

(様式第4号)

Cr 添加 Co-Ni-Mg-O 固溶体触媒での Cr の局所構造観察

Observation of fine structure of Cr in Co-Ni-Mg-O solid solution

永岡勝俊，佐藤勝俊，西口宏泰，滝田祐作

Katsutoshi Nagaoka, Katsutoshi Sato, Hiroyasu Nishiguchi, Yusaku Takita

大分大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry

Faculty of Engineering

Oita University

1. 概要

我々は Co-Ni-Mg-O 固溶体に少量の Cr 酸化物を添加すると，900 °C での水素処理による Co^{2+} ， Ni^{2+} の還元度が大幅に向上し，この触媒がメタンの改質反応において長時間にわたり高い活性を示すことを見出した．今回，Cr の存在状態やその作用機構について明らかにするため，佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL11 において XANES 測定を行った．その結果，還元前後で Cr はスピネル型酸化物の B サイト中に +3 価で存在することが示唆された．XPS の分析結果と合わせることで，触媒表面近傍に Cr 含有スピネル酸化物が存在し，固溶体中の Co と Ni はこのスピネル型酸化物を經由して還元されるため，還元度が大幅に向上することが明らかとなった．

We have reported that addition of Cr_2O_3 promotes metal reduction drastically in a Co-Ni-Mg-O solid solution catalyst and provides great resistance to oxidative deactivation in steam reforming of methane. In order to understand electronic state of chromium, X-ray absorption spectra were measured at the Cr K-edge. The results revealed that chromium exists in the B site of spinel oxide. We have concluded that Co^{2+} and Ni^{2+} is reduced via Cr spinel oxide at the surface of the catalyst, which results in increase in reduction degree of Co^{2+} and Ni^{2+} .

2. 背景と研究目的：

従来，Ni-Mg-O 固溶体，Co-Mg-O 固溶体を還元し，担体上に金属微粒子を析出させた Ni/Ni-Mg-O 触媒，Co/Co-Mg-O 触媒がメタン改質反応(e.g. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)で炭素析出抑制能や耐久性に優れると報告されていた．しかしながら，これらの触媒は 900 °C 還元後であっても活性点である金属の還元度が 10% 以下であるため，触媒中の活性金属の利用率が極めて低く，600 °C 程度(改質器入口温度)の低温で酸化され易く活性の安定性に欠けるという問題があった．金属還元度を向上させるためには貴金属添加が有効であるが，元素戦略という観点からは

微量であっても貴金属の添加は好ましくない．

これに対して，当研究室では 10wt% CoNi/Co-Ni-MgO(Co/Ni=3/1 wt%/wt%) に少量(1 wt%) の Cr の酸化物を添加すると，活性金属の還元度が劇的に向上し，580 °C という低温でも安定した活性を示すことを報告した¹⁾．そのため，Cr の局所構造を明確にすることで，Cr の作用機構が明らかになると期待される．今回は，前回の測定結果を参考に，Cr 含有スピネル型酸化物などの参照サンプル，焼成後，還元後の触媒について Cr K 吸収端 XANES の測定を行った．

3. 実験内容：

先ず、MgO粉体(触媒学会参照触媒500A)を800 で5h焼成した。そして、硝酸Co,Ni水溶液をCoNi(Co/Ni=3/1)の担持量が10wt%となるように含浸させ、加熱攪拌し水を蒸発させた。

その後、450 で5h焼成し、硝酸根を取り除いた。さらに、ここで得られた粉体にCrの担持量が1wt%になるように硝酸Cr水溶液を加え一晩攪拌し、乾燥した。最後に1100 で焼成し、焼成済みの触媒を得た。

この焼成済みの触媒を900 で20h、水素で処理した後、室温までAr流通下で放冷し、そのまま大気に触れさせずにポリエチレン製の袋に封入し還元済みの触媒を得た。

BL11において、作成した触媒のCrK吸収端(5989eV)を蛍光法により測定した。また、参照サンプルとしてMgCr₂O₄、Cr₂O₃、K₂CrO₄を透過法により測定した。

4. 結果、および、考察：

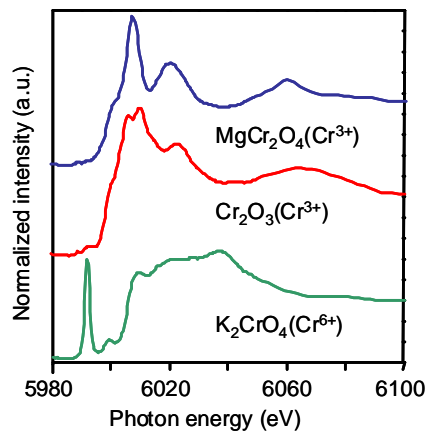


Fig. 1. 参照サンプルのCr K吸収XANESスペクトラ。

参照サンプルと還元前後の触媒のCr K吸収XANESスペクトラを、それぞれFig. 1, Fig. 2に示す。これらのFigsにおいて、反応前後の触媒中のスペクトルはMgCr₂O₄のスペクトルと同じ形状であり、触媒中のCrは反応前後でAB₂O₄というスピネル型酸化物のBサイトを占め、+3

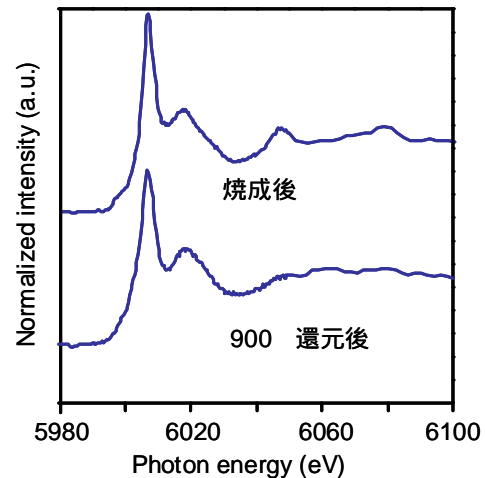


Fig. 2. 触媒のCr K吸収XANESスペクトラ。

価で存在することが分かった。なお、XPS測定の結果、還元前後で触媒中のCrは触媒の表面近傍に偏析すること、ICP測定により還元中にCrが触媒から飛散しないことも分かっている。

以上の結果から触媒表面にCr含有スピネル酸化物が存在し、これを經由することで、固溶体中のCo²⁺、Ni²⁺の還元性が大幅に向上するものと結論した。

5. 今後の課題：

今回、Cr K吸収のEXAFSスペクトルも測定したが、まだ解析が不十分である。これを解析することでCrの配位状態を明らかにする必要がある。また、Crの添加量を変えたサンプルについても測定を行い、活性測定の結果と合わせることで、Crの最適な配位状態を決定する必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現在、計画中である。

7. 参考文献

[1] K. Nagaoka, Y. Hashimoto, K. Sato, T. Wakatsuki, H. Nishiguchi, Y. Takita, Chem. Lett. 37 (2008)982.

8. キーワード

メタン改質、Co-Ni-Mg-O固溶体、Cr添加

