



XAFS を用いた Rh ナノ粒子の触媒活性制御因子の解析

織田 晃, 村田 和優, 堀江 瑞希, 青野 康志郎, 薩摩 篤
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：Rh, ゼオライト, メタン部分酸化

1. 背景と研究目的

埋蔵量が豊富で安価なメタンを様々な化学原料・エネルギーとして利用でき、且つ輸送・貯蔵に適したメタノールなどの付加価値の高い物質へ高効率で転換する技術の開発が求められている。しかし、完全酸化を抑制しながらメタンの強固なC-H結合を解離し、酸素原子を挿入するこのプロセスは極めて困難であり、今でも尚、夢の反応として称されている。申請者は、そのような高難度選択的酸化反応を可能とする触媒開発を行い、その活性起源を原子レベルで解明し、触媒デザインの指針を明確化することを目的として研究を行っている。本実験では、既報の触媒活性、選択率を凌駕する性能を有する Rh イオン交換ゼオライトの活性点の電子状態と局所構造の解析を目的として Rh K 吸収端 XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

固相イオン交換法を用いて Rh イオン交換 MFI ゼオライトを調製した (以下, RhMFI と称する)。前駆体として RhCl_3 、ゼオライトには東ソー社製の MFI ゼオライト (840NHA, Si/Al=20) を用いた。Rh/Al=0.1 の組成において、既報の触媒活性、選択率を凌駕する結果が得られている。この試料について Rh K 吸収端 XAFS 測定を行った。約 100 mg の粉末試料を 10Φ のペレットに成型し、透過法で測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1A に Rh MFI の XANES スペクトルを示す。比較として、 RhCl_3 , Rh_2O_3 、ならびに Rh foil の XANES も示している。RhMFI のスペクトル波形は RhCl_3 のそれと酷似していることがわかる。 Rh_2O_3 や Rh foil のそれらとは全く異なる。従って、Cl が配位した Rh サイトがゼオライト細孔内で生成していると解釈できる。

Fig. 1B には $2 < k < 12$ 領域の EXAFS 振動をフーリエ変換して得た動径分布関数を示している。RhMFI の動径分布関数では、第一配位圏領域で二種類のピークが観測された。 RhCl_3 と Rh_2O_3 の結果との比較から明らかなように、RhMFI で観測された 1.5 \AA 近傍のピークは Rh—O 後方散乱、 2.0 \AA 近傍のピークは Rh—Cl 後方散乱として帰属できる。従って、本研究結果は、Rh—Cl 結合を有する Rh 錯体がゼオライト骨格酸素との作用を通じて安定に生成していることを示すと同時に、それが触媒反応過程で重要な役割を果たしていることを示唆する。

4. 参考文献

1. J. Shan et al., *Nature* **551**, 605 (2017).
2. Y. Tang et al., *Nat. Commun.* **9**, 1 (2018).
3. T. Moteki et al., *ChemCatChem*. **12**, 2957 (2020).

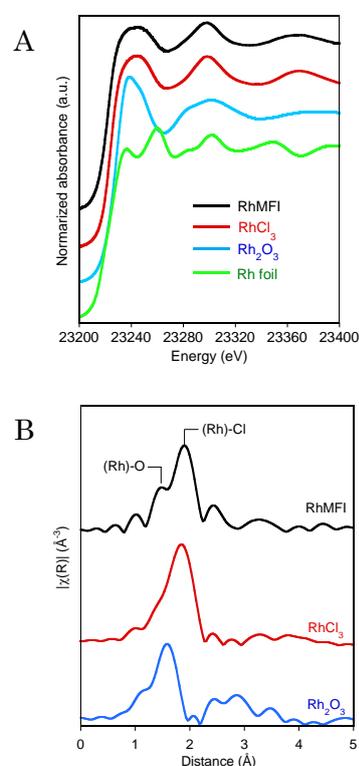


Fig. 1. Rh K 吸収端 XAFS 解析。
(A) XANES. (B) EXAFS 解析によって得た動径分布関数。