



無機固体表面上に創出される原子状活性点の状態解析

織田晃, 村田直哉, 堀江瑞希, 壺橋里紗
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、既報に比べ高い触媒活性、酢酸選択率を示すRh原子担持ゼオライトの活性点がゼオライト細孔内外にどのように分布しているのかについて情報を得ることを目的として深さ分解XPS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、Rh@MFIと称する)。前駆体としてRhCl₃、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XPS測定を行った。この試料に加え、ゼオライト外表面にRh⁰ナノ粒子を選択的に固定したMFIを調製し(Rh/MFI)、モデル試料として用いた。

粉末試料をIn箔に塗布し、トランスファーベッセルに固定した。すべての操作をあいちSRのグローブボックス内で行い、大気非暴露の条件下でXPS測定を行った。入射エネルギーを3000 eVに設定した。3000 eV以下の入射エネルギーでの測定も行う予定であったが、時間の都合上、完遂できなかった。そのため、低入射エネルギー(1486.6 eV)でのXPS測定は名古屋大学のXPS装置を用いて行った。

3. 結果および考察

Fig.1には、1486.6 eV, 3000 eVの入射エネルギーで測定したRh@MFIとRh/MFIのRh3d XPSスペクトルを示している。入射エネルギーが1486.6 eVの場合、Rh@MFIではRh3d_{5/2}, 3d_{3/2}がほとんど観測されなかったが、Rh/MFIでははっきりと観測された。一方、3000 eVの入射エネルギーで測定した場合には、どちらも同程度の強度のシグナルが観測された。この入射エネルギー依存性は、ゼオライト細孔内外のRh分布を表しており、Rh@MFIではRhがゼオライト細孔内部に主に存在していることを支持する。

カーブフィッティングにより電荷状態を定量的に解析する予定であったが、S/Nが悪いためできなかった。今後、高い分解能でスペクトルを収集する方法を確立していく必要があると考える。

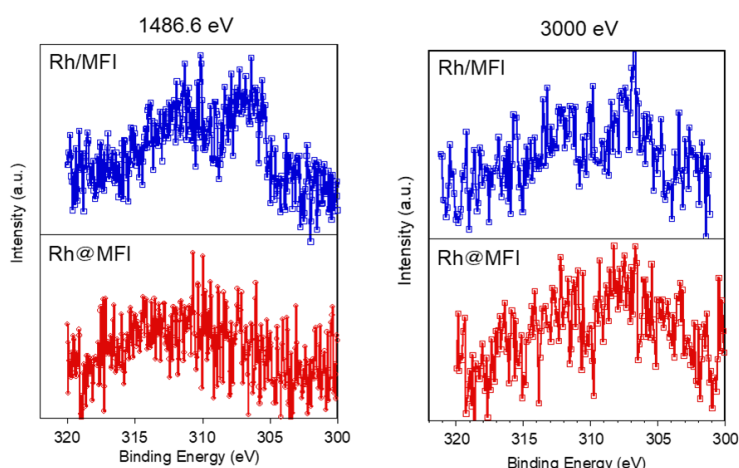


Fig. 1. 入射エネルギー(左)1486.6 eV, (右)3000 eVで測定したRh3d XPSスペクトル。