

ソルボサーマル法により合成した Zn 修飾ジルコニアの物性 Characterization of Zn-modified zirconias synthesized by solvothermal method

五十嵐瞳¹, 杉山歩哉¹, 畠山義清¹, 岩本伸司^{1,*}

¹群馬大学大学院理工学府, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Hitomi IGARASHI¹, Fuya SUGIYAMA¹, Yoshikiyo HATAKEYAMA¹, and Shinji IWAMOTO^{1,*}

¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

1 緒言

Zn 修飾 ZrO_2 触媒は CO_2 の水素化によるメタノール合成に高活性を示すことが報告され関心がもたれている[1]。一方、ジルコニアの合成については Zr のアルコキシドを 1,4-ブタンジオール (1,4-BG) 中、 300°C で加熱することで高比表面積な ZrO_2 ナノ結晶が凝集した真球状の形態のメソポーラスな粒子が得られることが報告されており[2], その触媒材料への活用に関心がもたれている。本研究では、異なる方法で調製した Zn 修飾 ZrO_2 の物性測定の結果について報告する。

2 実験

ZnO-ZrO_2 試料の調製は、ソルボサーマル法 (ST 法) および共沈法で行った。ST 法では所定量の $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ と $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 1,4-ブタンジオールに加え、オートクレーブ中、 300°C で 2 時間加熱して生成物を得た。一方、共沈法では所定量の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液を 70°C で加熱し、これに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を滴下して生じる沈殿を遠心分離して回収したのち 100°C で乾燥させ、試料を得た。得られた試料は空气中、 500°C で焼成したのち、物性測定および CO_2 水素化反応を行った。 CO_2 水素化反応は、 500°C で焼成した触媒 0.500 g を反応管に充填し、 $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/3/1$ の混合ガスを圧力 10 bar 、流速 30 mL/min (STP) で流通させて行った。

3 結果および考察

図 1 には XRD 測定結果を示す。ST 法では、Zn/Zr が 5/95-13/87 の範囲ではブロードな正方晶 ZrO_2 のピークのみがみられ、 ZnO-ZrO_2 固溶体のナノ結晶が生成したと考えられる。20/80 以上になると正方晶 ZrO_2 とともに ZnO のシャープなピークもみられた。これらの試料では 500°C 焼成後でも大きな変化はみられなかった。一方、共沈法で調製した試料はいずれも無定形であったが、 500°C 焼成後では Zn/Zr 比が 0/100 および 5/95 の試料では正方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 の混相、10/90-33/67 では正方晶 ZrO_2 、50/50 以上では正方晶 ZrO_2 と ZnO のピークがみられた。また、ST 法の試料に比べ、 ZrO_2 のピークはシャープであり、逆に ZnO のピークはブロードであった。

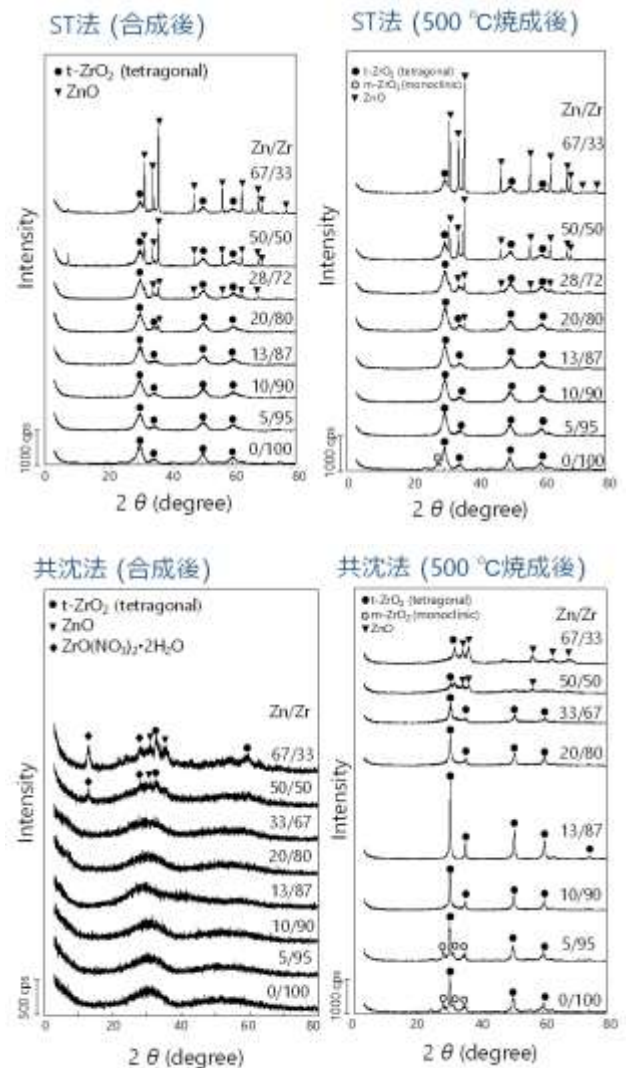


図 1 Zn 修飾 ZrO_2 試料の XRD 測定結果。

図 2 には ST 法で得られた生成物の SEM 像を示す。Zr 源のみを ST 処理した場合、数 μm の球状粒子が得られたのに対し、少量の Zn 源を加えると粒径の小さな球状粒子が得られた。

図 3 および表 1 には 500°C 焼成後の試料の N_2 吸着測定結果を示す。ST 法で調製した試料は比表面積細孔容積が大きく、特に少量の Zn を添加した試料 (5/95-28/72) で高比表面積の生成物が得られた。

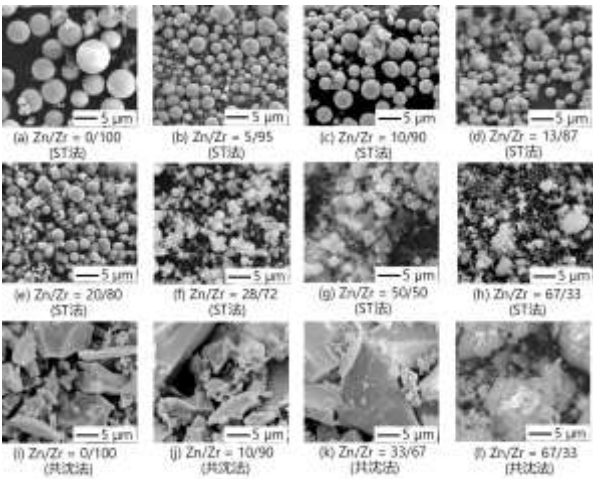


図2 Zn修飾ZrO₂のSEM像.

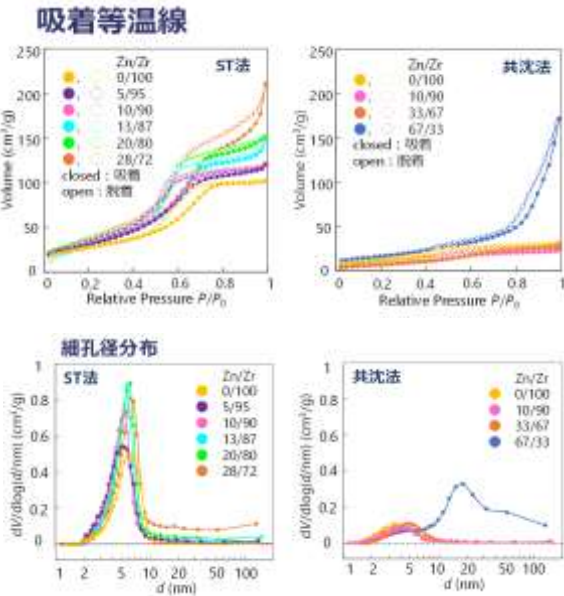


図3 Zn修飾ZrO₂の窒素吸着測定結果.

表1 Zn修飾ZrO₂の窒素吸着測定結果

合成法	Zn/Zr	比表面積 (m ² /g)		細孔容積 (cm ³ /g)	
		BET法	外表面積*	全容積	メソ孔*
ST法	0/100	111	5.6	0.16	0.15
	5/95	120	24.8	0.19	0.16
	10/90	125	16.3	0.18	0.16
	13/87	123	24.5	0.23	0.16
	20/80	128	43.9	0.23	0.17
	28/72	127	80.9	0.33	0.13
	50/50	91.1	n.d.	0.48	n.d.
	67/33	67.8	n.d.	0.37	n.d.
共沈法	0/100	42.0	8.8	0.05	0.03
	5/95	39.1	5.9	0.04	0.03
	10/90	28.8	3.7	0.04	0.03
	13/87	36.4	1.2	0.03	0.02
	20/80	33.3	4.3	0.04	0.04
	33/67	26.2	5.4	0.04	0.03
	50/50	37.0	n.d.	0.11	n.d.
	67/33	60.6	n.d.	0.27	n.d.

*V_{tot}プロットから算出

また5 nm付近の細孔容積が増大し、外表面積が顕著に増大した。表2にはZn修飾ZrO₂によるCO₂水素化反応結果を示す。ST法により合成した試料は、共沈法で調製した試料よりもCO₂転化率およびメタノール選択率が高く、高いメタノール収率を示した。

表2 Zn修飾ZrO₂のによるCO₂水素化反応結果

触媒	反応温度 (°C)	CO ₂ 転化率 (%)	MeOH選択率 (%)	生成速度 (mL h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	
				MeOH	CO
Zn/Zr = 13/87 (ST法)	250	1.3	72.5	6.5	2.5
	275	2.8	62.0	12.5	7.7
	300	4.5	30.9	10.0	22.5
	325	8.9	4.6	3.0	61.0
Zn/Zr = 13/87 (共沈法)	250	0.9	63.0	4.0	2.3
	275	1.9	55.2	7.6	6.2
	300	3.5	37.5	9.5	15.8
	325	6.0	10.3	4.4	38.7

図4にはZn K-edge XAFSの結果を示す。共沈法で調製したZn/Zr=10/90, 13/87の試料では9680 eV付近のピークが比較的に大きく、ZnO相がより多く含まれていることが示唆された。ST法で調製した試料では9680 eV付近のピークが小さかった。これはZn種が高分散しているためと考えられ、このようなZn種がCO₂水素化反応に寄与しているものと考えられる。

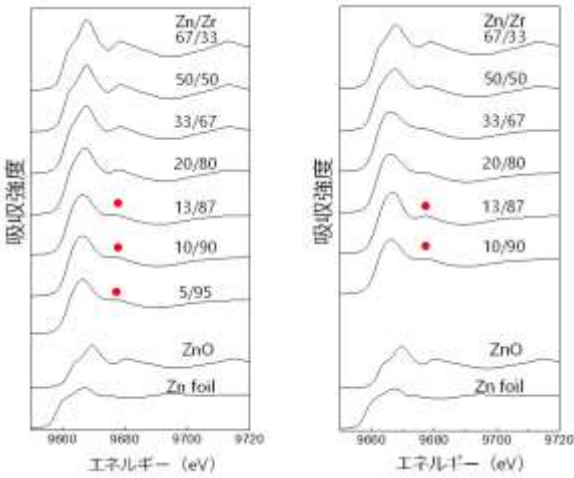


図4 Zn修飾ZrO₂のZn K-edge XAFS スペクトル.

謝辞

Zn修飾ZrO₂触媒によるCO₂水素化反応は北海道大学菊地隆司先生、多田昌平先生にご協力いただきました。厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. Wang *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**, e1701290 (2017).
- [2] S. Kongwudthiti *et al.*, *Ceram. Intern.*, **29**, 807 (2003).

* siwamoto@gunma-u.ac.jp