



# 原子スケール触媒の設計と XAFS による活性点の構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：ゼオライト, CO<sub>2</sub>水素化, メタネーション

## 1. 背景と研究目的

脱炭素社会実現に向けて CO<sub>2</sub> の資源化技術の確立が望まれている。CO<sub>2</sub> の水素化によって得られるメタンは燃料として利用できるだけでなく、燃焼時に排出される CO<sub>2</sub> を回収すれば繰り返し利用できるためカーボンニュートラルに資する。また、既存のインフラ設備でメタンを輸送/利用できることから、社会実装しやすい利点をもつ。しかし、CO<sub>2</sub> の水素化によってメタンを得る反応 (メタネーション) は 350°C 以上の高温を要し、更には反応容器内で生じる発熱反応由来のホットスポットによって触媒が失活/劣化しやすいデメリットがある。高活性かつ安定なメタネーション触媒の開発が喫緊の課題である。

我々は、MFI 型ゼオライトのミクロ孔内に閉じ込められた Rh ナノ粒子や Rh クラスター、Rh 原子がこのメタネーションに対して高い活性と選択性、安定性を有することを最近提案している。本研究では低い水熱合成温度で特異に得られる高活性 Rh 内包 MFI ゼオライトの活性種の局所構造を XAFS によって解析した。

## 2. 実験内容

低温で一段階水熱合成した Rh 内包 MFI 型ゼオライトを解析対象とした。大気下 500°C で焼成した後、10Φ のディスクに成型し、水素流通下 400°C で還元処理を施し、活性化した。以後、この触媒を Rh@MFI-LT と称する。大気非暴露条件下でフィルムに密閉し、Rh K-edge XAFS 測定を行った。Si(111) モノクロメーターを用いた。EXAFS のフーリエ変換には  $3 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲の  $k^3\chi(k)$  関数を用いた。

## 3. 結果および考察

Fig. 1a に Rh@MFI-LT の XANES スペクトルを示す。Rh@MFI-LT は標準物質の Rh-foil よりも高い whiteline 強度を与えた。この結果は、水熱合成温度によって内包された Rh 種は部分的に酸化された状態であることを意味する。Fig. 1b に Rh@MFI-LT の FT-EXAFS スペクトルを示す。Rh@MFI-LT は標準物質の Rh-foil と同位置に Rh-Rh 後方散乱を与えたが、その強度は低く、主成分は Rh-O 後方散乱であった。XAFS 実験と並行して行われた解析 (CO をプローブ分子として用いた FTIR スペクトル測定) によって、Rh@MFI-LT には Rh 単原子あるいはクラスター種が豊富に存在することが示唆されている。これらのことから、FT-EXAFS で Rh-O 後方散乱が主に観察された理由として、ゼオライト骨格酸素との相互作用が支配的な Rh 原子または Rh クラスターの局所構造が主構造として形成されたためであると示唆された。

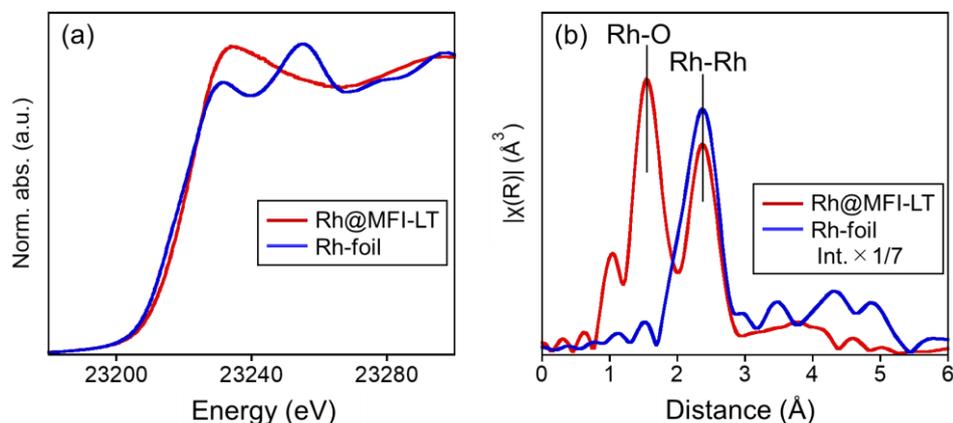


Fig. 1 Rh K-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS spectra.