



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、水素製造、メタン選択酸化

1. 背景と研究目的

水素社会実現に向けて、 CH_4 から直接水素を製造するメタン選択酸化が注目されている。この反応は発熱反応であるため、熱力学的には、吸熱反応であるメタン水蒸気改質に比べて温和な条件下で水素を製造できうる利点をもつ。しかし、 CH_4 は強固なC-H結合を有するため、メタン選択酸化の速度論的障壁は高い。クリーンエネルギーとしての水素を持続的に利用していく社会を構築するためには、温和な条件下であってもメタン選択酸化反応を触媒し、水素を安定に製造し続ける不均一系触媒の開発が不可欠である。我々は最近、固体酸フリーのMFI型ゼオライト (Silicalite-1: S-1) のマイクロ孔内に閉じ込められたRhナノ粒子がこのメタン選択酸化に対して高い活性と選択性、安定性を有することを見出した。本研究ではこのS-1内包Rhナノ粒子 (Rh@S-1) 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。また、担持触媒との比較を通じ、内包されたRh種の構造特異性を調べた。

2. 実験内容

一段階水熱合成法により約0.3 wt%のRh@S-1を得た。これを大気下500°Cで焼成した後に、10Φのディスクに成型した。更に、水素流通下、650°Cで前処理し、内包されたRh種を還元した。還元後、触媒を3.33% CH_4 -1.67% O_2 (Ar balance) の混合ガスに曝し、反応温度650°Cで6時間、メタン選択酸化反応試験を実施した。Rh K-edge XAFS測定は反応前後の触媒に対して行われた。触媒はすべて大気非暴露下でフィルムに密閉し、測定に用いた。Si(111)モノクロメーターを用いた。EXAFSのフーリエ変換(FT)には $3 < k < 16 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲の $k^3\chi(k)$ 関数を用いた。比較のため、S-1担持Rh触媒 (Rh/S-1) も調製し、同様に処理、測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1aに反応前後のRh@S-1及びRh/S-1のXANESスペクトルを示す。反応前では、Rh@S-1とRh/S-1はどちらも Rh^0 -foilに類似の波形を与えた。即ち、 Rh^0 に類似の状態ではRhがS-1に内包あるいは担持されている。一方、反応後では、Rh@S-1においてのみ、酸化に由来するwhiteline強度の変化が確認された。Rh@S-1にはレドックス活性の高いRh種が内包されていると言える。Fig. 1bに反応前後のRh@S-1とRh/S-1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。しかし、後方散乱強度が異なった。Rh@S-1のRh-Rh後方散乱強度はRh/S-1のそれよりも低いことから、Rh@S-1には比較的小さい粒子径のRhの存在が示唆された。反応後では、わずかながらにRh-O後方散乱が観測され、表面Rh種の酸化が示唆された。これに反して、Rh/S-1ではRh-Rh後方散乱強度は維持しており、Rh@S-1とは全く異なる触媒構造を示した。XAFSによって得られた上述の構造情報を、今後、HAADF-STEM像とin situ FT-IRスペクトルと照合し、高機能触媒の機能-構造相関を究明していく。

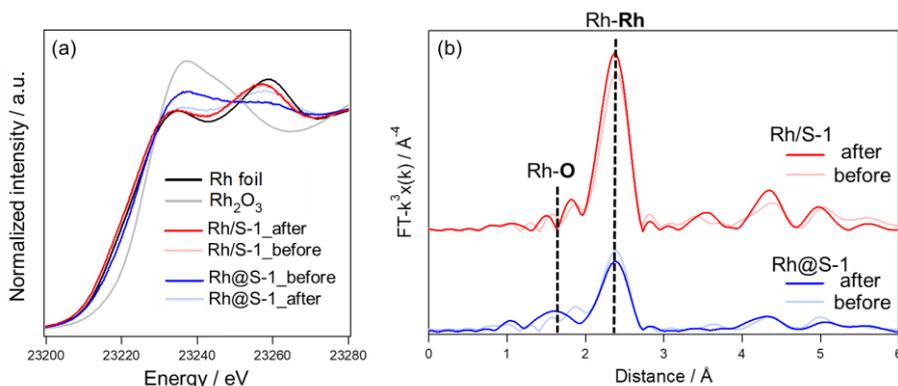


Fig. 1 Rh K-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS.