

# ゼオライトに包摂された金属ナノ粒子の局所構造解 Local structure elucidation of metal nanoparticles encapsulated in zeolite

木村健太郎, 鹿又緑斗, 後藤秀和, 多湖輝興\*

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kentaro KIMURA, Ryokuto KANOMATA, Hidekazu GOTO, and Teruoki TAGO\*  
Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,  
S1 bldg. #304 and #305 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

## 1 背景と研究目的

ここ数年、産業が発展し続けており、人々の生活水準がますます高くなっていることから、CO<sub>2</sub>排出量の削減が緊急の課題となっている。CO<sub>2</sub>排出量を削減するには、バイオマスを活用し、CO<sub>2</sub>の主な発生源である化石燃料の使用を抑制することが重要である。一方、現在注目を集めている二酸化炭素回収・利用技術 (CCU) により、排煙などから回収した二酸化炭素を高価値の化学物質に変換することが可能である<sup>1</sup>。この CCU は、排出される CO<sub>2</sub> を原料としてエネルギー・燃料資源に変換し、持続可能な社会の実現に大きく貢献する技術であり、これらのリソースの中には、CO<sub>2</sub> から変換できるメタノールは、エネルギーキャリアや陸上輸送用燃料としてだけでなく、MTO (メタノール・オレフィン) 反応などにより炭化水素源としても利用されている。既存の石油プロセスに適用できるため、化石燃料の代替品となります。したがって、CO<sub>2</sub> を原料としたメタノールの合成は非常に注目されている。

CO<sub>2</sub> からのメタノール合成では、Cu と ZnO の界面が重要とされており、各金属種の微粒化がメタノール合成では有効と想定される。金属微粒触媒は、様々な反応に対して高活性を示すことが知られているが、熱により凝集し易いために、活性低下が著しい。筆者らは、熱耐久性を有する金属微粒触媒の調製を行っており、ゼオライトの合成母液と共に、金属とシリカで構成される層状化合物(金属フィロシリケート, Metal-PS)を水熱合成することで、ゼオライト一次粒子間に金属微粒子を固定化すると高活性な金属種に熱安定性を賦与できることを報告した<sup>2</sup>。

そこでメタノール合成反応のために、Cu-PS を金属源として水熱合成を施すことで、Silicalite-1 内包 Cu 微粒触媒を調製した。本調製では、2~3 nm 程度の微粒 Cu を Silicalite-1 に担持することに成功した(Cu@S-1, 図 1)。また、Cu@S-1 に Zn 種を担持することで、含浸法で調製した触媒と比べ、メタノール収率を向上させることが明らかとなった(図 2)。しかしながら、水熱合成前の前処理時間を変更させると、水熱合成後の Cu@S-1 中の Cu 粒子径が変化すること、そしてメタノール収率に影響を与え

ることがわかった。そこで、X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析を行うことで、触媒中の Cu-PS の状態解析を行った。

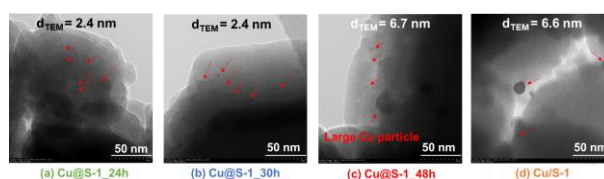


図 1: Silicalite-1 内包 Cu 微粒触媒の TEM 像 (各触媒は 400°C 1 h の H<sub>2</sub> 還元を施したされた, (a) ~ (c) : CuPS-SiO<sub>2</sub> の溶解時間の異なる Cu@S-1 触媒, および (d) 含浸法により調製された Cu/S-1. )

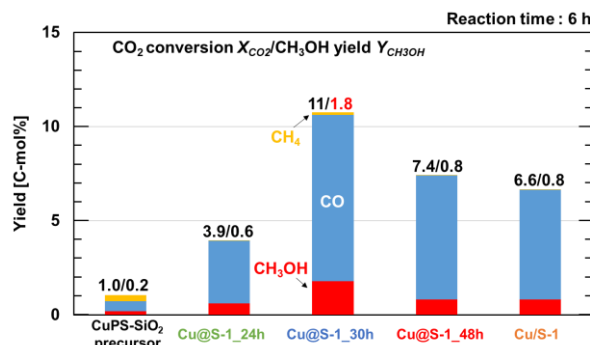


図 2: CuPS-SiO<sub>2</sub>, Cu@S-1, および Cu/S-1 を使用した CO<sub>2</sub> 水素化試験結果 (250°C, 2 MPa)

## 2 実験

### 2.1 触媒調製

Silicalite-1 内包 Cu 触媒 (Cu@S-1) は金属源として層状ケイ酸銅 (CuPS-SiO<sub>2</sub>) を用いて調製した。まず、CuPS-SiO<sub>2</sub> 前駆体を水熱合成により調製した。得られた固体を 100°C で 72 時間水熱処理し、乾燥し、大気下 550°C で 12 時間焼成した。CuPS-SiO<sub>2</sub> の Cu 担持量は約 5.4 wt% とした。次に、粉末状の CuPS-SiO<sub>2</sub> を TPAOH 水溶液に添加し 12 時間攪拌、次に TEOS を添加して Cu 担持量を調整し、数時間 (12 時間, 18 時間, および 36 時間) 攪拌して非晶質 SiO<sub>2</sub> を溶解したこの混合物をテフロンで密閉したス

テンレス製オートクレーブに注ぎ、100°Cで72時間水熱処理を行った。そして、得られた固体を洗浄し、乾燥させ、大気下、550°Cで12時間焼成することで、Silicalite-1でカプセル化されたCuPS (CuPS@S-1)を得た。最後に、H<sub>2</sub>流下、400°Cで1時間還元し、Silicalite-1で内包されたCu触媒 (Cu@S-1)を得た。

## 2.2 実験条件

調製した触媒のXAFS測定は、ビームラインBL-9Cを用いて実施した。測定対象はCu K吸収端であり、測定モードは透過法で実施した。

## 3 結果および考察

本実験では、CuPS-SiO<sub>2</sub>中のSiO<sub>2</sub>量を調整するために、水熱合成前にTPAOHとTEOS中で攪拌することで、前処理を施した。そこで、水熱合成前の前処理時間をXhとし、触媒名をCuPS@S-1\_Xhとした。

図3では、前処理時間を変更した際のCuPS@S-1のCu K吸収端のXANESスペクトルを示す。Cu K吸収端XANESスペクトルのpre-edgeピークに焦点を当てると、CuOのピークと比較して、CuPS-SiO<sub>2</sub>およびCuPS@S-1では高エネルギーへのシフトとCu(OH)<sub>2</sub>に似たピークが観察されました。これは、CuOがCuに対して平面正方晶系の配位環境(4配位)を有するのに対し、CuPSはCuに対して八面体配位環境(6配位)を示し、八面体5配位であるCu(OH)と構造が類似しているためと考える<sup>3</sup>。図3(c)に示すCu K-edge EXAFSスペクトルでは、CuPS-SiO<sub>2</sub>およびCuPS@S-1の2番目の最近接結合長がCuOよりも長かった。これはCuOで第二近接がCuなのに対し、CuPSでは第二近接はSiであり結合距離が長くなるためである<sup>4</sup>。H<sub>2</sub>-TPR測定結果から、CuO/S-1では250~270°CにCuOの還元起因する還元ピークが観察され、CuPS@S-1では還元ピークは300°C付近にシフトした。そのため、CuPS@S-1中のCu種は、CuPS-SiO<sub>2</sub>と同様にシリコンと酸素を介して結合したCuPSの状態が存在していることが明らかである。

また、前処理時間を延長するとpre-edgeピークがよりCu(OH)<sub>2</sub>に近づいた。これはCuPSが一部溶解し、Cu(OH)<sub>2</sub>が生成したと推察される。ゼオライト合成母液にCu(OH)<sub>2</sub>が存在すると、Cuがゼオライト内外に担持されることが懸念され、水素還元中にCuの凝集が起こることが考えられる。これは、メタノール合成反応結果と一致した傾向であり、本触媒合成で用いるCuPS-SiO<sub>2</sub>の状態がCu@S-1の活性に大きく影響を与えることが明らかとなった。

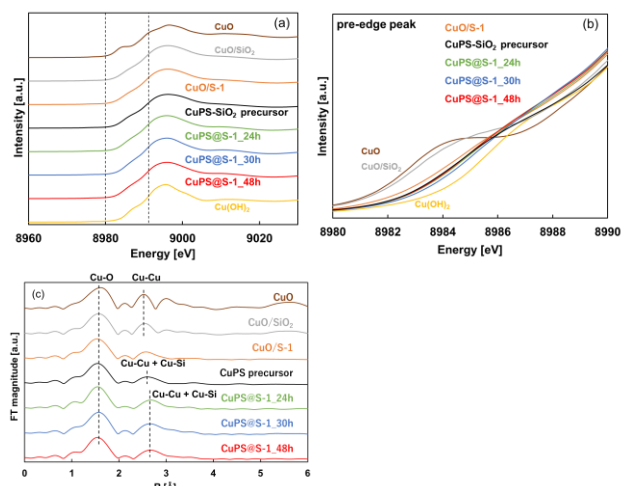


図3: X線吸収微細構造(XAFS)解析結果  
(a), (b) CuPS-SiO<sub>2</sub>, Cu/S-1, および CuPS@S-1触媒のCu K-edge XANES スペクトル, (c) CuPS-SiO<sub>2</sub>, CuO/S-1, および CuPS@S-1のCu K-edge EXAFS スペクトル

## 4 まとめ

金属前駆体としてCuPS-SiO<sub>2</sub>を用いた本触媒合成法では、CuPS-SiO<sub>2</sub>構造を維持しつつゼオライト内部に取り込まれることが明らかになった。

## 参考文献

1. T. A. Atspha et al., *J. CO<sub>2</sub> Util.* 44, 101413 (2021)
2. Zhang et al., *Catalysis Surveys from Asia* 27, 56-66 (2023)
3. Sun et al., *Chem. Sci.* 6, 4993 (2015)
4. Li et al., *Nanotechnology* 33, 435703(2022)

## 成果

1. Ryokuto Kanomata, Koki Awano, Hiroyasu Fujitsuka, Kentaro Kimura, Shuhei Yasuda, Raquel Simancas, Samya Bekhti, Toru Wakihara, Toshiyuki Yokoi, Teruoki Tago, Development of Silicalite-1 encapsulated Cu-ZnO catalysts for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Chemical Engineering Journal* 485, 149896-149896 (2024)
2. CO<sub>2</sub>からのメタノール選択合成を指向したSilicalite-1内包CuZnO触媒の開発 栗野興紀, 鹿又緑斗, G. Buyandelger, 木村健太郎, 藤埴大裕, R. SimancasC, 保田修平, 松本剛, 脇原徹, 横井俊之, 多湖輝興 第39回ゼオライト研究発表会 (2023)
3. 栗野興紀, 鹿又緑斗, 木村健太郎, 藤埴大裕, SIMANCAS, Raquel, 保田修平, 松本剛, 脇原徹, 横井俊之, 多湖輝興, Cu-ZnO内包ゼオライト触媒を用いたCO<sub>2</sub>水素化反応によるメタノール選択合成, 第132回触媒討論会 (2023)
4. 鹿又緑斗, 栗野興紀, 藤埴大裕, 木村健太郎, Raquel Shimancas, 横井俊之, 脇原徹, 保田修平, 松本剛, 多湖輝興, Cuシリケート前駆体としたゼオライト内包Cu系微粒子触媒の開発と二酸

化炭素の水素化によるメタノール合成, 化学工学  
会 第 54 回秋季大会 (2023)

\* tago.t.aa@m.titech.ac.jp