

課題番号 : 2021B-E03
利用課題名 (日本語) : 加圧水素雰囲気下での XAFS 測定によるゼオライト内 Ga 種の局所構造
Program Title (English) : In situ XAFS measurement of Ga-loaded zeolites under pressurized H₂ conditions
利用者名 (日本語) : 前野禪¹⁾, Huang Mengwen¹⁾, 安村駿作¹⁾
Username (English) : Z. Maeno¹⁾, M. Huang¹⁾, S. Yasumura¹⁾
所属名 (日本語) : 1) 北海道大学触媒科学研究所
Affiliation (English) : 1) Institute for Catalysis, Hokkaido University
キーワード : Ga 導入ゼオライト、表面ヒドリド、In situ XAFS

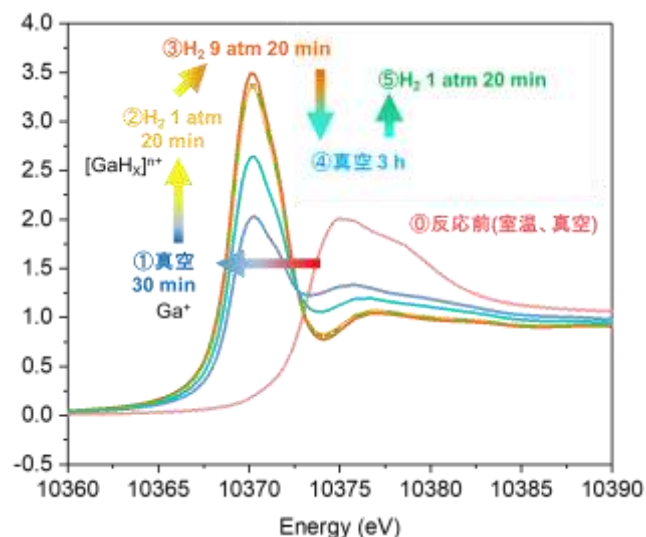
1. 概要 (Summary)

Ga 導入 MFI ゼオライト (Ga-MFI, MFI はゼオライト骨格の構造コード) は低級アルカン脱水素反応に有効な触媒であり、プロパンから芳香族化合物を合成する Cyclar プロセスの工業触媒としても利用されている重要な機能性材料である。脱水素反応の活性点として、イオン交換サイト上の低原子価 Ga カチオン (Ga⁺) や Ga ヒドリド種 ([GaH₂)⁺, [GaH]²⁺) が議論されてきた。最近、速度論・理論計算による研究から、Ga ヒドリド種は Ga⁺ よりも高活性であることが示唆されているが、実際の高圧反応条件下での分光測定に基づいた研究はほとんど例がない。

申請者らの研究グループは、In 及び Ga など 13 族金属元素を導入したゼオライトによるメタン・エタン変換反応と in situ 分光測定による活性種・メカニズム解明に取り組んでいる。最近、高温 (700-800 °C) ・H₂ 下で Ga-MFI を処理すると、Ga⁺ の一部が [GaH₂)⁺ になり (Ga⁺ + H₂ → [GaH₂)⁺)、選択的エタン脱水素反応の活性点として作用することをつかんでいる。[GaH₂)⁺ は高温真空下で分解することで Ga⁺ に戻り ([GaH₂)⁺ → Ga⁺ + H₂)、再度 H₂ 処理することで再生する。本研究では、高温・加圧 H₂ 下での Ga-MFI の in situ XAFS 測定により、ゼオライト内 [GaH₂)⁺ と Ga⁺ との局所構造の差異を調査した。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

BL14B1 のガス流通設備と高温・加圧下での in situ XAFS 測定装置を利用し、常圧 He や高温・加圧 H₂ 下での MFI 内 Ga 種の局所構造測定を行った。スペクトル解析には Athena を用い、比較した。



3. 結果と考察 (Results and Discussion)

反応前の XANES スペクトルの吸収端は Ga₂O₃ と近く、酸化ガリウム種がゼオライトに固定化されていることが分かった。He 下にて高温で処理すると、吸収端が低エネルギー側へ大きくシフトし、イオン交換サイト上の Ga⁺ 種の生成が示唆された。反応雰囲気を H₂ に変えると吸収端の位置は変わらずに、10370 eV 付近の吸収強度が著しく増大した。また、H₂ 圧力の増大に伴い、その吸収強度も増加することが分かった。H₂ 処理後、高温真空条件で処理すると、吸収強度が低下した。この吸収強度の増減はヒドリド種成分の増減に対応しており、ヒドリド種とカチオン種が異なる電子状態であることが示唆された。

4. その他・特記事項 (Others) なし