



## Mn 固溶 TiO<sub>2</sub> 上に担持された RuO<sub>x</sub> の局所構造解析

織田晃, 壺橋里紗

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード : 酸化ルテニウム層, Mn 固溶 TiO<sub>2</sub>, 低温 CO 酸化

### 1. 背景と研究目的

優れた酸化還元活性を有する RuO<sub>2</sub> 表面は, CO 酸化や N<sub>2</sub>O 分解といった触媒反応に対して高い活性を示す. 近年では, ルチル結晶構造を有する担体表面上への RuO<sub>2</sub> 担持により優れた触媒性能が発現することが見出され, RuO<sub>2</sub>-担体間の相互作用に関心が高まっている. 我々は, ルチル担体の組成が担持 RuO<sub>2</sub> の CO 酸化活性に及ぼす影響を調べてきた. 具体的には, Mn を固溶させたルチル TiO<sub>2</sub> を担体として用いた RuO<sub>2</sub> 担持触媒の調製, キャラクターゼーション, CO 酸化活性評価を行ってきた. その過程で Mn 固溶量の最適化により, RuO<sub>2</sub> 触媒ではほとんど例がない, 低温 CO 酸化活性が発現することを見出した. 本研究では, その触媒反応下での RuO<sub>2</sub> 層ならびに固溶 Mn の状態を in situ XAFS により解析した.

### 2. 実験内容

r-TiO<sub>2</sub> に 5 wt% の Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を担持し, 500 °C で大気焼成することで, Mn 固溶 TiO<sub>2</sub> を調製した. 得られた固溶担体に 5 wt% の Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を担持し, 300 °C で 4 時間大気焼成することで RuO<sub>2</sub> 担持触媒を得た (RuO<sub>2</sub>/r-MnTiO<sub>2</sub> と称する). 触媒 195 mg を 10 φ のディスクに成形し, in situ XAFS セルにセットした. 300 °C で 1 h の O<sub>2</sub> 処理後, 50°C に冷却し, 反応ガスを導入した (0.5% CO, 20% O<sub>2</sub>, Ar balance, 全流量 50 mL/min). この反応ガス導入前後での in situ Ru, Mn K-edge XAFS スペクトルを透過法, Quick scan で得た.

### 3. 結果および考察

反応前後での in situ Ru K-edge XAFS 測定の結果を Fig. 1 に示す. 反応前後で XANES ならびに FT-EXAFS に違いがほとんど見られなかった. この事実から, 反応過程で RuO<sub>2</sub> 構造がほとんど変化していないと言える. 反応前の触媒の STEM 観察結果とこれら XAFS 結果を考慮すると, 活性サイトはこの RuO<sub>2</sub> 層であると言える. Mn K-edge XAFS 測定も同様に行ったが, Ru K-edge XAFS の結果同様, Mn の状態も反応過程でほとんど変化していないことが明らかとなった. 従って, RuO<sub>2</sub> 層のみならず, 担体としての r-MnTiO<sub>2</sub> の状態も触媒環境下で変わっていないと主張できる.

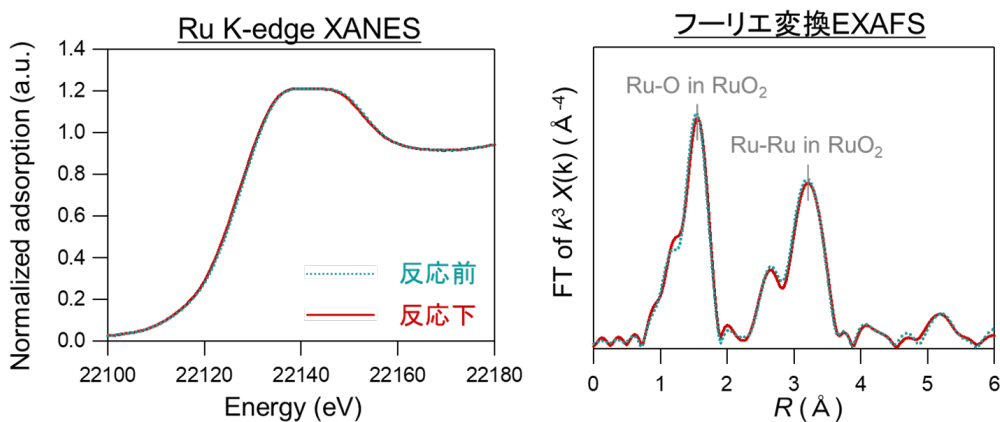


Fig. 1. 20%O<sub>2</sub>/He または 0.5%CO/ 20%O<sub>2</sub>/ He 混合ガス下での RuO<sub>2</sub>/r-MnTiO<sub>2</sub> の(左) XANES および (右) FT-EXAFS スペクトル.