



# 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見出した。本研究ではこの MFI 内包 Rh ナノ粒子の反応前後における局所構造を in situ Rh K-edge XAFS によって解析した。

## 2. 実験内容

一段階水熱合成法により 0.3 wt% の Rh を内包した MFI 型ゼオライトを得た。大気下 500°C で焼成した後に、10Φ のディスクに成型した。これを水素流通下 400°C で処理し、Rh ナノ粒子を内包した MFI 型ゼオライトを in situ で調製した。以後、Rh@MFI と称する。これを用い、メタネーション反応を 6 時間行った。反応温度は 400°C とした。反応ガスとして 10%CO<sub>2</sub>-40%H<sub>2</sub> (Ar balance) の混合ガスを用いた。反応前後の触媒を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. 1 に反応前後の Rh@MFI の FT-EXAFS スペクトルを示す。いずれも標準物質の Rh-foil と同位置に Rh-Rh 後方散乱を与えた。第二配位圏以降にも明確な Rh-Rh 後方散乱が確認された事実から、結晶性の高い、0 価の Rh ナノ粒子の形成が示された。これと並行して行われた HAADF-STEM 直接観察により、Rh ナノ粒子の平均粒子径は 2.8 nm として見積もられた。この粒子径では結晶性の高い構造を有していると想定され、標準物質と類似の Rh-Rh 後方散乱パターンが FT-EXAFS で観測された事実と矛盾しない。また、反応前後で Rh-Rh 後方散乱強度は変化しなかった。これは反応下で Rh ナノ粒子が再分散や凝集することなく、安定にゼオライト細孔内に保持されていることを意味する。反応前後で Rh 粒子径が変化しないことを HAADF-STEM 直接観察によっても確認した。従って、メタネーションに対して高い活性を示した Rh@MFI の活性サイトは MFI ゼオライト細孔内に固定化された 2.8 nm 程度の粒子径を有する 0 価の Rh ナノ粒子であることが XAFS と HAADF-STEM によって示唆された。

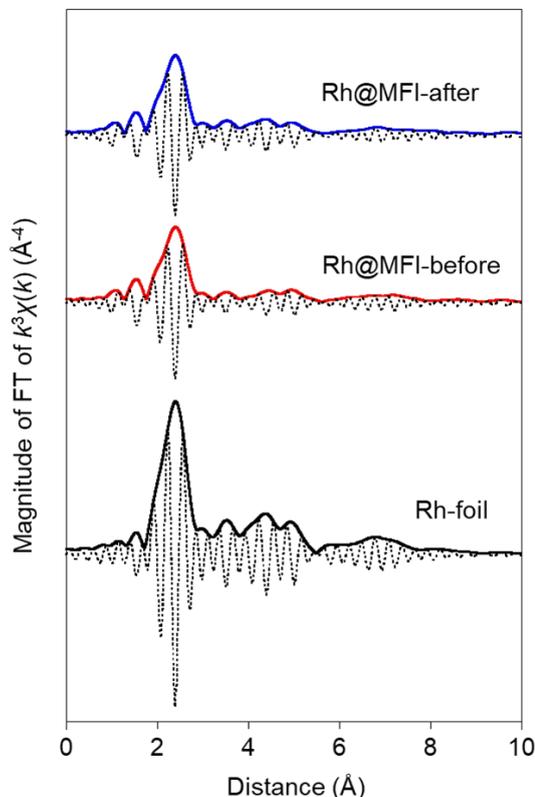


Fig. 1 Rh K-edge FT-EXAFS of Rh@MFI before and after the activity assay.