

(様式第4号)

## シリカ混合ニッケル触媒のニッケル還元過程の観察 Measurement of in situ Ni K-edge EXAFS on the nickel catalysis mixed with silica

田栗 有樹, 久間 俊平, 円城寺 隆志, 帆秋 圭司, 平井 智紀, 矢野 昌之  
Yuki TAGURI, Shunpei KUMA, Takashi ENJOJI,  
Keiji HOAKI, Tomonori HIRAI, Masayuki YANO

佐賀県工業技術センター

Industrial Technology Center of SAGA

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

### 1. 概要

Ni 触媒の還元過程を観察するために、in situ Ni K-edge EXAFS 測定を行った。Ni 触媒は、2% $H_2/N_2$  balance ガス雰囲気中で加熱すると 400°C から Ni(0) への還元が始まり、800°C では結晶化が同時に進行することがわかった。

#### (English)

Ni K-edge EXAFS analysis under  $N_2$  and 2% $H_2$  atmosphere between room temperature to 800°C have been carried out on NiO and synthesized Ni catalysis. The reduction of Ni compound to Ni(0) was observed above 400°C. In addition, the crystallization of nickel silicate from amorphous Ni compound was suggested from 800°C.

### 2. 背景と研究目的：

佐賀県工業技術センターでは、文部科学省放射線利用・原子力基盤技術試験研究事業として、エタノール改質型水素製造触媒に関する研究を行っている。本研究では、シリカやガラスが焼成温度や混在する金属元素により様々な特性を示すことを利用し、水ガラスをベースに種々の金属を混合したエタノール改質触媒を合成し、その諸性質を検討している。これまでに、エタノール改質能を持つシリカ担体にスズ系酸化物を混合した触媒、及びシリカ担体にニッケル系酸化物を混合した触媒を開発した。ニッケルを含む触媒は、Ni(0)が触媒活性種である場合が多く、触媒反応に適用する前に水素雰囲気中で強制的に還元を行う過程を得るのが一般的である。我々が合成したニッケル触媒は、水素還元処理をせずにエタノール改質反応に適用しても高活性を示す。この要因については、改質反応後に Ni(0)が生じていることを XRD 及び九州シンクロトロン光研究センターにおける Ni K-edge EXAFS 測定により確認しており、改質活性は改質温度までに生成する Ni(0)が関与していることが示唆されている。同時に、触媒活性を阻害する炭素の析出も確認されており、Ni(0)の生成と併せて触媒の耐久性に関わることから、詳細の検討を行う必要がある。

本測定では、Ni K-edge EXAFS スペクトルを、水素雰囲気中で昇温しながら測定し(in situ Ni K-edge XAFS)、ニッケルの価数や化合物中の結合距離に関する情報を得ることを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定試料は適量の窒化ホウ素 (BN) と混合し、径10mm、厚さ約1mmに成型した錠剤を使用した。錠剤成形器は、シンクロトロン光研究センター所有機器を使用した。測定は、錠剤をSAGA-LS所有のガラス製セル内に保持し、窒素 (100%) 又は水素雰囲気 (2% $H_2/N_2$  balance) で行った。

表1：測定条件のまとめ

測定元素	Ni K-edge
測定法	透過法
測定雰囲気	$N_2$ (100%), 2% $H_2/N_2$ balance
ガス流量	50mL/min.
測定温度	室温 ~800°C

#### 4. 実験結果と考察

(1)  $N_2$  雰囲気下での NiO (標準物質) の in situ Ni K-edge EXAFS スペクトル

まず、標準物質とした NiO について、室温から 800°C まで昇温した時の Ni K-edge EXAFS のフーリエ解析結果を Fig. 1 に示す。比較のため、800°C まで昇温後、試料を高温用セル内で放冷した試料のスペクトルを一緒に示す。

昇温に伴いスペクトル強度が減少したが、ピークのシフトは確認されなかった。放冷後には高温試験を行う前のスペクトルとほぼ同程度にピーク強度が回復し、この時もピークシフトは観察されなかった。

フィッティングから求められた室温、800°C 及び放冷後の結合距離と配位数も、Ni-O と Ni-Ni 共に大きな変化は見られなかった (Ni-O 配位数 av. 6.14, 結合距離 av. 2.08 Å, Ni-Ni 配位数 av. 15.6, 結合距離 av. 2.97 Å)。得られた配位数及び結合距離は、結晶構造から報告されている値 (Ni-O 配位数 6, 結合距離 2.08 Å, Ni-Ni 配位数 12, 結合距離 2.95 Å) と一致していた。NiO の融点は 1960°C とされており、800°C では安定に存在することを測定から確認することができた。

(2)  $N_2$  雰囲気下での Ni 触媒の in situ Ni K-edge EXAFS スペクトル

前項より、標準物質 NiO の in situ 測定から高温状態の構造について正確にデータを得られることがわかった。次に、開発した Ni 触媒の測定を行い、温度変化に伴う構造変化を検討した。

Fig. 2 に Ni 触媒の室温、800°C 及び放冷後の Ni K-edge EXAFS のフーリエ解析結果を示した。Ni 触媒中の Ni 化合物の構造は未知のため、第一配位圏のみをフィッティングした。その結果、配位原子は酸素であると予想され、配位数と結合距離からの構造変化は推察されなかった (配位数: av. 6.24, 結合距離 av. 2.03 Å)。

一方、より長結合距離側の 3~5 Å のピークは、高温実験中には不明瞭なピークしか観察されなかったが、放冷後には 2 つのピークがはっきりと現れた。Ni 触媒は、800°C で焼成するとケイ酸ニッケルへ結晶化することを XRD から確認しており、放冷中に結晶化が進行したことを示していると予想される。

(3) 2% $H_2$  雰囲気下での NiO (標準物質) の in situ Ni K-edge EXAFS スペクトル

次に、標準物質 NiO を 2% $H_2$  雰囲気下で室温から 800°C まで昇温した時の Ni K-edge EXAFS のフーリエ解析結果を Fig. 3 に示す。比較として、800°C まで昇温後、試料を高温用セル中で放冷した試料のスペクトルを一緒に示す。

600°C まではピークの減衰が見られただけだったが、800°C では新たに約 2.5 Å にピークが現れた。放冷後にはスペクトルは大きく変化し、強いピークが約 2.5 Å に観察された。800°C から現れた約 2.5 Å のピークは、NiO の還元による金属 Ni の生成を示唆するものと予想している。(Ni (0) の結晶構造: 結合距離 2.49 Å, 配位数 12)

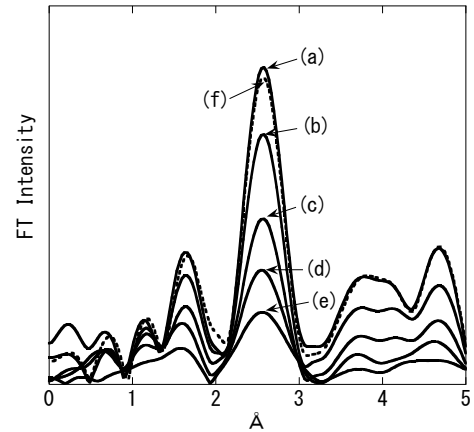


Fig. 1: Fourier Transformed EXAFS spectra ( $k^3$  weighted; without phase correction); (a) r.t, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, (f) 放冷後

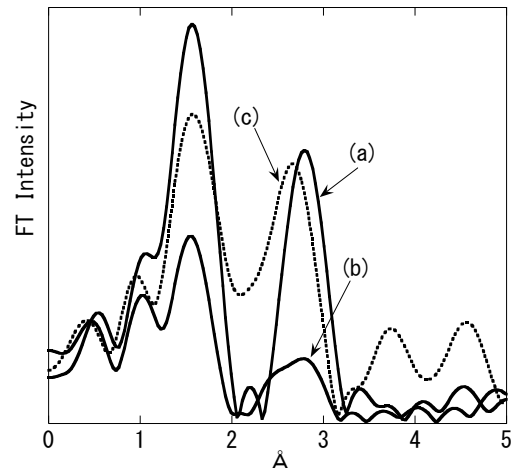


Fig. 2: Fourier Transformed EXAFS spectra ( $k^3$  weighted; without phase correction); (a) r.t, (b) 800°C, (c) 放冷後

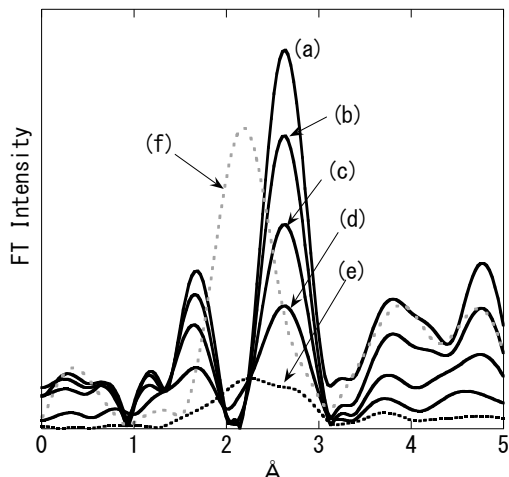


Fig. 3: Fourier Transformed EXAFS spectra ( $k^3$  weighted; without phase correction); (a) r.t, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, (f) 放冷後

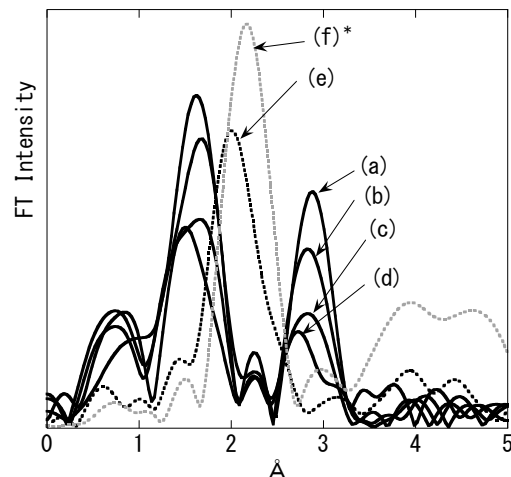


Fig. 4: Fourier Transformed EXAFS spectra ( $k^3$  weighted; without phase correction.); (a) r.t, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, (f) 放冷後\*.

\* : multiply the spectrum of (f) by 0.3

#### (4) 2% $H_2$ 雰囲気下での Ni 触媒の in situ Ni K-edge EXAFS スペクトル ( )

最後に、Ni 触媒の 2% $H_2$  雰囲気下で室温から 800°C まで昇温した時の Ni K-edge EXAFS のフーリエ解析結果を Fig. 4 に示す。比較として、800°C まで昇温後、試料を高温用セル内で放冷した試料のスペクトルを一緒に示す。

室温から 400°C までは、2 つの強いピークの減衰が顕著に生じた。その後 600°C からスペクトルが変化し始め、800°C になるとピークは約 2Å 付近に 1 つ見られるだけとなった。放冷後には、このピークは 2.5Å にシフトした。標準物質の NiO では高温になるに伴ってスペクトル強度が減衰するのみだったが、Ni 触媒では 400°C からスペクトル自体が変化した。また、高温実験中は不明瞭だった 3Å より長結合距離側のスペクトルは、放冷後にはっきりとピークが確認できた。これらの現象は、400°C 以降に Ni (0) が生成し始め、800°C 付近からは化合物の結晶化が同時に進行していることを示唆していると考えられる。

#### 5. 今後の課題：

得られたデータをさらに検討し、より詳細なニッケルの還元過程を明らかにしていきたい。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

(1) 佐賀県工業技術センター 平成 19, 20, 21, 22 年度 研究報告書

文部科学省放射線利用・原子力基盤技術試験研究事業「エタノール改質型水素製造触媒のメカニズム解明とその開発」

#### 7. 参考文献

#### 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

・ in situ 測定：加熱や特殊な雰囲気中で行う“その場”測定のこと