

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18293

研究課題名(和文) 表面化学的手法に基づいた担持二元金属ナノ粒子の調製とその触媒能の検討

研究課題名(英文) Preparation of bimetallic catalyst using surface chemistry approach

研究代表者

多田 昌平 (Tada, Shohei)

成蹊大学・理工学部・研究員

研究者番号：60769941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：表面化学的アプローチを用いて、メソポーラスシリカ内に銅-ジルコニウム複合酸化物を調製した。メソポーラスシリカ担持ジルコニアを低温焼成(400度)によって得ることで、非晶質ジルコニアのみをメソポーラスシリカ内に析出できることを見出した。また、この粉末に硝酸銅水溶液を含浸させることで、「銅種」を「メソポーラスシリカ担持ジルコニアの非晶質ジルコニア上」に選択的に析出させることに成功した。非晶質ジルコニア上に存在する水酸基と銅前駆体が反応したと示唆される。

研究成果の概要(英文)：I prepared Cu-Zr mixed oxides nanoparticles on mesoporous silica using a surface chemistry approach. When a mixture of mesoporous silica and zirconium precursor was calcined at 400 C, I obtained amorphous-zirconia nanoparticles supported on mesoporous silica. After that, the crude powder was impregnated with a copper nitrate solution, copper species were selectively deposited on the amorphous-zirconia surface. I concluded that the copper precursor was reacted with the surface hydroxyl groups of amorphous-zirconia.

研究分野：触媒調製

キーワード：表面化学的アプローチ 水酸基 非晶質 銅 ジルコニア

1. 研究開始当初の背景

1.1 二元金属触媒

不均一触媒において、活性金属の二元金属化による特異的な触媒性能の発現が、多く報告されている。近年では、Co-K 触媒 (CO₂ からの olefin 合成)、Au-Cu 触媒 (CO 選択酸化反応)、Au-Ni 触媒 (ベンジルアルコールの水素化分解)、Ni-Ga 触媒 (メタノール合成触媒)、Cu-Zr 触媒 (メタノール合成)、Pt-Ni 触媒 (CH₄/CO₂ 改質) などが報告されている。二元金属粒子の構造は、単独粒子構造 (2 種類の金属ナノ粒子が別々に存在)、コアシェル型構造、合金構造に分けられる。(Fig. 1) 主な二元金属触媒調製法として、含浸法、共沈法、火炎噴霧法^[6]などが知られている。しかし、二元金属粒子構造の制御および特定が困難であることから、担持二元金属触媒の触媒機能は解明されていないものが多い。

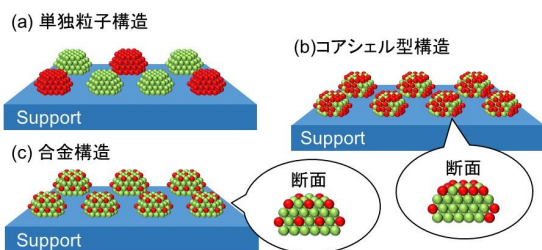


Fig. 1 種々の担持二元金属触媒。

1.2 金属ナノ粒子析出法: 表面化学的アプローチ

選択析出法やグラフト法といった表面化学的アプローチでは、金属ナノ粒子を高分散に析出させることができる。両調製法とも、以下の二つの段階を踏んでいる (Fig. 2)。1) 金属前駆体錯体の配位子と担体表面の OH 基の反応を経由して、金属前駆体錯体が担体表面に固定化される。2) その前駆体を水素で還元することで、担体表面に金属ナノ粒子が析出する。

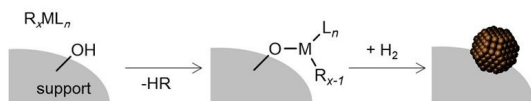


Fig. 2 表面化学的アプローチの概念図。

2. 研究の目的

表面化学的アプローチによる、well-defined な担持二元金属ナノ粒子の調製手法を確立する。Fig. 2 で示したように、有機金属錯体の配位子と触媒 (担体含む) 表面の官能基の交換反応を経由することで、金属前駆体を触媒表面に固定することができる。そこで、(i) 担体上の官能基とは反応せず、(ii) 活性金属上の官能基にのみ反応する有機金属錯体を見つければ、担持金属ナノ粒子上に、第二金属を選択的に析出させることがで

きると考えた。残念ながら、担持二元金属ナノ粒子のみを担持させるという当初の予定は達成できなかった。そこで、「Cu 前駆体」を「メソポーラスシリカ担持 ZrO₂ の ZrO₂ 上」に選択的に析出させることを目指した。

3. 研究の方法

13 wt% CuO/44 wt% ZrO₂/KIT-6 触媒 (C/Z/K (T)) は、逐次含浸法により調製した。メソポーラスシリカ KIT-6 を ZrO(NO₃)₂·xH₂O 溶液に含浸させた後、110 °C で一晚乾燥させた。この試料を所定の温度 (400、600、800 °C) で 4 時間焼成し、Z/K(T) (T = 400、600、800) を得た。次に、Z/K(T) を Cu(NO₃)₂ 溶液に含浸させ、110 °C で一晚乾燥させた後に、350 °C で 2 時間焼成した。また、比較として、二種類の 9 wt% CuO/ZrO₂ 触媒 (C/aZ、C/mZ) を含浸法により調製した。担体には非晶質 ZrO₂ (a-ZrO₂, JRC -ZRO-5) と単斜晶 ZrO₂ (m-ZrO₂, JRC-ZRO -3) を使用した。この ZrO₂ を Cu(NO₃)₂ 溶液に含浸させ、110 °C で一晚乾燥させた後に、350 °C で 2 時間焼成した。

メタノール合成試験は、高圧固定層流通式反応装置 (PID Eng&Tech, Microactivity Effi reactor) を用いて行った。試験前に、16% H₂/N₂ 気流下、300 °C で 30 分間還元処理を行った後に、CO₂/H₂/N₂ 混合ガス (= 1/3/1) を 230 °C で 10 bar、触媒層に導入した (12 時間以上)。出口ガス組成は、FID および TCD を有する GC により測定した。

4. 研究成果

Fig. 3 に CO₂ 転化率に対するメタノール選択率の関係を示す。CO₂ 転化率は W/F を変化させることにより調整した。本実験では、CH₄ の生成が確認されず、副生物は CO のみが検出された。両触媒とも、CO₂ 転化率が増加するに従い、メタノール選択率が減少し、CO 選択率が増加する結果となった。同一 CO₂ 転化率におけるメタノール選択性を比較すると、C/aZ 触媒と C/Z/K(400) 触媒が高い値を示した。C/aZ 触媒と C/Z/K(400) 触媒の CO₂ 転化率—メタノール選択率の曲線が似ていることから、これらの触媒には類似した活性点が形成されていると考えられる。

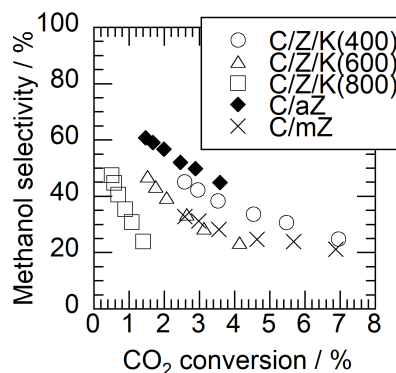


Fig. 3 CO₂ 転化率とメタノール選択率の関係。

調製した5つの触媒に対してXAS測定を行い、Cu種の微細構造を検討した。Fig. 4にCu-K吸収端XANESスペクトルを示す。また参照としてCu箔、Cu₂O、CuOの結果も示す。C/mZ触媒、C/Z/K(600)触媒、C/Z/K(800)触媒のスペクトルはCuOのスペクトルに似ており、プレエッジピークが8985 eVに出現した。一方で、C/aZ触媒とC/Z/K(400)触媒では、CuOのスペクトルに似ているものの、プレエッジピークが観測されなかった。次に、Cu-K吸収端の動径構造関数をFig. 5に示す。CuOと調製した触媒の動径構造関数とも、1.5 Åに強いピークが観測された。これは第一近接Cu-O結合(1.96 Å)に由来する。また、CuO、C/mZ触媒、C/Z/K(600)触媒、C/Z/K(800)触媒の動径構造関数では、2.5 Åに強いピークが観測された。これらは、第二近接Cu-O結合(2.78 Å)、第一近接Cu-Cu結合(2.91 Å)、第二近接Cu-Cu結合(3.08 Å)を示している。中でも特筆すべき点は、C/aZ触媒とC/Z/K(400)触媒の動径構造関数では、2.5 Åのピークが存在しなかったことである。そのため、C/aZ触媒とC/Z/K(400)触媒には、構造が歪められたCu酸化物が存在すると思われる。

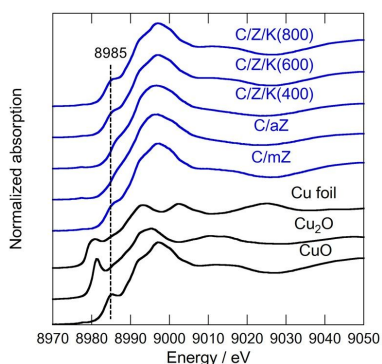


Fig. 4 調製したサンプルのCu K端XANESスペクトル。k range: 30-110 nm⁻¹。

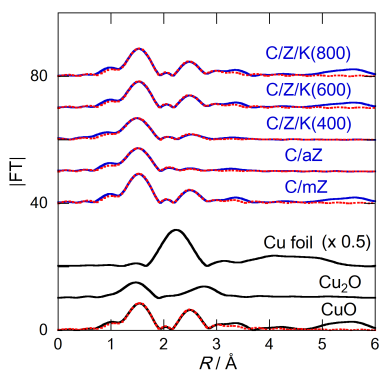


Fig. 5 調製したサンプルのCu K端動径構造関数 ($k^3\chi(k)$)。k range: 30-110 nm⁻¹。

Fig. 6にCuO/ZrO₂/SiO₂触媒の粉末X線回折を示す。C/Z/K(400)触媒中に存在するZrO₂種は非晶質であった。一方で、C/Z/K(800)触媒中に存在するZrO₂種は結晶性(斜方晶)であ

った。また、C/Z/K(600)触媒中のZrO₂種は非晶質であるものと結晶性であるものが混在していた。

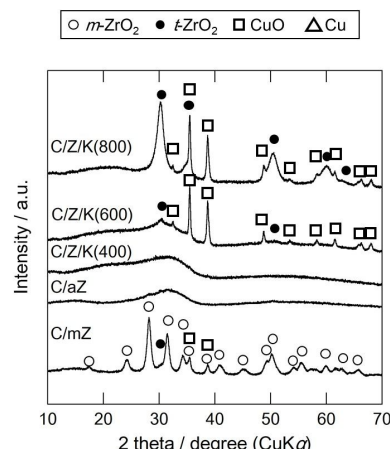


Fig. 6 調製した触媒の粉末X線回折。

次に、触媒粉末の色に着目した(Fig. 7)。C/mZ触媒、C/Z/K(600)触媒、C/Z/K(800)触媒は灰色をしており、CuO(黒色)とZrO₂(白色)の中間色になった。一方で、C/aZ触媒とC/Z/K(400)触媒は明るい緑色になった。これはCu_xZr_yO_zの色として知られている。以上の結晶構造解析の結果から、C/aZ触媒とC/Z/K(400)触媒中のCu種はZrO₂に固溶していると考えられる。

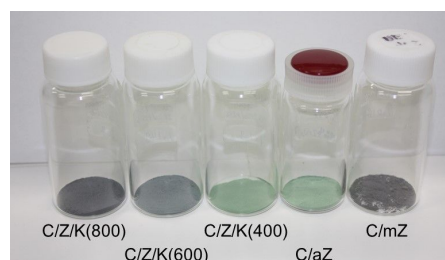


Fig. 7 調製した触媒粉末の色。

C/Z/K(400)触媒の色が緑色であったことは(Fig. 7)「Cu種」が「メソポーラスシリカ担持ZrO₂の非晶質ZrO₂上」に選択的に析出したことを意味している(Fig. 8a)。つまり、本研究の手法を用いることで、メソポーラスシリカ上にCu-Zr複合酸化物(Cu_xZr_yO_z)ナノ粒子のみを製造することに成功した。

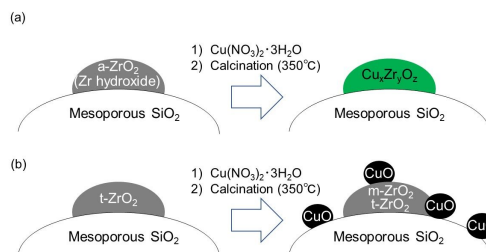


Fig. 8 (a) a-ZrO₂/SiO₂ および(b) t-ZrO₂/SiO₂ へのCu種の含浸。

a-ZrO₂は水酸化ジルコニウムとしても知られており、a-ZrO₂表面に存在するOH基とCu前駆体(今回は硝酸Cu)が反応したと示唆される。一方で、C/Z/K(600)触媒とC/Z/K(800)触媒の粉末の色が灰色であったので、上述した通り、CuO(黒)とZrO₂(白)とSiO₂(白)の混合物になったためであると考えられる。「Cu種」が「メソポーラスシリカ担持ZrO₂の結晶化されたZrO₂上」には選択的に析出しないことが示唆される(Fig. 8b)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Shohei Tada, Ayaka Katagiri, Keiko Kiyota, Tetsuo Honma, Hiromu Kamei, Akane Nariyuki, Sayaka Uchida, Shigeo Satokawa. “Cu Species Incorporated into Amorphous ZrO₂ with High Activity and Selectivity in CO₂-to-Methanol Hydrogenation.” J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 122, 2018, p. 5340-5442. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11284

〔学会発表〕(計 4 件)

多田昌平, 里川重夫. “CO₂水素化によるメタノール合成触媒の新たな展開.” 日本エネルギー学会 天然ガス部会 科学・反応システム分科会シンポジウム 二酸化炭素の再資源化, 2017年10月18日, 東京.

多田昌平, 片桐彩花, 清田景子, 霜田直宏, 里川重夫. “メソポーラスシリカを利用したメタノール合成のためのCuO-ZrO₂系触媒の開発.” 石油学会第60回年会, C07, 2017年5月23-24日, 東京.

S. Tada, A. Katagiri, K. Kiyota, N. Shimoda, H. Honma, H. Kamei, A. Nariyuki, S. Satokawa. “Local structure analyses of a CuO/ZrO₂/KIT-6 catalyst for CO₂-to-methanol hydrogenation.” International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Oct. 28-30, 2017, 1P-5, Tokyo, Japan.

S. Tada, A. Katagiri, K. Kiyota, N. Shimoda, S. Satokawa. “CuO-ZrO₂ catalysts in mesoporous silica: CO₂ hydrogenation to methanol.” 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis and 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, May 15-17, 2017, GO A02, Sapporo, Japan.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

Google Scholar:

<https://scholar.google.co.jp/citations?user=zXImSBUAAAAJ&hl=en>

ホームページ:

<http://www.oyama-kikuchilab.t.u-tokyo.ac.jp/ja/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多田 昌平 (タダ ショウヘイ)

成蹊大学 理工学部 研究員

研究者番号: 60769941