

課題番号 :2021B-E04  
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>, 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>, 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、加圧下その場観察

### 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、加圧条件での *in-situ* XAFS 測定を実施した。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

サンプルは粉末状の触媒を BN で希釈し、7φのペレット状に圧縮成形した後、加圧対応のセルに導入し XAFS 測定を実施した。測定圧力、温度は 0.8MPaG、250°Cとした。測定触媒、ガス条件は以下の通りとした。

実験①Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒

He→10%H<sub>2</sub>/He→100%CO<sub>2</sub>

実験②ZnO、ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒

He→10%H<sub>2</sub>/He

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

2 項実験①の 10%H<sub>2</sub> 下、100%CO<sub>2</sub> 下で測定した Cu-K 端の XANES を Fig.1 に示す。CO<sub>2</sub> 下において、8981eV 付近に Cu<sub>2</sub>O 標品と類似のピークを確認した。CO<sub>2</sub> によって Cu→Cu<sub>2</sub>O への酸化が進行したことが示唆される。過去に常圧下で測定した結果(課題番号 2018B-E26) に比べ、Cu<sub>2</sub>O への酸化が大きく進む結

果であった。加圧下 CO<sub>2</sub> 処理によって、触媒中の Cu の酸化が大きく進むことを見出した。

続いて実験②について、H<sub>2</sub> 下で Zn-K 端 XANES を測定した結果、He 下とスペクトル変化がないことを確認した。一方、過去に課題番号 2021A-E02 にて Cu/ZnO 触媒を同条件で測定した際、H<sub>2</sub> 下で ZnO の酸素欠損を示唆するスペクトルの変化が見られた。Cu 未添加の触媒ではスペクトル変化がなかったことから、Cu/ZnO 触媒における ZnO の酸素欠損は Cu に由来するもの、即ち Cu/ZnO 界面近傍で生じることが示唆される。

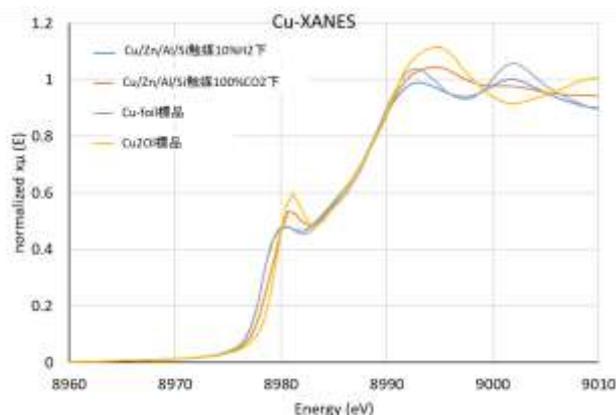


Fig.1 10%H<sub>2</sub>→100%CO<sub>2</sub> フロー時の Cu-K edges XANES 測定結果(CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒)

### 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。