

## In-situ XAFS 測定による酸化亜鉛担持金-銅二元系触媒の CO<sub>2</sub> 還元反応 における活性な触媒構造の解析

### In-situ XAFS Analysis of ZnO-supported Au-Cu Bimetallic Catalysts for CO<sub>2</sub> Reduction Reaction to Reveal the Active Structures

石田 玉青<sup>a</sup>, 中山 晶皓<sup>a</sup>, 浅水 直也<sup>a</sup>, 村山 徹<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>, 村山 美乃<sup>c</sup>, 徳永 信<sup>c</sup>,  
川本 大祐<sup>d</sup>, 大橋 弘範<sup>e</sup>, 江本 慎治<sup>f</sup>

Tamao Ishida<sup>a</sup>, Akihiro Nakayama<sup>a</sup>, Naoya Asamizu<sup>a</sup>, Toru Murayama<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>, Haruno  
Murayama<sup>c</sup>, Makoto Tokunaga<sup>c</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>d</sup>, Hironori Ohashi<sup>e</sup>, Shinji Emoto<sup>f</sup>

<sup>a</sup>首都大院都市環境(2020年4月より都立大院都市環境), <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター,  
<sup>c</sup>九大院理, <sup>d</sup>日本女子大理, <sup>e</sup>福島大共生システム理工, <sup>f</sup>ハルタゴールド(株)

<sup>a</sup>Tokyo Metropolitan University, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Kyushu University, <sup>d</sup>Japan Women's University,  
<sup>e</sup>Fukushima University, <sup>f</sup>Haruta Gold Inc.

Au-Cu/ZnO 触媒が CO<sub>2</sub> 還元反応によるメタノール合成において高いメタノール選択率を示したことから、Au の役割を明らかにするために、ビームライン BL14B2 にて、in-situ Cu K 端ならびに Au L<sub>III</sub> 端 XAFS を透過法により測定し、水素還元過程における Au と Cu の還元挙動を検討した。その結果、Au が存在すると Cu(II) の還元がより低温で始まり、Au 側では Au-Cu の合金形成が確認された。

**キーワード：** 金-銅二元系触媒、合金ナノ粒子、CO<sub>2</sub> 還元、in-situ XAFS、Au L<sub>III</sub>、Cu K

#### 背景と研究目的：

排出された CO<sub>2</sub> の有効利用によって低炭素社会を実現するためには、CO<sub>2</sub> 資源化技術の開発が重要である。メタノールは、現在天然ガス由来の CO と H<sub>2</sub> との反応により製造されているが、特に再生可能資源から得られる H<sub>2</sub> を用いた CO<sub>2</sub> の還元によるメタノール合成は、メタノールの需要が大きいことから、高い CO<sub>2</sub> 削減効果が見込まれる。この反応では、酸化亜鉛担持銅触媒 (Cu/ZnO) やこれをアルミナに担持した触媒 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を中心に、活発に研究されている。また、酸化物担持金ナノ粒子触媒でも CO<sub>2</sub> 還元の報告がある[1]。我々は、担持金-銅二元系 (Au-Cu/ZnO) 触媒を用いて検討した結果、Cu/ZnO よりも高いメタノール選択率を示すことを見出した。本研究では、活性な Au-Cu/ZnO を XAFS により構造を解析する。また、触媒調製時における水素還元時の挙動が Cu/ZnO と Au-Cu/ZnO でどのように異なるかを明らかにするために、水素気流下昇温しながら in-situ XAFS 測定を行った。

#### 実験：

In-situ XAFS 測定用の試料である Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO の調製は、ZnO を担体、HAuCl<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を前駆体とする析出沈殿法により行い、洗浄、乾燥させることで得た。これを濾紙の間に挟み、in-situ XAFS 測定用石英セルにセットした。BL14B2 において、Au L<sub>III</sub> 端、Cu K 端 XAFS をそれぞれ Si (311)、Si (111) 二結晶モノクロメータを用い、イオンチャンバーを用いた透過法で測定した。10 vol% H<sub>2</sub> in He (20 mL/min) を流しながら、5 °C/min で 500 °C まで昇温し、500 °C で 1 時間維持しながら in-situ XAFS 測定を行った。比較試料として Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO を同様に析出沈殿法で調製し、Cu K 端 in-situ XAFS 測定を行った。Au-Cu 合金標準試料は転換電子収量法により測定した。XAFS スペクトルの解析には Athena を用いた。

#### 結果および考察：

Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO の Cu K 端 XANES では、昇温前は Cu<sub>2</sub>O に類似したスペクトルが得られ、銅は Cu(II) として担持されていることを確認した。水素気流下で昇温していくと、約 405 °C から 8991 eV 付近のピークが減少し始め、Cu(II) の還元が進行し出した(図 1)。500 °C 到達後 15 分後に Cu foil に類似したスペクトルとなり、完全に Cu(0) に還元されたことが分かった。一方、比較試料である Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO

では、約 495 °C から 8991 eV 付近のピークの減少が観察され、完全に Cu(0) に還元されたのは、500 °C 到達後 35 分後であった。このことから、Au が存在すると Cu(II) の還元が促進されることが分かった。

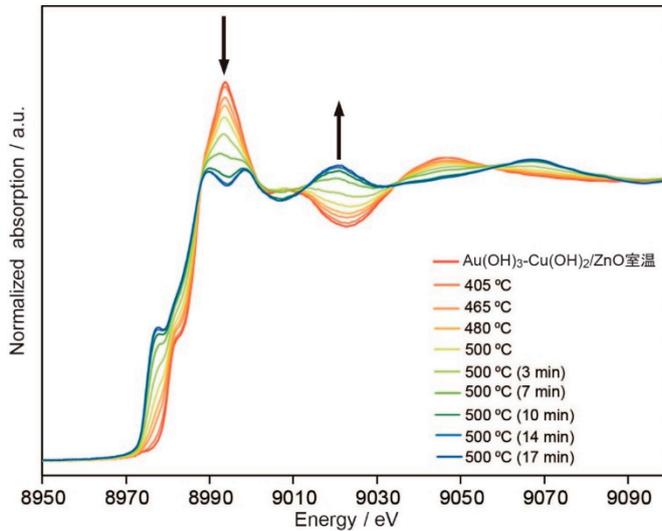


図 1. Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO の Cu K 端 XANES スペクトル。

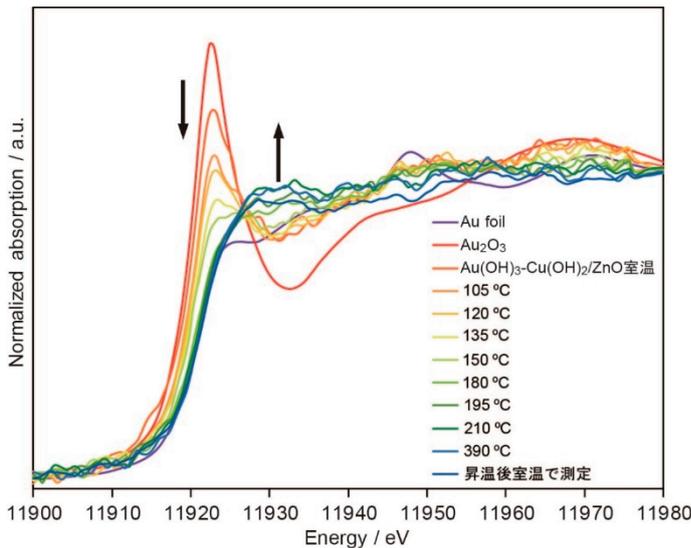


図 2. Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO の Au L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトル。

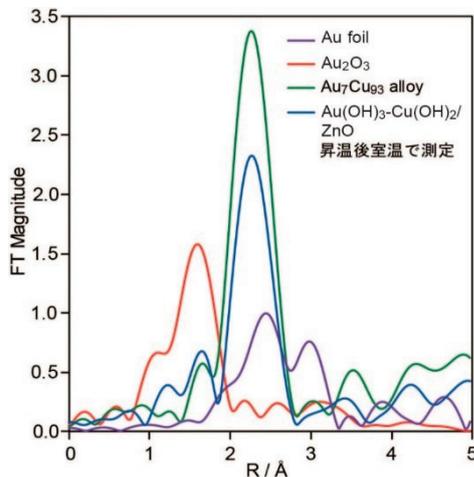


図 3. Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO の動径構造関数。

Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO の Au L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトルでは、昇温前は 11922 eV 付近のピークが観察され、金は主に Au(III) で存在していた。約 105 °C からこのピークが減少し始め、約 180 °C で消失し、Au(0) に還元されたことが分かった (図 2)。しかしながら、Au(0) 還元後のスペクトルは、Au foil の XANES スペクトルとは異なっていた。Au L<sub>III</sub> 端の動径構造関数では、Au(OH)<sub>3</sub> が約 1.5 Å に Au-O 結合に由来するピークが、Au foil では 2.4 と 3.0 Å に Au-Au 結合に由来するピークが見られたのに対し、Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO では 2.3 Å にピークが見られ、このピークは Au-Cu 合金標準試料のピーク位置と一致した (図 3)。

一方、Cu K 端の動径構造関数では、Au(OH)<sub>3</sub>-Cu(OH)<sub>2</sub>/ZnO のピークは Cu foil と同じ 2.2 Å に見られ、Cu-Cu 結合に由来するピークのみであった。これは、Cu の割合が高いために Cu K 端側では Au-Cu の結合に由来するピークが見られなかったと考えられる。これらの結果から、Au 原子は周りを Cu に囲まれた Au-Cu 合金が形成されていることが示唆された。以上のことから、まず Au(III) が還元されて Au(0) となった後、Au(0) サイトが水素の解離を行い、Cu(II) の還元を促進していることが示唆された。

現在、触媒を空气中で放置すると Cu(0) は Cu(I, II) へと再酸化されるが、触媒反応前の還元雰囲気での前処理で再度 Cu(0) へと還元されると想定している。今回 Au が存在することで Cu の

還元が促進されることが分かったことから、前処理においても Au の存在により Cu への再還元が起こりやすいことが示唆される。今後は、更に Au-Cu/ZnO の構造解析を進めるとともに、触媒活性との相関を明らかにする。

#### 参考文献：

- [1] H. Sakurai, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **102**, 125 (1993).