

ReO_x-Au/CeO₂触媒表面上での水素スピルオーバーの観測 Observation of hydrogen spillover on ReO_x-Au/CeO₂ catalyst surfaces

大淵みな美^{1,*}, 豊島遼¹, 近藤寛¹

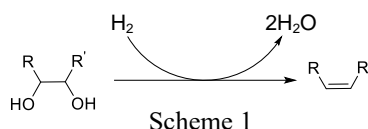
¹慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区 3-14-1

Minami OBUCHI^{1,*}, Ryo TOYOSHIMA¹ and Hiroshi KONDOH¹

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

1 はじめに

炭素循環に有用な再生可能資源として「バイオマス」に注目が集まっている。バイオマス由来のポリオールは OH 基を多く含むため従来活用が困難だった。しかしこの化合物の有効活用の 1 つに水素ガスを還元剤とすることで、アルケン分子へ変換できる脱酸素脱水(DODH)反応がある(Scheme 1)¹⁾。



この反応ではセリア(CeO₂)担体にレニウム(Re)を担持し、水素開裂源として金ナノ粒子(Au NPs)を組み合わせた ReO_x-Au/CeO₂触媒が最も高活性を示す²⁾。反応機構として ReO_x-Au/CeO₂触媒に流した水素ガスが Au NPs により解離し表面上を拡散していくスピルオーバーが起こることで、ReO_xが6価から4価へ還元することが推定されている³⁾。この水素スピルオーバーをより詳細に調べるため、XPSでその場測定を行い、ReO_xの化学状態の時間変化を定量的に追跡した。このような ReO_x還元を追跡を通して、Au NPsの水素スピルオーバーへの効果とそれによってもたらされる水素拡散の挙動を調べることを目的とした。

2 実験

CeO₂が10 nm成膜されたシリコン基板上にReを約1/2原子層厚で真空蒸着した。さらに一部のサンプルでは真空蒸着と加熱によりAu NPsを平均粒径4~6 nm, 粒子間隔24 nmで担持した。これらのサンプルについて水素ガス雰囲気下(140 °C, 0.1 Torr)におけるCeO₂, ReO_xの化学状態の時間変化について準大気圧光電子分光(NAP-XPS)によりその場測定を行った。

3 結果および考察

水素ガス雰囲気下のRe 4fスペクトルはAu NPsの有無に関わらず7価, 6価, 4価の順に還元したが、水素ガス導入から十分に時間が経つとAu NPsがある方が7価の減少と4価の増加が顕著に見られた。

この結果からAu NPsにより水素スピルオーバーが促進されたことでReO_xが還元したと推定された。

さらに定量的な分析をするため、時間経過に伴って測定したReスペクトルの各化学状態のピーク面積を求めた。これを時間に対するReO_xの割合としてプロットすると、100分ほどを境にそれ以上反応が進まないことが分かった。この結果から水素は100分間で表面全体を覆ったと予想された。また水素を流し続けても7価が約70%反応せず残った。これはReO_xの凝集状態により還元性が変わることによると考えられる。さらにReO_xの時間変化の実験結果を2次元水素拡散モデルで解析したところ、CeO₂表面における水素の拡散係数は 8.0×10^{-20} m²/sと見積もられた。この値はAl₂O₃表面より7桁ほど大きく、TiO₂表面より2桁程度小さい⁴⁾。

4 まとめ

ReO_x-Au/CeO₂触媒上のReO_xは水素の導入によって7価, 6価, 4価の順に還元された。またAu NPsの有無を比較することで、Au NPsは水素スピルオーバーを促進していることが明らかになった。

謝辞

本研究は2021S2-003の下で行われました。実験にお力添えくださいました間瀬一彦教授ならびにPFスタッフの皆様、本実験にアドバイスをくださいました東北大学 富重圭一教授に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Sousa, *et al. Coord Chem Rev.* **284**, 67-92 (2015).
- [2] N. Ota, *et al. ACS Catal.* **6**, 3213-3326 (2016).
- [3] Y. Nakagawa, *et al. ACS Catal.* **8**, 584-595 (2018).
- [4] W. Karim, *et al. Nature.* **541**, 68-71 (2017).

成果

学会発表

- ・2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
- ・2023年度量子ビームサイエンスフェスタ
- ・2023年度日本表面真空学会学術講演会

* Obuchi.m@keio.jp