

時間分解 DXAFS 法による CO-NO 反応における SiO₂ 担持 Ni 化学種の動的解析

山下翔平, 松岡哲也, 片山真祥, 稲田康宏
立命館大学生命科学部応用化学科

Dynamic Analysis of Ni Species Supported on Silica under CO-NO Reaction Conditions by Means of Time-Resolved DXAFS Technique

Shohei YAMASHITA, Tetsuya MATSUOKA, Misaki KATAYAMA, Yasuhiro INADA
Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University

Abstract

CO および NO 雰囲気下における SiO₂ 担持 Ni 化学種の化学状態変化について XAFS 法を用いて観測し、熱力学的観点と速度論的観点からその特徴を解析した。CO および NO による担持 Ni 化学種の酸化還元反応は、873 K において定量的かつ可逆的に進行する。CO-NO 反応中の金属 Ni 粒子は、NO による酸化反応によってその一部が NiO に変化しつつ、引き続き CO による還元反応によって再び金属 Ni 粒子を再生する挙動の観測に成功した。CO および NO の混合ガスの組成の違いによって反応中に生成する NiO 量が増減し、それが触媒反応速度に影響を及ぼす要素であることを明らかにした。

1. はじめに

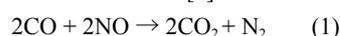
SiO₂ や Al₂O₃ などの酸化物担体に担持された不均一系触媒は、活性中心となる金属化学種が高分散担持された状態でその機能を発現する。このような不均一系触媒を用いた気固界面での触媒反応において、触媒反応環境下における担持金属化学種の化学状態を知り、触媒活性種と反応ガスとの反応挙動に関する知見を得ることは、触媒反応の詳細なメカニズムを知る上で必要不可欠であると同時に、より高性能な触媒反応系の設計へ向けての重要な指針となる。

担持 Ni 触媒は、メタンの水蒸気改質や二酸化炭素改質などに活性を有し、水素や合成ガスの製造への応用が期待されている [1-3]。Ni は貴金属に比べて埋蔵量が多く、コストの面で優れるため、貴金属の代替材料としても注目される。一方で、反応ガスや生成ガスによって触媒反応中に炭素堆積が生じ易く、活性種の被覆による失活を引き起こすことや、高温域での Ni 粒子の凝集化による影響など、安定かつ長時間使用することが困難な問題を抱えているため、性能改善を目指した研究が進められている [3,4]。

触媒性能の向上や新規触媒開発を目指すためには、触媒反応メカニズムを理解することが必須であり、そのためにも反応条件下における触媒活性種の化学状態の理解が重要である。筆者らは、X線吸収微細構造法 (XAFS 法) を用いて不均一系触媒の反応機構を解明することを目的に研究を展開している。これまで、SiO₂ 担持 Ni 触媒について酸素および水素雰囲気下における Ni 化学種の化学状態変化を明らかにした。さらに、動的過程の XAFS 測定が可能な分散型時間分解 XAFS 法 (DXAFS 法) を用いて、酸素あ

るいは水素ガス雰囲気下での Ni 化学種の状態変化を動的に観測し、速度論的な解析から酸化還元反応のメカニズムを解明した (Fig. 1 参照) [5,6]。本稿では、これまでの知見を基に、触媒反応としてより実用的な CO-NO 反応条件下における Ni 化学種の状態変化についての解析結果を紹介する。

式 (1) で表される CO-NO 反応は、CO の酸化と NO の還元を同時に達成することで、有害ガスを無害化させる有用な触媒反応系である [7]。



CO-NO 反応は幅広く研究されてきた触媒反応の一つであり、Pt や Pd を始めとする貴金属が高い活性を示すことで

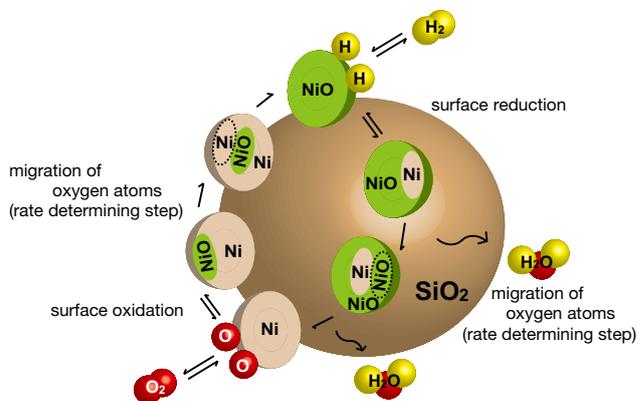


Figure 1 The redox mechanisms of the Ni species supported on SiO₂ at 873 K under the H₂ or O₂ environment.

知られている。Pt, Pd, Rh の 3 種の貴金属を使用した三元触媒は、ガソリン自動車などからの有害な排気ガスを高効率で浄化するために広く利用されてきた [8,9]。また、ペロブスカイト型の酸化物に担持した Pd 触媒では、触媒の劣化要因である貴金属粒子の凝集化を抑制し、貴金属の使用量を削減することに成功している [8]。現在、Ni や Co, Cu など、貴金属以外の遷移金属上で、CO や NO が反応した際の触媒の働きに関する研究が幅広く行われている [7, 10-15]。しかしながら、CO や NO が共存する条件下での触媒活性種の化学状態という最も基本的な点については、十分に理解されていないのが現状である。そこで本研究では、資源的に優れている Ni を用いた SiO₂ 担持 Ni 触媒を対象に、CO 及び NO 雰囲気下における担持 Ni 化学種の化学状態変化について XAFS 法を用いて解析し、その反応特性の理解と CO-NO 反応への利用の可能性について検討した。CO もしくは NO 雰囲気下での昇温過程における Ni 化学種の化学状態を解析し、その特性を明らかにした。そこで得られた知見を基に、DXAFS 法を用いて CO と NO の混合ガス雰囲気下での Ni 化学種の化学状態の動的変化を追跡し、その反応過程における Ni 化学種の動的挙動について明らかにした。

2. 実験

含浸法を用いて 10 wt% の SiO₂ 担持 Ni 触媒を調製した。Ni(NO₃)₂·6H₂O を溶かした水溶液中に SiO₂ (JRC-SIO-10, 富士シリシア) を加えて攪拌し、343 K で十分に乾燥させた後、空気下において 873 K で 3 h 焼成した。

焼成後の触媒試料の CO による昇温還元ならびに NO による昇温酸化過程について、Ni-K 吸収端での *in-situ* XAFS 測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構の PF

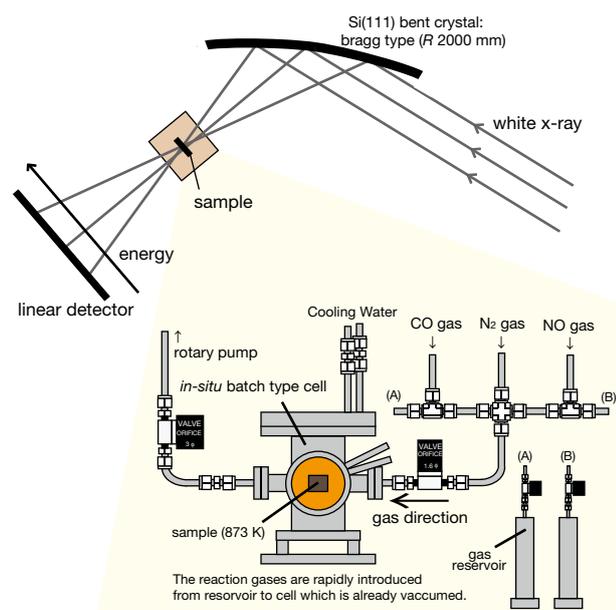


Figure 2 Concept of the DXAFS optics in the Bragg-type configuration, *in-situ* Batch-type observation cell, and reaction gas injection system for the DXAFS measurements.

BL-9C において行った。ガスフロー型反応セル内に所定量の試料を配置し、反応ガスをフローさせながら 10 K/min で昇温した。1 スペクトルの測定時間を 1 min とし、2 min 間隔での測定を行った。反応ガスは He によって 1 vol% に希釈し、昇温およびその後の放冷中の室温から 423 K までの低温度域では、He のみの雰囲気下に置くことで、毒性の高い Ni(CO)₄ の生成が進行しない条件で実験を行った [16]。始めに CO/He によって 1023 K まで昇温還元し、放冷した後、引き続いて NO/He による 973 K までの昇温酸化を行った。

DXAFS 法によって、CO と NO の混合ガス雰囲気下における SiO₂ 担持 Ni 触媒の化学状態の動的解析を観測した。測定は高エネルギー加速器研究機構の PF-AR NW2A で行った [17]。Fig. 2 中の金属容器 (A) および (B) に純 CO および純 NO をそれぞれ所定圧で一旦分取した後、それらを混合させた。予め真空排気したセル内に混合ガスを迅速導入して反応を開始させ、その後の XAFS スペクトルを約 1 s の時間間隔で連続測定した。なお、全ての実験操作は実験ハッチ外から制御可能であり、使用後のガスは全て排ガス処理装置を通して処理した。

3. CO または NO 雰囲気下における Ni 化学種の化学状態変化

Fig. 3 に示した XANES スペクトル変化から、CO 雰囲気下での昇温還元過程では、始めに存在した NiO 化学種が温度上昇に伴い金属 Ni へと還元されることがわかった。また、その後の NO 雰囲気下での昇温過程では、生成した金属 Ni が再び NiO の状態まで酸化した。両過程において、反応の開始および終了時の XANES スペクトルは NiO または金属 Ni に一致し、その間の変化に明確な等吸収点が観測されたことから、NiO と金属 Ni 間での酸化還元反応が定量的かつ可逆的に進行することが示された。

EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数も、XANES スペクトルと同様に、CO による還元反応では 770 K 付近から、NO による酸化反応では 576 K 付近から大きくピークが変化した。得られた構造パラメータについては、約 5 であった NiO の最近接 Ni-O の平均配位数 (N_{Ni-O}) が消失する変化が 770 K 付近に観測され、その間に金属 Ni の最近接 Ni-Ni の平均配位数 (N_{Ni-Ni}) が約 10 にまで増加した。その後の NO による酸化反応時では、576 K から 873 K にかけて N_{Ni-O} の増加および N_{Ni-Ni} の低下が確認された。以上の結果は、CO および NO を用いた酸化還元反応が 873 K において定量的かつ可逆的に進行することを意味している。

また、H₂ および O₂ を同一試料に対してフローしながら昇温した実験結果と比較すると、その反応特性に大きく 2 つの違いが現れた。1 つは、反応温度が CO と H₂、および、NO と O₂ 間で異なることであり、CO と H₂ 間では約 200 K、NO と O₂ 間では約 100 K の温度差が現れた。これは、反応剤の持つ還元力もしくは酸化力の強さが影響すると考えられ、H₂ よりも還元力の弱い CO、O₂ よりも酸化力の弱

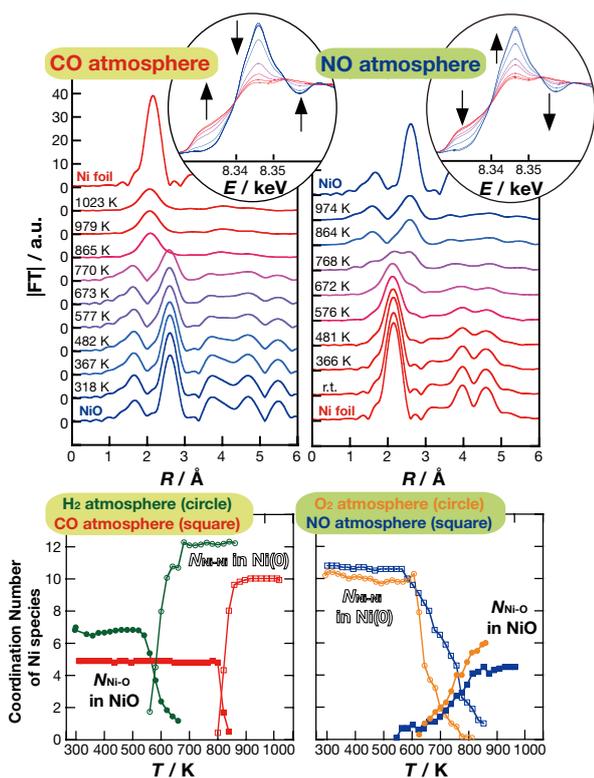


Figure 3 XANES spectra and Fourier transform functions, average coordination number change of the Ni species as a function of temperature during the heating processes under CO or NO atmosphere. The optimized values of $N_{\text{Ni-O}}$ and $N_{\text{Ni-Ni}}$ for the Ni species under CO or NO atmosphere are compared with those under H_2 or O_2 atmosphere.

いNOによって、いずれも比較的高温域で反応が進行したと解釈される。もう一つは、 H_2 および O_2 での酸化還元反応よりも、CO および NO を用いた実験で、 $N_{\text{Ni-O}}$ および $N_{\text{Ni-Ni}}$ がより小さい値をとることである。先行研究において、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した Rh 金属粒子と CO を反応させた場合、Rh 金属表面に CO 分子が吸着し、Rh 金属間の結合が切れ、Rh 金属粒子が分散化されることが報告されている [18]。Ni の場合においても、反応ガスに用いた CO 分子によって金属 Ni 原子の結合が切断され、Ni 粒子の分散化が促進された可能性が示唆される。また、 O_2 雰囲気下と比べて NO 雰囲気下の方が $N_{\text{Ni-O}}$ は約 1 小さく、NO による NiO 粒子の凝集化の抑制が示唆された。

4. CO+NO 混合ガス雰囲気下における Ni 化学種の動的変化

前節の測定結果を基に反応温度を 873 K に設定し、CO と NO の混合ガスを Ni 試料に迅速導入することで開始させた反応過程についての DXAFS 測定を行った。等物質量比の CO と NO の混合ガスを迅速導入した際の XANES スペクトルの時間変化を Fig. 4 に示す。

混合ガスの導入直後から 70 s 間において、まずは金属 Ni から NiO への酸化反応が観測された。しかしながら、70 s 後の XANES スペクトルは完全には NiO に対応しておらず、標準試料との比較による組成解析から、金属 Ni の約 6 割が NiO へ酸化したことがわかった。興味深いことに、

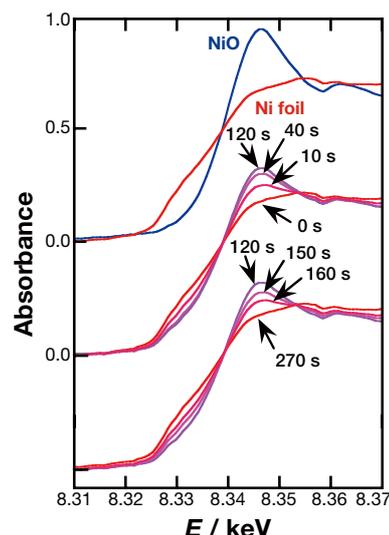


Figure 4 XANES spectral change after a rapid injection of the gas mixture of CO and NO to the metallic Ni catalyst measured at 873 K. The gas pressure ratio of CO:NO was 1.0:1.0, and the total gas pressure was set to 3.4 kPa.

70~120 s の時間域ではそのスペクトルは形状を維持し、その後の時間域において先の酸化反応での変化が逆に進行し、270 s 後には再び金属 Ni を再生した。この一連のスペクトル変化から、CO および NO が共存する環境下での Ni 化学種は、まず NO が酸化剤として働くことで式 (2) の反応により NiO が生成し、その生成量の増加に伴い式 (3) の反応によって NiO が再び金属 Ni へと還元されると考えられる。双方の反応速度が一致することで定常状態に達し、見かけ上、一定の吸光度を示す時間域が現れたと解釈される。



ここで、 N_2 および CO_2 の生成については、ガスクロマトグラフィーによるガス分析によって確認した。また、XANES スペクトル変化が金属 Ni と NiO 間での等吸収点を有していたことから、混合ガス導入時においても金属 Ni と NiO の 2 成分系の化学状態変化であることがわかった。以上の結果より、CO と NO の混合ガス雰囲気下において、Ni 化学種は NO による酸化と CO による還元を繰り返すことにより、CO-NO 反応の触媒として作用することを明らかにした。

様々な混合比での CO と NO の混合ガスを 873 K において迅速導入した際の、8.346 keV における X 線吸光度の時間変化を Fig. 5 にまとめる。CO:NO = 2.0:3.0 を除いた条件では、部分的な NiO の生成を意味する吸光度の増大を示した後、再び元の値にまで戻ることから、Ni 化学種の酸化還元反応を介して CO-NO 反応が進行したことが明らかである。CO:NO = 2.0:3.0 の条件では、ガス導入から 10 min 経過後には約 8 割の金属 Ni が再生しており、反応ガス中の CO の物質量が低下したことで、金属 Ni を再生するまでに長時間を要したものと理解される。

反応ガスの混合割合に応じて、反応の過渡過程で一定値

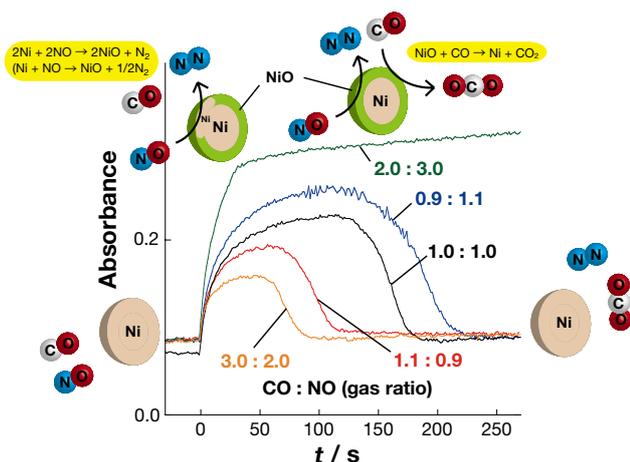


Figure 5 The X-ray absorbance change as a function of time after a rapid injection of the gas mixture of CO and NO at 873 K under various pressure ratio of CO:NO. The total pressure of the mixed gas was 3.4 kPa, and the proposed reaction scheme of the CO-NO reaction is drawn schematically.

をとる吸光度の値に違いが見られた。CO に対する NO の物質比の増加に伴い、NiO の生成量が增大する傾向があり、さらに、金属 Ni を再生するまでに要する時間が伸長した。定常状態において生成している NiO の存在割合は、CO:NO = 3.0:2.0 において約 4 割、0.9:1.1 では約 7 割と、酸化剤である NO の物質量の増加によって大きくなり、Ni 粒子の深部にまで酸化反応が進行すると考えられる。また、その再還元に時間を要することに加え、還元剤である CO の物質量が低下することで、NiO の還元反応速度の低下が引き起こされたと解釈される。以上の結果から、CO および NO の混合比は定常状態での Ni 化学種の化学状態に大きく影響し、それによって触媒反応速度にも影響を及ぼす重要な要素であることが明らかになった。

5. まとめ

CO および NO 雰囲気下での SiO₂ 担持 Ni 化学種の化学状態変化について XAFS 法を用いて観測し、熱力学的観点と速度論的観点から触媒活性化学種自身の反応を解析した。

CO 雰囲気下における還元過程と NO 雰囲気下における酸化過程の両者において、金属 Ni と NiO の 2 成分間の化学状態変化が観測され、CO 雰囲気下では NiO から金属 Ni へ、NO 雰囲気下では金属 Ni から NiO へと、873 K 以上において定量的かつ可逆的に酸化還元反応が進行することがわかった。CO と H₂ での還元過程を比較すると、CO 雰囲気下の方が約 200 K 高温側で金属 Ni へ還元され、粒子の小さい金属 Ni が生成することが明らかになった。その反応温度の差は、CO が H₂ に比べて還元力が弱いためであり、また、CO による Ni 粒子の分散化が促進されたと考えられる。NO 雰囲気下で生成する NiO の粒子が O₂ 下 に比べて小さいことも、NO による凝集化の抑制が原因と考えられる。

CO と NO の混合ガス導入後の Ni 化学種の化学状態変

化について DXAFS 法を用いて解析した結果、まず部分的に NiO へ酸化された後で再び金属 Ni が再生される動的変化の観測に成功した。これは、Ni 触媒の酸化還元反応を介して CO-NO 反応が進行したことを意味し、CO-NO 反応への Ni 触媒の利用の可能性を示す知見を得た。混合ガスの組成を変えると、反応中に生成する NiO の割合に違いが見られ、それに呼応して触媒反応速度も大きく変化することがわかった。

謝辞

本研究における高エネルギー加速器研究機構での XAFS 測定は、共同利用実験課題 (2013G596, 2015G544) によって実施された。XAFS 測定において、数多くのご協力を頂きました高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の丹羽尉博技師を始めとするスタッフの皆様にご心より感謝致します。

引用文献

- [1] M. A. Nieva, M. M. Villaverde, A. Monzon, T. F. Garetto, and A. J. Marchi, *Chem. Eng. J.*, **235**, 158 (2014).
- [2] A. R. S. Rad, M. B. Khoshgouei, and A. R. Rezvani, *J. Mol. Catal. A*, **344**, 11 (2011).
- [3] V. M. Gonzalez-Delacruz, R. Pereniguez, F. Ternero, J. P. Holgado, and A. Caballero, *ACS Catal.*, **1**, 82 (2011).
- [4] Y.-S. Oh, H.-S. Roh, K.-W. Jun, and Y.-S. Beak, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 1387 (2003).
- [5] S. Yamashita, M. Katayama, and Y. Inada, *J. Phys. Conf. Ser.*, **430**, 012051 (2013).
- [6] S. Yamashita, Y. Yamamoto, M. Katayama, and Y. Inada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1629 (2015).
- [7] A. Romero-Galarza, K. A. Dahlberg, X. Chen, and J. W. Schwank, *Appl. Catal. A*, **478**, 21 (2014).
- [8] Y. Nshihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, *Nature*, **418**, 164 (2002).
- [9] H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe, *J. Catal.*, **216**, 433 (2003).
- [10] A. Beniya, N. Isomura, H. Hirata, and Y. Watanabe, *Surf. Sci.*, **613**, 28 (2013).
- [11] A. B. Hungria, J. J. Calvino, J. A. Andreson, and A. Martinez-Arias, *Appl. Catal. B*, **62**, 359 (2006).
- [12] J. G. Chen, W. Erley, and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **227**, 79 (1990).
- [13] Y. Wang, A. Zhu, Y. Zhang, C. T. Au, X. Yang, and C. Shi, *Appl. Catal. B*, **81**, 141 (2008).
- [14] L. F. Liotta, G. Pantaleo, G. D. Carlo, G. Marci, and G. Deganello, *Appl. Catal. B*, **52**, 1 (2004).
- [15] L. Liu, J. Cai, L. Qi, Q. Yu, K. Sun, B. Liu, F. Gao, L. Dong, and Y. Chen, *J. Mol. Catal. A*, **327**, 1 (2010).
- [16] M. Mihaylov, K. Hadiivanov, and H. Knozinger, *Catal.*

Lett., **76**, 59 (2001).

[17] Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa, and M. Nomura, AIP Conf. Proc., **879**, 1230 (2006).

[18] A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura, and Y. Iwasawa, Angew. Chem. Int. Ed., **42**, 4795 (2003).

(原稿受付：2016年6月21日)

著者紹介

山下翔平 Shohei YAMASHITA



立命館大学生命科学部応用化学科
助教

〒525-8577

滋賀県草津市野路東 1-1-1

TEL: 077-561-4903

FAX: 077-561-2659

e-mail: yamasho@fc.ritsumei.ac.jp

略歴：2016年立命館大学生命科学研究科博士課程修了，2016年立命館大学生命科学部応用化学科助教。博士（理学）。

最近の研究：触媒反応ガス雰囲気下における活性種の動態解析。

趣味：献血，ソフトボール。