

(様式第4号)

NEXAFS を用いた触媒表面のキャラクタリゼーション

Characterization of catalyst surface by NEXAFS

山元 隆志、藤田 学、国須 正洋

Takashi Yamamoto, Manabu Fujita, Masahiro Kunisu

(株)東レリサーチセンター

Toray Research Center, Inc.

1. 概要

水素製造に用いる CuZnAl 触媒 (CZA 触媒) および La 添加 CZA 触媒 (CZALa_x 触媒、X=Cu/La 比) について、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ランタン (La) および酸素 (O) の電子状態を NEXAFS により調べた。CZA 触媒表面の酸素の化学状態 (電子状態) は、CuO、ZnO、Al₂O₃ の混合物とは若干異なる可能性が挙げられた。また、電子状態を詳細にみた場合、何れの触媒とも銅の電子状態は CuO のそれとは若干異なるものである可能性が高いと思われる。

(English)

We investigated the electronic state of the copper (Cu), zinc (Zn), lanthanum (La), and oxygen (O) on CZA (CuZnAl) and CZALa_x (X=Cu/La ratio) catalysts for hydrogen production. It can be seen that chemical and electronic states of the oxygen of the CZA catalyst surface is difference from the simple mixture of CuO, ZnO, and Al₂O₃. Also, it thought that electronic states of the Cu in the CZA and CZALa_x catalyst are difference from that of CuO.

2. 背景と研究目的

水素エネルギーの確保・活用はこれからの産業界で重要な課題である。現在、天然ガスから水素を製造する場合、水蒸気改質反応、水性ガスシフト反応、部分酸化反応 (PROX) の各プロセスが段階的に行われている。水性ガスシフト反応の触媒として Cu/Zn 系触媒が用いられているが、Cu/Zn 系触媒への異種元素の添加 (例えば、ランタン) による活性向上が近年報告されている。しかしながら、その効果の詳細については、まだ明らかにできていない。

本触媒の活性に関与する Cu や Zn の化学状態や電子状態の評価には、XPS や硬 X 線を用いた XAFS が適用されている。しかしながら、XPS では金属酸化物に含まれる複数の価数を詳細に分離することは限界があり、硬 X 線 XAFS では表面の情報を得ることは難しい。一方、軟 X 線を用いた吸収端近傍の XAFS (以下、NEXAFS) は表面敏感であり、かつ化学状態識別のための分解能も高いことから、触媒表面の状態評価法として期待されている。

本研究では、Cu/Zn 系触媒の Cu、Zn、添加元素 (La)、酸素 (O) の電子状態を明らかにすることを目的とし、添加元素の量が異なる触媒について、NEXAFS による分析を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

Cu、Zn、Al の金属硝酸塩混合水溶液を用いて、共沈法により CZA (Cu、Zn、Al の酸化物) 触媒および CZALa_x (CZA に La を添加、X=Cu/La 比) 触媒を調製した。CZA の Cu:Zn:Al 比は 45:45:10 とし、CZALa_x の X については 150 と 10 とした (La 濃度: CZALa₁₅₀ < CZALa₁₀)。なお、触媒焼成温度は 500°C とした。

O K-edge、Cu L-edge、Zn L-edge、La M-edge について、BL12 にて全電子収量法による NEXAFS 分析を行った。スペクトルのエネルギー軸は、主に参考文献で報告されている値を用いて、それぞれの標準酸化物のピーク位置で補正した (例えば、Cu L-edge では、CuO のピークを 930.0 eV とした)。

4. 実験結果と考察

図1にCZA触媒と各種標準品 (CuO、ZnO、Al₂O₃) から得られたO K-edgeスペクトルおよび各標準品のスペクトルをCZAのモル比で換算して得られたO K-edgeスペクトルを示す。CZA触媒から得られたO K-edgeスペクトルは、CuO、ZnO、Al₂O₃それぞれのスペクトルの混合スペクトルに近いものの若干の違いが認められる。このことから、CZA触媒は表面組成もしくは化学状態が、CuO、ZnO、Al₂O₃それぞれの単純な混合物とは異なる可能性が挙げられる。

図2にCZA触媒、CZALa150触媒、CZALa10触媒、CuO標準品から得られたCu L-edgeスペクトルを示す。CZA触媒、CZALa150触媒、CZALa10触媒ともに、Cu L-edgeスペクトルはCuOのそれと比べて顕著な違いは認められなかった。しかしながら、932 eV付近 (図中矢印) の強度に若干の違いが認められた。このピークの詳細な帰属は现阶段ではできていないが、何れの触媒試料ともに銅はCuO (Cu²⁺) に類似の電子状態ではあるものの、詳細には若干異なると考えられる。

図3にCZA触媒、CZALa150触媒、CZALa10触媒、ZnO標準品から得られたZn L-edgeスペクトルを示す。Zn L-edgeのスペクトルは、O K-edgeやCu L-edgeスペクトルに比べてS/N比が低いことから、詳細な違いを議論しがたい点があるが、CZA触媒、CZALa150触媒、CZALa10触媒ともに、Zn L-edgeスペクトルはZnOのそれと比べて顕著な違いは認められなかった。

5. 今後の課題

本実験において、触媒活性に関するLaの添加効果を裏付ける電子状態の違いは認められなかった。ただし、本触媒は反応活性の点では、明らかな違いを有することから、反応条件下で前処理を行った試料の分析を行うことで、何らかの電子状態の違いを見出すことができる可能性がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現時点では、特に予定なし。

7. 参考文献

J. Chen, Sur. Sci. Reports **30**, (1997) p1.

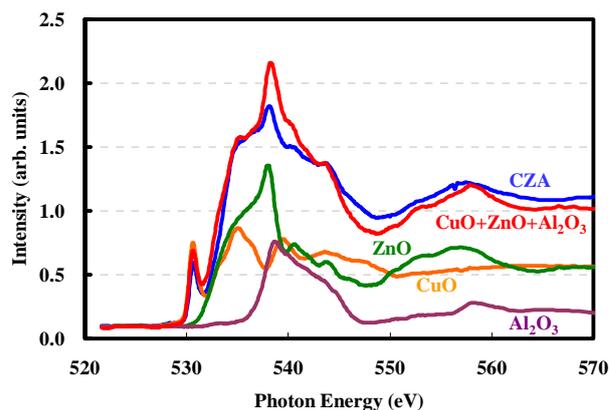


図1. CZA触媒、CuO、ZnO、Al₂O₃および標準品を混合したO K-edgeスペクトル

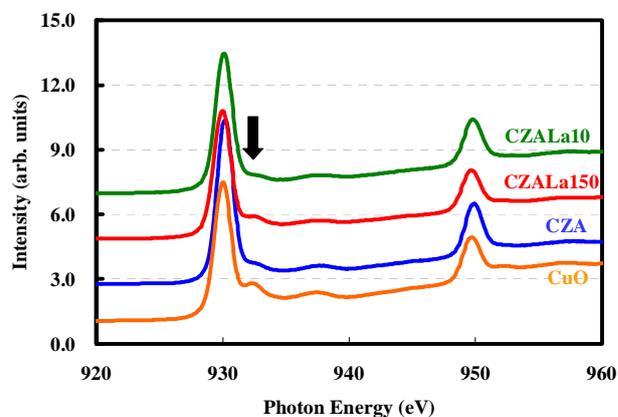


図2. CZA触媒、CZALa150触媒、CZALa10触媒、CuOから得られたCu L-edgeスペクトル

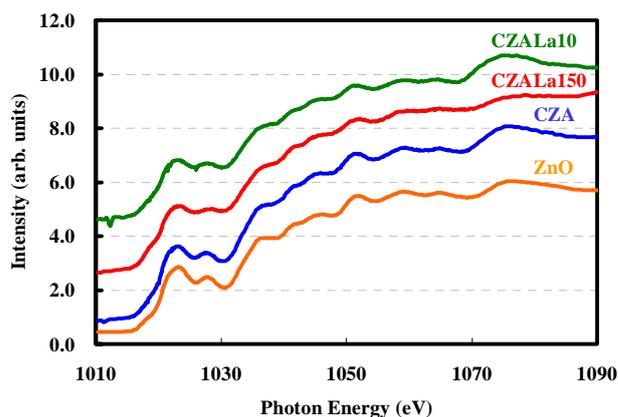


図3. CZA触媒、CZALa150触媒、CZALa10触媒、ZnOから得られたZn L-edgeスペクトル

8. キーワード

水素製造関連触媒、CZA、CZALa_x、NEXAFS

9. 謝辞

本実験試料をご提供いただき、加えて、分析結果に関して有益なご助言をいただきました神戸大学の西山先生に深く感謝いたします。