

時間分解 EXAFS 分光法による Co/SiO<sub>2</sub> 触媒の乾燥, 焼成過程における Co ナノクラスターの動的構造変化の *in-situ* 観察 :  
含浸溶液へのキレート剤添加の影響

***In-situ* observation of dynamic processes on the structure of Co nanoclusters during the drying and calcinations of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst by means of time-resolved EXAFS spectroscopy: Effect of the addition of chelating agents into the impregnating solution**

小泉直人, 浜辺雄輔, 吉田昇平, 鄭城鳳, 井比幸也, 早坂康彦, 山田宗慶

Naoto Koizumi, Yusuke Hamabe, Shouhei Yoshida, Sungbong Jung, Yukiya Ibi, Yasuhiko Hayasaka,  
Muneyoshi Yamada

東北大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

本研究では, 筆者らが独自に見出したキレート剤による Co/SiO<sub>2</sub> 触媒の Fischer-Tropsch 合成活性の向上効果をさらに発展させるため, 触媒の調製過程 (含浸, 乾燥, 焼成, H<sub>2</sub> 還元過程) における Co 種の微細構造に及ぼすキレート剤の効果を *in-situ*, *ex-situ* Co K-edge EXAFS によって調べた. 今回, *in-situ* 測定に関しては予想された成果をあげることができなかったが, *ex-situ* 測定によって含浸, 乾燥過程においてキレート剤 (シクロヘキサンジアミン四酢酸) が Co イオンとの錯形成を通して Co-SiO<sub>2</sub> 間の相互作用を制御するだけでなく, 錯形成に関与しない Co に関しても SiO<sub>2</sub> との相互作用に影響を及ぼして高活性をもたらすという興味深い知見が得られた.

キーワード : Fischer-Tropsch 合成, Co/SiO<sub>2</sub> 触媒, キレート剤, *In-situ* QEXAFS

【背景と研究目的】

環境問題, エネルギー問題の観点から Fischer-Tropsch 合成 (FTS) 反応の重要性は年々増している. この反応には Fe, Co, Ru 触媒が高い活性を示すことが知られている. 特に, Co 触媒は触媒コストと触媒活性, 選択性のバランスに優れているため, 一層の活性向上が望まれている. この触媒は通常, Co 前駆体を担体に含浸後, 乾燥, 焼成して調製され, FTS 反応の直前に H<sub>2</sub> 還元が施される. H<sub>2</sub> 還元によって担体上に形成する金属 Co 種をいかに高分散させることができるかが, 高活性を得るうえで重要と考えられている<sup>1)</sup>.

Co 触媒の調製にはこれまでに様々な担体や前駆体がいわれてきたが, 一般的には担体として SiO<sub>2</sub> が, Co 前駆体として硝酸 Co 水溶液が用いられる. この場合には, H<sub>2</sub> 還元時に焼成後に形成する Co 種の 90%以上を金属状態へと還元できるものの, 形成する金属 Co 種の粒子サイズは 20-40 nm と報告されており<sup>2,3)</sup>, 金属 Co 種の分散性は比較的低い. 一方, 硝酸 Co 水溶液のかわりに酢酸 Co<sup>2)</sup>, シュウ酸 Co<sup>4)</sup>, あるいは硝酸 Co と酢酸 Co の混合物<sup>2)</sup>溶液を用いると, より高分散した金属 Co 種を得ることができるが, H<sub>2</sub> 還元時の Co の還元性は著しく低下してしまう. 特に, 酢酸塩を用いると Co の還元がほとんど進行しないので, 得られる触媒は低活性である<sup>5)</sup>. H<sub>2</sub> 還元時の Co の還元性や金属 Co 種の分散性は触媒調製過程における Co 種と SiO<sub>2</sub> との相互作用に依存するので, Co 前駆体の種類 (構造) が Co 種と SiO<sub>2</sub> との相互作用に影響を及ぼすことが示唆されるが, そのメカニズムは明らかになっていない.

一方、筆者らはこれまでに知られていない新規な Co 前駆体を用いることによって担体との相互作用を制御して、高活性触媒を調製することを試みてきた。特に、ある種のキレート剤が Co イオンと安定な錯体を形成することに注目して、キレート-Co 錯体を前駆体とする触媒調製を試みてきた。その結果、硝酸 Co 水溶液にニトリロ三酢酸 (NTA) を添加したものを SiO<sub>2</sub> 担体に含浸、乾燥、焼成すると、FTS 活性が約 3 倍向上することを見出した<sup>6)</sup>。さらに、様々なキレート剤あるいは有機酸を用いて触媒を調製して、各触媒の FT 合成活性を Co イオンとの錯形成定数 (log K<sub>Co</sub>) に対してプロットすると、NTA を頂点とする火山型の関係が得られることも見出した<sup>6)</sup>。焼成後および還元後の触媒のキャラクタリゼーションによって、硝酸 Co 水溶液への NTA の添加によって焼成後の Co の還元性は影響を受けないのに対して、焼成後の Co 種の分散度が向上し、結果的に H<sub>2</sub> 還元後に形成する金属 Co 種の分散度は約 3 倍向上することが明らかとなった<sup>6,7)</sup>。これらの結果から、含浸溶液中に適度な安定性を有する NTA-Co 錯体が形成すると、高い還元性と高い分散性が得られ、金属 Co 表面積が増大するため高活性が得られると推定された。既に述べたように、これまでに知られている Co 前駆体では Co の還元性と金属 Co 種の分散性はトレードオフの関係にあるので、NTA-Co 錯体を前駆体を用いると、触媒調製過程においてこれまでに知られていないタイプの Co-SiO<sub>2</sub> 相互作用が形成して高活性が発現すると推定された。

一方、上記の触媒調製法では、高濃度硝酸 Co 水溶液への NTA の溶解度が低いため Co の担持量を 5 mass% より高くできないという問題があった。この問題を克服するために、筆者らは SiO<sub>2</sub> にキレート剤のみを含む水溶液を含浸、乾燥した後、硝酸 Co 水溶液を含浸、乾燥、焼成して触媒を調製することを試みた (この触媒調製法を以下、逐次含浸法と呼ぶ)。その結果、逐次含浸法によって Co の担持量を少なくとも 20 mass% まで増加できること、Co 担持量が 20 mass% のときにもキレート剤による活性向上効果が発現することを見出された<sup>8,9)</sup>。特にキレート剤としてシクロヘキサンジアミン三酢酸 (CyDTA) を用いると、従来のチャンピオンデータを上回る高活性が得られた。さらに、逐次含浸法によって Co 担持量が 20 mass% でも高分散金属 Co 種が効率よく形成し、大きな金属 Co 表面積が得られることも明らかとなった。

以上に述べた背景に基づき、本研究では筆者らが独自に見出したキレート剤による FTS 活性の向上効果を分子レベルで解明すること、特に触媒調製過程で形成する Co-SiO<sub>2</sub> 間の相互作用に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、触媒の乾燥、焼成ならびに還元過程にわたる Co 種の動的構造変化を *in-situ* で観察することを試みた。この目的のため、Co 触媒の乾燥、焼成および H<sub>2</sub> 還元過程における Co 周囲の微細構造を *in-situ*, *ex-situ* quick EXAFS (QEXAFS) 法によって調べた。

## 【実験】

### 1) 触媒調製

SiO<sub>2</sub> 担体には Q-15 (触媒学会参照触媒) を 150–250 μm に整粒したものをを用いた。この SiO<sub>2</sub> 粉末にまず、CyDTA を含む水溶液を含浸し、乾燥 (378 K, 12 h) した後、Co の担持量が金属換算でそれぞれ 5, 10, 20 mass% となるように Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液を含浸した。含浸後の触媒を、以下に述べる *in-situ* 測定に供した。一方、乾燥後、あるいは焼成後の触媒の EXAFS を測定する場合には、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液を含浸したものを電気炉にて乾燥 (378 K, 12 h)、焼成 (723 K, 4 h) してから測定に供した。このようにして調製した触媒を以下、Co(X)/CyDTA(Y)/SiO<sub>2</sub> と表記する。ここで、X は SiO<sub>2</sub> 重量基準の Co 担持量 (金属 Co 換算)、Y は Co<sup>2+</sup> と CyDTA のモル比である。本研究では CyDTA の担持量を一定としているので、Co 担持量が多い触媒ほどこの比が大きく、それぞれ 1 (5 mass%-Co)、2 (10 mass%-Co)、4 (20 mass%-Co) mol-Co mol-CyDTA<sup>-1</sup> である。CyDTA は Co イオンと 1:1 の錯体を形成するので、Co 担持量が 10 mass% 以上の触媒では担持したすべての Co のうち半分、ないし 1/4 の Co イオンとだけしか錯体を形成しないことになる。

### 2) Co K-edge EXAFS 測定

Co K-edge EXAFS の測定はすべて BL14B2 にて行った *In-situ* 測定を行う場合には、ビームラインに備え付けの石英製セルを用いた。本研究では、以下に述べる 3 種類の EXAFS 測定を試みた。

(1) 乾燥, 焼成過程の *in-situ* QEXAFS 測定: 含浸後の粉体触媒 (粒径=150–250  $\mu\text{m}$ ) をペレット ( $\phi 10$ , 厚み=3–5 mm) に成形したものを *in-situ* セルに設置して, セルに 20%O<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub> 気流を 30 mL min<sup>-1</sup> で流通した. 室温から 723 K まで 1 K min<sup>-1</sup> で昇温しながら Co K-edge EXAFS を測定した.

(2) H<sub>2</sub> 還元過程の *in-situ* QEXAFS 測定: (1) の測定で 723 K まで昇温した後, 室温まで降温してから, 高純度 H<sub>2</sub> (99.9999%, 30 mL min<sup>-1</sup>) を流通して, 室温から 773 K まで 2.5 K min<sup>-1</sup> で昇温しながら Co K-edge EXAFS を測定した.

(3) 室温での *ex-situ* EXAFS 測定: 電気炉にて乾燥 (383 K) あるいは焼成 (723 K) した粉体触媒をペレットに成形したものを EXAFS 測定に供した.

EXAFS の解析にはリガク社製のソフトウェア (REX2000) を使用して通常法で行った. 配位数と原子間距離の算出は, 市販の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末の EXAFS スペクトルから抽出した Co-O, Co-Co 配位殻の後方散乱振幅, 位相シフトを用いて, カーブフィッティング法により行った.

#### 【結果および考察】

(1) 乾燥, 焼成過程の *in-situ* QEXAFS 測定: まず, キレート剤を用いずに調製した基準触媒 (Co(20)/SiO<sub>2</sub>) の EXAFS のフーリエ変換 (以下, FT-EXAFS と略す) を図 1 に示す. 含浸直後の触媒の FT-EXAFS には 0.17 nm 付近に非対称なピークが観察される (図中, (a) のスペクトル). この FT-EXAFS は参照として測定した Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 粉末のものと同じであった. このピークは 383 K まで昇温しても保持されるが, 483 K まで昇温すると低距離側にシフトするとともに, 0.23 nm と 0.28 nm 付近に新たなピークが出現する. さらに温度を上げていくと, これらのピークの強度が増加して Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末と類似の FT-EXAFS スペクトルが得られる. すなわち, 硝酸 Co 種から Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 種の形成が観察され, 既往の研究で報告されているものと一致する.

一方, Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> を用いた場合には昇温過程において FT-EXAFS に明確な変化は観察されなかった. 20% O<sub>2</sub>/He 気流を流通しながら触媒ペレットを 723 K まで昇温した後, 室温まで降温すると, 粉体触媒を予め電気炉内で焼成したのと同じ FT-EXAFS スペクトルが得られると予想したが, 実際には両者のスペクトルは明らかに異なっていた. この結果は当初予想していなかったもので, 途中で測定スケジュールを変更して含浸後の粉体触媒 (CyDTA あり) をそのまま, あるいはペレットに成形して電気炉にて焼成したものの EXAFS を測定した. その結果, 粉体のまま焼成した場合には Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 類似のスペクトルが観察されたのに対して, ペレットに成形してから焼成した場合には *in-situ* 測定で得られたものと類似したスペクトルが観察された (図 2). ペレットの厚みは CyDTA の有無

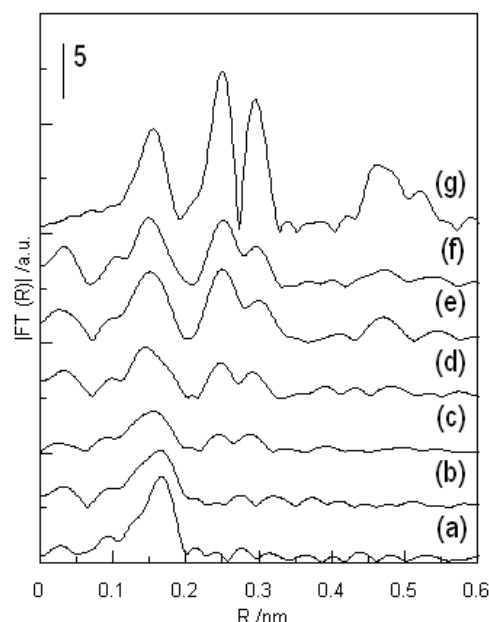


図 1 乾燥, 焼成過程における Co(20)/SiO<sub>2</sub> の FT-EXAFS; (a) RT (b) 383–386 K. (c) 483–486 K, (d) 488–491 K. (e) 508–511 K, (f) 703–723 K, (g) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末

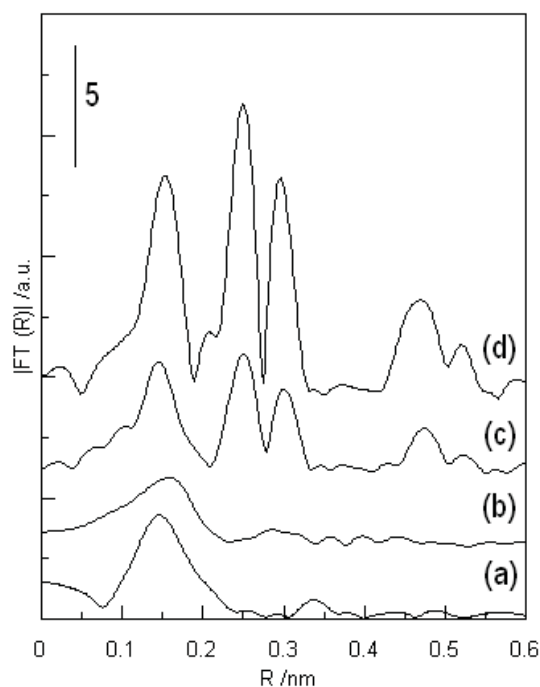


図 2 Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> の FT-EXAFS に及ぼす試料形状の影響; (a) 含浸後の粉体触媒をペレットに成型後, 室温から 723 K まで昇温しながら *in-situ* で EXAFS を測定 (@483–491 K), (b) 含浸後の粉体触媒をペレットに成型後, 473 K で焼成, (c) 含浸後の粉体触媒を 473 K で焼成後, ペレットに成型, (d) 含浸後の粉体触媒を 723 K で焼成後, ペレットに成型

によらず等しくしているため、ペレット内部に存在する CyDTA-Co 錯体ないし CyDTA がペレット内部への酸素の拡散を抑制するため、Co 種の酸化が抑制されると推定された。触媒の乾燥、焼成過程を模擬するためにはできるだけ薄いペレットを用いる必要がある。

(2)  $H_2$ 還元過程の *in-situ* QEXAFS 測定: Co/SiO<sub>2</sub> を用いた場合には既報通り Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→CoO→金属 Co への構造変化が観察された。一方, Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> を用いた場合には FT-EXAFS の変化は観察されなかった。ペレット内部への水素の拡散が抑制されているか、あるいはこの測定の前の焼成過程を模擬した測定によってペレットの内部に H<sub>2</sub>還元されにくい Co 種が形成したためと推定される。いずれにしても薄いペレットを用いた測定が有効と考えられる。

(3) 室温での *ex-situ* EXAFS 測定<sup>10)</sup>: 背景で述べたように, CyDTA を用いて逐次含浸法で Co/SiO<sub>2</sub> を調製すると, H<sub>2</sub>還元後に高分散金属 Co 種が効率よく形成することが明らかになっている。一方, 焼成後の Co 種の分散性が高ければ, その後の H<sub>2</sub>還元後に形成する金属 Co 種の分散性も高いと予想されるので, CyDTA を用いることによって焼成後に形成する Co 種の分散性が向上している可能性がある。本研究ではこの点を, 焼成後の触媒の *ex-situ* EXAFS 測定によって調べた。

図 3 に焼成後の触媒の FT-EXAFS を示す。

Co(20)/SiO<sub>2</sub>, Co(5)/SiO<sub>2</sub> の FT-EXAFS には 0.16 nm, 0.24 nm, 0.30 nm 付近にピークが観察される。これらの FT-EXAFS は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末のものと同一であり, 各ピークは低距離側から Co-O, Co-Co および Co-Co 配位殻に帰属される。Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub>, Co(5)/CyDTA(1)/SiO<sub>2</sub> の FT-EXAFS にも同じ原子間距離に 3 本のピークが観察されるが, その強度はいずれも Co(X)/SiO<sub>2</sub> の FT-EXAFS に観察されるものより弱い。各配位殻の原子間距離と配位数をカーブフィッティング法により算出した結果, 焼成触媒について得られた各配位殻の原子間距離は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末のものと一致したので, CyDTA の有無によらず SiO<sub>2</sub> 上に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 類似の Co 種が形成していると言える。一方, Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> や Co(5)/CyDTA(1)/SiO<sub>2</sub> について得られた Co-Co 配位殻の配位数は Co(X)/SiO<sub>2</sub> について得られたものより小さく, 触媒調製時に CyDTA を用いることによって焼成後に形成する Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 類似の Co 種が高分散することが明らかになった。この効果は Co(5)/CyDTA(1)/SiO<sub>2</sub> で特に顕著であった。

一方, 筆者らはこれまでに, SiO<sub>2</sub> に CyDTA 水溶液を浸漬, 乾燥後, 硝酸 Co 水溶液を浸漬, 乾燥した後に形成する Co 種の構造が Co 担持量に依存して異なることを FT-IR 分光法によって明らかにしている<sup>11)</sup>。すなわち, Co(5)/CyDTA(1)/SiO<sub>2</sub> (Co/CyDTA=1 mol mol<sup>-1</sup>) 上には乾燥後に CyDTA-Co 錯体のみが形成するのに対して, Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> (Co/CyDTA=4 mol mol<sup>-1</sup>) 上には乾燥後に CyDTA-Co 錯体と硝酸 Co 種が共存していることが明らかになった。Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> では CyDTA に対して Co が過剰に存在するため, 錯形成に関与しない Co が硝酸 Co 種として存在すると推定された。FT-IR と EXAFS で得られた結果をあわせて考えると, 乾燥後に錯体のみが形成すると焼成後に高分散した Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 種が形成すると言える。これは, CyDTA-Co 錯体が SiO<sub>2</sub> と強く相互作用するためと考えられる。一方, Co の担持量が多い時に CyDTA-Co 錯体と硝酸 Co 種との間に相互作用がなければ, 硝酸 Co 種の方が錯体より多いので, 焼成後の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 種の平均的な分散性は Co(20)/SiO<sub>2</sub> 上のものと同程度と予想される。しかし, 図 3 を見れば分かるように, 焼成後に Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub> 上に形成する Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 種の分散性は

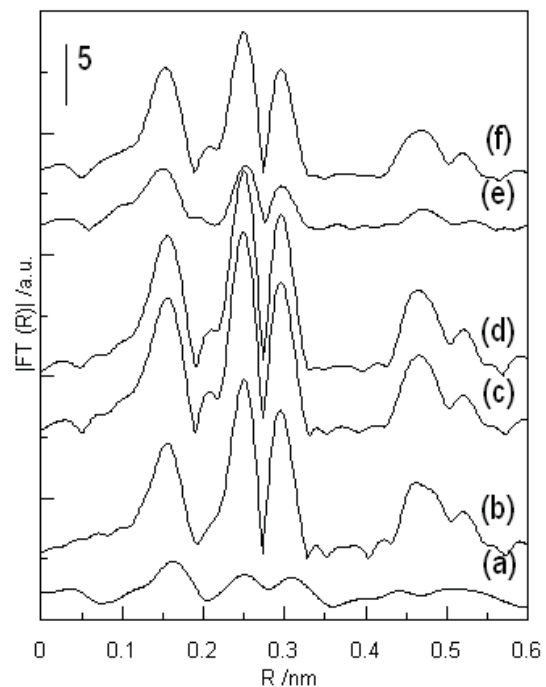


図 3 焼成後の Co 種の微細構造に及ぼす CyDTA の影響; (a)  $\alpha$ -Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 粉末, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末, (c) Co(5)/SiO<sub>2</sub>, (d) Co(20)/SiO<sub>2</sub>, (e) Co(5)/CyDTA(1)/SiO<sub>2</sub>, (f) Co(20)/CyDTA(4)/SiO<sub>2</sub>

Co(20)/SiO<sub>2</sub> 上のもより高い。このことは、CyDTA が錯形成に関与しない硝酸 Co 種の分散性も向上させることを示唆している。すなわち、CyDTA は Co イオンと錯形成することによって Co-SiO<sub>2</sub> 間の相互作用を制御するだけでなく、錯形成に関与しない Co 種と SiO<sub>2</sub> との相互作用にも間接的に影響を及ぼして、焼成後の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 種の分散性を向上させていることが示唆される。その詳細なメカニズムを明らかにすることができれば、高 Co 担持量の触媒のでも金属 Co 種をさらに効率的に高分散させることが可能となり、より高活性な触媒の開発が可能になると期待される。

#### 【今後の課題】

今回の測定では、*in-situ* 測定に関して十分な成果をあげることができなかったが、*ex-situ* 測定によって CyDTA の役割に関して興味深い知見を得ることができた。今回の測定で得られた知見を基に、ペレットの厚みを最適化して *in-situ* 測定を再度試みて、CyDTA が Co-SiO<sub>2</sub> 間の相互作用をどのように制御しているのかを明らかにすることができれば、これまで以上に高活性な触媒の調製法を開発することが可能になると期待される。

#### 【謝辞】

本研究は平成 17 年度科学研究費補助金基盤研究 (S) (課題番号 17106011) によっている。また、EXAFS の測定は Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) の許可を得て行った。ここに謝意を表す。

#### 【参考文献】

- 1) Iglesia, E., *Appl. Catal.* 161, 59-78 (1997).
- 2) Sun, S.; Tsubaki, N. and Fujimoto, K., *Appl. Catal. A: Gen.* 202, 121 (2000).
- 3) Feller, A.; Claeys, M. and van Steen, E., *J. Catal.* 185, 120 (1999).
- 4) Kraum, M. and Baerns, M., *Appl. Catal. A: Gen.* 186, 189 (1999).
- 5) Ming, H. and Baker, B.G., *Appl. Catal. A: Gen.*, 123, 23 (1995).
- 6) Mochizuki, T.; Hara, T.; Koizumi, N. and Yamada, M., *Catal. Lett.*, 113, 165 (2007).
- 7) Mochizuki, T.; Hara, T.; Koizumi, N. and Yamada, M., *Appl. Catal. A: General*, 317, 97 (2007).
- 8) Mochizuki, T.; Satoh, T.; Hongo, D.; Koizumi, N. and Yamada, M., *J. Jpn. Inst. Ener.*, 87, 132 (2008).
- 9) Mochizuki, T.; Hongo, D.; Satoh, T.; Koizumi, N. Yamada, M., *Catal. Lett.*, 121, 52 (2008).
- 10) Koizumi, N.; Hongo, D.; Ibi, Y.; Hayasaka, Y. and Yamada, M., “Fischer-Tropsch Chemistry and Catalysis”, submitted
- 11) 佐藤拓也, 修士論文, 東北大学大学院工学研究科 (2007).