

軟 X 線 L 殻 XANES を用いた メタン脱水素芳香族化触媒の Mo 活性種構造解析

有谷 博文^{***}, 内城 信明^{**}, 菅原 利史^{**},
川井 拓馬^{**}, 茂木 昂^{**}, 中平 敦^{***}

* 埼玉工業大学工学部生命環境化学科

** 埼玉工業大学大学院工学研究科応用化学専攻

***大阪府立大学大学院工学研究科物質化学系専攻

aritani@sit.ac.jp (H. Aritani)

Characterization of Catalytically Active Mo Species for MTB by Means of L-edge XANES in Soft X-ray Region

Hirofumi ARITANI^{***}, Nobuaki NAIJO^{**}, Toshifumi SUGAWARA^{**},
Takuma KAWAI^{**}, Subaru MOGI^{**} and Atsushi NAKAHIRA^{***}

* Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology

** Department of Life Science & Green Chemistry, Saitama Institute of Technology

***Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Abstract

For characterization of catalytically active Mo species, Mo L_{III}-edge XANES study has been introduced. Well-dispersed amorphous Mo₂C species supported on H-MFI or Ga-substituted MFI (GaAl-MFI) show high and durable activity for methane dehydroaromatization. Unique Mo-carbide species on GaAl-MFI are formed in contact with methane, and the active species are likely to poorly crystallized Mo₂C microparticles evaluated by Mo L_{III}-edge XANES analysis.

Key Words: Mo L-edge XANES, MTB catalyst, Mo/H-MFI, Mo₂C species

1. 緒言

軟 X 線領域の X 線分光法は、20 世紀後半における放射光実験施設の発展整備により研究が飛躍的に盛んとなり、現在は物性構造評価のほか医療分野を含めた幅広い分野で応用されている。軟 X 線とはおおよそ 0.1~4.0 keV 程度の範囲における低エネルギー X 線のことを指し、

一般に数 keV 相当の硬 X 線（高エネルギー側）とは区別して位置づけられている。これは「X線」そのものの応用例には硬 X 線の利用が支配的であるのに対し、軟 X 線領域の研究は現在もなお制約的な印象が強い。その主たる原因として光透過性が挙げられる。高エネルギー領域の硬 X 線の場合、物質への光透過性が強く減衰

強度が低いことから、大気中でも容易に透過することを利用した簡便な利用法が広く用いられている（ただし高分解能ないし高精度の測定を除く）。これに対し、軟 X 線領域では大気中分子による光減衰が大きいことから大気中での測定利用等には相当な制約を要する。従って軟 X 線の場合、X 線源から測定部までの光路も含め、測定対象物を一般に減圧条件（真空中）にて測定を行う。なお、硬 X 線・軟 X 線いずれの場合でも光路および測定部をヘリウム等の気体充填雰囲気として応用される例も多く見られる。

このように測定そのものには制約があるものの、軟 X 線の果たす役割は硬 X 線と異なる分野で極めて重要であり、重要な応用性を有する。例えば構造解析等を意図した X 線吸収分光法の場合、1.0~4.0 keV 範囲の軟 X 線に限定しても K 殻吸収端として原子番号 11 (Na) から 19 (K) までを網羅し、その中にはセラミックス材料の代表元素である Al や Si などを含む。さらに L 殻 (L_{III}) であれば原子番号 30 (Zn) から 50 (Sn) までの幅広い元素種を網羅する。このように応用範囲は非常に広く、とくに無機材料をターゲットとする分野ではその研究への応用が今後も大いに期待されるものである。

本研究で取りあげる L 殻 XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure: 吸収端近傍微細構造) とは、 $2s$ および $2p$ 軌道からの内殻電子励起に基づくスペクトルであるが、高エネルギー側から順に観測される L_I , L_{II} , L_{III} 殻の吸収端はそれぞれ $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ の各軌道の電子の内殻励起に起因する。このうち L_I 殻は励起強度が小さいため応用にはターゲット成分の高濃度が要求される。これに対して L_{II} ・ L_{III} 殻、とくに L_{III} 殻は $2p_{3/2}$ 軌道からの明確な吸収励起スペクトルが観測される。この場合、 $2p$ 軌道からの内殻励起では s ないし d 軌道への電子遷移が許容となるが、軌道間の遷移断面積の違いにより $p-d$ 遷移は $p-s$ 遷移の約 50 倍を反映するため、観測されるスペクトルはおおむね外殻の配位子場 d 軌道の空軌道への遷移と主に解釈される。これら L 殻 XANES 詳細については既報¹⁾ にまとめられているが、本手法

を応用した Mo ターゲットの L_{III} 殻 XANES では配位子場 $3d$ 軌道の状態を直接反映することから、極めて微細な Mo 周辺構造の解析に利用できる。すなわち、Mo の酸化還元状態（いわゆる酸化数）のみならず、Mo への配位子場効果までスペクトルに反映される²⁾。本分光法では特に XRD 等で観測が困難な非晶質 Mo 種であっても Mo の吸収スペクトルからの局所構造解析が可能であることが大きな利点であること、また XPS と異なり測定法も多様（透過法、蛍光法、電子収量法など）のため得られる結果は必ずしも表面敏感な情報だけでないこと、あわせて XPS ではターゲット原子からの励起電子を直接または Auger 電子などにより間接的に観測するのに対し、XANES ではあくまで励起電子をプローブとして観察することから測定中のターゲット原子の還元的変化が反映されたスペクトルが生じにくい。これらをあわせて、XANES による局所構造の解釈は幅広い観点から利点が多い。むしろ問題は、そのスペクトルの解釈のプロセス³⁾ であると言える。

筆者らは、Mo の L_{III} 殻 XANES を Mo 触媒の高活性構造因子の解明に応用した。以下に例示するのは、Mo 修飾 H-MFI ゼオライトを触媒としたメタン脱水素芳香族化 (Metane To Benzene: MTB) 反応における活性 Mo 種構造解析の結果である。

メタン脱水素芳香族化触媒は、天然ガス直接石油資源化において画期的な触媒と位置づけられ、2000 年以降に世界的な開発が進められつつあるものである。この反応はメタンを反応温度 700~800°C でベンゼンに直接転換するもので、本反応に高活性な触媒はこれまで MoO_x を修飾した H-MFI ゼオライト (Mo/H-MFI) 触媒系^{4,5)} のほかにほとんど見出されていない。この触媒系では活性種として、反応時に MoO_x (Mo^{6+} 種) とメタンとの接触還元で形成される Mo 炭化物種 (主に Mo_2C 種等の Mo^{2+} 種) がメタン転化の活性中心であると解釈されている。しかし本触媒では反応時の経時失活が大きな問題であり、その原因として H-MFI 上の強酸点上での炭素析出 (過剰脱水素) による活性点被

覆, および同時に生じる Mo 種の過炭化による失活が指摘されている。

本研究では, Mo/H-MFI 触媒のメタン脱水素芳香族化触媒反応前後の Mo 活性種局所構造解析に Mo L_{III} 殻 XANES を応用し, 高活性条件の検討を行った。

2. 実験

測定対象とした Mo/H-MFI 触媒は, 170°C にて 1 週間水熱合成, 500°C 焼成後 NH₄⁺ イオン交換し再焼成し得た H-MFI を担体とし, MoO₂(acac)₂-CHCl₃ 溶液含浸後 773K 焼成したものをを用いた。MTB 活性評価は常圧固定床流通型反応にて, 前処理および反応温度を 700-800°C のいずれかにて一定とし, 触媒 0.250 g を He ないし He-CO (2%) の各気流下前処理後, CH₄(20%)-He またはその H₂ 共存ガスを反応ガスとして全流速 30.0 mL min⁻¹ にて定常反応を行い, 生成物はオンライン GC にて分析した。その反応結果の詳細については既報^{6,7)} に記した。バルク構造評価は XRD により行ったが, 全ての試料について H-MFI 結晶相のみが観測され, Mo 由来の相は観測されなかった。

Mo の L_{III}-XANES は, 分子科学研究所 UVSOR (UVSOR-IMS) BL2A にて全電子収量法 (TEY 法) により測定した。その詳細については既報²⁾ の通りであるが, 試料はすべて真空チャンバ内にて電子増倍管の第一ダイノード (Cu-BeO 製) に炭素繊維テープにて固定し, 室温にて排気後 -1.0kV 印加電圧を負荷後, InSb 二結晶分光を用いシンクロトロン放射光 (750MeV) より分光された軟 X 線照射により TEY スペクトル (分解能約 0.3 eV) として測定されたものである (光照射により試料の還元的变化が生じないことは先に確認済みである)。Mo の L_{III} 殻 (約 2.52 keV) 周辺での TEY 信号には一次電子に比べ高次電子 (主に LMM-Augер 電子) を相当な割合で含むため, 深さ方向百数十 nm 程度のいわゆる Sub-surface region の構造情報を含むと解釈される。得られたスペクトルの XANES 抽出および規格化等の解析には REX2000 (Rigaku, ver. 2.5) を用いた。

3. 結果および考察

まず, 構造既知試料の Mo L_{III} 殻 XANES スペクトルの例を Fig. 1 (A) に, その一次および二次微分曲線を (B) および (C) にそれぞれ示す。(a) は Mo 金属 (Mo⁰), (b) は炭化モリブデン (Mo²⁺), (c) は二酸化モリブデン (Mo⁴⁺), (d)~(f) はそれぞれ Mo⁶⁺ を含んだ局所構造の異なる各試料を示す。Mo⁶⁺ 含酸素化合物はいわゆるポリ酸として存在する例が多いことから Mo-O₆ 局所構造は O_h 対称よりやや歪んだものとなるが, その歪みは (d) > (e) > (f) となり, 加えて (f) は六配位 Mo-O₆ 構造と四配位 Mo-O₄ 構造が等比に共存する。(g) は Mo-O₄ 構造のみである。これらを比較すると, まずスペクトルの吸収端エネルギーは Mo 酸化数の増大に従って増大する傾向となる (Mo₂C は Mo⁰ に極めて近い) ことが一次微分曲線 (B) の極大から評価できる。さらに Mo⁶⁺ 同士であっても配位数の低下および歪みの増大とともに高エネルギー側にシフトする傾向¹⁾ がある。これを用いて Mo 種の評価が容易にできるが, 複数の要素を有する場合は二次微分スペクトルによりそのピークの極小位置から判断できる。

Mo⁰ の電子配置は, 価電子において 4d⁶5s¹ である。従っていずれの酸化数であっても Mo の 4d 配位子場分裂を反映し, その空軌道への 2p_{3/2} 軌道からの電子励起による white line をスペクトルとして示す。よって d 軌道の分裂がそのままスペクトルに反映されるが, エネルギーの小さな分裂の場合は重畳波形となり判別が難しい。これに対し二次微分では含まれる各要素が極小波形として分離しやすい。Fig. 1 の (A) と (C) を比較すると, 複数の white line が (C) で明確に分離できることがわかる。これらを適用すると, L_{III} 殻 XANES スペクトルもおおよそ簡便に Mo 種の局所構造の存在状態を判定することが可能である。

以上を応用した, Mo/H-MFI 触媒のメタン脱水素芳香族化反応後の活性種構造解析の例を以下に述べる。Fig. 2 は, Mo (5wt%)/H-MFI (Si/Al₂=40) 触媒の反応前および各温度での CH₄ (20%) + H₂ (1%) 供給による反応後 (185 分)

の L_{III} 殻 XANES スペクトルを示す。なお本触媒では 750°C での反応活性が極大であり、これより低温側では初期活性の低下、高温側では初期活性のみ増大するが急激な失活により不活性化化する結果であった。これを含めた触媒活性の詳細については既報⁶⁾ に示した。Fig. 2 より、反応前の Mo 種は Mo^{6+} ポリ酸としての担持状態と推定される。その反応後はいずれの温度でも吸収端エネルギーの低下から津要還元を受けたことを示す。 700°C では Mo^{4+} を主とした比較的弱い還元を、 800°C では Mo^{2+} と Mo^0 の共存を示唆する強い還元 Mo 種を形成したことがわかる。これに対し、最も高い活性を示した 750°C 反応後では主に Mo^{2+} による Mo_2C 活性種の存在を示唆するが、同時に Mo^{4+} などの中間的還元種も一部残存することが推定される。

従って、Mo の過還元炭化による結晶性 Mo_2C 種の形成やさらなる金属種への還元は本反応に活性低下要因となりうるのに対し、微結晶 Mo_2C 種の形成もしくは一部酸化物種が残った炭化物種 (Mo 炭化酸化物種) が高活性種として働くことが推論された。この結果は別の組成条件での Mo/H-MFI 触媒でも同様の傾向⁷⁾ を示した。

この触媒の失活抑制策として、H-MFI 中の Al 濃度増大による酸量の増大と酸強度のわずかな抑制が挙げられる。そこで担体組成比を $\text{Si}/\text{Al}_2=28$ とした Mo (5wt%) /H-MFI 触媒の活性を同反応条件にて検討した結果、初期活性の低下はあるものの失活速度の抑制が認められた。そこでさらに失活抑制を図ることを目的として、H-MFI 格子内の Al^{3+} を部分的に Ga^{3+} に格子

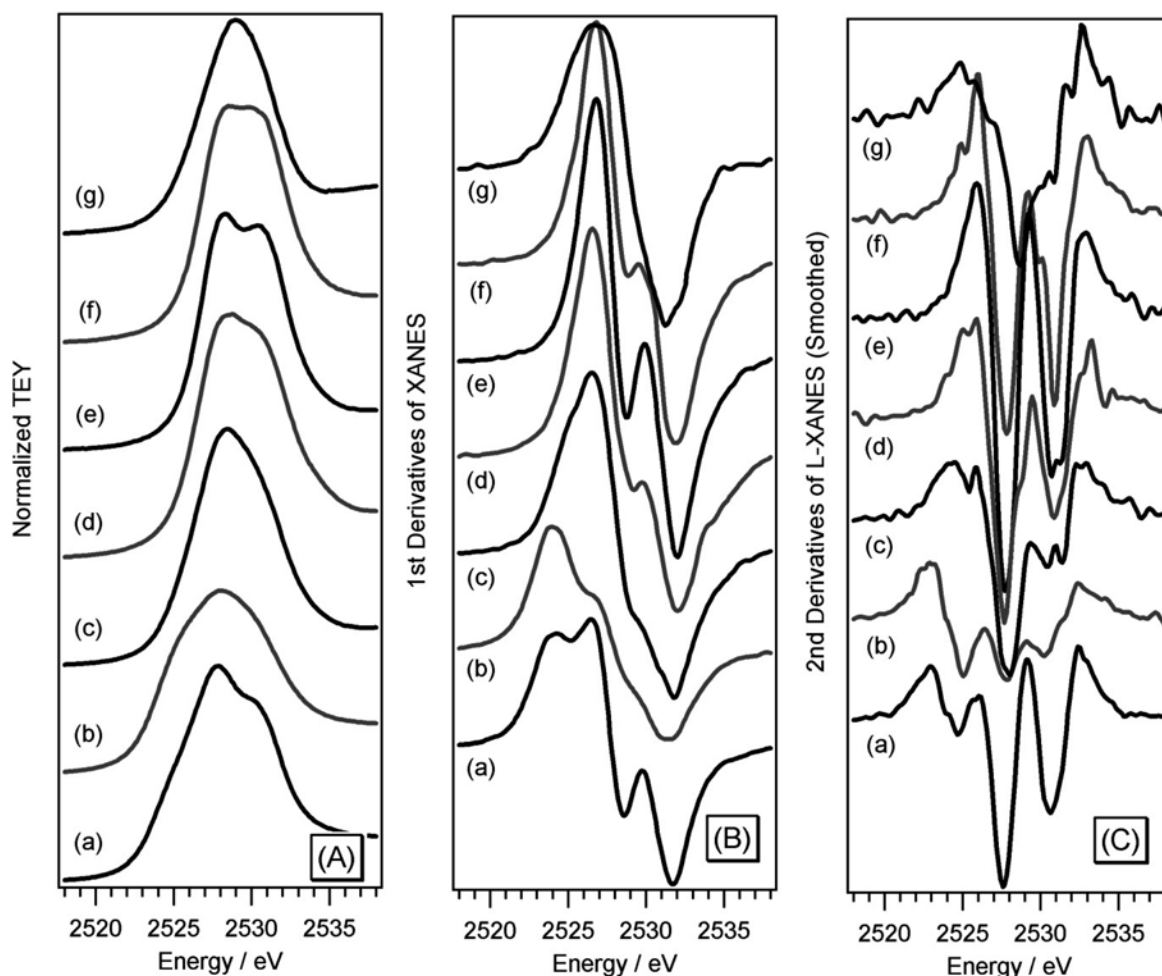


Fig. 1 Mo L_{III} -edge XANES spectra (A) and their 1st (B) or 2nd (C) derivatives over reference Mo compounds: (a) Mo metal, (b) $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, (c) MoO_2 , (d) MoO_3 , (e) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (f) $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (g) Na_2MoO_4 .

置換（水熱合成前に Al 前駆体と Ga 前駆体を任意の組成比にて混合後、同様に水熱合成：GaAl-MFI と表記）することにより失活抑制効果を期待した。その結果、Al/Ga=50 付近において最も失活抑制効果を示し、さらに Ga 非共存時に比べて初期活性をおおよそ変化させない高活性が得られることがわかった。しかし Ga を Mo と同様に外表面修飾した場合は逆に活性低下が顕著であったことより、H-MFI 内部への格子置換による部分的メタロシリケート化が過剰酸強度を抑制した高活性要因として働くことと推論⁸⁾した。

本 Mo/GaAl-MFI 触媒系について、先述と同様に L_{III} 殻 XANES による Mo 種の活性種構造評価を行った。Fig. 3 に、各触媒の反応後の XANES スペクトル（左）およびその二次微分曲線（右）を示す。これらの反応後はバルク Mo₂C 非晶質種（Fig. 3 の Mo₂C）とは異なり、さらに低エネルギー側にシフトしたスペクトルが得られた。この結果は Mo₂C の低結晶微粒子種と推定（金属や炭化物、硫化物等で見られる微粒子化による低エネルギー側シフト）された。またこれは Ga の格子置換でも外表面修飾でも見られ、さらに Ga の置換組成にも影響されないことから、Ga 共存による Mo への特異な効果であると考えられる。現在も、Ga 共存によって現れるこの因子については検討中である。

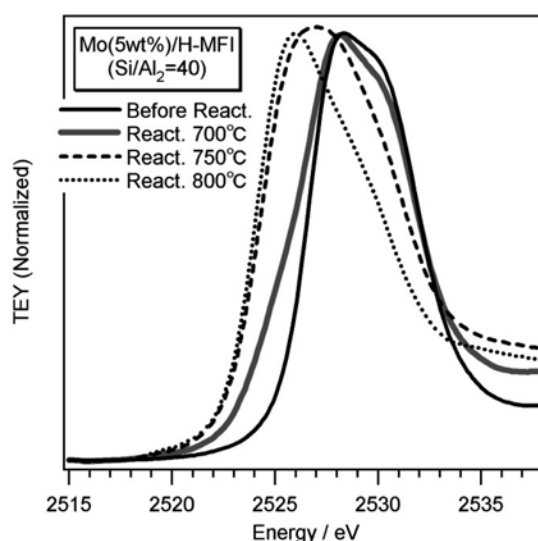


Fig. 2 Mo L_{III}-edge XANES spectra of Mo(5 wt%)/H-MFI(Si/Al₂=40) catalysts before/after the methane dehydroaromatization at various temperature (700-800°C).

二次微分スペクトルでも、既存の Mo₂C と異なり、金属種との共存を示唆する white line を示した。このような Mo₂C 種は Ga 含有 MFI 上で特有のものであること、また結晶性の低い Mo₂C 種が高活性に寄与することから、この活性種形成条件とその働きについて検討を要する。一方、本触媒の活性低下因子は Mo 種のみならず H-MFI 上、とくに外表面の強い酸点上で起こる過剰脱水素で生じる炭素析出であること、またこれはメタンそのものの脱水素活性に

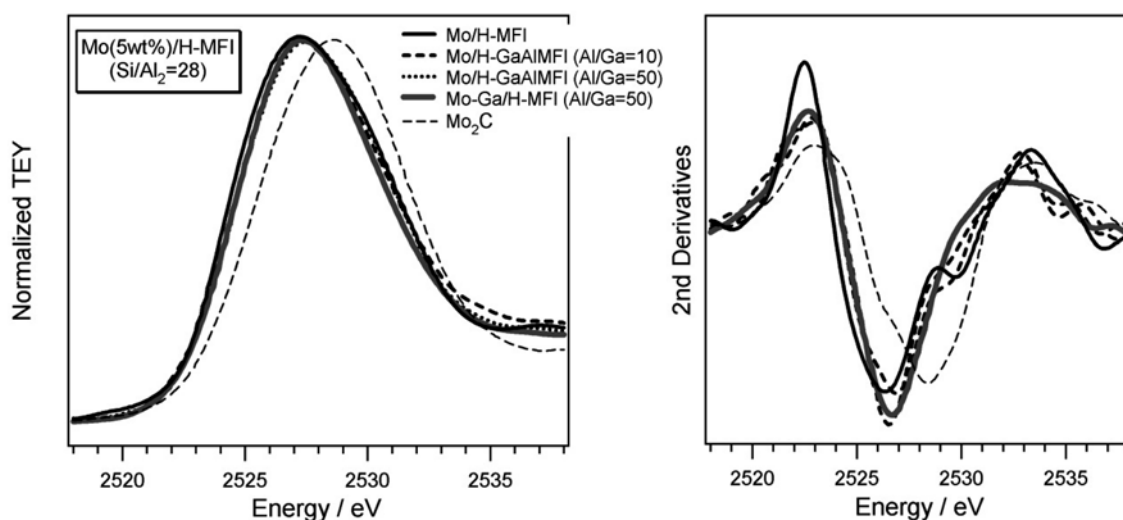


Fig. 3 Mo L_{III}-edge XANES spectra (left) and their 2nd derivatives (right) over Ga-substituted/modified Mo/H-MFI (Si/Al₂=28) at various Ga contents. GaAlMFI indicates the H-MFI supports partially substituted Ga³⁺ with Al³⁺ ions. Mo-Ga/H-MFI indicates the H-MFI co-modified by Mo⁶⁺ and Ga ions.

は (Mo₂C 種上と比べて) 低いものの芳香族化高活性には必須であることから, Mo 活性種の主な役割は CH₄ からの脱水素による CH_x 種の生成, さらにその重合による C₂H_x 種形成であると解釈できる. これは既存の先行研究でも盛んに指摘されていることから, 活性 Mo₂C 種の役割は CH₄ を原料とした C-C 結合形成であると集約される. これを解釈すると, 活性種である Mo 上での CH_x 種の容易な脱着が求められることから, 結晶性が低く欠陥構造を豊富に含んだ低結晶性 Mo₂C の高活性への寄与が期待できる. 本研究でも, その詳細を明らかにすべく高活性条件の検討とそこでの Mo 活性種の構造因子の解明を進めている段階である. 現在までに, Mo への第二成分の微量添加 (V 添加など) によって失活抑制効果が認められた⁹⁾ ことより, その最適反応条件とそこでの Mo 活性種について既存の研究とあわせて検討を進めている.

謝 辞

本研究の一部は, 科学研究費補助金 (基盤研究 (C), 研究課題番号 :21560803 (2009-2011)・24560951 (2012-2015)) による助成により行った. UVSOR-IMS における XANES 測定では, 近藤直範技官および繁政英治准教授の御指導・御支援を頂いた. また本分光測定での長年の技術は, 故・松戸修技官の多大な御指導を頂いた成果である.

Appendix

本稿で測定を行った軟 X 線分光は, 自然科学研究機構分子科学研究所 UVSOR (UVSOR-IMS) で共同利用にて研究課題を申請 (大学および研究所等の非民間研究機関所属の研究者であれば可), 採択後に利用可能である. 年 2 回公募されている. 詳細については, 分子研共同利用申請システム (<http://imsapply.ims.ac.jp/apply/>) 「UVSOR 施設利用」を参照されたい.

文 献

- 1) 有谷, 田中, 表面科学, **19** (1998) 314.
- 2) H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, K. Eda, N. Sotani, M. Kudo, S. Hasegawa, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 19495.
- 3) 小杉, 放射光, **2-4** (1989) 1.
- 4) W. Weilong, *J. Nat. Gas Chem.*, **9** (2000) 76.
- 5) Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, L.T. Tsikoza, *Ener. Environm. Sci.*, **1** (2008) 526.
- 6) H. Aritani, H. Shibasaki, H. Orihara, A. Nakahira, *J. Environm. Sci.*, **21** (2009) 736.
- 7) H. Aritani, S. Shinohara, S. Koyama, K. Otsuki, T. Kubo, A. Nakahira, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 416.
- 8) 有谷, 触媒学会第 112 回触媒討論会 A, 3E13 (2013).
- 9) 茂木, 高山, 有谷, 触媒学会第 114 回触媒討論会 A, P014 (2014).