

13 族金属を添加したセリア系複合酸化物触媒の調製と CO₂ 水素化反応特性

(名大院理¹・名大物国セ²) ○日比谷 来希¹・Chaoqi CHEN¹・邨次 智¹・中野 遼²・山下 誠²・唯 美津木^{1,3}

Preparation and CO₂ Hydrogenation Performances of Boron Group Metal-Incorporated Ceria Catalysts (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University, ³Research Center for Materials Science, Nagoya University) ○Raiki Hibiya,¹ Chaoqi CHEN,¹ Satoshi Muratsugu,¹ Ryo Nakano¹, Makoto Yamashita¹, Mizuki Tada^{1,2}

Transformation of CO₂ to methanol is one of the useful reactions to produce valuable chemicals from CO₂. We prepared new mixed metal ceria incorporating Cu and the group 13 metals (Ga and In, respectively) and evaluated their catalytic CO₂ hydrogenation performances. The mixed metal ceria, denoted as Cu_xM_yCeO_z (M = Ru, Ga, In) was prepared by hydrothermal synthesis, and their structures were characterized by XRD, ICP-OES, BET, and XAFS. The CO₂ hydrogenation activity of the prepared Cu_xM_yCeO_z was investigated: methane (CH₄) was identified as a main product when Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z was used, while Ga-incorporated Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z showed improved CH₃OH selectivity. Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z incorporated with In showed high CH₃OH selectivity (99%).

Keywords : Mixed Metal Ceria, Indium, Gallium, Copper, CO₂ hydrogenation

水素を用いた二酸化炭素 (CO₂) のメタノール (CH₃OH) への変換反応は、カーボンリサイクルの観点からも意義の高い反応である。本研究では、CO₂ 水素化反応による CH₃OH の選択的生成に有用な触媒の開発を目指し、CO₂ 活性化に有効であることが期待される遷移金属 Cu と、CH₃OH 選択性向上に有効であることが期待される 13 族金属 M (Ga, In) を同時にセリア (CeO₂) に組み込んだ複合酸化物触媒の調製を行い、その触媒活性を評価した。

複合酸化物 Cu_xM_yCeO_z (M = Ga, In) は、Ce(NO₃)₃·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, In(NO₃)₃·3H₂O / Ga(NO₃)₃·nH₂O (n = 7~9) を原料として、水熱合成法を用いて調製し、ICP-OES により、各金属種の組成比を決定した。調製した Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z, Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z の XRD からは、CeO₂ に類似した結晶構造を有すること、及び Cu, Ga, In の酸化物は表面に高分散していることを確認した。13 族金属の添加効果を確認するために、比較として Cu と Ru を CeO₂ に複合化した複合酸化物 Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z も調製した。

調製した Cu_xM_yCeO_z の CO₂ 水素化反応活性を評価した (反応条件: Cu: 0.028 mmol, CO₂: 1 MPa, H₂: 3 MPa, Ar: 0.1 MPa, 473 K, 16 h, Cu/Ar/CO₂/H₂=1/10/100/300)。Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z を用いた場合は、メタン (CH₄) が主生成物として得られた (CH₄ 収率: 9.7% : **Table 1, Entry 1**)。一方、Ga を用いた Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z では、CH₃OH が主生成物として検出された (CH₃OH 収率: 0.34%, CH₃OH 選択性: 68% : **Table 1, Entry 2**)。Ga の代わりに In を用いた Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z では、同条件で CH₃OH の選択性がさらに向上した (CH₃OH 収率: 0.848%, CH₃OH 選択性: 99% : **Table 1, Entry 3**)。

Table 1. Results for CO₂ Reduction with H₂

Entry	Sample	Yield [%]		
		CH ₃ OH	CH ₄	CO
1	Cu _{0.17} Ru _{0.04} CeO _z	0.022	9.7	N.D.
2	Cu _{0.17} Ga _{0.01} CeO _z	0.34	0.002	0.15
3	Cu _{0.17} In _{0.05} CeO _z	0.89	0.001	N.D.

Reaction conditions: Cu: 0.028 mmol, CO₂: 1.0 MPa, H₂: 3.0 MPa, Ar (internal standard): 0.1 MPa, 473 K, 16 h, Cu/Ar/CO₂/H₂=1/10/100/300, N.D.: Not detected.