



アルミナ担持 VPO 触媒の XAFS による構造解析

大山 順也, 中村 優里
熊本大学

キーワード : XAFS, 触媒, バナジウム

1. 背景と研究目的

合成樹脂などの原料として有用であるホルムアルデヒドは、メタンの部分酸化によって得ることができる。しかし、メタンの部分酸化によって直接ホルムアルデヒドを選択的に効率よく合成するのは難しい。これまでに我々はアルミナ担持 VPO 触媒を用いてメタン酸化反応を行ったところホルムアルデヒドが生成し、またその活性は担体のアルミナの結晶相によって変化することを見出した。そこで本研究では、アルミナの結晶相による VPO の変化を V K edge XAFS 分光法を用いて調査した。

2. 実験内容

湿式含浸法により、担体上に VPO が 2 層となるようにして、VPO/ α -Al₂O₃, VPO/ γ -Al₂O₃ および VPO/ θ -Al₂O₃ を調製した。サンプルはペレット化し、N₂ 50 mL min⁻¹, 30 min, 550 °C で前処理を行い大気暴露しないようにポリエチレンバッグに封入した。また、前処理後、400 °C で反応ガスである CH₄ 48 mL min⁻¹, O₂ 2 mL min⁻¹, N₂ 50 mL min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹ を流し 2 h 処理を行ったサンプルも作成した。V K-edge XAFS 測定はあいちシンクロトロン BL5S1 で行った。VPO/ α -Al₂O₃ は蛍光法、VPO/ θ -Al₂O₃, VPO/ γ -Al₂O₃ および標準試料は透過法で V の K 端 XAFS スペクトルを取得した。

3. 結果および考察

Fig 1 に VPO/ α -Al₂O₃ および標準試料の V K-edge XNAES スペクトルを示す。標準試料の XANES スペクトルを比較すると、V foil, V₂O₃, VO₂, V₂O₅ の順に吸収端は高エネルギー側にシフトすることが確認できた。標準試料の XANES スペクトルと前処理後の担持 VPO 触媒の XANES スペクトルを比較すると、今回測定したすべての Al₂O₃ 担持 VPO 触媒の吸収端は V⁴⁺ の VO₂ と V⁵⁺ の V₂O₅ の吸収端の間に存在することがわかった。標準試料の XANES スペクトルと反応後の XANES スペクトルを比較した場合も同様に、Al₂O₃ 担持 VPO 触媒の吸収端は V⁴⁺ の VO₂ と V⁵⁺ の V₂O₅ の吸収端の間に存在することが確認された。よって、前処理後と反応雰囲気中のどちらの場合でも担持 VPO 触媒のバナジウムは 4 価と 5 価が存在していることがわかった。

担持 VPO 触媒のプレエッジを比較すると、VPO/ α -Al₂O₃, VPO/ θ -Al₂O₃, VPO/ γ -Al₂O₃ の順にプレエッジが小さいことが確認された。プレエッジの強度と触媒活性の間には相関がみられ、メタン部分酸化活性が高いものほど V⁴⁺ の相が多く、活性が低いものほど V⁵⁺ の相が多いことが示唆された。

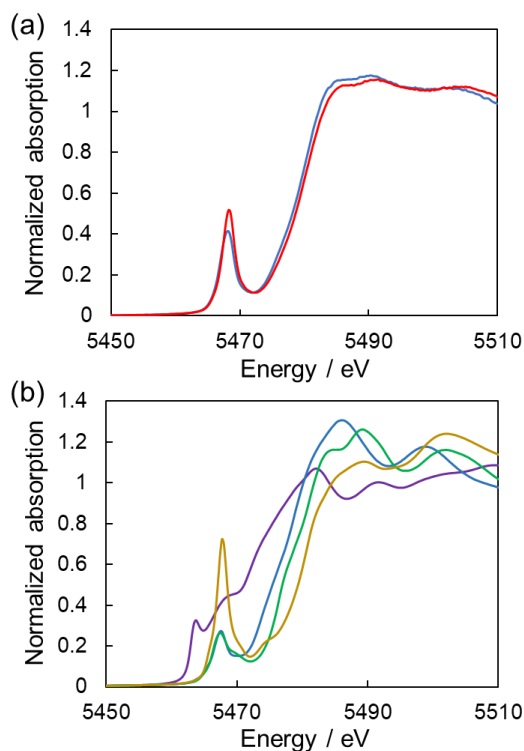


Fig.1 (a) VPO/ α -Al₂O₃ の V K-edge XNAES スペクトル. 青: 前処理後, 赤: 反応後. (b) 標準試料のスペクトル. 紫: V foil, 青: V₂O₃, 緑: VO₂, 黄: V₂O₅.