

スポンジ Ni-TiO₂ 粉末の物理混合により形成する新規活性サイトの局所構造解析

Local Structure Analysis of New Active Sites Created by Physically Mixing Sponge Ni with TiO₂

多田 昌平^a, 柳田 晃秀^a, 小出 奈央^a, 木村 豊^a, 渡辺 文博^a, 霜田 直宏^a, 里川 重夫^a,
高橋 誠^b, 成行 あかね^b, 本間 徹生^c
Shohei Tada^a, Akihide Yanagita^a, Nao Koide^a, Yutaka Kimura^a, Fumihiko Watanabe^a, Naohiro Shimoda^a,
Shigeo Satokawa^a, Makoto Takahashi^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

含浸法で調製した Ni/TiO₂ 触媒と、スポンジ Ni と TiO₂ を物理混合して調製した触媒である Ni-TiO₂ 触媒に対して *in-situ* XAS 測定を行い、CO 選択メタン化反応中の各触媒における Ni 種の構造変化を検討した。Ni/TiO₂ 触媒では、反応中での Ni 種の構造は安定であったが、触媒性能は低下した。一方 Ni-TiO₂ 触媒では、Ni 種の構造に変化は観測されず、触媒性能も低下しなかった。このため、Ni-TiO₂ 触媒は、Ni/TiO₂ 触媒には存在しない特異的な活性点を有していることが示唆される。

キーワード： スポンジ Ni、XAS、局所構造解析

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池(PEFC)の燃料である水素を炭化水素の改質により供給する際、副生する CO により Pt 電極が被毒され、燃料極反応を阻害するため、CO を低減する必要がある。CO 除去プロセスとして現在は CO 選択酸化反応が使用されている。この反応では高い精度で空気を供給することが必要で、装置の小型化、コストの低減に課題がある。そこで申請者は CO メタン化反応による CO 除去に着目し、研究を行ってきた。CO メタン化反応による CO 除去では、高精度での空気供給が不要となり、装置の小型化、制御の簡易化が進むため、PEFC システム製造コストの低減につながる。CO メタン化反応による CO 除去の際、改質燃料中の CO₂ も同時にメタン化し、H₂ の消費や熱暴走の危険性などが問題となる。このため、低温において CO メタン化反応活性が高く、かつ CO₂ メタン化反応活性の低い触媒の開発が必要である。

これまで我々は、高い CO メタン化活性・選択性を有する TiO₂ 担持 Ni 触媒(以下 Ni/TiO₂)を報告した。[1-5] この触媒は空間速度 2500 h⁻¹、反応温度 200 °C で 7000 時間以上活性を維持したが(世界最長)、[4] この触媒の本格的な市場導入を見据えると、更なる高耐久化が求められる(60000 時間以上)。

2016 年に、スポンジ Ni と TiO₂ を物理混合することで、スポンジ Ni や TiO₂ 単独の場合と異なる CO/CO₂ メタン化活性を示すことを報告している。[6] 露出 Ni 表面積を評価した結果、物理混合法によってスポンジ Ni の露出金属 Ni 数を減少させることがわかり、Ni-TiO₂ 界面における新規活性サイトの形成が示唆されている。またこの物理混合触媒は、含浸法により調製した Ni/TiO₂ 触媒(以下含浸触媒)と類似した CO メタン化活性・選択性を有していたため、物理混合触媒で形成された新規活性サイトは含浸触媒上にも存在していることが予想された。しかし、種々の物性評価手法(粉末 X 線回折、X 線光電子分光、窒素吸脱着測定)からでは、新規活性サイトの特定には至らなかった。そこで本実験では、活性化処理および反応試験中における物理混合触媒(Ni-TiO₂)・含浸触媒(Ni/TiO₂)の XAS 測定を行うことで、反応中の Ni 種の微細構造変化を検討した。また、この結果と長期試験結果を考慮することで、調製した触媒の長期安定性についても考察した。

実験：

本実験では、スポンジ Ni(Strem 社製)と既報に従って調製した 4 種類の TiO₂ 担持 Ni 触媒を使用

した。Ni 担持量は全て金属換算当たり 10 wt%である。

1)Ni/TiO₂ : 硝酸 Ni 水溶液を TiO₂(Evonik Degussa, P25)に含浸させることで調製。[5]

2)Ni-TiO₂ : TiO₂(Degussa, P25)とスポンジ Ni に少量のエタノールを添加し、乳鉢を用いて物理混合した。[6]

CO 選択メタン化反応試験は常圧固定層流通式反応装置を用いて行った。触媒を 600 mg 充填後、400 °C、30 分の水素還元処理を行った。その後、反応ガス(CO/CO₂/H₂ = 0.25/20/balance)を供給した。W/F は約 0.8 kg_{cat} h molCO⁻¹、反応温度は、150-250 °C とし、出口ガス中の CO 及び CH₄ 濃度を堀場製作所製 VA3000 ガス分析計により分析した。さらに、耐久性の評価として上記活性試験と同様の条件で CO 選択メタン化反応を 300°C で 24 時間行い、この耐久処理前後の触媒性能を比較した。

活性化処理および反応試験中における触媒に対し、*in-situ* Ni K-edge XAS を行った。所定量の触媒を *in-situ* 測定用セルにセットし、H₂ 気流中で還元処理を行った(450 °C)。その後、CO 選択メタン化モデルガス(CO/CO₂/H₂ = 0.25/20/balance)中で触媒反応を行った(250 °C および 320 °C)。この反応中の透過法 *in-situ* Ni K-edge XAS をそれぞれ連続測定した。測定は BL14B2 の Si(111)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 分とした。また、各サンプルに透過法 *ex-situ* XAS 測定も行った。XAS データの解析は Athena を用いて行った。

結果および考察 :

触媒反応過程における Ni-TiO₂ 触媒とスポンジ Ni 触媒の XANES スペクトルを Fig. 1a に示す。また参照として、Ni 箔と NiO の XANES スペクトルも示す。すべてのスペクトルは、各処理を行った後に He 気流中で室温まで降温させた後に得た。還元処理前のスポンジ Ni および Ni-TiO₂ では、8345 eV にピークが観測されるため、少し酸化された Ni 種が含まれている可能性が示唆された。一方で、還元反応後の両触媒では、金属 Ni のものに近い XANES スペクトルを得た。(Fig. 1b) 元素分析の結果(ICP-AES を使用)、スポンジ Ni には 10wt%ほど Al が混入していることが分かった。Ni k-edge XANES スペクトルにおける Ni-TiO₂ 触媒と Ni foil の違いは、スポンジ Ni に不純物 Al が存在するからであると考えられる。次に、反応試験中(320 °C、3 時間)における Ni-TiO₂ 触媒の EXAFS スペクトル変化を観察することで、Ni 種の構造変化を評価した。今回の *in-situ* XAS 測定では、反応ガス導入(0 分)から 160 分間測定したところ、XANES スペクトル(Fig. 1c)および動径構造関数(Fig. 1d, k range: 20-120 nm⁻¹)の変化が確認されなかった。250°C においても同様の *in-situ* XAS 測定を行ったが、Ni 種の XANES および動径構造関数の変化は観測されなかった。従って、Ni-TiO₂ 触媒中の Ni 種の構造は安定であることが示唆された。そのため、Ni-TiO₂ の Ni 種は、還元反応後に金属 Ni に近い状態になり、反応試験中はその状態を維持していることが明らかとなった。Fig. 2 に *in-situ* XAS 測定を行って得られた Ni/TiO₂ 触媒の動径構造関数を示す。Ni-TiO₂ 触媒の時と同様に、反応時間による動径構造関数の違いはみられなかった。従って、Ni-TiO₂ 触媒中および Ni/TiO₂ 触媒中の Ni 種の構造は安定であることが示唆された。

Fig. 3 に 250 °C における CO 選択メタン化反応試験の結果を示す。反応ガス中に 2500 ppm 存在した CO は 50 ppm 程度まで除去された。また、24 時間の長期試験においても、CO 濃度は 50 ppm 程度を維持した。(Fig. 3a)測定された CH₄ 濃度は全て 0.25% (2500 ppm)以上であった。(Fig. 3b)このため、CO 由来の CH₄(0.25%以下)と CO₂ 由来の CH₄(0.25%以上)が存在していることが示唆される。Ni/TiO₂ 触媒では、反応開始直後から CH₄ 濃度の上昇がみられた。このことから、反応時間とともに (i) CO₂ メタン化反応が促進されたこと、同時に(ii) CO メタン化選択率が低下することがわかった。それに対し、物理混合触媒 Ni-TiO₂ では、24 時間の反応試験において CH₄ 濃度上昇がわずかであった。このため、Ni-TiO₂ 触媒では CO₂ メタン化反応活性の変化がなかったと考えられる。以上より、Ni/TiO₂ 触媒と比べ、物理混合触媒 Ni-TiO₂ は CO メタン化選択性および長期安定性が高い触媒であるといえる。

Ni/TiO₂ 触媒では、CO 選択メタン化反応中における Ni 種の構造変化は観測されなかったものの、反応時間とともに CO₂ メタン化反応活性が向上する、すなわち CO メタン化選択性が低下する結果となった。これは、調製時に Ni/TiO₂ 触媒表面に存在する残存 Cl 種により説明することができる。[5] 残存 Cl 種が触媒表面に存在することにより CO₂ メタン化反応が抑制される。しかし、反

応時間とともにこの Cl 種が脱離するため、CO₂メタン化反応活性が徐々に向上する。Cl 残渣の脱離という欠点を克服したのが、物理混合により調製された Ni-TiO₂ 触媒である。In-situ XAS 測定において、Ni-TiO₂ 触媒においても Ni 種の構造変化は確認されなかった。特筆すべきは、この触媒が高い CO 選択メタン化反応活性/選択性を長時間維持したことにある。CO メタン化選択性を発現させる要因は残存 Cl 種の効果によって説明ができないため、Ni-TiO₂ 触媒は Ni/TiO₂ 触媒には存在しない特異的な活性点を有していることが示唆される。

今後の課題：

本検討により、Ni-TiO₂ 触媒に特異的な活性サイトが存在することは示唆されたが、この活性サイトを特定することはできなかった。IR や XPS といった表面分析を通して、新規活性サイトの特定を行っていく。

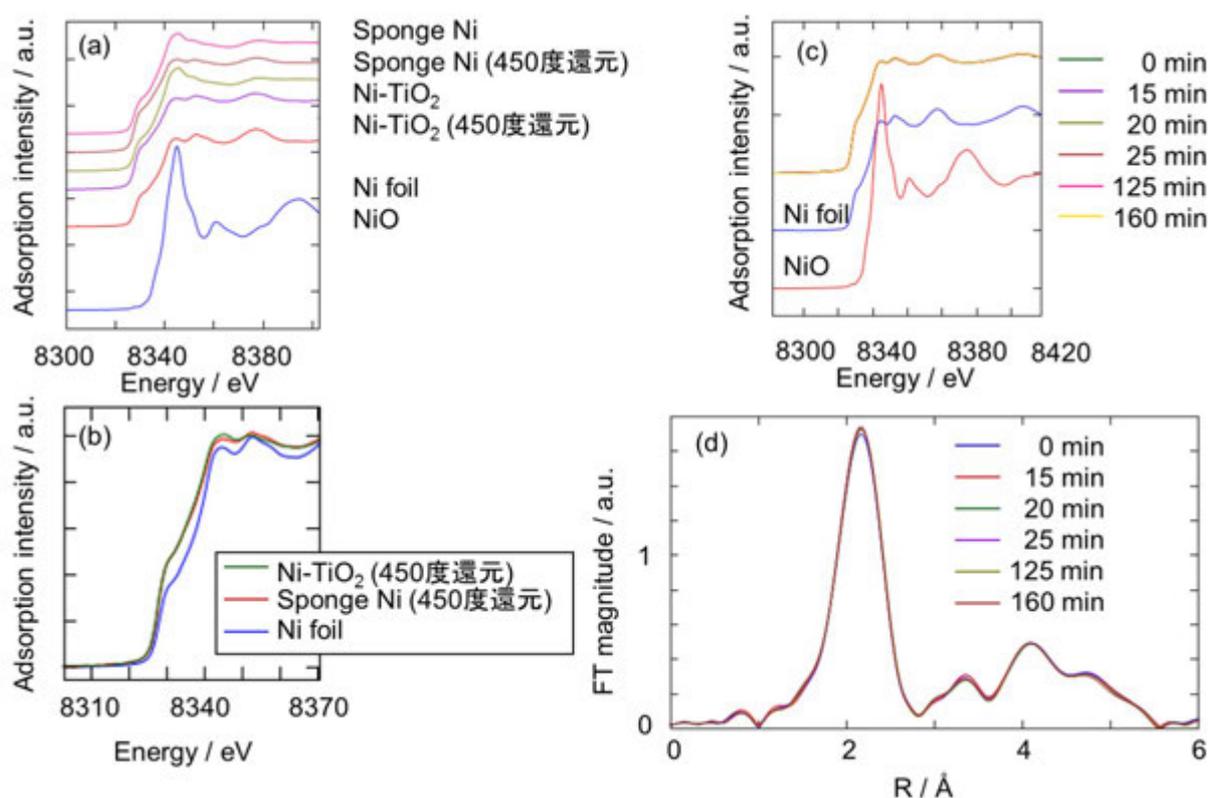


Fig. 1. (a, b) *Ex-situ* XAS 測定を行って得られた XANES スペクトル. (c) *In-situ* XAS 測定を行って得られた Ni-TiO₂ 触媒の XANES スペクトル. 上段のスペクトルは反応時間 0 分から 160 分のスペクトルを重ねたものである. (d) *In-situ* XAS 測定を行って得られた Ni-TiO₂ 触媒の動径構造関数 (k range: 20-120 nm⁻¹). *In-situ* 測定条件: H₂ 気流中で還元処理を行った(450 °C)。その後、CO 選択メタン化モデルガス(CO/CO₂/H₂ = 0.25/20/balance)中で触媒反応を行った(320 °C)。

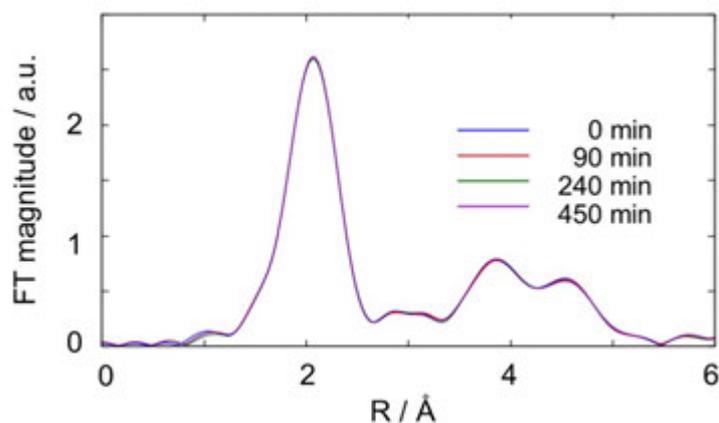


Fig. 2. *In-situ* XAS測定を行って得られたNi/TiO₂触媒のEXAFSスペクトル (k range: 20-120 nm⁻¹). *In-situ* 測定条件: H₂気流中で還元処理を行った(450 °C)。その後に、CO 選択メタン化モデルガス(CO/CO₂/H₂ = 0.25/20/balance)中で触媒反応を行った(250 °C)。

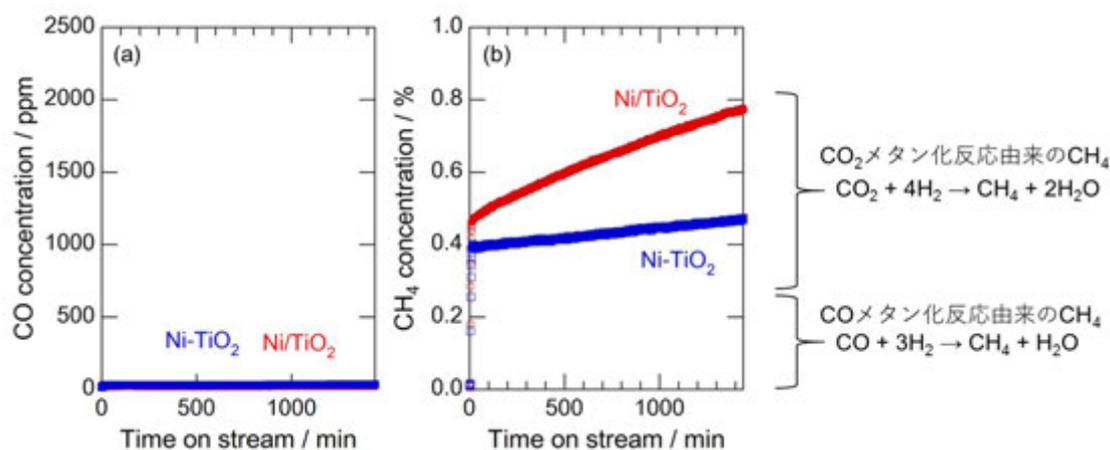


Fig. 3. CO 選択メタン化反応試験中の(a) CO および(b) CH₄ 濃度の時間変化。

参考文献 :

- [1] K. Urasaki *et al.*, *Chem. Lett.* **39**, 972 (2010).
- [2] S. Tada *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* **140-141**, 258 (2013).
- [3] S. Tada *et al.*, *Fuel* **129**, 219 (2014).
- [4] S. Tada *et al.*, *J. Power. Sources* **264**, 59 (2014).
- [5] N. Shimoda *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* **174**, 486 (2015).
- [6] S. Tada *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 3713 (2016).