

排ガス中の低濃度 CO<sub>2</sub>回収資源化に有効な白金族フリー触媒の  
**operando XAFS-DRIFTS 測定**  
**Operando XAFS-DRIFTS Measurements of Platinum Group Metal-free  
Catalysts for Capture and Valorization of Low-concentration CO<sub>2</sub>**

前野 禪<sup>a</sup>, 安村 駿作<sup>b</sup>, 藤田 周<sup>c</sup>  
Zen Maeno<sup>a</sup>, Shunsaku Yasumura<sup>b</sup>, Shu Fujita<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 工学院大学, <sup>b</sup> 東京大学, <sup>c</sup> エア・ウォーター・パフォーマンスケミカル(株)  
<sup>a</sup> Kogakuin University, <sup>b</sup> University of Tokyo, <sup>c</sup> Air Water Performance Chemical Inc.

混合ガス中の低濃度 CO<sub>2</sub>回収水素化に有効な Ni 系二元機能触媒について、触媒作動中の Ni 種の酸化状態および表面化学種を *operando* XAFS-DRIFTS 測定により調査した。低濃度 CO<sub>2</sub>を含む混合ガス中に共存する O<sub>2</sub>により還元された Ni 種が酸化されること、触媒表面に炭酸種やギ酸種が生成することがそれぞれ XAFS および DRIFTS 測定によりわかった。

キーワード：CO<sub>2</sub>回収・有効利用、金属ナノ粒子、二元機能触媒

#### 背景と研究目的：

近年、工場等で排出される CO<sub>2</sub>を削減・有効利用する手段として、排ガス中の低濃度 CO<sub>2</sub>を分離回収し、再生エネルギー由来 H<sub>2</sub>を用いて炭素資源へ変換する炭素循環システムが触媒化学プロセスの分野で注目を集めている。申請者は、CO<sub>2</sub>吸着に有効な塩基性成分（アルカリ・アルカリ土類金属塩）と水素化能を有する金属ナノ粒子を同一酸化担体上に固定化した触媒を用い、等温および O<sub>2</sub>共存下での CO<sub>2</sub>回収・水素化による選択的 CO・CH<sub>4</sub>合成に取り組んでいる排ガスの直接利用の観点から 300 °C台あるいはそれ以下の温度で効率的に作動する触媒が求められており、これまで Ru や Pt などの白金族系触媒が検討されている[1]。申請者は白金族を用いない触媒として、CO 合成に有効な Ni-Rb 系触媒や[2]、CH<sub>4</sub>合成に有効な Ni-Ca 系触媒を開発してきた[3]。しかしながら、十分な触媒活性の発現には 450 °C以上が必要であり、より低温で作動する触媒が望まれる。

最近、Ni と K を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に共担持した材料が、O<sub>2</sub>共存下 300 °C台で優れた CO<sub>2</sub>変換能(触媒重量基準での生成 CO および CH<sub>4</sub>の総量)を示すことを見出している。本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持 Ni-K 系触媒の CO<sub>2</sub>回収・水素化反応における *operando* XAFS-DRIFTS 測定を行い、共担持する K の CO<sub>2</sub>吸着能や Ni 種の酸化還元特性について調査した。

#### 実験：

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持 Ni-K 系触媒は逐次含浸法により合成した。合成した触媒の活性試験は、研究室所有の固定床流通型反応器の上段に 4 方バルブを設置した反応システムを用いて評価した[4]。ガス切り替えに伴う Ni 種の酸化状態を Ni K-edge XAFS 測定にて、触媒表面の炭酸塩などの吸着種を DRIFTS 測定により調査した。BL01B1 のガス流通設備と XAFS-DRIFTS 同時測定装置を利用して実験を行った。粉末状の触媒をペレット状に成型した試料を上記装置のセルに導入し、一定温度条件の下、混合ガス中の低濃度 CO<sub>2</sub>吸着と水素化を模擬した CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス(以後 CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)あるいは H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス(以後 H<sub>2</sub>)をサンプルに流通させた。ガス濃度は、CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ガスの濃度はそれぞれ 1%、20% O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガスの濃度は 20%とした。セル内での上記 2 種のガス混合を抑制するため、N<sub>2</sub>ガスでパージを行ったうえでガスを切り替えた。スペクトル解析には Athena (ver. 0.9.25)を用いた[5]。

#### 結果および考察：

予備還元として H<sub>2</sub>ガスを流通させると Ni 種の一部が還元された(Fig.1)。Ni foil と NiO を標準試料とする線形結合フィッティング解析から、10%前後の Ni が還元されていることが示唆された。

次いで、CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>ガスに切り替えるとNi種は酸化された。CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>ガスの代わりにCO<sub>2</sub>ガスを流通させると、Ni種の酸化はほとんど起こらなかったことから、Ni種の酸化は共存するO<sub>2</sub>によるものであることが示唆された。再度H<sub>2</sub>ガスに切り替えると、予備還元の時と同様のスペクトルが得られた。Ni種の一部が反応中に酸化および再還元されることがわかった。

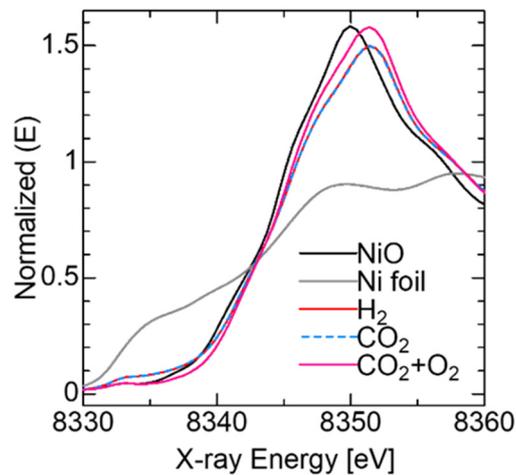


Fig.1 Ni K-edge XANES spectra for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation.

同時に行ったDRIFTS測定について、CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>ガスを流通させるとCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に帰属できるピークが観測され、炭酸塩の形成によってCO<sub>2</sub>が吸蔵されていることがわかった(Fig.2)。その後、H<sub>2</sub>ガスに切り替えると、炭酸塩由来のピークが減少し、吸着したCOやギ酸種に帰属できるピークが確認された。COやギ酸などの中間体生成を経て、吸蔵CO<sub>2</sub>がCOやCH<sub>4</sub>へ変換されるメカニズムが示唆された。

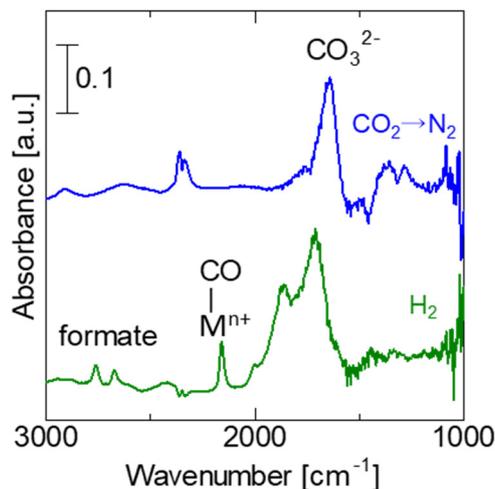


Fig.2 DRIFT spectra for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation.

#### 今後の課題：

今回の測定により、Ni種の一部はCO<sub>2</sub>吸蔵水素化反応においてレドックスしていることがわかった。この還元が担持Ni種の表面あるいは内部まで進行しているかを大気非暴露下でのXPS測定などで解明することが望まれる。今後は生成ガスの同時測定まで行うことで、詳細な表面でのCO<sub>2</sub>吸着及び水素化の反応機構の解明が望まれる。

#### 参考文献：

- [1] L. Li, S. Miyazaki, *et al.*, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 2639.
- [2] L. Li, N. Zhang, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, **477**, 147199.
- [3] L. Li, Z. Wu, *et al.*, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 2213.
- [4] T. Tatsumichi, *et al.*, *Green Chem.*, 2024, **26**, 10842.
- [5] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 2005, **12**, 537.