

カーボンニュートラル実現に向けた触媒分析技術 ～ CO₂改質触媒、水素精製触媒の構造分析

CO₂改質燃料化反応および水素精製反応は、カーボンニュートラル実現のため重要な技術である。これらの反応に利用されるCu-Zn系触媒の構造や状態について、微量添加元素(La)が触媒活性に及ぼす影響を、XRD, XAFS, NMRを用いて分析した例を紹介する。

※ 試料ご提供: 神戸大学大学院
工学研究科 西山寛教授

1. CO₂改質およびH₂生成触媒

CZA触媒は、CO₂改質や水蒸気改質などの反応に有効な触媒として期待されている。

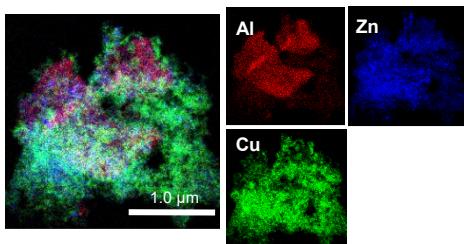
Cu-ZnO-Al₂O₃(CZA)触媒

CuO:ZnO:Al₂O₃ = 45:45:10

CuO, ZnOの混合体→Cuを還元

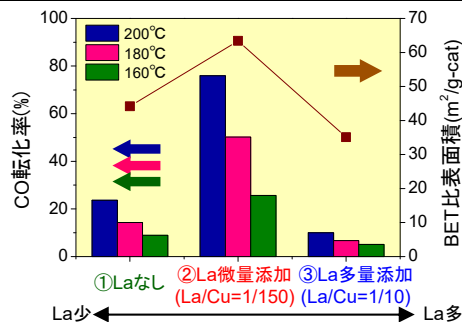
- CO₂改質メタノール合成
 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- 水性ガスシフト反応
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

CZA触媒 STEM-EDXマッピング結果



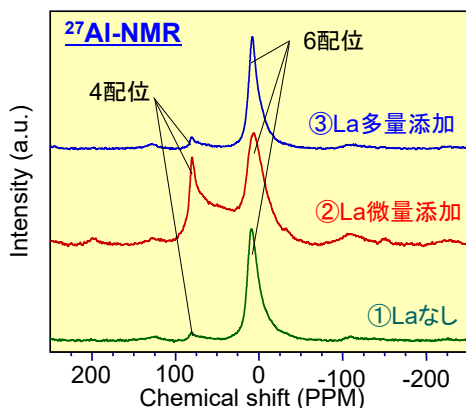
Cu, Zn, Alがサブμmオーダーで別々に混在
各酸化物の混合体として存在

CZAのCO転化率および比表面積のLa濃度依存性



②La微量添加は、触媒活性が高く、比表面積が大きい。
高活性となるLa濃度に最適値が存在。

2. 含有元素の構造評価



②が高い活性かつ大きい比表面積を持つ要因を調べるため、NMRによりAlの状態を評価

	4配位Al	6配位Al
③La多量添加	8 mol%	92 mol%
②La微量添加	42 mol%	58 mol%
①Laなし	5 mol%	95 mol%

活性の高い②では、4配位のAlの顕著な増加が認められた。
②では、安定で分散度の低いα-Al₂O₃(6配位)ではなく、分散度の高いγ-Al₂O₃(4配位+6配位)生成の可能性が示唆された。

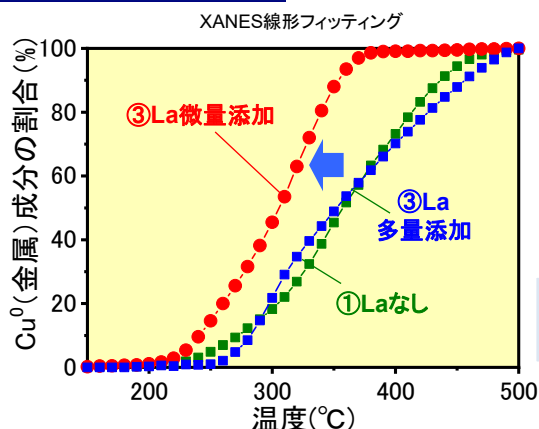
※ XRDや、Cu, Zn, LaのXAFSについて試料間で比較した結果、顕著な差は確認されず。

3. Cuの還元特性

Cu K端 XAFS (H₂流通/昇温)

H₂流通昇温における
Cuの状態の変化しやすさを評価

ガス組成: 5% H₂ (N₂ bal.)
昇温速度: 10°C/min



①②③いずれも、CuOから、活性種と予想されるCu(metal)へ直接的变化が認められた。還元温度は、②の方が①や③より顕著に低く、Laの微量添加によるCuOの還元の速やかな進行が確認された。

La微量添加により、Alの状態変化を伴い、分散性や比表面積が増加、Cuの還元性が向上し、触媒活性が向上したものと考えられる。

CO₂改質燃料化および水素精製用途のCu-Zn系触媒の構造や状態を評価することで、触媒活性の良否を左右する要因を調べることが可能である。

東レリサーチセンターでは、XRD, NMR, XAFSなどを駆使し、
触媒活性要因となる、構成元素の状態や構造の評価が可能です。
また、XRD, XAFSでは、H₂フロー昇温過程などのin situ評価が可能です。