



メタン活性化に有効な Fe ゼオライト上の Fe 種の局所構造解析

薩摩篤, 織田晃, 村田和優, 青野康志郎
名古屋大学

キーワード : メタン部分酸化, Fe ゼオライト, Fe 種の局所構造

1. 背景と研究目的

埋蔵量が豊富で安価なメタンを付加価値の高い化学物質に変換するプロセスの構築が望まれている。しかし、メタンの強固な C-H 結合の修飾は容易でなく、今でも尚、チャレンジングな課題である。Fe 内包ゼオライトはメタン部分酸化反応を低温で達成する注目すべき触媒材料の一つである^[1]。触媒設計の観点から、Fe ゼオライトの真の活性中心の同定が強く望まれているが、活性点のモデルに関して未だ論争が絶えない。本研究では、Fe ゼオライトの「過酸化水素を酸化剤として用いたメタン部分酸化反応」に対する触媒活性の要因解明を目指す。Al 含有量の異なるゼオライトを用いて Fe 種の局所構造を変化させると触媒活性に違いが生じることに着目し、その要因を XAFS により調査した。

2. 実験内容

ゼオライトは Si/Al = 11.5, 20, ∞(Silicate)の Al 含有量の異なる 3 種類を用いた。このゼオライトに FeSO₄ · 7H₂O を金属前駆体に用い、0.4 wt%前後の Fe ゼオライトを調製した。XAFS 試料は、任意の Fe ゼオライトを 10 φ のディスクに成形し、水素還元前処理したものをフィルムシートに密閉した。Fe K 吸収端の XAFS 測定は BL5S1 で行った。Fe 含有量が少ないために蛍光法を用いた。

3. 結果および考察

Fe ゼオライトの過酸化水素を酸化剤とするメタン部分酸化活性を Fig.1 に示す。Si/Al=20 の Fe ゼオライトが最も高い活性であり、次に Si/Al=11.5 の Fe ゼオライトの活性が高かった。一方で、Al を全く含まない Fe Silicate は全く活性を示さなかった。ゼオライト中の Al 含有量によって Fe 種が異なる構造をもつことが予想された。

フーリエ変換後の EXAFS スペクトルを Fig.2 に示す。Si/Al=20 の Fe ゼオライトは 1.5 Å 付近に Fe-O に由来する散乱ピークのみが観察された。Si/Al=11.5 の Fe ゼオライトと Fe Silicate には、1.5 Å 付近に Fe-O に由来する散乱ピークだけでなく、2.7 Å 付近に Fe-Fe に由来する散乱ピークがみられた。したがって、活性の低い Si/Al=11.5 の Fe ゼオライトと Fe Silicate 上には Fe クラスタや Fe 微粒子が存在していることを示唆した。一方で、高活性な Si/Al = 20 の Fe ゼオライトは Fe の多くが原子状に存在しており、メタン部分酸化の高活性種であることが示された。今後、紫外可視分光法や赤外分光法を用いて更なる詳細な Fe 種の構造を検討する予定である。

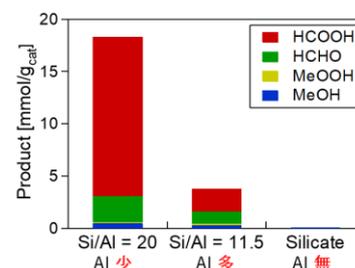


Fig.1 Al 含有量の異なる Fe ゼオライトの触媒活性

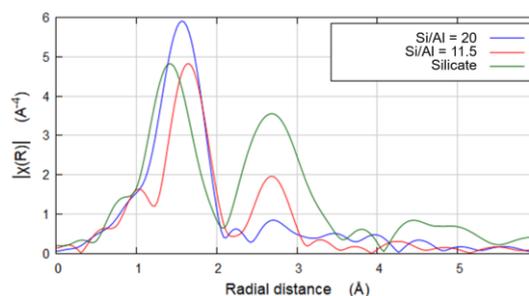


Fig.2 Al 含有量の異なる Fe ゼオライトの FT-EXAFS スペクトル

4. 参考文献

1. B. E. R. Snyder et al., Chem. Rev. 118, 2718 (2018).