

(様式第4号)

Cr 添加 Co-Ni-Mg-O 固溶体触媒での Cr の局所構造観察

Observation of fine structure of Cr in Co-Ni-Mg-O solid solution

永岡勝俊, 佐藤勝俊, 西口宏泰, 滝田祐作

Katsutoshi Nagaoka, Katsutoshi Sato, Hiroyasu Nishiguchi, Yusaku Takita

大分大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry

Faculty of Engineering

Oita University

1. 概要

我々は Co-Ni-MgO 固溶体に少量の Cr 酸化物を添加すると, 900°C での水素処理による CoNi の還元度が大幅に向上し, この触媒がメタンの改質反応において長時間にわたり高い活性を示すことを見出した. しかし, Cr の存在状態やその作用機構については全く知見を持っていないため, 佐賀県立九州シンクロトン光研究センターの BL15 において XANES 測定を行った.

We have revealed that addition of Cr₂O₃ promotes metal reduction drastically in a CoO-NiO-MgO solid solution catalyst and provides great resistance to oxidative deactivation in steam reforming of methane. In order to understand electronic state of chromium before and after H₂ treatment at 900°C, X-ray absorption spectra were measured at the Cr K-edge.

2. 背景と研究目的:

従来, Ni-Mg-O 固溶体, Co-Mg-O 固溶体を還元し, 担体上に金属微粒子を析出させた Ni/Ni-Mg-O 触媒, Co/Co-Mg-O 触媒がメタン改質反応(e.g. CH₄+H₂O→CO+3H₂)で炭素析出抑制能や耐久性に優れると報告されていた. しかしながら, これらの触媒は 900°C 還元後であっても活性点である金属の還元度が 10% 以下であるため, 触媒中の活性金属の利用率が極めて低く, 600°C 程度(改質器入口温度)の低温で酸化され易く活性の安定性に欠けるという問題があった. 金属還元度を向上させるためには貴金属添加が有効であるが, 元素戦略という観点からは微量であっても貴金属の添加は好ましくない. これに対して, 当研究室では 10wt%CoNi/Co-Ni-MgO(Co/Ni=3/1 wt%/wt%) に

少量(1 wt%) の Cr の酸化物を添加すると, 活性金属の還元度が劇的に向上し, 580°C という低温でも安定した活性を示すことを報告した¹⁾. しかし, これまでのところ Cr の作用機構については全く知見を持っていなかった. そのため, XAFS 測定によって Cr の局所構造を明確にすることで, Cr の作用機構が明らかになると期待される. 今回は SAGA-LS での初めての XAFS 測定であり, 焼成後, 還元後の触媒について Cr K 吸収端 XANES の測定を行った.

3. 実験内容:

まず, MgO 粉体(触媒学会参照触媒 500A)を 800°C で 5h 焼成した. そして, 硝酸 Co,Ni 水溶液を CoNi(Co/Ni=3/1)の担持量が 10wt% となるように含浸させ, 加熱攪拌し水を蒸発させた.

その後、450°Cで5h焼成し、硝酸根を取り除いた。さらに、ここで得られた粉体にCrの担持量が1wt%になるように硝酸Cr水溶液を加え一晩攪拌し、乾燥した。最後に1100°Cで焼成し、焼成済みの触媒を得た。

この焼成済みの触媒を900°Cで20h、水素で処理した後、室温までAr流通下で放冷し、そのまま大気に触れさせずにポリエチレン製の袋に封入し還元済みの触媒を得た。

BL15(構造科学イメージングビームライン)において、作成した触媒のCrK吸収端(5989eV)を蛍光法により測定した。また、参照サンプルとしてCr⁰フォイル、Cr₂O₃、K₂CrO₄を透過法により測定した。

4. 結果、および、考察：

Fig. 1に焼成済、還元済触媒、および参照サンプルのCr K吸収端のXANESスペクトラを示す。なお、それぞれのピークの最大強度で規格化した。

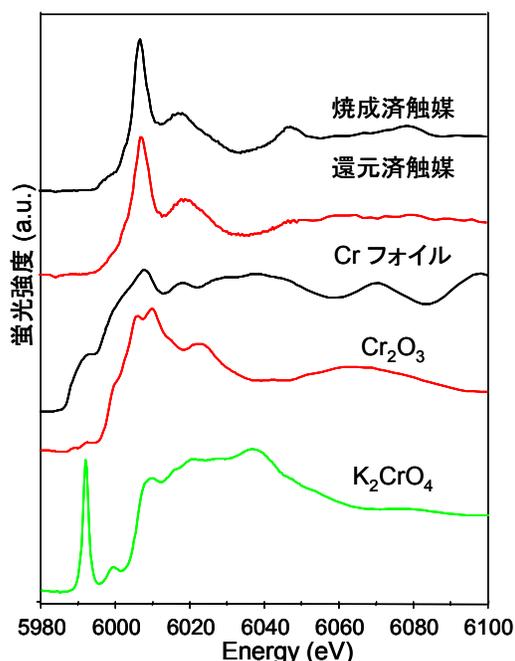


Fig. 1. Cr K 吸収XANESスペクトラ.
焼成済触媒と還元済触媒のCrK吸収端

XANESスペクトルの形状は全く同じであった。このことから900°Cという高温で触媒を還元しても、Crの電子状態や配位状態は変化しない、つまりCrは還元されないことが分かった。しかし、これら触媒のCrK吸収端XANESスペクトルは参照サンプルのいずれのスペクトルとも一致せず、構造を特定することができなかった。ただし、Cr⁶⁺に由来するプレッジやCrフォイルに見られる5990eVからの立ち上がりが見られなかったことから、Crは³⁺として存在すると推測した。

なお、今回のXANES測定の結果から900°Cで還元処理をしてもCr³⁺は還元されないことが分かったため、このことを考慮し、還元後の触媒に850°CでO₂をパルスし、その吸収量からCoとNiの還元度を計算したところ、95%であると決定することができた。つまりCrを添加することによってCoNiの還元度が7%から95%へと大きく向上するということを定量的に示すことができた。

5. 今後の課題：

今回の測定で、Cr³⁺は900°Cの水素処理によって還元されないという重要な知見が得られた。しかし、Crの電子状態や配位状態の特定にはいたらなかったため、今後はMgCr₂O₄などのサンプルでCrK吸収端の測定を行う。

6. 論文発表状況・特許状況

現在、計画中である。

7. 参考文献

[1] K. Nagaoka, Y. Hashimoto, K. Sato, T. Wakatsuki, H. Nishiguchi, Y. Takita, Chem. Lett. 37 (2008)982.

