

H₂ 雰囲気における Rh-MoO_x/C 触媒の活性化過程のその場観測 In situ observation of activating Rh-MoO_x/C catalyst in H₂ atmosphere

河井淳平^{1,*}, 伊勢川和久¹, 豊島遼¹, 間瀬一彦², 中山哲³, 田村正純⁴,
中川善直⁵, 富重圭一⁵, 近藤寛¹

¹慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³東京大学, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

⁴大阪市立大学, 〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138

⁵東北大学, 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6

Junpei KAWAI^{1,*}, Kazuhisa ISEGAWA¹, Ryo TOYOSHIMA¹, Kazuhiko MASE²,
Akira NAKAYAMA³, Masazumi TAMURA⁴, Yoshinao NAKAGAWA⁵,
Keiichi TOMISHIGE⁵ and Hiroshi KONDOH¹

¹Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 223-8522, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Tokyo University, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, 113-8656, Japan

⁴Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585, Japan

⁵Tohoku University, 6-6 Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579, Japan

1 はじめに

バイオディーゼル燃料の経済性向上のため、生産時に副生するグリセロールの資源化が求められている。例えば、グリセロールを水素化分解して得られる 1, 3-プロパンジオールは強度に優れた高性能繊維の原料となる。近年、ロジウムと卑金属酸化物を組み合わせた触媒系(ex. Rh-MoO_x/C)がこの水素化分解反応に高い活性を示すことが報告された[1]。触媒は空气中で酸化され高酸化状態にあるため、反応直前に水素還元処理によって活性化する必要がある。

先行研究から、水素還元処理後の各元素の平均価数は判明しているが、その価数分布や価数変化の過程については明らかになっていない。触媒プロセスを理解してより高性能な触媒を実現するためには、触媒反応に直接関与する各元素の価数を詳細に評価することが必要である。本研究では、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)を用いて、Rh-MoO_x/C 触媒の水素雰囲気下の触媒表面のその場測定を行った。

2 実験

Rh-MoO_x/C 触媒は、カーボン担体(バルカン XC-72)に前駆体溶液(RhCl₃aq, (NH₄)₆Mo₇O₂₄aq)を逐次含浸した後、乾燥(110°C、一晚)して作製した。実験は BL-13B にて AP-XPS 装置を用いて行った。触媒粉末はペレット状に成型して装置内に導入した。その場測定では、水素 0.2 Torr 雰囲気下で室温から 570 K まで加熱還元し、触媒反応温度である 370 K に降温さ

せた。最表面を分析するため、X 線エネルギーを 630 eV に設定して、Rh 3d、Mo 3d の XPS スペクトルを取得した(図)。

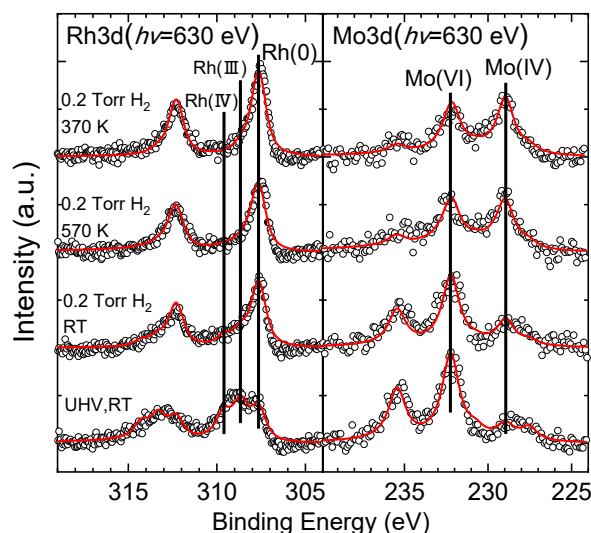


図 Rh-MoO_x/C 触媒の水素還元過程 XPS スペクトル

3 結果および考察

水素 0.2 Torr 雰囲気下での熱還元によって Rh は 4 価と 3 価のほとんどが 0 価まで還元された。一方、Mo は 6 価から主に 4 価まで還元された。したがっ

て、触媒反応に直接関与している Rh は 0 価であり、
Mo は 4 価だと考えられる。

謝辞

本研究は科学研究費補助金（18H05247）の支援によって行われました。

参考文献

[1] Tomishige, K. et al. *ChemCatChem* **2010**, 2, 547-555.

* kawai@chem.keio.ac.jp