

課題番号 : 2021A-E02  
利用課題名 (日本語) : 放射光 X 線吸収分光を用いたメタノール合成触媒反応機構の研究  
Program Title (English) : Structure of the methanol synthesis catalyst determined by in situ XAFS  
利用者名 (日本語) : 清水甫<sup>1)</sup>, 田嶋祐二<sup>1)</sup>, 岩崎晃聖<sup>1)</sup>, 松村大樹<sup>2)</sup>, 辻卓也<sup>2)</sup>  
Username (English) : H. Shimizu<sup>1)</sup>, Y. Tazima<sup>1)</sup>, K. Iwasaki<sup>1)</sup>, D. Matsumura<sup>2)</sup>, T. Tsuzi<sup>2)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 三菱ガス化学株式会社, 2) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
Affiliation (English) : 1) Mitsubishi Gas Chemical, Co. Ltd., 2) Japan Atomic Energy Agency.

キーワード: メタノール合成触媒、XAFS、その場観察

### 1. 概要 (Summary)

SPRING-8 内 JAEA ビームライン BL14B1 において、銅系メタノール合成触媒(CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)中の触媒金属の局所構造及び電子状態について放射光 X 線吸収スペクトル微細構造(XAFS)測定を実施する。種々のガス雰囲気及び温度条件を制御した「その場」測定により、触媒反応メカニズムを解明する。今回は商業的なメタノール合成反応に近い雰囲気下で触媒中の Cu,Zn の酸化・還元挙動を捉えるべく、加圧条件下での *in-situ* XAFS 測定を実施した。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定試料は CuO/ZnO, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> の三種の触媒を使用した。

各粉末触媒を BN で希釈し、ペレット状に圧縮成形し、加圧対応のセルを用いて装置に導入した。測定圧力、温度はそれぞれ 0.8MPa、250°C とし、ガス条件は下記 2 条件について測定を行った。

- ① He→10%H<sub>2</sub>/He→100%CO<sub>2</sub>
- ② He→CO<sub>2</sub>→10%H<sub>2</sub>/90%CO<sub>2</sub>→20%H<sub>2</sub>/80%CO<sub>2</sub>

利用装置: SPRING-8 内 JAEA ビームライン BL14B1

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

2 項①の条件にて測定した Zn-K 端の XANES を Fig.1 に示す。H<sub>2</sub> フロー時、ZnO の酸素欠損生成由来と推定される XANES の吸収端の立ち上がりを確認した。また CO<sub>2</sub> フロー時、吸収端の形状が H<sub>2</sub> フロー前の状態に戻るような挙動を示した。CO<sub>2</sub> による酸素欠損の埋め戻しが生じたことが示唆される。

2 項②の条件で測定した際、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合フロー下では①の実験で見られた ZnO の酸素欠損に由来する Zn-K 端の XANES の吸収端の変化は見られなかった。実際には H<sub>2</sub> による酸素欠損生成、CO<sub>2</sub> による酸素欠損の埋め戻しが繰り返し生じているが、スペクトル上で変化が見えていないものと推定される。

H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub> が共存する実際のメタノール合成反応条件下においても触媒中の ZnO の過度な還元は進行せず、一部表面酸素が欠損した ZnO<sub>(1-x)</sub> のような状態で存在することが推定される。

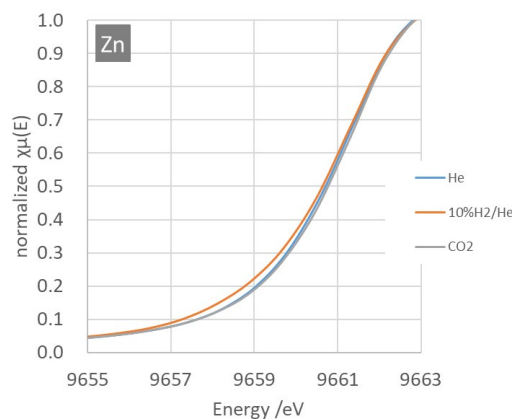


Fig.1 He→H<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub> フロー時の Zn-K edges XANES 測定結果(CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒)

### 4. その他・特記事項 (Others)

本研究は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として、JAEA 微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。