

(様式第5号)

## 炭化水素部分酸化反応に活性を示す担持金属酸化物触媒の XAFS 分光法を用いた局所構造解析

### XAFS analysis of supported metal oxide catalysts for partial oxidation of hydrocarbon

大山順也・平山愛梨・坂本和輝・入倉百花

Junya Ohyama, Airi Hirayama, Kazuki Sakamoto, Momoka Irikura

熊本大学先端科学研究部  
Kumamoto University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

担持コバルト触媒は過酸化水素を酸化剤に用いたメタンからのメタノール合成に活性を示す。さらに、その触媒活性は、Coの担持量や担体によって変化する。そこで本研究では担持Co触媒をX線吸収微細構造(XAFS)分光法によって調べ、担持量や担体によって変わるCo種の酸化状態と構造を明らかにした。

Supported cobalt catalysts show catalytic activity for methane oxidation to methanol using hydrogen peroxide as oxidant. The catalytic activity depends on the Co loading and the supporting materials. Here, the structure of Co catalysts were analyzed using X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis to reveal the oxidation state and structure of Co species depending on the Co loading and supporting materials.

#### 2. 背景と目的

メタンからの化成品合成プロセスのエネルギー効率を大幅に向上させることができる技術としてメタンからの直接メタノール合成が注目されている。FeやCuなどの活性金属種を有する固体触媒を用い分子状酸素および過酸化水素を酸化剤としたメタン部分酸化反応が報告されている。我々は、メタノールの選択性および生産性の向上を目指し、効率よく反応を進める担持金属触媒材料の探索を進めてきた。その中で、担持Co触媒を用いたときに、組成によって触媒性能が変化することが判明してきた。そこで、本実験では、触媒性能に強く関わると考えられるCoの酸化状態および構造を解析することを目的として、XAFS測定を行った。以下では、広域XAFS(EXAFS)解析の結果を報告する。

#### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

担持Co触媒は含浸法によって調製した。担体として、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ を用いた。サンプルはペレット化しBL11にて蛍光法および透過法でCo K edge XAFSスペクトルを得た。対象

化合物として、CoO および Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のスペクトルを透過法で得た。

#### 4. 実験結果と考察

各種金属酸化物担体に 0.1 wt% Co を担持させた触媒のフーリエ変換前後の Co K-edge EXAFS スペクトルを Fig. 2 に示す。フーリエ変換は  $k=3\sim 10$  の範囲で行った。すべての Co 触媒のフーリエ変換後のスペクトルにおいて、1.5 Å 付近に Co-O に帰属されるピークが見られた。さらに、Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co/MgO、Co/ZnO については、2~3 Å に Co-(O)-Co に由来すると考えられるピークが見られた。これに比べ、Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co/SiO<sub>2</sub> の場合、2~3 Å のピークが小さかった。この結果は、Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co/SiO<sub>2</sub> 上の Co 種は、隣接する Co が

少ないこと、つまり、高分散していることを示唆する。

Co/SiO<sub>2</sub> の担持量を変化させたときの EXAFS スペクトルを Fig. 3 に示す。フーリエ変換後の EXAFS スペクトルを見ると、担持量によって第二配位圏の Co-(O)-Co に由来するピークの強度が変化した。担持量 10 wt%~1 wt% のとき、標準サンプル Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と酷似した EXAFS 振動を示し、Co は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の状態で存在していることが示唆された。さらに担持量を低下させ、0.1 wt% にすると第二配位圏のピークが著しく弱くなった。SiO<sub>2</sub> 担体で担持量が 1wt% 以下になると高分散 Co 種が生成すると考えられる。

#### 5. 今後の課題

Co の電子状態・構造の解析を進め、触媒性能の関係を調べることで、高活性な Co 種を明らかにする。

#### 6. 参考文献

#### 7. 論文発表・特許

#### 8. キーワード

XAFS、コバルト、触媒

#### 9. 研究成果公開について

① 論文（査読付）発表の報告  
（報告時期： 2021年 3月）

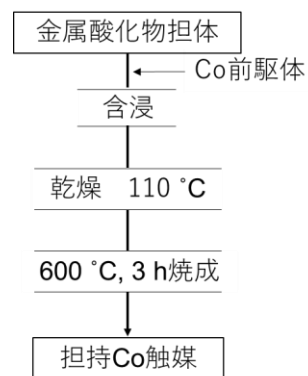


Fig. 1 Preparation of Co catalysts by an impregnation method.

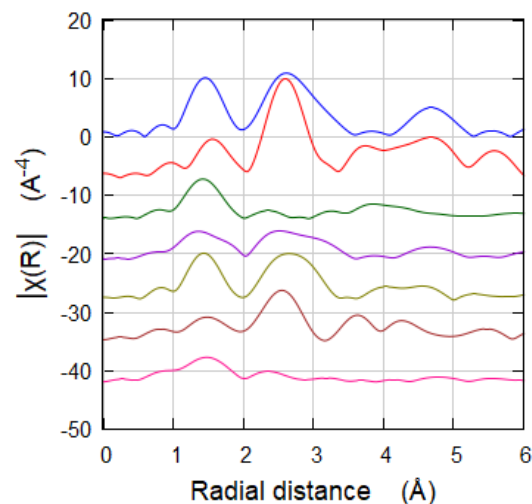


Fig. 2 Co K edge FT EXAFS spectra of 0.1 wt% Co/MOx: Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (green), Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (purple), Co/ZnO (yellow), Co/MgO (brown), Co/SiO<sub>2</sub> (pink), together with CoO (red) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (blue).

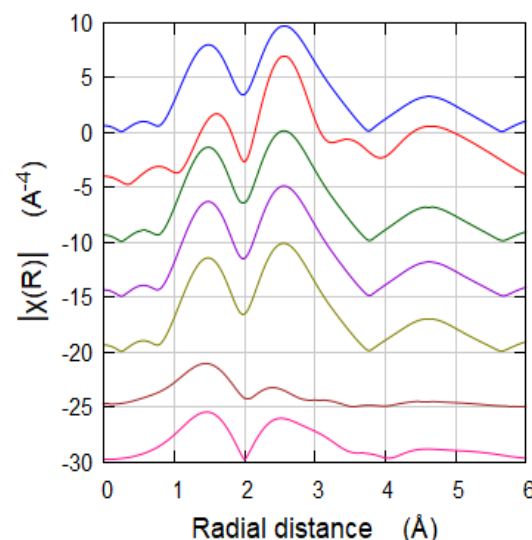


Fig. 3 Co K edge FT EXAFS spectra of Co/SiO<sub>2</sub> with various Co loading: 10 (green), 5 (purple), 1 (yellow), 0.1 (brown), 0.01 wt% (pink), together with CoO (red) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (blue).