

R1562

低温・電場中でメタン酸化カップリングに活性な Ce-W-O 系触媒の 活性酸素種の解明

Analysis of reactive oxygen species of Ce-W-O based catalyst for oxidative coupling of methane in electric field at low temperature

小河 脩平^a, 杉浦 圭^a, 岩崎 晃聖^a, 山中 恵介^b, 関根 泰^a
Shuhei Ogo^a, Kei Sugiura^a, Kousei Iwasaki^a, Keisuke Yamanaka^b, Yasushi Sekine^a

^a早稲田大学先進理工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University,

^bThe SR Center, Ritsumeikan University

低温・電場中でのメタン酸化カップリングにおいて $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3/\text{CeO}_2$ 触媒は高い活性を示す。この触媒の活性酸素種を明らかにするため、電場触媒反応前後の触媒において O K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、バルクの酸素種の状態は反応前後でほとんど変化しなかったが、表面においては電場中で酸素処理を行うことで $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ 由来の酸素種が増加し、メタン処理を行うことで $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ 由来の酸素種が減少した。 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ 由来の酸素種が活性酸素種であると考えられる。

$\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3/\text{CeO}_2$ catalyst showed high activity for oxidative coupling of methane in an electric field at low temperature. To investigate the active oxygen species, O K-edge XANES measurements were performed. Results suggested that amount of the surface $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ species increased by O_2 treatment in the electric field whereas the surface $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ species decreased by CH_4 treatment in the electric field, although bulk structure does not change. The oxygen species of the surface $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ might be the active oxygen species.

Keywords: Ce-W-O catalyst, O K-edge XANES, Electric field, Methane oxidative coupling

背景と研究目的: メタン酸化カップリングはメタンからエチレンを直接製造できる高効率なプロセスとして注目されている。メタンの活性化には高温が必要である一方で、高温での反応においては気相酸素との非選択的・逐次的な反応が進行してしまうために転化率と C2 選択率はトレードオフの関係となり、高い C2 収率を得ることは困難であった。このような課題を解決するためにはメタンを低温で活性化する手法が必要であると考えた。我々は触媒層に数百ボルト/mm 程度の電位を印加することで、423 K という低温においてもメタンが転化し、エチレンなどの C2 炭化水素が得られることを見出し^[1]、このための触媒として $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ を CeO_2 に担持した触媒が高い転化率・C2 選択率を示すことを見出した。この触媒の電場中での *in-situ* Raman 測定を行ったところ、電場を印加することで W-O 結合距離が長くなることが確認された。また W L3 端 EXAFS 測定 (*ex-situ*) を行ったところ、電場中で酸素処理することで W-O 結

合距離が長くなり、その後に電場中でメタンを供給すると W-O 結合が短くなることが確認された。このことからメタンを転化する活性点はこれら結合距離が変化している W-O 結合の酸素原子であると考えられるが、これまで行った分析はいずれも W から見た間接的な酸素の情報であり、酸素の状態を直接観測できていない。そこで、活性酸素種を明らかにするために、種々の前処理を行った触媒の O K 吸収端 XAS 測定を行った。

実験: $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3/\text{CeO}_2$ 触媒 (W 担持量 11.9 wt%) は既報に基づき調製した^[2]。(1)前処理無し, (2)電場触媒反応後, (3) O_2 +電場処理後, (4) O_2 +電場処理→ CH_4 +電場処理後の4種類の試料の XAFS 測定を行った。標準試料として, WO_3 , $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, CeO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, Na_2WO_4 , $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を用いた。空気中の酸素による試料の酸化を防ぐために、処理後の試料を窒素ガス雰囲気下で In 板に擦り付け、トランスファーベッセルを用いて外気に触れさせることなく装置内に試料を導入した。

立命館大学SRセンター BL-11にて、各処理前後の試料のO K吸収端XANES測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量法(TEY)および部分蛍光収量法(PFY)にて行われた。

結果、および、考察： Fig. 1 に部分蛍光収量法(PFY)で測定した O K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。各処理後の $Ce_2(WO_4)_3/CeO_2$ の XANES スペクトルは CeO_2 のものと一致した。これは W 担持量が少ないため、担体である CeO_2 の酸素種の割合が多く、バルク敏感な PFY 法では違いが見られなかったものと考えられる。

Fig. 2 には全電子収量法(TEY)で測定した O K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。表面敏感な TEY 法においても CeO_2 と同様のスペクトルが見られたが、530 eV 付近のプレエッジピークに注目すると前処理方法の違いによって違いが見られた。この領域には $Ce_2(WO_4)_3$ 種由来のピークも重なっていると考えられる。 CeO_2 由来のピークと $Ce_2(WO_4)_3$ 由来のピークの強度比 ($I_{Ce_2(WO_4)_3}/I_{CeO_2}$) を比較すると、電場中で酸素処理をしたものは処理前と比べて $I_{Ce_2(WO_4)_3}/I_{CeO_2}$ 強度比が増加しており、その後電場中でメタン処理した試料は減少していた。このことから、電場中での酸素処理後には $Ce_2(WO_4)_3$ 種由来の酸素種が表面に多く形成され、その後電場中でメタン処理することでその酸素種が反応して消費されているものと考えられる。W L3 吸収端 XAFS 測定からも電場触媒反応中における W-O 結合の消費と再生が示唆されており、今回の O K 吸収端 XANES 測定はその結果を支持している。

一方で、各処理後に担体である CeO_2 の酸素種の状態も変わっており、この影響で $Ce_2(WO_4)_3$ 上の酸素種の状態変化が見えにくくなっているものと考えられる。

今後、W 担持量を増やした試料を作製し、それぞれについて同様のテストを行うことで電場触媒反応中における活性酸素種の状態を詳細に調べることができると考えられる。

文献

[1] K. Tanaka, Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata and E. Kikuchi., Catal. Lett., 41 (2012) 351

[2] A.-S. Mamede, E. Payen, P. Grange, G. Poncelet, A. Ion, M. Alifanti and V. I. Pârvulescu, J. Catal., 223 (2004) 1

論文・学会等発表 (予定)

[3] 小河脩平, 杉浦 圭, 岩崎晃聖, 矢部智宏, 関根 泰, 第 117 回触媒討論会 B (口頭発表)

[4] 岩崎晃聖, 杉浦 圭, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 第 117 回触媒討論会 A (ポスター発表)

上記に加えて、英文学術雑誌への投稿も予定している。

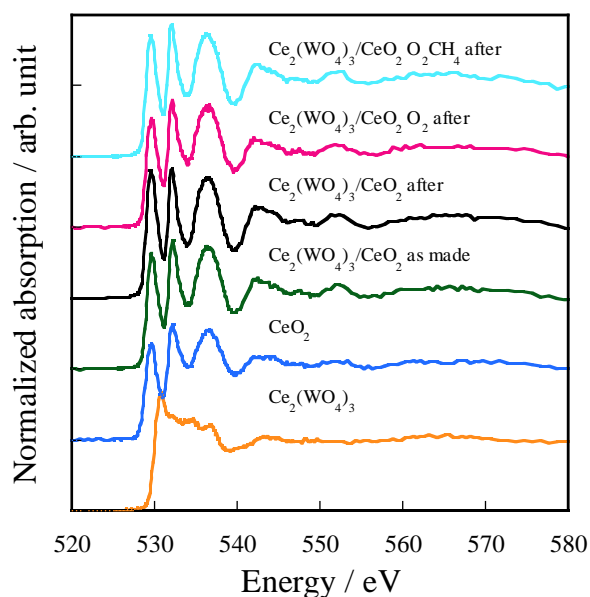


Fig. 1. O K-edge XANES spectra (PFY)

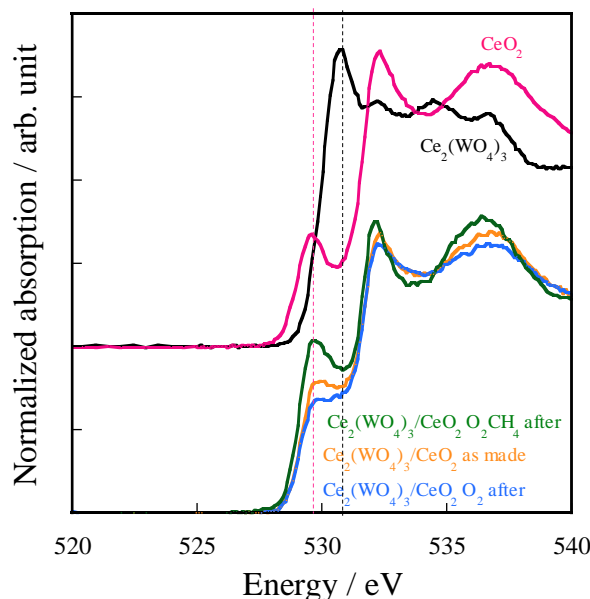


Fig. 2. O K-edge XANES Spectra (TEY)