

Co(salen)錯体を前駆体としたカーボン担持 Co 触媒の XAFS 構造解析 XAFS analysis of carbon-supported Co catalysts from Co(salen) complex

吉井丈晴, 中塚和希, 桑原泰隆, 森浩亮, 山下弘巳*

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1
Takeharu Yoshii, Kazuki Nakatsuka, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, and Hiromi Yamashita*
Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering,
Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

1 はじめに

固体触媒中の金属活性種は、その大きさや形態に応じて特有の触媒的性質を示す。特に、金属活性種の粒子径は触媒活性に直結し、目的とする反応に最適な触媒を設計する上で重要な要素となる。よって、単原子金属が担体上で分散したシングルサイトの状態からナノ粒子まで触媒活性種を簡便な方法を用いて作り分ける技術の開発が求められている。

本研究では、平面構造を持つ Co(salen)錯体とカーボン担体との相互作用に注目し、Co(salen)錯体を前駆体としたカーボン担持触媒を調製において熱処理温度を制御することで、Co 活性種を錯体からシングルサイト、ナノ粒子まで制御して担持することを試みた。異なる熱処理温度で調製した各触媒に関して、Co 活性種の凝集状態を Co K-edge XAFS 測定により調査した。

2 実験

Co(salen)錯体 50 mg を溶解したアセトン溶液に、活性炭(白鷺)450 mg を加え 1 h 攪拌した。その後、アセトンを蒸発乾固することにより Co(salen)錯体を活性炭に含浸担持した。これを、窒素流通下で 2 h、200°C ~ 800°C で熱処理を施すことにより Co/AC-T (T は熱処理温度) を調製した。

XAFS 測定は BL-9C で行い、Si(111)分光結晶を用いて蛍光法にて室温下で Co K-edge XAFS を測定した。得られた結果は Rigaku REX2000 を用いて解析した。

3 結果および考察

熱処理過程における Co の凝集状態の変化を調べるため Co/AC-T (T = unheated, 200, 400, 600) に関して XAFS 測定を行った。(図 1) XANES スペクトルより Co/AC-unheated 及び Co/AC-200 は特徴的な二股のピークを示し、この形状は Co(salen)錯体と同等であった。FT-EXAFS スペクトルにおいては、Co/AC-unheated および Co/AC-200 は 1.6 Å と 2.6 Å 付近にピークが見られ、これらは Co(salen)構造における Co-O, Co-N 結合および Co-O-C, Co-N-C 結合にそれぞれ対応する。よって、200°C 以下の熱処理で Co(salen)錯体は構造を維持していると考えられる。

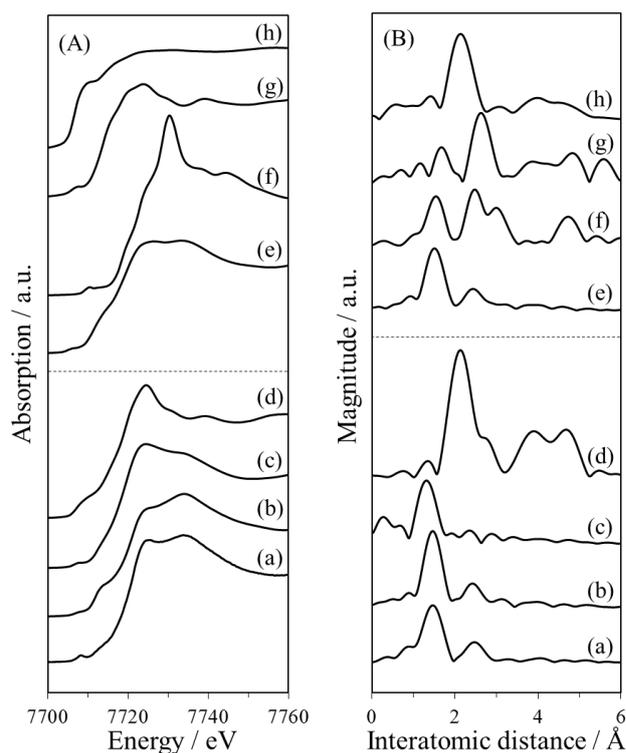


図 1 : Co/AC-T (T = (a) unheated, (b) 200, (c) 400, (d) 600) および参照試料((e) Co(salen)錯体, (f) Co₃O₄, (g) CoO, (h) Co foil) の (A) Co K-edge XANES スペクトルおよび (B) Co K-edge FT-EXAFS スペクトル

一方で、Co/AC-400 の XANES スペクトルにおいてはピーク形状が Co/AC-200 から変化しており、Co(salen)から構造が変化したことが分かる。しかしながら、Co/AC-400 の FT-EXAFS スペクトルにおいては Co(salen)由来の 1.6 Å と 2.6 Å のピークは維持されていた。よって、熱処理によって Co(salen)の構造は変化したものの Co ナノ粒子は形成されておらず、カーボン担体表面にシングルサイトの Co 活性種が形成されたことが示唆された。Co/AC-600 においては FT-EXAFS スペクトルで 2.1 Å 付近に Co-Co 結合に対応するピークが見られることから、Co ナノ粒子の形成が示唆された。

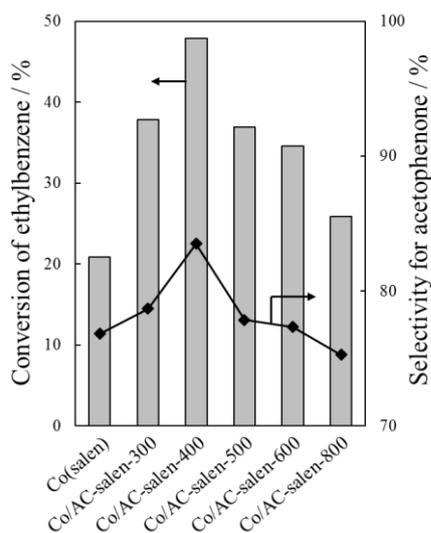


図 2 : カーボン担持 Co 触媒を用いたエチルベンゼンの酸化反応 反応条件 : 触媒 (25 mg)、エチルベンゼン (1 mmol)、TBHP (4.5 mmol)、アセトニトリル (5 mL)、80 °C、4 h

TEM 観察においても Co/AC-200、Co/AC-400 においては粒子の存在が認められないものの、Co/AC-500、Co/AC-600 においてそれぞれ平均粒子径 5.9 nm、13.0 nm の粒子の存在が確認された。また、各試料の XRD パターンにおいても Co/AC-200、Co/AC-400 においては Co 由来の回折パターンは見られなかった一方で、Co/AC-500、Co/AC-600 においては Co fcc や CoO に由来する回折パターンが見られた。以上のように、TEM 観察や XRD 測定からも XAFS の測定結果を支持する結果が得られた。

熱処理温度を変化させて調製した触媒に関して、エチルベンゼンの酸化反応を用いて活性評価を行った結果、Co/AC-400 が最も高活性を示し、4 h の反応で転化率が 48 %、アセトフェノンの選択性が 84 % であった。(図 2) 上で示した XAFS 測定の結果より、

Co/AC-400 においてはシングルサイト Co 活性種が担持されていると考えられることから、カーボン表面に担持されたシングルサイト Co 活性種は Co(salen) 錯体や Co ナノ粒子触媒よりも高い活性を示すことが見出された。

4 まとめ

Co(salen) 錯体を前駆体としてカーボン担持触媒を調製すると、熱処理温度を変化させることで Co 活性種の凝集状態を錯体からシングルサイト、ナノ粒子まで制御して担持可能であることを XAFS 測定によって見出した。

参考文献

- [1] K. Nakatsuka, T. Yoshii, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 4967 (2017).
- [2] T. Yoshii, K. Nakatsuka, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Lett.*, **46**, 789 (2017).

成果

1. 吉井丈晴, 中塚和希, 桑原泰隆, 森浩亮, 山下弘巳, "Co(salen) 錯体を前駆体とするカーボン担持 Co 触媒の構造制御とその触媒活性", 日本化学会第 97 回春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月
2. 吉井丈晴, 中塚和希, 桑原泰隆, 森浩亮, 山下弘巳, "カーボン担持 Co 触媒における Co 活性種の構造制御とその酸化反応特性", 日本金属学会 2017 年春期講演大会, 東京, 2017 年 3 月 [優秀ポスター賞受賞]
3. T. Yoshii, K. Nakatsuka, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Controlled Synthesis of Carbon-supported Co Catalysts from Single-site to Nanoparticles Using Co(salen) Complex", 25th North American Catalysis Society Meeting, Denver, USA, June 2017

* yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp