

メタン酸化能を有するインジウム交換ゼオライト触媒の微細構造解析 XAFS Measurement of Indium-exchanged Zeolites Promoting Oxidation of Methane

前野 禪^a, 清水 研一^a, 鳥屋尾 隆^a, 堀 恵悟^b
Zen Maeno^a, Kenichi Shimizu^a, Takashi Toyao^a, Keigo Hori^b

^a北海道大学 触媒科学研究所, ^b株式会社キャタラー
^ahokkaido University, Institute for Catalysis, ^bCataler Corporation

メタン活性化能を有するインジウム交換ゼオライト触媒の調製過程及び、酸化処理後のインジウム種の微細構造を明らかにすることを目的に、 H_2 及び O_2 流通下での *in-situ* XAFS 測定を行い、 O_2 処理により In-oxo クラスタが形成されることを明らかにした。また、 O_2 処理後の触媒とメタンとの反応後の XAFS 測定についても検討した。

キーワード： インジウム交換ゼオライト、*in-situ* XAFS 測定、金属-酸素クラスター、メタン活性化

背景と研究目的：

メタン (CH_4) は世界的に広く分布し、埋蔵量は石油の 2 倍以上あるため、産業界では石油からシェールガスへの原料転換が望まれている。化学工業においては、メタンから直接化学品へと変換できる触媒プロセスの開発が望まれているが、その C-H 結合を活性化するのは困難であり、そのための触媒開発が望まれている。インジウム (In) など 13 族金属イオン交換ゼオライトは、メタンやエタンなどの低級アルカンの活性化及び変換反応を促進する触媒として注目を集めてきた。しかしながら、その調製過程及びその CH_4 との反応における In 種の微細構造は明らかにされていなかった。我々はインジウムイオン交換 CHA 型ゼオライト (In-CHA) を酸化処理すると、温和な条件でメタンをホルメート種へ酸化できる In 種が生成することを見出している。本研究では In-CHA の調製過程 (H_2 雰囲気下)、酸化処理過程 (O_2 雰囲気下)、及び CH_4 との反応後の微細構造に関する知見を得ることを目的として、*in-situ* XAFS 測定を行った。

実験：

試料は硝酸インジウムとアンモニウム型 CHA ゼオライト (Si/Al = 22.3) から含浸法により調製し、乾燥・焼成・ペレット形成後、*in-situ* XAFS 測定用石英セルにセットした。5% H_2/He 気流下で 773 K まで昇温しながら In-CHA 調製過程の In K-edge XAFS 測定を行い、He パージ後、5% O_2/He 気流下に変えて、 O_2 処理過程の XAFS 測定を実施した。さらに、流通ガスを 5% CH_4/He に変え、連続測定を行った。BL14B2 の Si (311) 二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャン、透過法により測定した。対象試料として In_2O_3 の XAFS 測定も行った。XANES スペクトル解析には、Athena (Demeter 0.9.26) を使用した。EXAFS スペクトル解析には REX2000 (ver.2.5.7) を使用し、EXAFS 振動に k^3 の重みをかけ、 $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 13.7 \text{ \AA}^{-1}$ の領域においてフーリエ変換 (FT) し、同径構造関数を得た。

結果および考察：

焼成後の In-CHA の XANES スペクトルの吸収端 (Figure 1 (b)) 及び FT-EXAFS スペクトル (Figure 2 (b)) は、 In_2O_3 のそれら (Figure 1 (a) 及び Figure 2 (a)) と類似しており、焼成後には In_2O_3 種がゼオライトに固定化されていることが示唆された。5% H_2/He 流通下、773 K まで昇温すると、XANES スペクトルの吸収端は低エネルギー側へシフトした (Figure 1 (c))。 In_2O_3 とゼオライトの混合物を 700–800 K にて H_2 還元すると、 In^+ 種がイオン交換により固定化されることが報告されている[1]。上記の H_2 処理過程での XANES スペクトルの吸収端シフトは In^{3+} から In^+ への還元によるものであると考えられる。

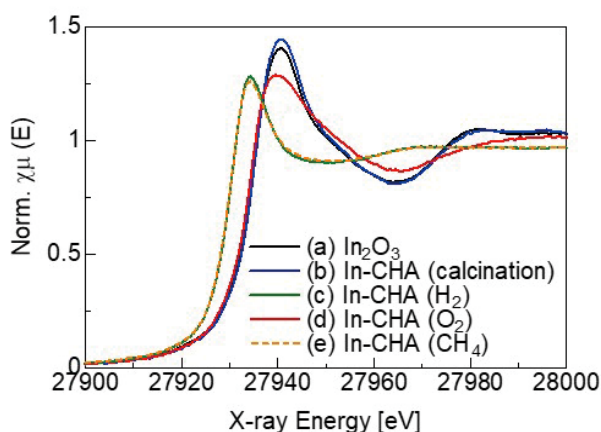


Fig. 1. Normalized In K-edge XANES spectra of In_2O_3 and In-CHA after calcination, H_2 , O_2 , and CH_4 treatments.

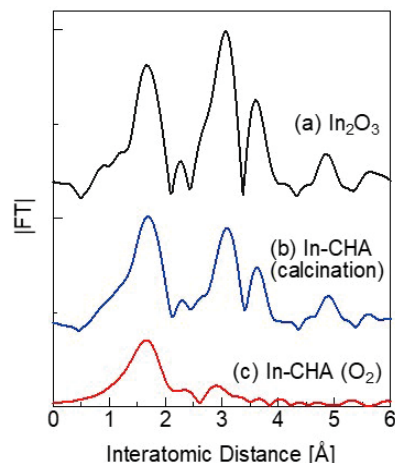


Fig. 2. FT-EXAFS spectra.

Table 1. Curve-Fitting Analysis of In K-Edge EXAFS of In-CHA (O_2)

Sample	Shell	CN ^a	R (Å) ^b	ΔE (eV) ^c	σ (Å)	R (%)
In-CHA (O_2)	In-O	4.95 ± 1.04	2.12 ± 0.02	-0.122	0.086	3.19
	In-In	2.38 ± 1.58	3.25 ± 0.03	-2.648	0.098	
In_2O_3 (reference)	In-O	6.0	2.19	-	0.06	-
	In-In	6.0	3.34	-	0.06	-

a Coordination numbers. b Bond distance. c Increase of the threshold energy. d Debye–Waller factor. e Residual factor.

流通ガスを O_2 に変えると吸収端はもとの位置まで戻り、 In^+ から In^{3+} への酸化が起きたことが示された (Figure 1(d)). また、FT-EXAFS スペクトルにおいて、第二配位圏の In-In 結合に由来するピークの原子間距離が焼成後の In-CHA のそれとは異なっていた (Figure 2(c)). カーブフィッティング解析において、In-O 及び In-In 結合の配位数はそれぞれ 4.95 ± 1.04 、 2.38 ± 1.58 と求めた。以上の解析結果から、ゼオライト内に In_2O_3 とは異なる In-oxo クラスタが形成されていることが示唆された[2]。

さらに O_2 処理した In-CHA に CH_4 を流すと、吸収端は低エネルギー側へシフトした (Figure 1(e)). CH_4 の酸化に In-oxo クラスタの酸素種が消費され、In 種が還元したことにより低エネルギー側への吸収端のシフトが観察されたものと考えられる。

まとめ及び今後の課題：

In-CHA を O_2 処理すると、In-oxo クラスタが形成することを本課題で明らかにした。また、 In^+ とのイオン交換過程を含めた調製過程の In 種のレドックスに関する知見や、In-oxo クラスタとメタンとの反応後に関する In 種の微細構造に関する情報を得ることもできた。これらはインジウムイオン交換ゼオライトの微細構造に関する初めての研究であり、13 族金属イオン交換型ゼオライト触媒の設計に有用な知見であると考えられる。今後は実験的及び理論的研究に基づいた In-oxo クラスタの構造決定や O_2 処理条件の微細構造への影響を検討する予定である。

参考文献：

- [1] H. Solt, et al, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19423 (2008).
 [2] Z. Maeno, S. Yasumura, C. Liu, T. Toyao, K. Kon, A. Nakayama, J. Hasegawa, K. Shimizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 13415 (2019).