

in situ XAFS による FT 触媒中の鉄カーバイド構造の解析 Analysis of Iron Carbide Structure in FT Catalysts by in situ XAFS

山田 周平^a, 木村 信治^a, 森 智比古^a, 田中 悠太^a, 内海 雄^a, 二宮 翔^b, 西堀 麻衣子^b
Yamada Shuhei^a, Kimura Nobuharu^a, Mori Tomohiko^a, Tanaka Yuta^a, Utsumi Takeru^a,
Ninomiya Kakeru^b, Nishibori Maiko^b

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

合成燃料の実用化のために、逆水性シフト反応およびフィッシャー・トロプシュ合成に用いる触媒として鉄系触媒が有望視されている。反応中、鉄系触媒は鉄カーバイドが生成されることが知られており、より活性の高い触媒開発のためには、実反応下における鉄カーバイドの構造を明らかにすることが重要である。そこで本研究では、in situ XAFS 測定により反応雰囲気下での鉄カーバイドの状態変化を追跡するとともに、その構造を解析することを試みた。

キーワード： in situ XAFS, RWGS reaction, FT synthesis, iron carbide

背景と研究目的：

CO₂ 排出量の削減のためには、CO₂ から合成燃料(e-fuel)を製造する CO₂-FT と呼ばれる技術が有望である。CO₂-FT は、CO₂ から CO への逆水性シフト(RWGS)反応とフィッシャー・トロプシュ(FT)合成を組み合わせた反応である。工業化に向けては、高活性かつ生成物を制御できる触媒の開発が重要であり、そのためには実際の反応条件下での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る。先行研究では、反応後の鉄系触媒は Fe₃O₄ 相と鉄カーバイド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、鉄カーバイド相が 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た[1,2]が、我々が 2023A 期に SPring-8 BL01B1 にて行った実験では、鉄カーバイドが RWGS 反応の活性種であることを示唆する結果が得られた。さらに、実機におけるガス組成を模擬し、H₂, CO₂, CO, H₂O 混合ガスを導入し、そのガス中で温度を変化させながら XAFS 測定を行ったところ、熱振動の影響だけでは説明ができないスペクトルの変化を確認した。この原因として、H₂O や CO₂ など酸化性ガスによって酸化鉄が生成したことや、温度変化によって鉄カーバイドが構造相転移したことなどが考えられる。なお、化学ポテンシャルによって鉄カーバイドの安定性が変化することが実験とシミュレーションから確認されており、化学ポテンシャルに大きく影響する温度との関係については、250°C以下では ε-カーバイドが、250–350°Cでは γ-Fe₅C₂が、さらに 350°C以上では θ-Fe₃C が安定であることが報告されている[3,4]。一方で、我々が 2023A 期に SPring-8 BL01B1 にて行った in-situ XAFS 測定後の XRD 分析では γ-Fe₅C₂が確認されていることから、低温領域では γ-Fe₅C₂が安定相であることが示唆される。

さらに、鉄系触媒における FT 合成の活性は、鉄カーバイドの構造に依存するという報告[5]もある。このことから、高性能な鉄系触媒の開発には鉄カーバイド組成を把握することが重要であり、実機の運転条件検討の観点からも、鉄カーバイドの構造と温度の関係を明らかにすることは有意義である。

そこで本研究では、in situ XAFS 測定により反応雰囲気下での鉄カーバイドの状態変化を追跡し、反応条件と鉄カーバイド構造の関係を検討した。

実験：

試料には、ナトリウムを添加した鉄系触媒（ナトリウム添加触媒）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。XAFS 測定は、Fe K 吸収端(6965 eV~7998 eV)を透過法で行った。なお、測定時間は 60 s とした。

1. 還元および浸炭

石英製高温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 から H₂ に置換することで、還元処理を行った。還元されたことを確認したのち、350 °C に保持したまま、in situ セルに H₂/CO 混合ガスを導入し、浸炭時の XAFS スペクトルを追跡することで、触媒構造の時間変化を確認した。H₂/CO 混合ガス流量は、H₂ を 75 ml/min、CO を 25 ml/min とした。

2. 昇温および降温時の鉄カーバイド構造の変化

2-a. 雰囲気ガスを H₂/CO 混合ガスとしたまま、50 °C 刻みで 450 °C まで昇温し、その後室温まで降温した。なお、定温での構造を確認するため、各温度で 30 分程度保持した。

2-b. 雰囲気ガスを H₂/CO₂ 混合ガスに置換し、2-a 同様に 50 °C 刻みで 450 °C まで昇温し、その後室温まで降温した。本条件においても、定温での構造を確認するため、各温度で 30 分程度保持した。

3. 鉄カーバイドの XAFS スペクトルの計算

鉄カーバイドの構造変化によって XAFS スペクトルにどのような変化が生じるかを事前に把握するため、XAFS スペクトルシミュレーションを行った。Material Project より入手した各単位格子を Matlantis によって構造最適化計算をしたのち、各原子の座標を取得した。取得した原子座標から、有限差分法により X 線吸収スペクトルを求める FDMNES (Finite Difference Method for Near-Edge Structure) を用いて XAFS スペクトルを計算した。なお、FDMNES の計算時のクラスター半径は 6 Å とした。

結果および考察：

図 1 に求めた XAFS シミュレーションスペクトルを示す。 χ -Fe₅C₂ は θ -Fe₃C などに比べて、ホワイトラインのピークの幅が大きくなった。これは、 χ -Fe₅C₂ は θ -Fe₃C 等に比べて対称性が小さく、鉄原子ごとの電子状態の差が大きいためであると考えられる。なお、本シミュレーションで求めたスペクトルの妥当性については今後詳細な検討が必要ではあるが、本結果から、 χ -Fe₅C₂ から θ -Fe₃C への構造変化の有無は、ホワイトラインのピーク形状から判断することができると考えられる。

次に、図 2-a に、実験 2-a で取得した XAFS スペクトルを、図 2-b に実験 2-b で取得した XAFS スペクトルを示す。振幅に僅かな変化はあるものの、ホワイトラインの形状は両者でほぼ一致しており、ピーク位置にもほとんど変化が無かった。

これまでの報告では、低温域では χ -Fe₅C₂ が安定相であることが示唆されている。本実験で測定した XAFS スペクトルのホワイトラインの形状は変化が無かったことから、本実験では温度を変化させても鉄系触媒中の鉄カーバイドは構造変化をしていない可能性が示唆される。その原因として、 χ -Fe₅C₂ は 450 °C では最安定ではないものの、構造変化を引き起こすためには、より高温にするなどエネルギーを与える必要があると考えられる。一方で、先行研究[3]では、圧力や雰囲気ガス組成に違いがあるものの、構造変化が確認されていることから、今回の実験で構造変化が起きなかった原因について、今後検討を進める。

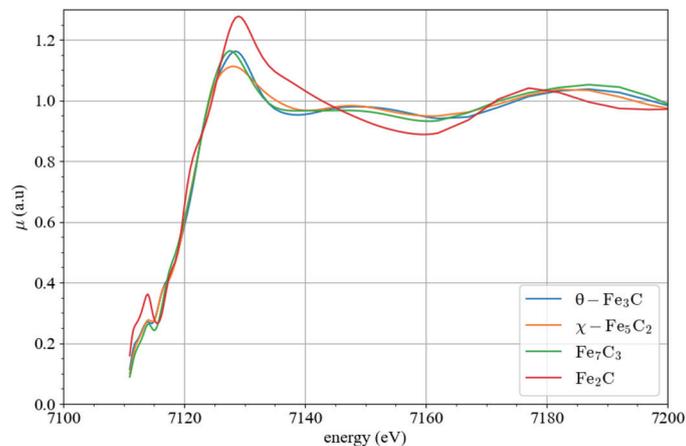


図 1 FDMNES シミュレーション結果

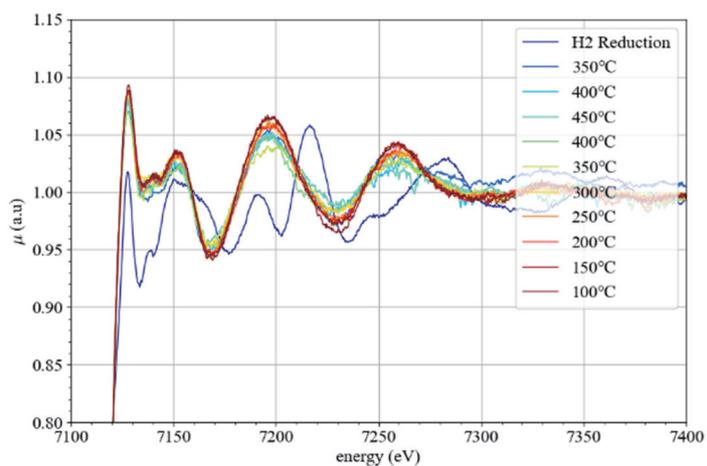


図 2-a 実験 2-a.で取得した XAFS スペクトル

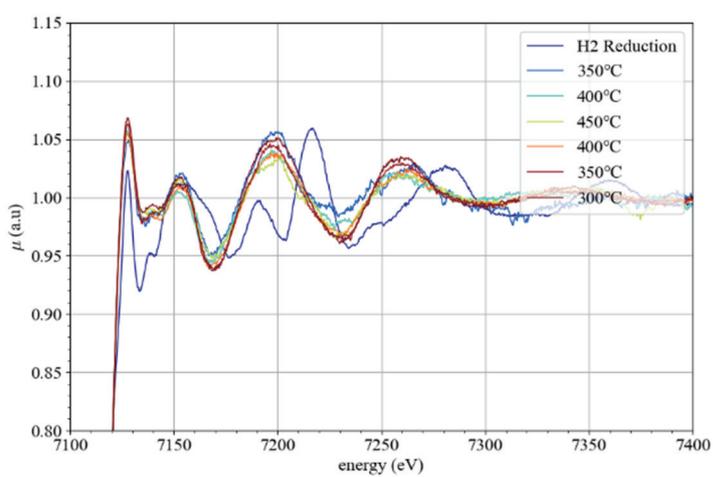


図 2-b 実験 2-b.で取得した XAFS スペクトル

参考文献：

- [1] J. Wei et al., *Nat. Commun.* **8**, 17174 (2017).
- [2] X. Jingxiu et al., *ACS Catal.* **6**, 3147-3157 (2016)
- [3] E. Smit et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13928-14941 (2010)
- [4] Q. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **143** 11109-11120 (2021)
- [5] Q. Chang et al., *ACS Catal.* **8**, 3304-3316 (2018)