

4B16

高いフィッシャー・トロプシュ反応活性を示す FeCo ナノ合金触媒の作製と構造解明

(¹九州大WPI-I2CNER, ²JST CREST, ³大分大工, ⁴京都大触媒・電池元素戦略拠点, ⁵京都大原子炉, ⁶原子力機構) ○山内 美穂,^{1,2} 金野 優,¹ 佐藤 勝俊,^{3,4} 永岡 勝俊,³ 黒葛 真行,⁵ 増田 亮,⁵ 北尾 真司,⁵ 瀬戸 誠,⁵ 三井 隆也⁶

Preparation and Structural Characterization of Highly Active FeCo Nanoalloy Catalysts in Fischer-Tropsch Reactions

(¹WPI-I2CNER, Kyushu Univ., ²JST CREST, ³Faculty of Engineering, Oita Univ., ⁴ESICB, Kyoto Univ., ⁵Research Reactor Institute, Kyoto Univ., ⁶Quantum Beam Science Directorate, JAEA) ○Miho Yamauchi,^{1,2} Masaru Kon-no,¹ Katsutoshi Sato,^{3,4} Katsutoshi Nagaoka,³ Masayuki Kurokuzu,⁵ Ryo Masuda,⁵ Shinji Kitao,⁵ Makoto Seto,⁵ Takaya Mitsui⁶

【序論】空の d 軌道を有する鉄族金属は、ローンペアを有する窒素などの分子から金属の d 軌道への電子供与、および、金属の d 軌道から π 軌道への逆供与により、窒素、酸素あるいは一酸化炭素などとの高い親和性をしめす。例えば、Fe と Co は合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) からガソリンなどを合成するフィッシャー・トロプシュ (FT) 反応の良触媒となることが知られている。Co は高い触媒活性と長鎖の飽和炭化水素への高い選択性を示す。一方、Fe は、低活性であるが、比較的短鎖の炭化水素の合成に適しており、また、オレフィンへの高い選択性を示す。本研究では、Fe と Co を原子レベルで混合させたナノ合金触媒を作製し、触媒のナノサイズ化および組成制御により、プロピレンを高選択的に合成するための触媒の作製を目的とする。従来、プロピレンは天然ガスのクラッキングにより製造されてきた。しかし、今日の資源問題から、プロピレンの需給バランスの悪化が懸念されている。他方、メタンガスを大量に含むシェールガスの利用技術は近年大きく進歩している。メタンの改質によって製造される合成ガスから FT 反応により高付加価値材料を製造することは、今後の資源問題を解決する上で重要な技術となると期待される。

【実験】我々が開発した 2 ステップ法 (特願 2012-052330, 特願 2012-178548) によりカーボン担持 Fe-Co ナノ合金触媒を作製した。第 1 のステップでは、カーボン担体 (Vulcan® XC-72R) と金属塩の混合溶液に比較的強い還元剤を加えることにより直径数ナノメートル程度のナノ金属をカーボン上に析出させた。その後の分離操作により金属は酸化されたため、酸化物複合体が担持された前駆体を得た。第 2 のステップで、前駆体を比較的高温で水素還元することによりナノ合金触媒 ($\text{Fe}_x\text{Co}_{(100-x)}/\text{C}$, 組成は仕込み比) を作製した。粉末 XRD 測定、TEM 観察、および ICP-MS 測定により、触媒の構造、形状および組成を調べた。触媒流通式の反応装置 (BEL-REA) を用いて FT 反応 (1 MPa, 573 K) を行った。18h 後の反応が定常的に進行している状態で反応生成物を採取し、ガスクロマトグラフィー法によって定量を行った。さらに、合金中の Fe のメスバウアースペクトルを測定することにより、反応前後の触媒の構造変化を詳細に調べた。

【結果と考察】 作製した触媒の粉末XRDパターンをFig. 1に示す。Co/Cでは、Coのfcc構造由来する回折が観測された。X=25を除くFe-Co/C触媒は単一のbcc構造からの回折が観測され、FeとCoが良く固溶された合金が形成されたことが明らかとなった。X=25では、fccとbccの2つの結晶相からの回折パターンが観測された。これは、合金内部でCo濃度に偏りが生じていることを示している。ICP-MS測定から求めた合金組成と合成に用いた溶液の金属濃度との比較から、ほぼ仕込比と同等の組成のFe-Co合金触媒が作製されたことが確認された(Fig. 2a)。Fe_xCo_{100-x}/C (x=0, 50, 100)のTEM像をFig. 2b-dに、TEM像から計算された平均粒径をFig. 2aに示す。Fig. 2b-dでは、灰色のカーボン担体の上に、黒色の金属粒子が均一に分散して存在す

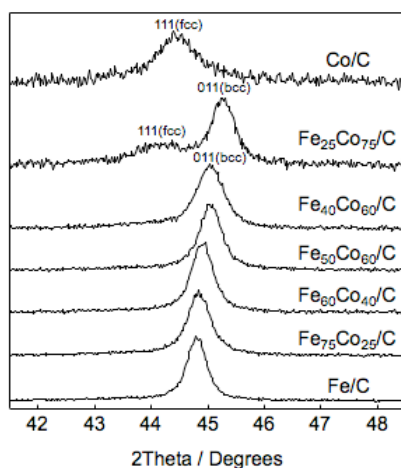


Fig. 1. Powder XRD patterns of Fe_xCo_{100-x}/C.

ることがわかった。また、全ての組成において、平均粒子径は20 nm程度であることが確認された (Fig. 2a)。

次に、作製した触媒上でのFT反応を行った。その結果、Co/C上でCO転化率が最も低く(15.9 %)、x≥50の合金上で高い値(80 %以上)を示すことがわかった (Fig. 3a)。Fe/C上では選択率が低下した。このことから、合金化により反応が促進されることが明らかとなった。プロピレン選択率の組成依存性をFig. 3bに示す。Co/C

上で最も選択率が低く、X=50で最も高い高い値(21.6 %)を示すことが明らかになった。触媒上でランダムに連鎖反応が起こると仮定した場合のC3化合物の選択率は(飽和および不飽和炭素を含む) 18 %程度であることを考慮すると、ナノ合金触媒上では単純金属触媒上とは異なるメカニズムで反応が進行すると推測される。反応後の触媒の粉末XRDパターンを測定すると、Feを含む触媒では、FeC_xの生成によるものと考えられる回折ピークが観測された。このことから、Fe-Co/Cの触媒特性にはFeC_xの生成が深く関与していると考えられる。そこで、反応前後のFe-Co/Cのメスbauer分光を行い、活性を示す触媒の構造を詳細に調べた。当日は、メスbauer分光の結果と合わせ、反応メカニズムについても議論を行う。

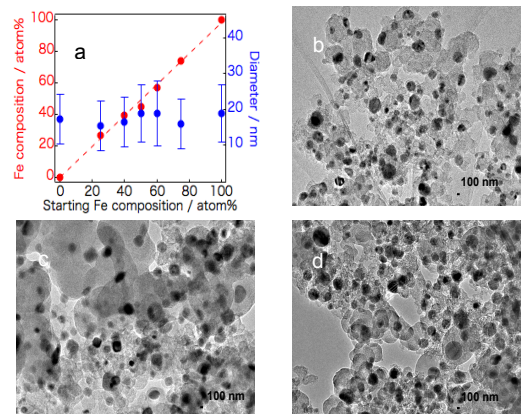


Fig. 2. (a) Correlation between the starting Fe composition and (●) the final Fe composition (left axis) and (●) the diameter of the particles (right axis). TEM images of (b) Co/C, (c) Fe₅₀Co₅₀/C, and (d) Fe/C.

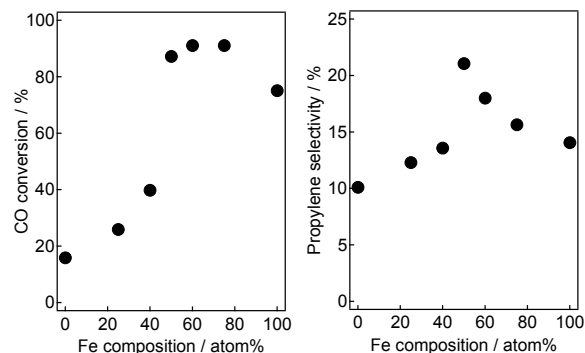


Fig. 3. Compositional dependency of the (a) CO conversion and (b) propylene selectivity.