

微細構造測定・解析による Ag/CuO/ZrO₂ 触媒上の活性点創出過程解明 Study of Formation Process of Active Sites on Ag/CuO/ZrO₂ Catalysts using Fine Structure Analysis

多田 昌平^a, 山村 泰平^a, 菊地 隆司^a, 大島 一真^b, 宗宮 穰^b,
里川 重夫^b, 藤原 翔^c, 成行 あかね^d, 柴沼 知哉^d, 本間 徹生^e
Shohei Tada^a, Taihei Yamamura^a, Ryuji Kikuchi^a, Kazumasa Oshima^b, Minoru Sohmiya^b,
Shigeo Satokawa^b, Kakeru Fujiwara^c, Akane Nariyuki^d, Kazuya Shibamura^d, Tetsuo Honma^e

^a 東京大学, ^b 成蹊大学, ^c 山形大学, ^d (株)日揮ユニバーサル, ^e (公財)高輝度光科学研究センター
^a The University of Tokyo, ^b Seikei University, ^c Yamagata University,
^d Nikki-Universal Co., Ltd., ^e JASRI

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、CuO/ZrO₂ 触媒に Ag を添加した「Ag/CuO/ZrO₂ 触媒」を見出した。本触媒における活性点発現のメカニズムを解明することによって、さらに高活性な触媒を開発するための知見・指針を得ることが重要である。本課題では、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して *in-situ* Ag K-edge XAS 測定を実施し、触媒上には存在する Ag 種の構造特定を行った。Ag/CuO/ZrO₂ 触媒上には、Ag-Cu 合金の形成は確認されなかった。一方で、本触媒上に金属 Ag のナノ粒子 (Ag/ZrO₂ 触媒にも存在) が形成されていることが明らかとなった。

キーワード： Cu、Ag、水素還元、XAS、局所構造解析

背景と研究目的：

持続可能性の高い社会システムを構築するためには、化石資源の代替物を探索する必要がある。2016 年 11 月からのパリ協定の本格実施を踏まえ、化石資源に頼らない原料やエネルギー源から燃料や化学品を製造することが期待される。そこで我々は、再生可能エネルギーの余剰電力を水の電気分解に使用することで H₂ を製造し、その H₂ と CO₂ からメタノールを合成することに注目した (P2G)。メタノールは、それから製造されるジメチルエーテルとともに重要な輸送用燃料であることに加え、多種多様な化学品を製造することができる。再生可能エネルギーから製造される H₂ の製造技術にはまだ課題はあるものの、この H₂ の利用技術の一つとして CO₂ からのメタノール合成が確立されれば、再生可能エネルギー社会の実現に貢献すると期待される (メタノール・エコノミー)。近年、CRI が、世界で初めて商用規模のプラントを稼働させており (2015 年には 500 万 L/year)、今後世界的に工業化されることが予想される。

現行のメタノール製造プロセスは、天然ガス改質により得られる CO/H₂ 混合ガス (合成ガス) を用いた高压触媒合成法である (式 1)。しかしながら、現行プロセスの触媒 (Cu/ZnO/Al₂O₃) を CO₂ 水素化反応 (式 2) に使用した場合は、十分なメタノール合成活性が得られていない。加えてこの反応系では、逆シフト反応による CO の副生 (式 3) が問題となる。そこで CO₂ 水素化反応に特化した触媒の開発が期待される。



申請者は、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、CuO/ZrO₂ 触媒を見出した [1-7]。他の触媒 (Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒など) に比べ、CO 副生を抑制できるという特徴をもつ。続いて、CuO/ZrO₂ 触媒に Ag を含浸担持することで、メタノール合成反応の選択性が向上することを発見した [1, 2]。Ag-Cu 系触媒には CuO/ZrO₂ 触媒には存在しない特異的な活性サイトが存在することがわかっているものの、新規サイトの特定には至っていない (2017B1584)。本研究の目的

は、申請者が開発したメタノール合成触媒 $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ の触媒の活性化条件の違いによる活性点構造の相違を分子レベルで解析し、本触媒における活性点発現のメカニズムを解明することによって、さらに高活性な触媒の開発のための知見・指針を得ることである。本課題は、2017B 期に行った課題[8]の追実験に関するものである。2017B 期の測定では、EXAFS 振動が観測された波数領域が $3\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$ 程度と狭く、 $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ 触媒上には存在する Ag 種の構造の特定には至らなかった。本課題では試料の均一性に注意し、波数領域が 15 \AA^{-1} 程度以上まで EXAFS 振動が観測されるように測定時間も十分に確保し、Ag K 端 XAFS スペクトルの質の向上を図る。

実験：

CuO/ZrO_2 触媒 (15 wt% Cu) は含浸法により調製した。硝酸 Cu 水溶液を ZrO_2 粉末 (触媒学会参照触媒 JRC-ZRO-3) に含浸させ、 80°C で一晚乾燥し、 500°C で 5 時間焼成した。次に、 $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ 触媒 (15 wt% Cu , 2 wt% Ag) は含浸法により調製した。AgNO₃ 水溶液を得られた CuO/ZrO_2 触媒に含浸させ、 80°C で一晚乾燥した。また、2 wt% Ag/ZrO_2 触媒を含浸法により調製した。AgNO₃ 水溶液を ZrO_2 (JRC-ZRO-3) に含浸させ、 80°C で一晚乾燥した。

調製した $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ 触媒と Ag/ZrO_2 に関して、Ag K 端 (25523 eV) における XAFS 測定を行った。まず所定量の触媒をディスク状に成型し、*in situ* 測定用セルにセットした。次に、水素気流中で昇温還元を行った (300°C , $10^\circ\text{C min}^{-1}$)。そののち、サンプルを室温まで冷却し、透過法 *in situ* Ag K-edge XAS 測定を行った (3 時間)。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 500 sec とし、20 回積算した。XAS データの解析は Athena、Artemis を用いて行った。

結果および考察：

$\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Ag K-edge の EXAFS 振動を Figure 1 に示す。2017B 期で測定したデータ (Figure 1a) は、波数 k が 8 \AA^{-1} 以下でもノイズが激しく、特に波数 k が 10 \AA^{-1} 以上ではノイズのみが観測された。一方で、今回測定したデータ (Figures 1b–d) は、全体的にカーブがスムーズになり、波数領域が 14 \AA^{-1} まで EXAFS 振動が観測できた。

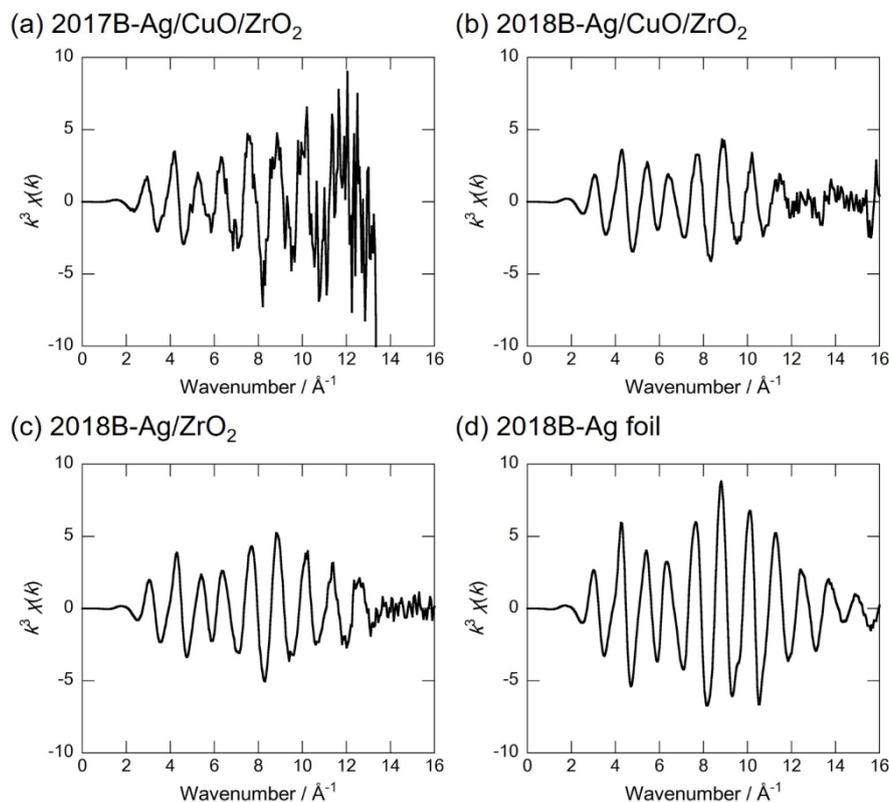


Figure 1. 水素還元後の触媒における Ag K-edge の EXAFS 振動 ($\chi(k)*k^3$). (a) 2017B 期に測定した $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$, (b) 2018B 期に測定した $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{ZrO}_2$, (c) 2018B 期に測定した Ag/ZrO_2 , (d) 2018B 期に測定した Ag 箔.

今回測定で得た動径構造関数を Figure 2 に示す。Ag-Ag 距離を比較したところ、Ag/CuO/ZrO₂ のものが Ag 箔のものより短くなった (Table 1)。この結果は、2017B 期の測定の結果と一致する [8]。Ag-Ag 距離の縮小の原因として、(1) Ag-Cu 合金の形成、または (2) Ag の微粒子化が考えられる。しかしながら、今回の測定では、Ag/ZrO₂ 触媒における Ag-Ag 距離および Ag 配位数は、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒のものと同じであった (Table 1)。そのため、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒上には、Ag-Cu 合金の形成は確認されなかった。一方で、本触媒上に金属 Ag のナノ粒子 (Ag/ZrO₂ 触媒にも存在) が形成されていることが明らかとなった。

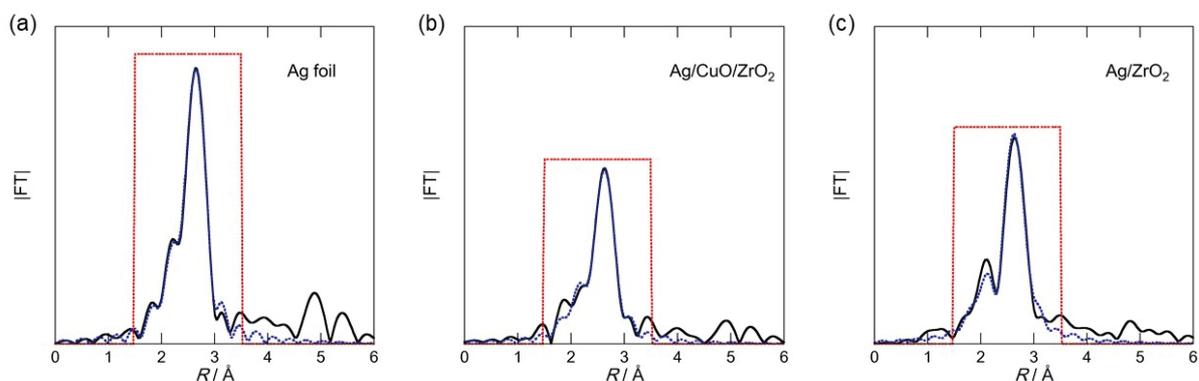


Figure 2. (a) Ag 箔, (b) Ag/CuO/ZrO₂ 触媒, (c) Ag/ZrO₂ 触媒における Ag K-edge の動径構造関数 ($\chi(k)*k^3$). 黒: 実測値, 青: フィッティング結果, 赤: R range. k range: 30–130 nm⁻¹. R range: 1.5–3.5 Å.

Table 1. 各触媒における XAFS パラメーター.

Sample	Shell	$R / \text{Å}$	CN	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	R factor
Ag foil	Ag-Ag	2.86±0.00	12 (fixed)	0.010±0.000	1.07±0.23	0.004
Ag/CuO/ZrO ₂	Ag-Ag	2.84±0.02	8.7±4.3	0.011±0.003	0.68±3.77	0.020
Ag/ZrO ₂	Ag-Ag	2.83±0.03	9.5±5.4	0.013±0.004	0.49±4.17	0.013

The data for Ag foil is shown as a standard reference. Notations: R , distance; CN, coordination number; σ , Debye-Waller factor; ΔE_0 , increase of the threshold energy. Intrinsic loss factor, $S_0^2 = 0.862$ (nearest-neighbor Ag-Ag from Ag foil). Confidence intervals = 68%.

参考文献:

- [1] S. Tada, F. Watanabe, K. Kiyota, N. Shimoda, R. Hayashi, M. Takahashi, A. Nariyuki, A. Igaeshi, S. Satokawa, *J. Catal.* **351**, 107 (2017).
- [2] S. Tada, S. Satokawa, *Catal. Commun.* **113**, 41 (2018).
- [3] K. Larmier, W. C. Liao, S. Tada, E. Lam, R. Verel, A. Bansode, A. Urakawa, A. Comas-Vives, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 2318 (2017).
- [4] E. Lam, K. Larmier, P. Wolf, S. Tada, O.V. Safonova, C. Copéret, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 10530 (2018).
- [5] S. Tada, A. Katagiri, K. Kiyota, T. Honma, H. Kamei, A. Nariyuki, S. Uchida, S. Satokawa, *J. Phys. Chem. C* **122**, 5430 (2018).
- [6] S. Tada, S. Kayamori, T. Honma, H. Kamei, A. Nariyuki, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu, S. Satokawa, *ACS Catal.* **8**, 7809 (2018).
- [7] S. Tada, Y. Noda, R. Kikuchi, K. Oshima, M. Sohmiya, T. Honma, S. Satokawa, *under review*.
- [8] 多田昌平 他、平成 29 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2017B), pp. 29, 2017B1584.