

(様式第 5 号)

XAFS 分光法を用いた Cu ゼオライト触媒の局所構造解析

Structural analysis of Cu active site in zeolites using XAFS spectroscopy

大山順也・平山愛梨・平川大希

Junya Ohyama, Airi Hirayama, Daiki Hirakawa

熊本大学先端科学研究部
Kumamoto University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Cu ゼオライトはメタンからの直接メタノール合成に活性を示し、Cu ゼオライトの構造や組成によって触媒性能が変化する。Cu 活性点周りの構造が触媒性能に強く関わると考えられるため、本研究では Cu ゼオライトの局所構造を XAFS 分光法によって調べた。今回測定した Cu ゼオライト中の Cu 種は全て水和 Cu であったが、サンプルごとに配位数や酸化数がわずかず異なることが判明した。

Direct methanol synthesis from methane can be catalyzed by Cu zeolites, whose catalytic performance depends on their structure and composition. The structure around the Cu active site is considered to be strongly related to the catalyst performance. Thus, the local structure of Cu active sites is investigated using XAFS spectroscopy. It is revealed that all the Cu zeolites used in this study are composed of hydrated Cu species; however, the Cu-O coordination number and oxidation states differ slightly between the samples.

2. 背景と目的

Cu ゼオライトはメタンからの直接メタノール合成に活性を示すため注目を集めている。Cu ゼオライトを触媒に用い、酸化剤に分子状酸素および過酸化水素を用いたメタンからメタノールの直接合成が報告されている。メタノール合成反応に対する選択性は高いが、メタノール生成効率は非常に低い。そこで、我々は効率よく反応を進める Cu 触媒の探索を進め、Cu ゼオライトの構造や組成によって触媒性能が変化する事が判明してきた。そこで、本実験では、触媒性能に強く関わると考えられる Cu 触媒活性点まわりの局所構造を XAFS 分光法によって調べた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Cu ゼオライトは、市販のゼオライトと酢酸銅を前駆体として、イオン交換法によって調製した(Fig.

1). サンプルはペレット化し BL11 にて透過法で Cu K edge XAFS スペクトルを得た。

4. 実験結果と考察

Cu ゼオライトの Cu K edge XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。参照として CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂、Cu(NO₃)₂ 水溶液のスペクトルを測定したところ、Cu ゼオライトは Cu(NO₃)₂ 水溶液のスペクトルと同じ特徴を示した。Cu(NO₃)₂ 水溶液では、Cu は 2 価の水和銅として存在するため、Cu ゼオライト中でも同様の状態で存在していると考えられる。しかし、吸収端に注目すると、サンプルごとに異なっている。これより酸化状態がわずかに異なることが分かる。

Fig. 3 には Cu ゼオライトのフーリエ変換後の EXAFS を示す。フーリエ変換は $k = 3-10 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の範囲で行った。Cu の周りに水が存在することを考えると、1.5 Å 付近の第一配位圏のピークは Cu-O 由来と考えられる。サンプルによってピークの高さが変化していることから、Cu-O の配位数が異なると考えられる。また、2.1 Å 付近の第二配位圏のピークは報告によると Cu-(O)-Cu に帰属できる。¹ このピークの強度もサンプルによって異なるため、Cu-Cu 配位数にも違いがあると示唆される。

以上より、今回測定した Cu ゼオライトは 2 価の水和銅と似た構造を有しており、サンプルによって Cu 酸化数、Cu-O および Cu-Cu 配位数が異なることが示唆された。

5. 今後の課題

Cu 局所構造を表す数値と反応性能の関係を調べ、高活性な Cu の構造について検討する。

6. 参考文献

1. Grundner, S., Markovits, M., Li, G. et al. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7546

7. 論文発表・特許

8. キーワード

XAFS、ゼオライト、触媒

9. 研究成果公開について

- ① 論文(査読付)発表の報告
報告時期: 2020年 4月)

(報

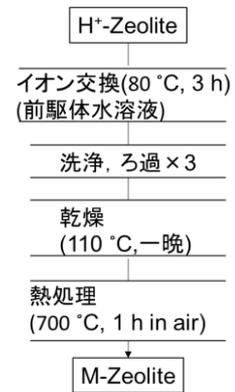


Fig. 1 Preparation of Cu zeolites by an ion exchange method.

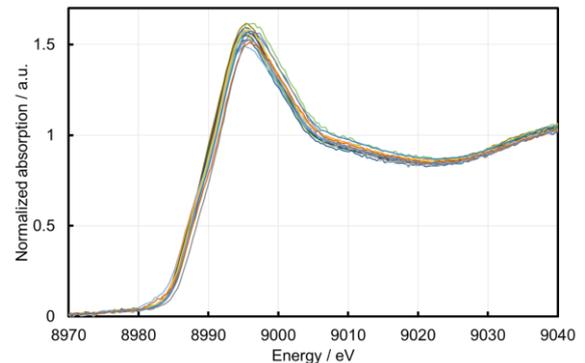


Fig. 2 Cu K edge FT-EXAFS of Cu zeolites used in this study.

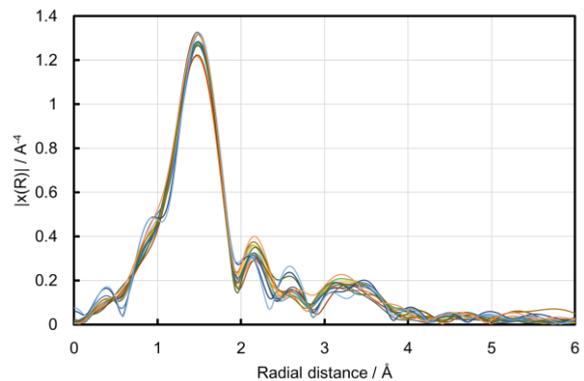


Fig. 3 Cu K edge FT-EXAFS of Cu zeolites used in this study.