



単原子触媒の局所構造解析

織田晃, 小川敬太郎, 鷲山祥平
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：貴金属単原子

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。我々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、既報に比べて高い触媒活性、酢酸選択率を示すRh担持ゼオライトの活性点の局所構造について情報を得ることを目的としてRh K-edge XAFS測定を行った。

2. 実験内容

MFIゼオライトに0.1 wt%のRh(NO₃)₃を担持し、500 °Cで水素焼成することでRh担持MFIを調製した(以後、Rh_{0.1}/MFIと称する)。Rh_{0.1}/MFI中のRh種は反応下で自身の状態を変調しながらメタン部分酸化を触媒する。このような反応前後でのRh状態変化を明らかにするために、反応前後のRh_{0.1}/MFIを10φのディスクに成形し、これに対してBL11S2のビームラインでRh K-edge測定を行った。XAFSスペクトルは蛍光法で収集した。モノクロメーターにはSi(111)を用いた。XAFSスペクトルの解析にはAthenaソフトウェアを用いた。

3. 結果および考察

反応前後でのRh_{0.1}/MFIのRh K-edge XANESおよびFT-EXAFSをFig. 1に示す。まず、反応前のRh_{0.1}/MFIはRh⁰-foilに類似したXANESを与えた。一方、反応後では酸化物状態に近く、Rhが反応下で酸化されていることが明らかである。FT-EXAFSでは、反応過程でRh-Rh後方散乱強度が激減し、Rh-O後方散乱強度が増加した。当研究室でのCO分子をプローブに用いたFTIR測定の結果により、反応下でRhクラスターがゼオライト細孔内で原子分散し、イオン交換サイト上でRh(I)が生成することが明らかになっている。反応前後におけるXANESおよびFT-EXAFSの変化はCO-FTIRの結果と合致し、活性点ダイナミクスの妥当性が強化された。

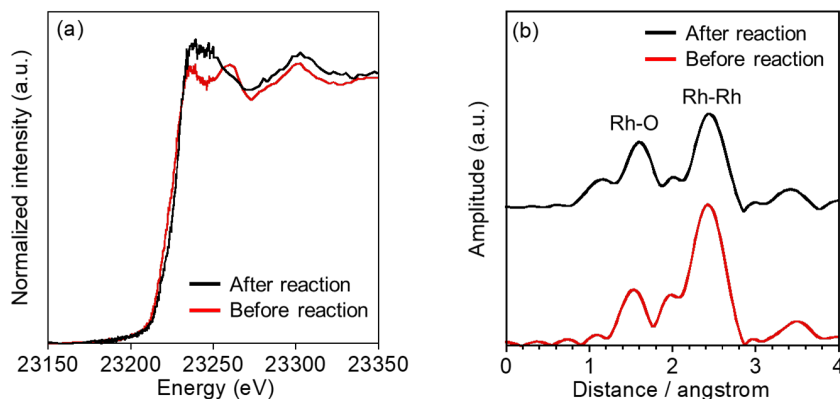


Fig. 1. 反応前後のRh_{0.1}/MFIの(a) XANESおよび(b) FT-EXAFSスペクトル。