

***In situ* XAFS による FT 合成触媒の反応機構解明 Mechanistic Study by *in situ* XAFS on Reaction of FT Synthesis Catalysts**

山田 周平^a, 木村 信治^a, 森 智比古^a, 二宮 翔^b, 西堀 麻衣子^b
Shuhei Yamada^a, Nobuharu Kimura^a, Tomohiko Mori^a, Kakeru Ninomiya^b, Maiko Nishibori^b

^aENEOS 株式会社, ^b 東北大学
^aENEOS Corporation, ^bTohoku University

大気中の CO₂ を原料として液体合成燃料(e-fuel)を製造する技術開発は、カーボンニュートラルの実現に向けて重要な鍵となる。本技術の実用化には、逆水性シフト(RWGS)反応およびフィッシャー・トロプシュ(FT)合成において高い活性を有する触媒の探索が必要であり、各反応の活性種の解明が重要である。そこで、実反応下における鉄系触媒の構造解析により RWGS 反応と FT 合成の活性種を特定することを目的として、*in situ* XAFS 測定を行った。本実験により、反応ガス雰囲気下で鉄系触媒は RWGS 反応では Fe および鉄カーバイドが、FT 合成では鉄カーバイドが活性種であることが示唆された。

キーワード： *in situ* XAFS, RWGS reaction, FT synthesis, e-fuel

背景と研究目的：

2050 年カーボンニュートラル達成のためには、自動車や航空機などの運輸部門の CO₂ 排出量を大幅に削減する必要がある。運輸部門の脱炭素化における種々の課題の克服に向けて、再生可能エネルギー由来の H₂ と CO₂ から液体合成燃料(e-fuel)を製造する技術は大きな注目を集めている。e-fuel の製造方法の一つとして、CO₂ から CO に転換する逆水性シフト(RWGS)反応と、H₂ と CO から炭化水素を生成するフィッシャー・トロプシュ(FT)合成を組み合わせた技術(CO₂-FT)がある。

CO₂-FT の実用化に向けては、RWGS 反応と FT 合成の活性が高く、生成物の選択性制御が可能な触媒の探索が重要である。そのためには、実反応下における触媒の状態を詳細に解析する必要がある。鉄系触媒は RWGS 反応と FT 合成の活性の高さから、CO₂-FT に用いる触媒として有力な候補の一つであり、先行研究では、反応後の鉄系触媒は Fe₃O₄ 相と Fe₅C₂ 相から構成されていることが確認されており、Fe₃O₄ 相が RWGS 反応を、Fe₅C₂ 相が FT 合成を進めているタンデム型触媒であると報告されている[1]。

一方で、タンデム型触媒であるとする根拠は *ex situ* での分析結果によるものが大半であり、実反応下における構造解析を行った研究は少ない。温度等の条件によって鉄カーバイドの構造が変化するという先行研究[2]もあるため、実反応下においても Fe₃O₄ と Fe₅C₂ から構成されているかについては疑問が残る。また、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属を添加することによって性能が向上することが報告されている[3, 4]。そこで本研究では、実反応下における鉄系触媒の活性種の状態とアルカリ金属の添加影響について検討するため、*in situ* XAFS 分析を行った。

実験：

試料には、カリウムを添加した鉄系触媒（カリウム添加触媒）と不純物を添加していない鉄系触媒（リファレンス触媒）を用いた。さらに、標準試料として Fe、FeO、Fe₃O₄、Fe₅C₂ を測定した。XAFS 測定は Fe K 吸収端(6965 eV–7998 eV)を透過法で測定し、測定時間は 60 s とした。

1. 水素還元

in situ セル内にペレット状にした触媒を入れ、He ガスで置換したのちセル内温度を 350°C まで昇温、その後 He を H₂ に置換することで、還元処理を行った。

2. H₂/CO₂ 混合ガスによる触媒構造の変化

350 °C に保持したまま、*in situ* セルに H₂/CO₂ 混合ガスを導入した際の XAFS 測定を行い、触媒構造の時間変化を確認した。H₂/CO₂ 混合ガス流量は、H₂ を 75 ml/min, CO₂ を 25 ml/min とした。

結果および考察：

1. 350 °Cで水素還元中の *in situ* XAFS 測定を行ったところ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 混合物から Fe 単体に変化したことをスペクトルから確認した。

2. 図 1 に、 H_2/CO_2 混合ガス雰囲気下におけるカリウム添加触媒の XAFS スペクトルの時間変化、および Fe_5C_2 標準試料のスペクトルを示す。7200 eV 付近に、本スペクトルと Fe_5C_2 および Fe の等吸収点が確認された。つまり、反応ガス雰囲気下における鉄系触媒は Fe と Fe_5C_2 の二成分系であることがわかった。また、 Fe_3O_4 は反応下の鉄系触媒中には存在しておらず、RWGS 反応に Fe_3O_4 は関与していないと考えられる。

図 2 に、 CO_2 の導入時の Fe_5C_2 生成割合と反応時間の関係を示す。カリウム添加触媒はリファレンス触媒に比べて Fe_5C_2 生成速度が速く、平衡状態に達した際の触媒中の Fe_5C_2 の割合も大きい。この結果は、カリウムの添加によって CO_2 が吸着しやすくなり、RWGS 反応における CO 転化率の向上による浸炭速度の増加が要因として考えられる。

次に、RWGS 反応の活性種に関する考察を行う。 CO_2 は脱炭作用を持つため、 CO_2 と Fe が直接反応し、鉄カーバイドが生成することはない。鉄カーバイドの生成は、Fe 上で RWGS 反応が進むことで CO_2 が CO に変化し、炭化作用を持つ CO と Fe が反応することで Fe_5C_2 が生成したと考えられる。つまり、Fe は RWGS 反応の活性種であると言える。また、図 2 に示したように、 H_2/CO_2 混合ガス導入から一定時間経過後のカリウム添加触媒の組成は約 60%が Fe_5C_2 であることが確認された。仮に Fe のみが RWGS 反応の活性種の場合、 H_2/CO_2 混合ガス導入から一定時間が経過すると、RWGS 反応は進みづらくなることが想定される。しかしながら、今回の測定ではそのような現象は確認されなかった。つまり、 Fe_5C_2 でも RWGS 反応が進行していることを示唆しており、RWGS 反応の活性種は Fe と Fe_5C_2 の両方であることが推測される。

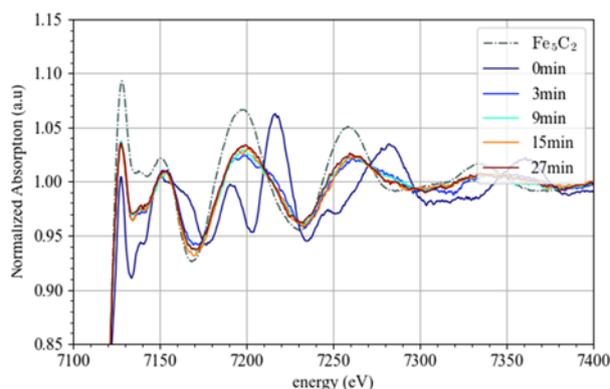


図 1 H_2/CO_2 雰囲気下におけるカリウム添加触媒の XAFS スペクトルの時間変化

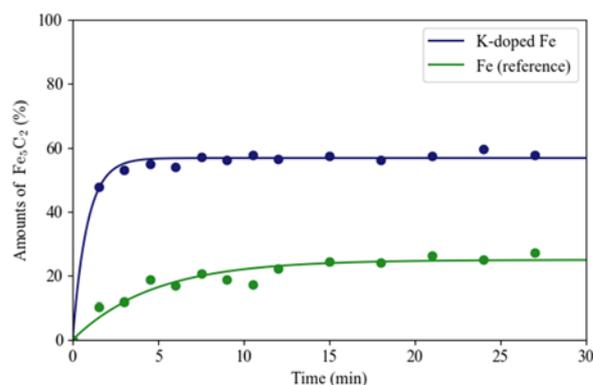


図 2 Fe_5C_2 の生成速度

参考文献：

- [1] J. Wei *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 17174 (2017).
- [2] E. Smit *et al.*, *J. Ame. Chem. Soc.* **132** 13928-14941 (2010).
- [3] M. Ribeiro *et. al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7895-7903 (2010).
- [4] T. Galvis *et al.*, *Science*, **335** 835-838 (2012).