- 貴金属に比べ埋蔵量が豊富
- Niは高い水素化能を持ち、様々な反応に活性  
水素化脱硫反応、スチームリフォーミング、etc

貴金属触媒代替への可能性  
ナノクラスター化による高機能化



- 貴金属に比べ微粒子を得るのが困難
- 表面酸化の問題

- (1) 触媒活性種とナノクラスター
- (2) 担持Niナノクラスターのサイズ制御
- (3) 担持CoO<sub>x</sub>ナノクラスターの表面制御
- (4) 担体界面による促進効果

## Ni metal nanocluster on alumina

### Niナノクラスターのサイズ規定

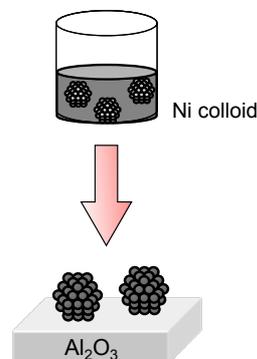
#### Niコロイドを前駆体に活用

- ・担持後の除去が容易なアルコキシド保護基に着目
- ・調製条件によりサイズ制御可能

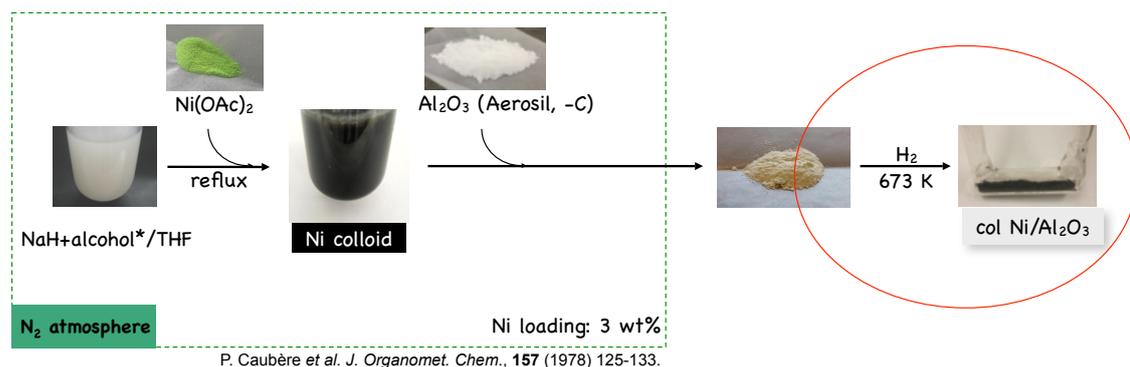
N. Ichikuni *et al.* *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **37** (2012) 177-180.

#### アルミナ担体を活用することで緻密なサイズ制御

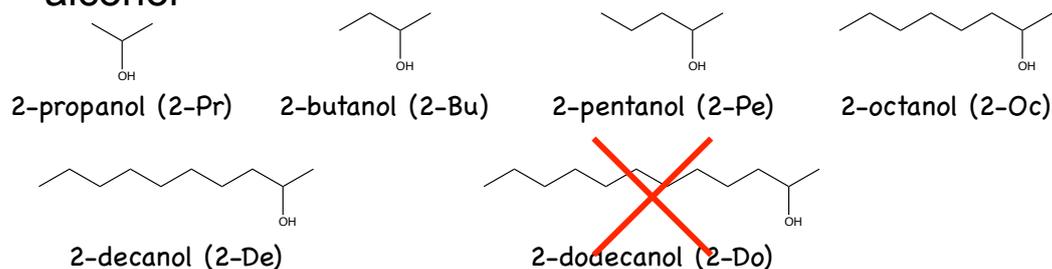
- ・担持金属との強い相互作用
- Niナノクラスターの安定保持



## catalyst preparation

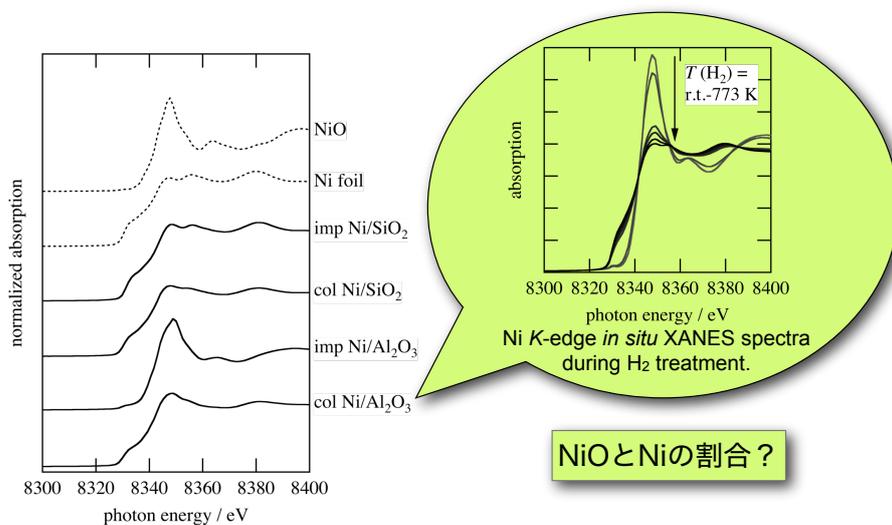


### \*alcohol



H. Kitagawa, N. Ichikuni, S. Xie, T. Tsukuda, T. Hara, S. Shimazu, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **10** (2012) 648-650.

## Ni K-edge XANES <H<sub>2</sub> treated at 673 K>

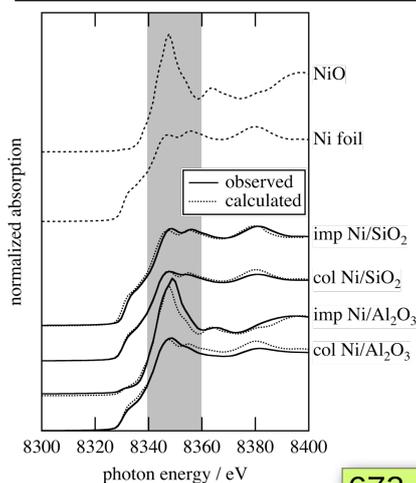


Ni K-edge XANES spectra of Ni catalysts H<sub>2</sub>-treated at 673 K.

## Ni K-edge XANES

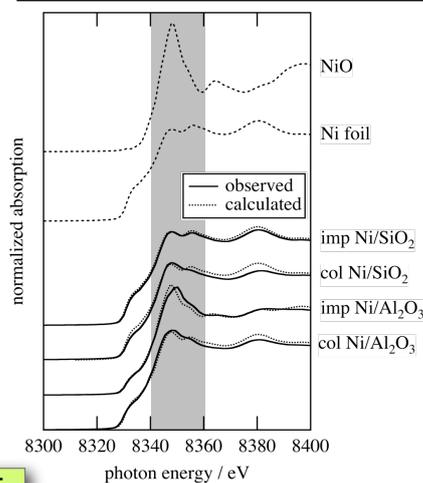
<H<sub>2</sub> treated at 673 K>

catalysts	ratio of Ni metal / %
imp Ni/SiO <sub>2</sub>	95
col Ni/SiO <sub>2</sub>	90
imp Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
col Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85



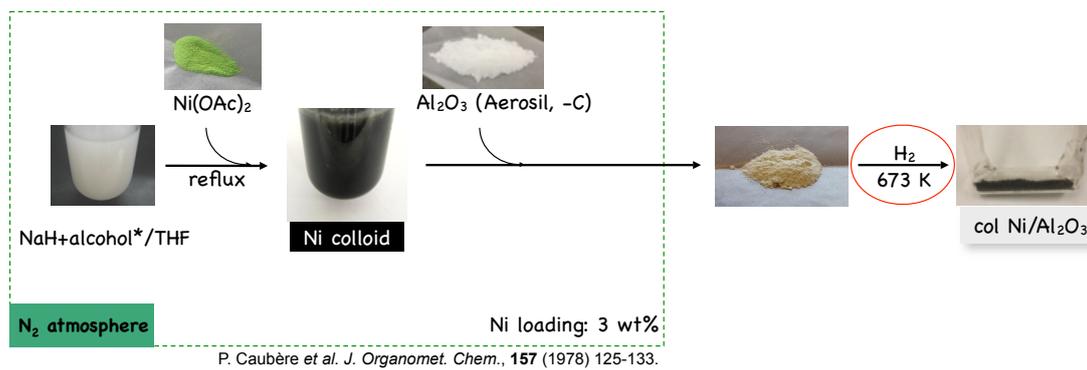
<H<sub>2</sub> treated at 773 K>

catalysts	ratio of Ni metal / %
imp Ni/SiO <sub>2</sub>	95
col Ni/SiO <sub>2</sub>	90
imp Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
col Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85

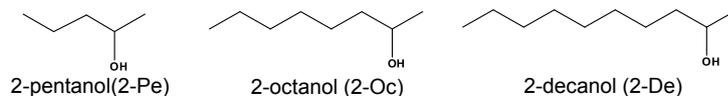


673 K還元を行う

## catalyst preparation



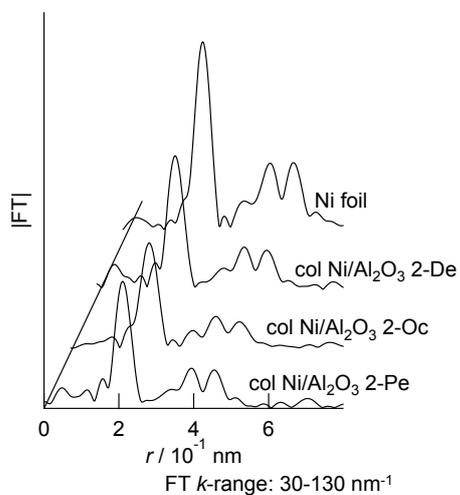
### \*alcohol



### 導入量

NaH/Ni = 9, 15, 20      alcohol/Ni = 1, 3, 6, 9

## effect of alkyl chain length



Sample	CN <sup>a</sup>	$r^b / \text{nm}$
Ni foil	12	0.249
col Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2-De	10.3±0.2	0.247
col Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2-Oc	8.4±0.3	0.248
col Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2-Pe	8.9±0.2	0.247

<sup>a</sup> Coordination number of Ni-Ni1

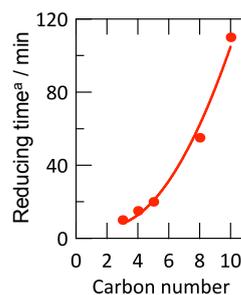
<sup>b</sup> Coordination distance of Ni-Ni1

2-Ocで最も微小なナノクラスター

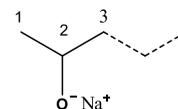
## effect of alkyl chain length

### 炭素鎖長の短いアルコキシド

還元剤となるNaHとの複合体形成が速い  
→還元速度が速い

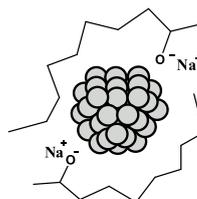


<sup>a</sup>溶液が黒色化するまでの時間



### 炭素鎖長の長いアルコキシド

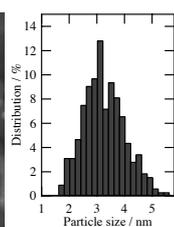
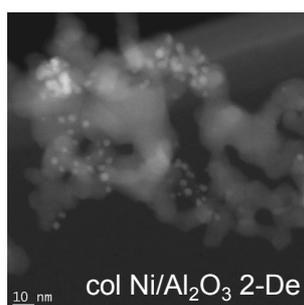
保護基としてのNiへの配位時の保護能が高い  
→クラスターの微細保持



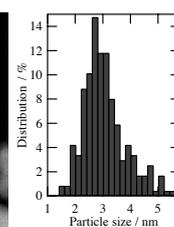
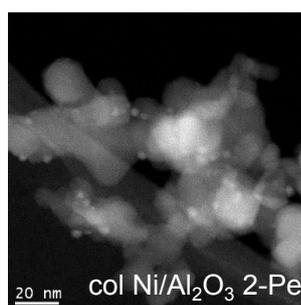
還元剤としての機能: 2-Pe > 2-Oc > 2-De  
保護剤としての機能: 2-Pe < 2-Oc < 2-De

2-octanolが両機能を最適化

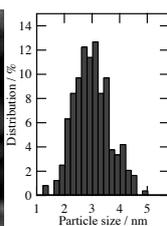
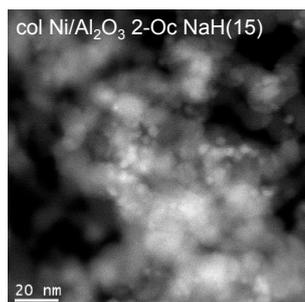
## TEM observation



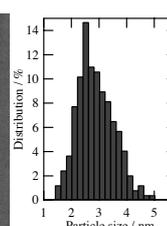
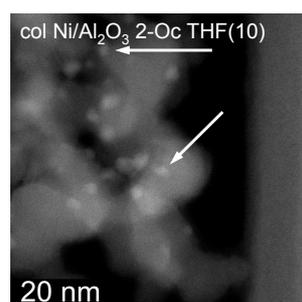
$d = 3.2 \pm 0.8$  nm  
CN = 10.3



$d = 3.0 \pm 0.8$  nm  
CN = 8.9

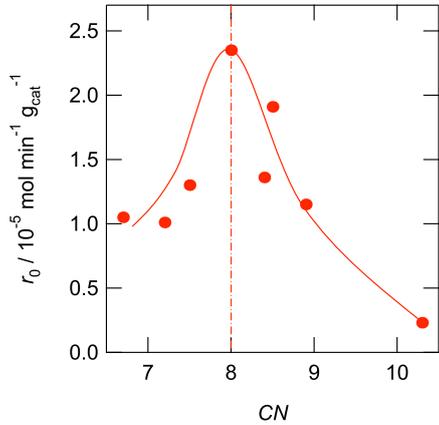


$d = 2.9 \pm 0.7$  nm  
CN = 8.0



$d = 2.7 \pm 0.7$  nm  
CN = 6.7

## water gas shift reaction



CO: 5 Torr, H<sub>2</sub>O: 5 Torr, He: 40 Torr, T = 523 K

### 火山型のサイズ依存性

8.0 < CN

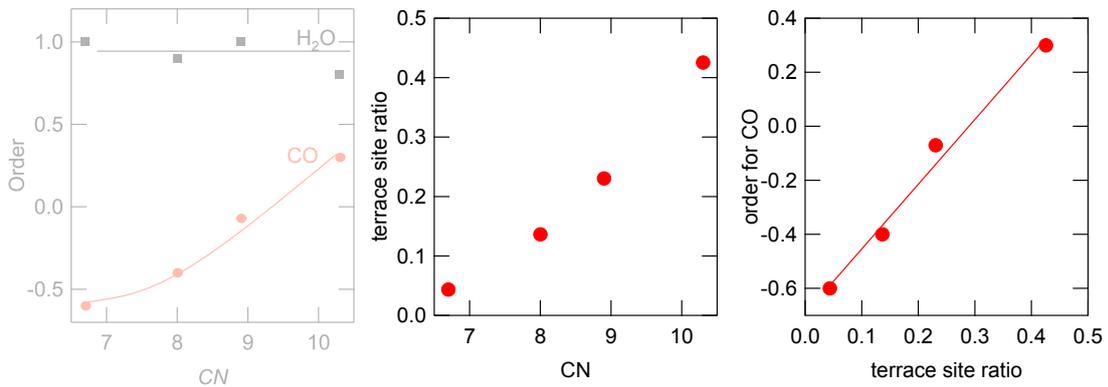
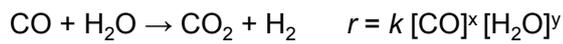
微細化に伴い活性向上  
比表面積増大の効果

CN < 8.0

微細化に伴い活性低下  
比表面積以外の因子が存在?

### 基質圧力依存性?

## reaction order



H<sub>2</sub>Oの次数は一定

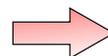
COの次数はサイズに依存

サイズの微小化に伴い次数が負へと変化



COによる反応阻害

配位不飽和度の高いサイトに  
COが強く吸着・反応阻害



微粒子での活性低下  
(火山型のサイズ依存性)

## Ratio of distorted particles (*rdp*\*)

col Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-De ***rdp* = 6.3 %**  
 $d = 3.2 \pm 0.8 \text{ nm}$   
 CN = 10.3

col Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-Pe ***rdp* = 9.6 %**  
 $d = 3.0 \pm 0.8 \text{ nm}$   
 CN = 8.9

col Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-Oc NaH(15) ***rdp* = 10.4 %**  
 $d = 2.9 \pm 0.7 \text{ nm}$   
 CN = 8.0

col Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-Oc THF(10) ***rdp* = 10.6 %**  
 $d = 2.7 \pm 0.7 \text{ nm}$   
 CN = 6.7

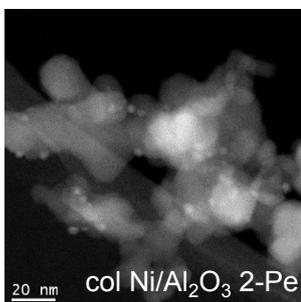
*rdp*: Number of the distorted particles/number of all particles observed in HAADF STEM images.

微細化に伴い担体との接触域が増大

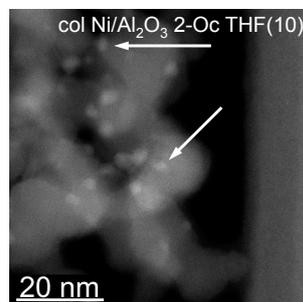
## The reason of volcano-shape size dependence

表面にあるNiとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面にあるNiとでは活性が異なり、  
 後者ではCO水素化に高温が必要

K.B.Kester, E.Zagli, J.L.Falconer, *Appl.Catal.* **22** (1986) 311-319.



***rdp* = 9.6 %**  
 $d = 3.0 \pm 0.8 \text{ nm}$   
 $E_a = 58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

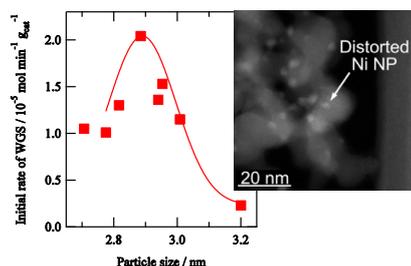


***rdp* = 10.6 %**  
 $d = 2.7 \pm 0.7 \text{ nm}$   
 $E_a = 82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

粒径（粒子形状？）によりWGSの活性化エネルギーに大きな差

Size regulated Ni nanocluster was prepared on alumina support.

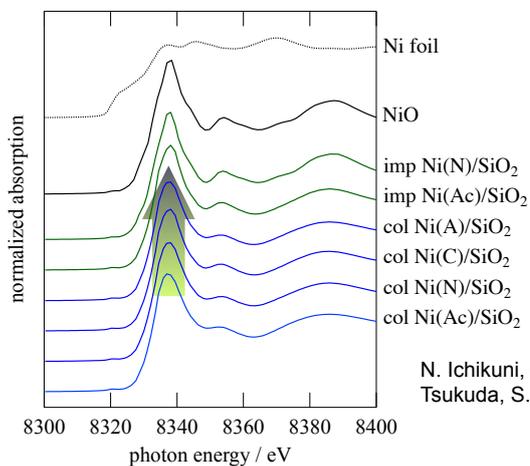
Ni nanocluster showed the volcano shape size dependence on WGS



H. Kitagawa, N. Ichikuni, H. Okuno, T. Hara, S. Shimazu., *Appl. Catal. A*, **478** (2014) 66-70.

- (1) 触媒活性種とナノクラスター
- (2) 担持Niナノクラスターのサイズ制御
- (3) 担持CoO<sub>x</sub>ナノクラスターの表面制御
- (4) 担体界面による促進効果

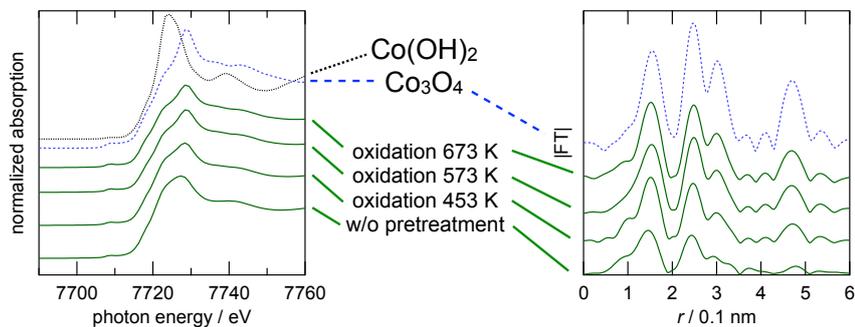
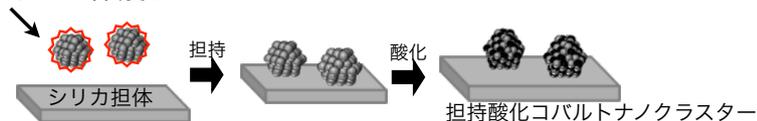
## 卑金属ナノクラスターは酸化に高温を必要としない



シリカに担持したNiナノクラスター  
は室温、空气中でNiOへと酸化される

N. Ichikuni, O. Tsuchida, J. Naganuma, T. Hara, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, S. Shimazu, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **37** (2012) 177-180.

## アルコキシド保護Coコロイド

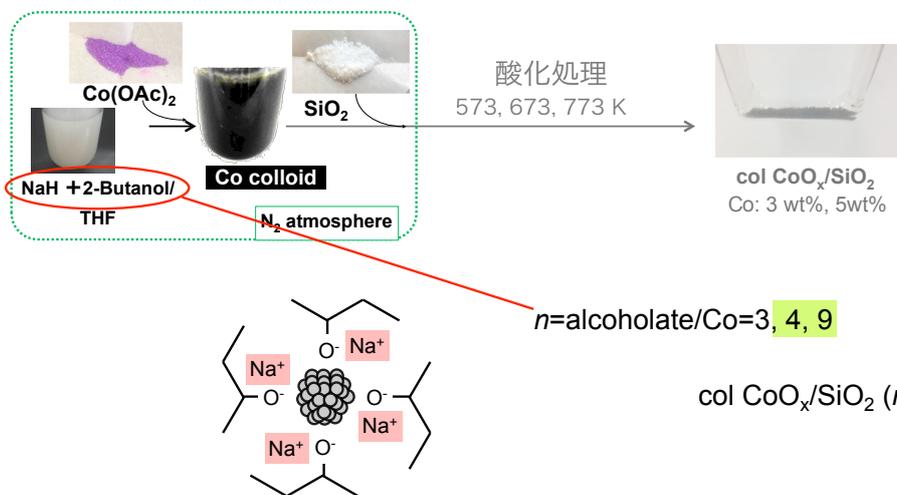


Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノクラスターを得るためには573 K以上で酸化処理する必要

N. Ichikuni, T. Fujii, T. Hara, S. Shimazu, *PF Activity Report 2013 #31*(2014) B, 93.  
藤井, 一國, 原, 島津, 第112回触媒討論会11-02 (秋田)2013年9月

配位子量による粒径の制御

酸化コバルトナノクラスター触媒



配位子量による粒径の制御

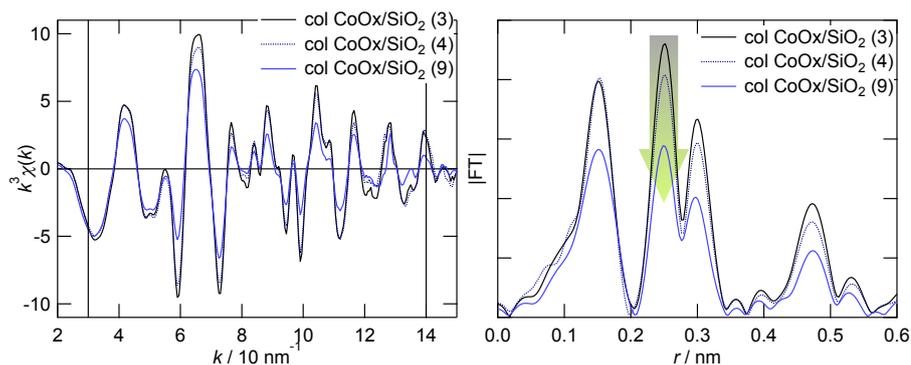


Table Curve-fitting result of Co-Co (O<sub>h</sub>) coordination for col CoOx/SiO<sub>2</sub> catalyst

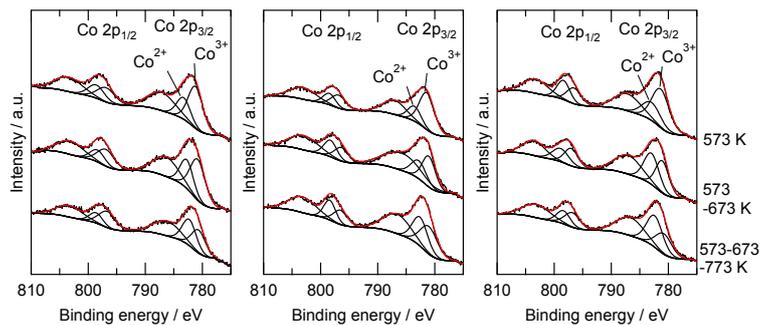
	CN	r (nm)	dE (eV)	DW (nm)
col CoOx/SiO <sub>2</sub> (3)	3.8±0.4	0.285±0.001	-0.12±0.87	0.0078±0.0010
col CoOx/SiO <sub>2</sub> (4)	3.4±0.4	0.285±0.001	-0.76±0.96	0.0078±0.0010
col CoOx/SiO <sub>2</sub> (9)	2.6±0.5	0.285±0.001	-0.64±1.50	0.0082±0.0015

FT k-range: 30-140 nm<sup>-1</sup>, Co-(O)-Co parameter: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

alcoholate/Co比の増加によりクラスターサイズ減少

## XPS spectra of 5 wt% col CoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

pretreatment temp. (K)	Co <sup>3+</sup> /(Co <sup>3+</sup> +Co <sup>2+</sup> ) (%)		
	col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (3)	col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (4)	col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (9)
573	67.8	66.8	66.6
573→673	62.9	60.3	47.7
573→673→773	46.6	51.9	39.6



粒径が小さい方が高温処理で脱酸素しやすい

## Co価数に対する排気温度の影響

pretreatment temp. (K)	Co <sup>3+</sup> /(Co <sup>3+</sup> +Co <sup>2+</sup> ) (%)		
	col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (3)	col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (4)	col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (9)
573	67.8	66.8	66.6
573→673	62.9	60.3	47.7
573→673, evac at 273		66.2	66.9

低温排気では脱酸素せず価数を維持

## Initial rate of CO oxidation on 5 wt% CoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst

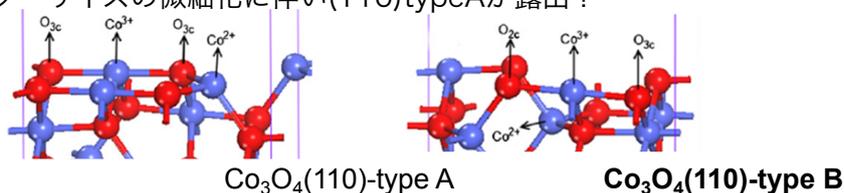
catalyst	$r_0$ ( $10^{-5}$ mol·min <sup>-1</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (3)	13.7
col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (4)	13.6
*col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (4)	*6.3
col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (9)	5.8
*col CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> (9)	*1.1
imp CoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	4.4
bulk CoO	n. r.

$P_0(\text{CO})=10$  Torr,  $P_0(\text{O}_2)=5$  Torr. 273 K. Cat.: 0.050 g.

Pretreatment: oxidation at 573 and 673 K, followed by evacuation at 273 K.

\*Pretreatment: oxidation at 573 and 673 K, followed by evacuation at 673 K.

低温排気で活性が向上したもののクラスターサイズの小さい触媒の方が低活性  
 クラスターサイズの微細化に伴い(110)typeAが露出?



H.-F. Wang et al, *J. Catal.*, **296** (2012) 110-119.

## Small Co oxide nanocluster was prepared on silica support.

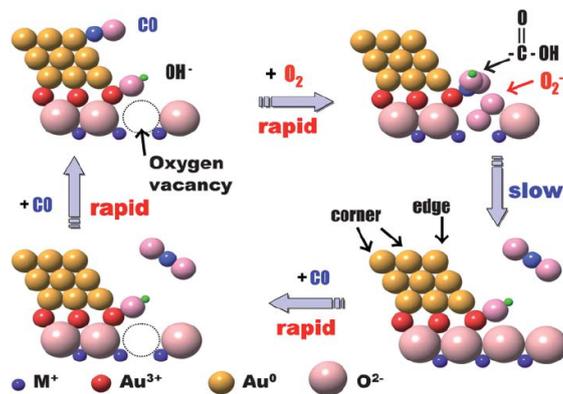
nanocluster catalyst: 4.8 nm, impregnation catalyst 17 nm.

Lowering the desorption temperature prevented the surface reduction from Co<sup>3+</sup> to Co<sup>2+</sup> and showed the activity for CO oxidation reaction.

Desorption temperature of surface oxygen became lowered as Co oxide nanocluster size diminished.

- (1) 触媒活性種とナノクラスター
- (2) 担持Niナノクラスターのサイズ制御
- (3) 担持CoO<sub>x</sub>ナノクラスターの表面制御
- (4) 担体界面による促進効果

## Auナノクラスターと担体との 接合界面でCO酸化反応が活性化



M. Haruta, *Faraday Discuss*, **152** (2011) 11-32.

## Catalyst Preparation NiO(precursor)/support-*T*

*precursor:*

**amm:**  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  in ammonia solution

**ace:**  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in MeOH

**nit:**  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  aq

*support:*

**SiO<sub>2</sub>**

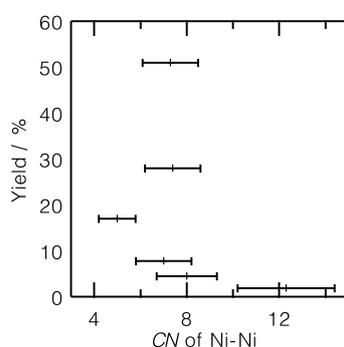
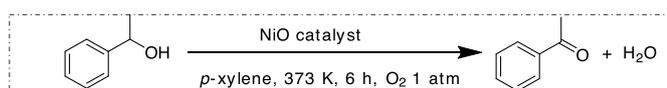
**A.C.:** activated carbon

*calcination temperature:*

**573, 673 or 773 K**

loading amount: 5 wt%

## Catalytic reaction

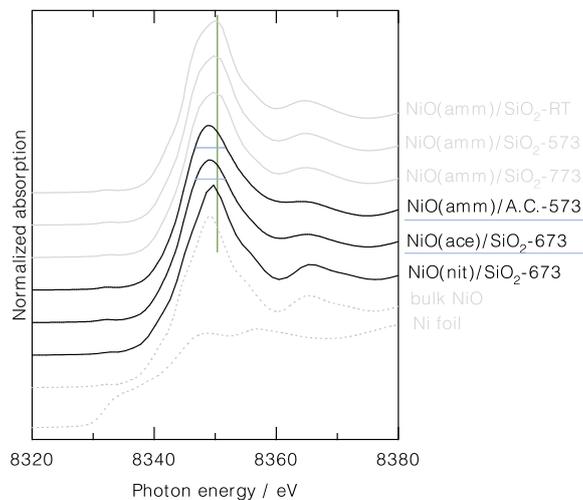


Catalyst	CN <sup>a</sup> (Ni-Ni)	Yield <sup>b</sup> (%)
NiO(amm)/SiO <sub>2</sub> -RT	7.3±1.2	51
NiO(amm)/SiO <sub>2</sub> -573	7.4±1.2	28
NiO(amm)/SiO <sub>2</sub> -773	8.0±1.3	4.5
NiO(amm)/A.C.-573	5.0±0.8	17
NiO(ace)/SiO <sub>2</sub> -673	7.0±1.2	7.8
NiO(nit)/SiO <sub>2</sub> -673	12.3±2.1	1.9

<sup>a</sup>Coordination number (CN) of Ni-Ni, determined by curve fitting analysis of Ni *K*-edge EXAFS for NiO catalysts. <sup>b</sup> Determined by gas chromatography using an internal standard method.

サイズ以外の活性因子

## Ni K-edge XANES

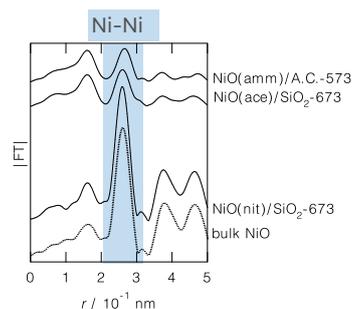


## カーブフィッティング解析 (最近接Ni-Ni配位)

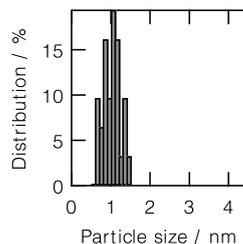
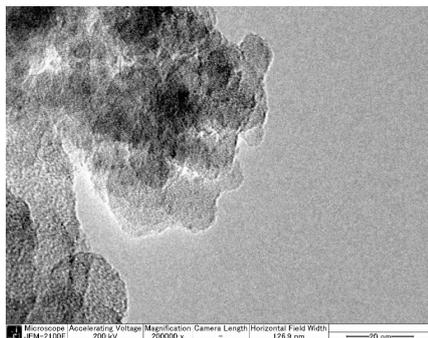
Catalyst	CN <sup>a</sup>	r <sup>b</sup> (nm)	dE <sup>c</sup> (eV)	DW <sup>d</sup> (nm)	R <sup>e</sup>
NiO(amm)/A.C.-573	5.0±0.8	0.300±0.001	1.2±1.5	0.0083	0.132
NiO(ace)/SiO <sub>2</sub> -673	7.0±1.2	0.298±0.001	-1.9±1.6	0.0095	0.377
NiO(nit)/SiO <sub>2</sub> -673	12.3±2.1	0.295±0.001	0.5±1.7	0.0060	0.090
bulk NiO (model)	12	0.295	0	0.006	-

<sup>a</sup> Coordination number of Ni-Ni, <sup>b</sup> bond distance, <sup>c</sup> difference between model compound and experimental threshold energies, <sup>d</sup> Debye-Waller factor, <sup>e</sup> R-factor.  
FT range: 30-140 nm<sup>-1</sup>.

## NiOサイズが異なる



## TEM測定 (NiO(ace)/SiO<sub>2</sub>-673)



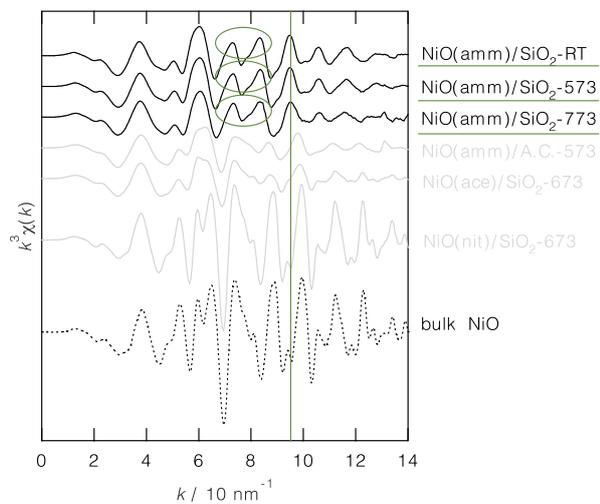
平均粒径: 1.0 nm

標準偏差: 0.24 nm

Catalyst	CN
NiO(amm)/A.C.-573	5.0±0.8
NiO(ace)/SiO <sub>2</sub> -673	7.0±1.2
NiO(nit)/SiO <sub>2</sub> -673	12.3±2.1
bulk NiO	12

1.0 nmのNiOナノクラスター

## Ni K-edge EXAFS

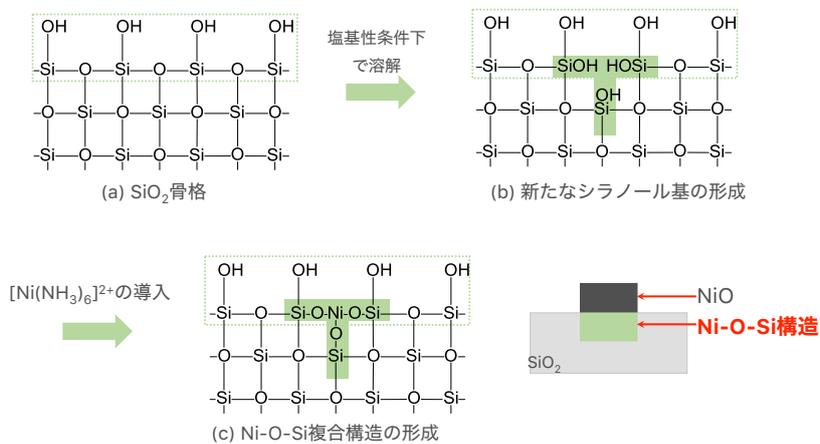


NiO以外の化学種

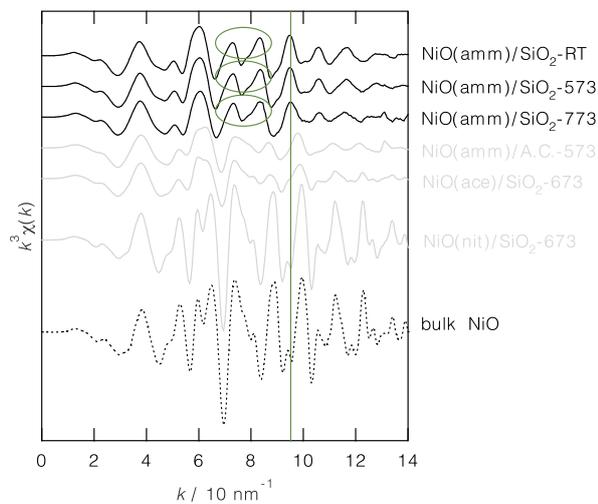
NiO(amm)/SiO<sub>2</sub>-T は塩基性条件下で調製

Ni-O-Siの複合構造が形成

T. Lehmann et al., *Micro. Meso. Mater.*, **151** (2012) 113-125.



Ni K-edge EXAFS

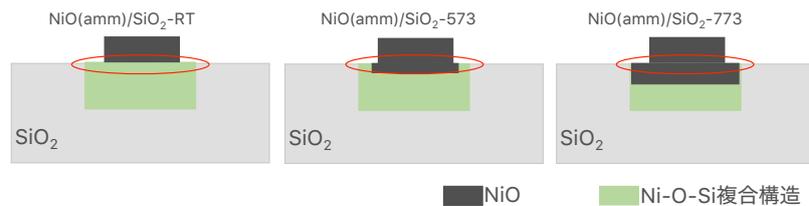


Nickel silicateに類似

## Catalytic reaction

### Ni-O-Si複合構造の露出割合が活性に大きく影響

Catalyst	NiO ratio (%)	Ni-O-Si ratio (%)	Yield (%)
NiO(amm)/SiO <sub>2</sub> -RT	37	63	51
NiO(amm)/SiO <sub>2</sub> -573	48	52	28
NiO(amm)/SiO <sub>2</sub> -773	57	43	4.5



担体接合界面のNi-O-Si複合構造の効率的な寄与が1-フェニルエタノール酸化反応を促進

## 担持型卑金属ナノ粒子触媒のXAFSによる構造解析

- (1) 触媒活性種とナノクラスター
- (2) 担持Niナノクラスターのサイズ制御
- (3) 担持CoO<sub>x</sub>ナノクラスターの表面制御
- (4) 担体界面による促進効果

- 卑金属（貴金属以外）でもコロイドを前駆体とすることでナノクラスターを担体上に構築可能
- 元素により酸化され易さが異なる
- 酸化物ナノクラスターとしての触媒作用
- 担体界面も利用することで新たな触媒作用の探索