

黒鉛担持白金パラジウムバイメタル触媒の XAFS による構造解析 XAFS Analysis Graphite-supported Palladium Platinum Bimetal Catalysts

永澤 佳之¹, 皆川直祐¹, 白井 誠之^{1,*}

¹岩手大学大学院 総合科学研究科

〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5

Yoshiyuki NAGASAWA^{1,*}, Naohiro MINAKAWA¹, and Masayuki SHIRAI^{1,*}

¹Iwate University, Graduate School of Science and Engineering,

4-3-5 Ueda, Morioka, 020-8551, Japan

1 はじめに

フェノール類の芳香環水素化反応により得られるアルキルシクロヘキサン類およびアルキルシクロヘキサノール類は、高分子や医薬品原料中間体となる。我々は、エタノール水溶液を水素源として用いるアルキルフェノールの水素化反応において担持パラジウム触媒が高活性を示すこと[1], 担持白金触媒は水素化反応に活性を示さないがパラジウムに白金を担持したパラジウム-白金触媒は、パラジウム触媒よりも高い水素化活性を示すことを見出した。

本研究では、XAFS 法を用い担持パラジウム-白金触媒のバイメタル構造について調べた。

2 実験

黒鉛担持触媒は、液相還元により調製した。塩酸により酸性にした水にヘキサクロロ白金酸 (IV) 六水和物、もしくは塩化パラジウム (II) とヘキサクロロ白金酸 (IV) 六水和物の両方を溶かし、更に金属量として 1 wt% となるように黒鉛粉末を加えた。得られたスラリーに水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH7-8 に調整し、更に水素化ホウ素ナトリウムを加えた。スラリーを脱イオン水で洗浄、ろ過後 100°C で 2 h 乾燥した。ステンレス反応管 (内容積 6 cm³) に黒鉛担持触媒、水 2 mL, エタノール 1 mL を加え、反応器内をアルゴンで置換した後、サンドバスにて 300°C で 1 時間処理した。ステンレス反応管に密封した状態で試料を保管し、高エネルギー加速機構で反応管を開封し、試料を取り出し透過法により XAFS を測定した。

3 結果および考察

黒鉛担持白金触媒 (Pt/G) の EXAFS 振動およびその Fourier 変換を図 1 (A), (B) に示す。Fourier 変換 (B) では 0.2-0.3 nm に Pt-Pt 結合, 0.1-0.2 nm に Pt-C に由来するピークが観測された。curve-fitting によりそれぞれの結合距離は Pt-Pt 結合 0.275 ± 0.004 nm, Pt-C 結合 0.202 ± 0.008 nm と示された。Pt/G では黒鉛に白金微粒子が形成されていることが示された。

黒鉛担持パラジウム白金触媒 (PtPd/G) の EXAFS 振動およびその Fourier 変換を図 1 (C) (D) に示

す。PtPd/G の EXAFS 振動 (C) は k が 10-15 Å⁻¹ の範囲で Pt/G の EXAFS 振動 (A) と異なっており PtPd/G ではパラジウムと白金のバイメタルの形成が示唆された。curve-fitting により PtPd/G の EXAFS Fourier 変換の 0.1-0.2 nm のピークは Pt-C 結合 (0.200 ± 0.005 nm), 0.2-0.3 nm のピークは Pt-Pt 結合 (0.271 ± 0.100 nm) と Pt-Pd 結合 (0.271 ± 0.149 nm) であることが示された。PtPd/G において Pd-Pt 結合の存在は、黒鉛上に白金とパラジウムの合金が形成されていることを示している。

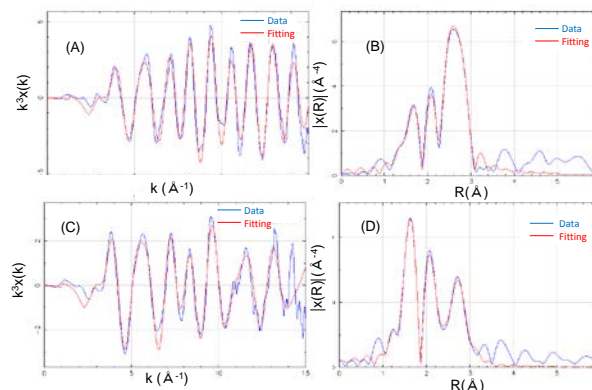


図 1 Pt/HSAG300 (A, B) および Pt-Pd/HSAG300 (C, D) の EXAFS 振動および Fourier 変換 (青: 実験値, 赤: fitting 値) .

4 謝辞

本研究の遂行にあたり、岩手大学ソフトパス理工学総合研究センター (SPERC) より支援を受けました。

参考文献

[1] Y. Nagasawa, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, and M. Shirai, *Chem. Lett.* 643 45 (2016).

* mshirai@iwate-u.ac.jp