



# 単原子/原子層触媒の局所構造解析

織田晃, 近藤省吾

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：バイオマスプラスチック, 酸化触媒, 単原子複合酸化物触媒

## 1. 背景と研究目的

バイオマスプラスチックは植物が空気中の二酸化炭素から取り込んだ炭素から成る材料であり、カーボンニュートラル実現に資する次世代材料の一つである。5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) は糖や炭水化物の熱分解により生成される、再生可能なバイオマス資源である。この HMF の酸化によってバイオマスプラスチック (ポリエチレンテレフタレート) の原料としての FDCA が得られる。この酸化は不均一系触媒によって促進される。持続可能な社会の実現を目指し、省貴金属化を考慮した卑金属触媒の設計に関する研究が盛んに行われている。ごく最近、高表面積を有する  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  ナノ粒子が HMF から FDCA への酸化反応に有効な酸化触媒であることが見出された。卑金属から成る触媒の中では極めて高い活性を示すことから、省貴金属化の壁を解消する可能性を秘めている。しかし、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  の反応駆動温度と圧力は従来触媒 (貴金属ナノ粒子担持触媒) のそれらよりも圧倒的に高く、触媒性能の更なる向上が課題として残っている。当研究グループは  $\text{MnO}_2$  担体表面に Ru を原子レベルで高分散させ、 $\text{MnO}_2$  表面を活性化することで HMF 酸化を低温で高速に酸化する省貴金属触媒の設計に成功している。一方で、Rh や Pd といった同周期金属を担持した場合には  $\text{MnO}_2$  を十分に活性化できなかった。本研究では構造の観点から  $\text{MnO}_2$  担持 Ru 触媒の活性起源の理解を深めることを目的とし、 $\text{MnO}_2$  上に担持された Rh, Pd 種の局所構造を *extu* XAFS によって調べ、先行研究で解析した Ru 種との違いを検証した。

## 2. 実験内容

2.0 wt% の Rh または Pd を担持させた  $\text{MnO}_2$  を大気下で焼成して触媒を得た。 $\text{MnO}_2$  には  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  及び  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  を用いた。これらに対して Rh/Pd K-edge XAFS 測定を行った。Si(311) モノクロメーターを用いた。XANES と FT-XAFS の解析には Athena を用いた。WT-EXAFS の解析には ESRF のフリーソフトと Morlet 関数 ( $\sigma = 1, \kappa = 7$ ) を用いた。FT と WT は  $k^3\chi(k)$  関数の  $3 < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で行った。

## 3. 結果および考察

Figs. 1, 2 に XANES スペクトルを示す。担持 Rh および Pd はいずれも標準物質の酸化物よりも高エネルギー側に吸収端を与えた。これは  $\text{MnO}_2$  表面の  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$  サイトとの強い相互作用を介して、高酸化状態の  $\text{Rh}^{n+}$  ( $n > 3$ ) と  $\text{Pd}^{m+}$  ( $m > 2$ ) が形成していることを意味する。Fig. 3 には WT-EXAFS を示した。スペースの都合上、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  担持 Rh 触媒の結果のみを示した。 $R = 2.5 \text{ \AA}$  域では  $k = 5 \sim 6 \text{ \AA}^{-1}$  と  $k = 11$  に二種類の後方散乱が観測されていることがわかる。これら  $k$  値の違いから、前者は Rh-O-Mn 後方散乱、後者は Rh-O-Rh 後方散乱として帰属される。これらの結果は、Rh-O-Mn 後方散乱が観測されうほど、担持 Rh 種が高分散していることを意味する。同様の結果は担持 Ru 及び Pd 触媒でも観測されており、類似局所構造の形成が示唆された。従って、担持 Ru 触媒の高活性は幾何学的因子よりも、Ru 元素特有の電子的因子に由来する可能性が高い。

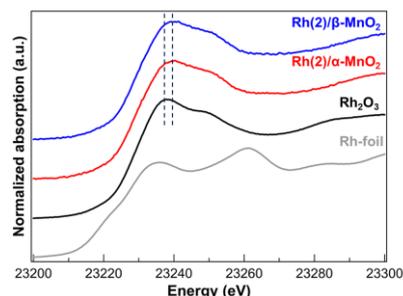


Fig. 1 Rh K-edge XANES.

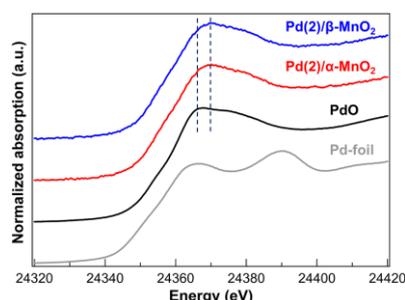


Fig. 2 Pd K-edge XANES.

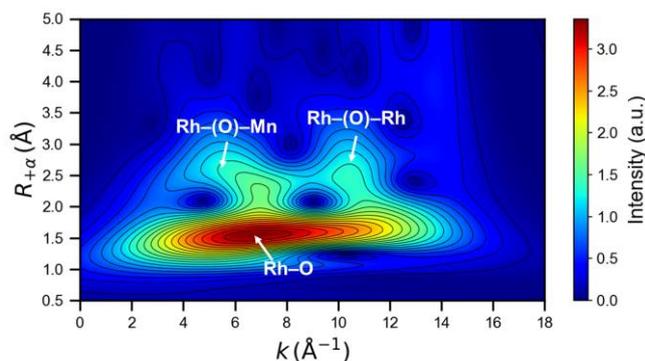


Fig. 3 Rh K-edge WT-EXAFS of Rh(2)/ $\beta$ - $\text{MnO}_2$ .