

課題番号 :2022A-E03
利用課題名(日本語) :高温・還元性ガス雰囲気下での XAFS 測定による 13 族金属導入ゼオライトの局所構造解析
Program Title (English) :XAFS analysis of 13 group metal-loaded zeolites under high-temperature/reductive atmosphere
利用者名(日本語) :前野 禪¹⁾, Huang Mengwen²⁾, 安村 駿作²⁾, 鳥屋 尾隆²⁾
Username (English) :Z. Maeno¹⁾, M. Huang²⁾, S. Yasumura²⁾, T. Toyao²⁾
所属名(日本語) :1) 工学院大学先進工学部, 2) 北海道大学触媒科学研究所
Affiliation (English) :1) School of Advanced Engineering, Kogakuin University, 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($[\text{GaH}_2]^+$, $[\text{GaH}]^{2+}$)が議論されてきた。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)・ H_2 下で Ga-MFI を処理すると、 Ga^+ の一部が $[\text{GaH}_2]^+$ になり($\text{Ga}^+ + \text{H}_2 \rightarrow [\text{GaH}_2]^+$)、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。 $[\text{GaH}_2]^+$ は高温真空下で分解することで Ga^+ に戻り($[\text{GaH}_2]^+ \rightarrow \text{Ga}^+ + \text{H}_2$)、再度 H_2 処理することで再生する。本研究では、ヒドリド源を含まない還元剤になる CO 雰囲気下での in situ XAFS 測定により、 H_2 雰囲気や真空下のデータと比較した。

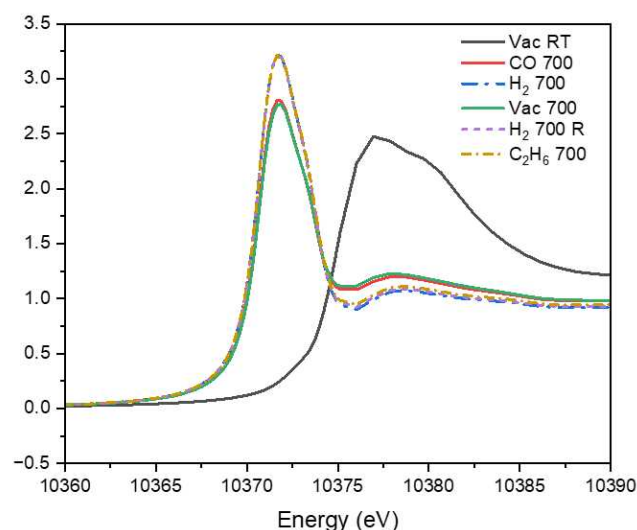
2. 実験(目的, 方法) (Experimental)

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 CO あるいは H_2 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 Ga_2O_3 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。CO 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 H_2 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、 H_2 圧力の増大に伴い、その吸収強度も増加した。 H_2 処理後、高温真空条件で処理すると、吸収強度が低下し、CO 処理後と同程度であった。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