

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

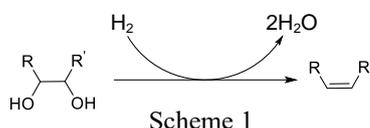
¹慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区 3-14-1

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