[Research Note]

Pore Structure Model of Bimodal Catalyst Supports

Daisuke ISHIHARA^{†1)}, Jian SUN^{†2)}, Yuzhou JIN^{†2)}, and Noritatsu TSUBAKI^{†2)*}^{†1)} Eco-Innovation Research, Kao Co., Ltd., 1334 Minato, Wakayama 640-8580, JAPAN^{†2)} Dept. of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received December 18, 2013)

Co/ZrO₂-SiO₂ bimodal catalyst has higher activity and higher selectivity for the Fischer-Tropsch synthesis than conventional catalysts. This study investigated the catalyst support pore structure in detail, especially the formation of small pores with a model analysis. The analysis considered 10 wt% ZrO₂-SiO₂ and 20 wt% ZrO₂-SiO₂ bimodal catalyst supports with various loadings of ZrO₂. Higher loadings of ZrO₂ from 10 to 20 wt% decreased the large pore size from 59.8 to 56.7 nm, resulting in the promotion of the formation of small ZrO₂ pores inside the large SiO₂ pores. Interestingly, small pore size remained unchanged at 3.9 nm, irrespective of the ZrO₂ loading, indicating that the small pore size was determined by the character of the ZrO₂ nanoparticles participating in the self-assembly of ZrO₂ nanoparticles inside the large SiO₂ pores. A theoretical model of the agglutination of ZrO₂ nanoparticles was established, and used to analyze the formation of small ZrO₂ pores. The model suggested that 12 ZrO₂ nanoparticles formed a unit cell with diamond lattice structure. The obtained small pore size and large pore size were very close to the experimental findings, and the calculated specific surface area and pore volume were also similar to the measured values.

Keywords

Bimodal catalyst support, Pore structure, Zirconia particle, Diamond structure, Self organization, Metal oxide sol

1. 緒 言

バイモダル触媒とは、ラージポアとスモールポアの大きさが異なる大小2種類の細孔を有する二元細孔構造触媒である。バイモダル触媒の概念図を Fig. 1 に示す。スモールポアが必ずラージポアの内壁に位置する。

バイモダル触媒が持つラージポアは原料および生成物の拡散速度を向上させ、スモールポアは活性金属の表面積を増加させる。この双方の効果によって、一般的な単一細孔径を有する触媒に比べ、反応効率を飛躍的に向上させることができる。

これまでに、石炭または天然ガスから合成軽油を製造する FT 反応やメタンと炭酸ガスから合成ガス製造などで高い触媒活性を示すバイモダル触媒が開発されている^{1)~3)}。

当研究室では、バイモダル触媒の調製法として単一のラージポアを持つシリカゲルに、金属酸化物ゾルを含浸させ、シリカ細孔内でナノ粒子の自己組織化法によりスモールポアを生成させる手法を用いて、汎用的に精密かつシンプルにラージポアとスモールポアを有するバイモダル触媒の開発に成功した (Fig. 1)¹⁾。

この調製法は、金属酸化物ゾルを変えれば、複数の金属酸化物を有するバイモダル触媒担体の調製も可能である。これまで

にスモールポアを助触媒効果がある金属酸化物ゾルで形成させることで、より高活性なバイモダル触媒の開発にも成功している⁴⁾。

一方で、金属酸化物ゾル含浸法により様々なバイモダル触媒が開発されているものの、細孔構造の詳細な解析に関しては、これまで研究例は少ない⁵⁾。さらに、高性能なバイモダル触媒を開発するためには、対象となる反応物や生成物に応じて細孔構造を精密に設計することが重要であり、バイモダル触媒の細孔構造に関する詳細な理解が必要不可欠になる。

そこで本研究では、FT 合成反応において高い性能を有する Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒の担体細孔構造について⁴⁾、特にスモールポアの構造に着目して詳細な解析を行った。

Fig. 1 Bimodal Catalyst Concept and Preparation Method

DOI: dx.doi.org/10.1627/jpi.57.230

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp

2. 実 験

2.1. 原料

出発原料には、 SiO_2 (富士シリシア化学社製, CARIACT Q-50, 70-500 mesh), ジルコニアゾル (日板研究所社製, セラミカ G401, 平均粒径 1.7 ~ 2.4 nm, イソプロパノール溶液) を用いた。

2.2. $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の調製

シリカ担体に、ジルコニアゾルを Incipient-Wetness (IW) 法により超音波で振動させながら 1 時間かけて含浸した。この時、ジルコニア固形物の担持量が、それぞれ 10 wt%, 20 wt% になるように調製した。含浸後、アスピレーターで減圧下、1 時間静置した。その後、空気下 12 時間、120 °C で乾燥した。乾燥後、マッフル炉にて、2 °C /min で 400 °C まで昇温させ、2 時間保持し、焼成を行い、10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体と 20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体を調製した。

2.3. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒細孔構造の解析には、-197 °C で自動ガス吸着装置を用い、相対圧力 P/P_0 が 0 ~ 0.995 の範囲で 119 点の N_2 吸着量測定により得られた吸脱着等温線を用いた (装置: AUTOSORB-1, 前処理条件: 200 °C で 2 時間減圧乾燥)。

表面積は、相対圧力 P/P_0 が 0.05 ~ 0.35 の範囲の吸着等温線から Brunauer-Emmett-Teller: BET 式を用いて算出した。

細孔径分布は脱離等温線から BJH 法により算出した。

触媒の表面組成は XPS 測定により求めた (装置: Thermo ESCALAB 250 Xi, 条件: Al K α =1201.1 eV, スポットサイズ = 200 μm)。

3. 実験結果および考察

3.1. バイモダル触媒担体の細孔分布

20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の N_2 吸着/脱着等温線を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 に示すように、相対圧力が 0 ~ 0.05 と 0.9 ~ 1.0 の間で急激な立ち上がりのあるカーブを示した。また、相対圧が 0.4

Fig. 2 N_2 Adsorption/Desorption Isotherm (20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal pore support)

以上では吸着側と脱着側の等温線が一致せず、ヒステリシスが見られた。この吸着等温線から、IUPAC の等温線分類でタイプ IV に相当する挙動を示し、触媒細孔としてメソポアが存在することが分かった。

次に、この脱着等温線から BJH 法により算出した SiO_2 (Q-50) 触媒担体、10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体、20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の細孔分布を Fig. 3 に示す。

この細孔分布から、 SiO_2 (Q-50) 触媒担体では 64.7 nm に一つのピークトップを有し、10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では 59.8 nm と 3.9 nm、20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では 56.7 nm と 3.9 nm に、それぞれ二つのピークトップを有することが確認できた。59.8 nm と 56.7 nm のラージポアは SiO_2 (Q-50) 触媒担体の細孔径に由来し、3.9 nm のスモールポアはジルコニアゾル粒子同士の凝集によって形成された細孔に由来する。なお、このバイモダル触媒担体の細孔構造に関しては、これまでに我々の研究で transmission electron microscopy (TEM)⁶⁾ や field emission scanning electron microscope (FE-SEM)⁷⁾ を用いて直接観察も行っている。

ジルコニア担持量が増加すると、ラージポアの大きさは 59.8 nm から 56.7 nm に減少するものの、スモールポアの大き

(A) SiO_2 (Q-50). (B) 10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal pore support. (C) 20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal pore support.

Fig. 3 Pore Size Distributions of Q-50 and Bimodal Pore Supports

さはジルコニア担持量に関係なく3.9 nmで変わらなかった。このラージポアサイズの減少は、ジルコニア担持量の増加によってラージポアの内壁により発達したスモールポアが形成されたためと考えられる。

このジルコニア担持前後のラージポアサイズの減少値からスモールポアの深さを見積もることができる。

つまり、スモールポアの深さ (nm) は、[ジルコニア担持前のラージポアのピークトップ細孔径 (nm) - ジルコニア担持後のラージポアのピークトップ細孔径 (nm)]/2で見積もることができる。

この計算式よりスモールポアの深さは、

10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では

$[64.7 \text{ nm} - 59.8 \text{ nm}]/2 = 2.5 \text{ nm}$,

20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では

$[64.7 \text{ nm} - 56.7 \text{ nm}]/2 = 4.0 \text{ nm}$ と見積もられた。

一方、ジルコニア担持量が増加してもスモールポアの大きさが変わらないのは、ジルコニア粒子同士の自己組織化によりスモールポアが形成され、用いるジルコニア粒子自身の物性でスモールポアの細孔径が決まるためであると考えられる。

以上の結果より、ジルコニア担持量を変化させることで、スモールポアの細孔径は変化しないものの、ラージポアの細孔径およびスモールポアの深さはコントロールできることが分かった。

3.2. バイモダル触媒担体の表面積・細孔容積

Table 1 に SiO_2 (Q-50)、10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体の特性を示す。BET 表面積は、 SiO_2 (Q-50) が $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に対し、10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では $197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体では $321 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、 ZrO_2 担持量の増加に伴い顕著に増加していることが確認できる。細孔容積は、 SiO_2 (Q-50) が 1.33 mL g^{-1} に対し、いずれのバイモダル触媒担体でも、約 0.8 mL g^{-1} と 3/5 程度に減少していた。これは SiO_2 (Q-50) 細孔内にゾル粒子が設計通り確実に侵入したためであると考えられる。

表面積の増加と細孔容積の低下は、ラージポア内にスモールポアが形成していることを確認する指標になるが、今回調製したバイモダル触媒担体は、いずれも表面積が増加し、細孔容積が減少していることから、ラージポア内にスモールポアが形成していることが分かった。

また、ジルコニア担持量増加に伴い、表面積が大幅に増加することも分かった。発達したスモールポアが形成したためであると考えられる。

3.3. スモールポア構造の解析

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体のスモールポアの構造について、粒子の凝集モデルを用いて解析を行った (Fig. 4)。

一次粒子の凝集によって細孔が形成される場合、最密充填モ

デル A、単純立方格子モデル B、一次粒子6個でダイヤモンド格子を形成するモデル C が主に考えられる。一次粒子の粒子径を D 、一次粒子の凝集によって形成されるスモールポアの細孔径を d とすると、最密充填が $d=0.16 D$ 、単純立方格子が $d=0.41 D$ 、ダイヤモンド格子が $d=D$ で表される⁸⁾。ここで、ジルコニアゾル粒子の一次粒子径が $1.7 \sim 2.4 \text{ nm}$ であることから、それぞれの凝集モデルで形成される細孔径は、最密充填が $d=0.26 \sim 0.38 \text{ nm}$ 、単純立方格子 $d=0.70 \sim 0.98 \text{ nm}$ 、ダイヤモンド格子 $d=1.7 \sim 2.4 \text{ nm}$ と見積もられる。実験から得られた細孔径が $3.3 \sim 5.0 \text{ nm}$ であることから、これらモデルからの予測値とは大きく異なる結果となった。

一方、一次粒子12個でダイヤモンド格子を形成するモデル D では $d=2.46 D$ となり、形成される細孔径が $d=4.2 \sim 5.9 \text{ nm}$ と見積もられ、実験値に最も近い値を示した。ジルコニアゾル粒子によって形成されるスモールポアの構造は、一次粒子12個でダイヤモンド格子を形成するモデル D に近い可能性が示唆された。そこで、このモデルの妥当性を検討するため、発達したスモールポアが形成している 20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体について計算により表面積および細孔容積の算出を行った。

3.4. 表面積・細孔容積の算出

モデルとして、Fig. 5 に示すように、粒子径 2 nm のジルコニア粒子12個でダイヤモンド格子を一つ形成していると仮定した。さらに、ダイヤモンド格子は一辺が 4 nm の正六角形をモデルとして用いた。この正六角形を全て Fig. 5 に示すように敷き詰めたと仮定すると、ジルコニア粒子の割合は、

$(\text{直径} 2 \text{ nm の円の面積} \times 6) / \text{正六角形の面積} \times 100$

で表される。よってジルコニア粒子の割合は、

$(1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} \times 3.14 \times 6) / (4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 3 \times \sqrt{3}/2) \times 100 = 45 \%$ となる。

次に、XPS 測定により、20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒担体表面の化学組成について分析した。解析には Zr3d の結合エネルギー $180 \sim 188 \text{ eV}$ と Si2p の結合エネルギー $100 \sim 106 \text{ eV}$ のピーク面積を用い、Zr と Si の相対面積比から触媒表面のジ

A. Closest Packing. B. Primitive Cubic Lattice. C. Diamond Lattice (6-member-ring). D. Diamond Lattice (12-member-ring).

Fig. 4 Agglutination of Zirconia Nanoparticles

Table 1 Characteristics of SiO_2 (Q-50) and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Bimodal Catalyst Support

Support	BET of support [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Peak top diameter [nm]	Pore volume [mL g^{-1}]
SiO_2 (Q-50)	112	64.7	1.33
10 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal	197	3.9, 59.8	0.84
20 wt% $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal	321	3.9, 56.7	0.82

Fig. 5 Model of the Small Pores Formed by Agglutination of Zirconia Nanoparticles

ルコニアゾル粒子の割合の算出を行った。

その結果、相対面積比から求めたシリカ粒子に対するジルコニア粒子の割合は0.3となり、ジルコニア粒子はSiO₂表面全体の30%程度存在していることが分かった。

以上から、XPS測定から得られたジルコニア粒子の割合は、0.3/0.45≒0.7となり、Fig. 5のモデルから得られたジルコニア粒子の割合の70%であることが分かった。そこで、およそ70%がFig. 5のような状態で敷き詰められたと仮定して、表面積および細孔容積の算出を行った。

まず、SiO₂ (Q-50)の表面積が縦 a m、横 b mの長方形に相当すると仮定し、縦、横それぞれに敷き詰めた場合の正六角形の個数を求めた。

$$\text{縦 } a \text{ m} / (8 \times 10^{-9} \text{ m} \times 0.75 / \text{個})$$

$$\text{横 } b \text{ m} / (4\sqrt{3} \times 10^{-9} \text{ m} / \text{個})$$

ここで、BETの式により求めた1 gのSiO₂ (Q-50)の表面積は112 m² g⁻¹であるから、全ダイヤモンド格子の個数は 2.64×10^{18} 個 g⁻¹となる。

よって、全てのジルコニア粒子を単位質量あたりのSiO₂ (Q-50)の70%に敷き詰めたと仮定した場合のゾル粒子の数は、 $(2.64 \times 10^{18} \text{ g}^{-1}) \times 6 / (6.02 \times 10^{23}) \times 0.7 = 0.018 \text{ mmol g}^{-1}$ となる。

次に、20 wt% ZrO₂-SiO₂バイモダル触媒担体のスモールポアの深さからジルコニアゾル粒子の数を求めた。

実験より求めた20 wt% ZrO₂-SiO₂バイモダル触媒担体のスモールポアの深さが4.0 nmであり、ジルコニア粒子の大きさが2.0 nmであることから、敷き詰められたゾル粒子の数は0.036 mmol g⁻¹となる。

次に、表面積・細孔容積の算出を行った。

ジルコニア粒子が球状でスモールポアを形成していると仮定すると、20 wt% ZrO₂-SiO₂バイモダル触媒担体の表面積は全ジルコニアゾル粒子の表面積とSiO₂ (Q-50)の表面積の和となる。

ジルコニアゾル粒子の表面積は、

$$4 \times 3.14 \times (1 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \times 0.036 \text{ mmol g}^{-1} \times 6.02 \times 10^{20} = 272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

SiO₂ (Q-50)の表面積は112 m² g⁻¹であることから、

20 wt% ZrO₂-SiO₂バイモダル触媒担体の表面積は、

$$1.25 \text{ g} (1 \text{ g SiO}_2 + 0.25 \text{ g ZrO}_2)$$

Table 2 Comparisons of Calculated and Experimental Values of Surface Area and Pore Volume of 20 wt% ZrO₂-SiO₂ Bimodal Catalyst Support

	Surface area [m ² g ⁻¹]	Pore volume [mL g ⁻¹]
Experimental value	321	0.82
Calculated value	307	0.99

$$1.0 \text{ g} (0.8 \text{ g SiO}_2 + 0.2 \text{ g ZrO}_2)$$

$$(112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} + 272 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) / 1.25 = 307 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ となる。}$$

細孔容積は、全ジルコニアゾルの体積 $0.167\pi D^3 \times$ 全ジルコニア粒子数であることから、

$$4.20 \times 10^{-21} \text{ mL} \times 0.036 \text{ mmol g}^{-1} \times 6.02 \times 10^{20} = 0.091 \text{ mL g}^{-1}$$

よって細孔容積は、 $(1.33 \text{ mL g}^{-1} - 0.091 \text{ mL g}^{-1}) / 1.25 = 0.99 \text{ mL g}^{-1}$ となる。

Table 2で20 wt% ZrO₂-SiO₂バイモダル触媒担体の表面積および細孔容積の実験値と計算値の比較を行った。その結果、表面積および細孔容積がともに近い値を示し、モデルの妥当性を確認した。

4. 結 言

FT反応において、既存触媒に比べて高い活性・選択性を有するCo/ZrO₂-SiO₂バイモダル触媒の担体細孔構造、特にスモールポアの細孔構造についてモデル解析を行った。

ジルコニア担持量が異なる10 wt% ZrO₂-SiO₂および20 wt% ZrO₂-SiO₂のバイモダル触媒担体を解析した。その結果、ジルコニア担持量を10 wt%から20 wt%に増加させると、ラージポアの細孔径が59.8 nmから56.7 nmとわずかに低下した。これは、ジルコニア担持量の増加により、発達したスモールポアが形成したためであると考えられる。一方、スモールポアの細孔径はジルコニア担持量に関係なく3.9 nmと変わらなかった。これは、ジルコニア粒子同士の自己組織化によりスモールポアが形成され、用いるジルコニア粒子自身の物性でスモールポアの細孔径が決まるためであると考えられる。

ジルコニアゾル粒子の凝集モデルを用いた理論計算から、スモールポアの構造についても解析を行った。その結果、一次粒

子12個でダイヤモンド格子を形成すると仮定したモデル系での細孔径と実験から得られた細孔径が最も近い値を示した。さらに、このモデル系から算出した表面積および細孔容積も実験値と近い値を示し、形成されるスモールポアの構造は一次粒子12個のダイヤモンド格子に近い構造であると推定した。

References

- 1) Tsubaki, N., Zhang, Y., Sun, S., Mori, H., Yoneyama, Y., Li, X., Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311 (2001).
- 2) Inui, T., Funabiki, M., Suehiro, M., Sezume, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 787 (1979).
- 3) Tsuru, T., Shintani, H., Yoshioka, T., Asaeda, M., *Appl. Catal. A: General*, **302**, 78 (2006).
- 4) Zhang, Y., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., *Chem. Commun.*, 1216 (2002).
- 5) Zhang, Y., Shinoda, M., Tsubaki, N., *Catal. Today*, **93-95**, 55 (2004).
- 6) Zhang, Y., Tsubaki, N., Yang, R., Matsuda, K., Ikeno, S., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 3866 (2009).
- 7) Zhang, Y., Bao, J., Nagamori, S., Tsubaki, N., *Appl. Catal. A: General*, **352**, 277 (2009).
- 8) Jhonson, M. F. L., Mooi, J., *J. Catal.*, **10**, 342 (1968).

要 旨

バイモダル触媒担体細孔のモデル構造

石原 大輔^{†1)}, 孫 剣^{†2)}, 金 玉洲^{†2)}, 椿 範立^{†2)}

^{†1)} 花王(株)エコイノベーション研究所, 640-8580 和歌山市湊1334

^{†2)} 富山大学大学院理工学研究部, 930-8555 富山市五福3190

FT 反応において、高い活性・選択性を有する Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒の担体細孔構造、特にスモールポアについて詳細に検討を行った。スモールポアの深さに関して、N₂ 吸着測定による細孔分布・比表面積測定を行った。その結果、ジルコニア担持量を 10 wt% から 20 wt% に増加させると、スモールポアの深さが 2.5 nm から 4 nm に増加した。スモールポアの構造に関してモデル系での理論的検討を行った。その結果、ジルコニア粒子12個でダイヤモンド構造のスモールポアを形成して

いると仮定して算出した細孔径 (4.2 ~ 5.9 nm) と実験値から求めた細孔径 (3.3 ~ 5.0 nm) が近い値を示した。さらに、このモデルから算出したバイモダル触媒担体の BET 表面積および細孔容積も実験値と近い値を示した。以上より、ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒担体では、ジルコニア担持量を変えることで、スモールポアの深さをコントロールすることができ、その構造はジルコニア粒子12個からなるダイヤモンド構造であると推定した。