



# 先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2008I004  
研究責任者： 三村拓、花王株式会社、素材開発研究所 1 室、室長  
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-12C, NW10A  
利用期間： 平成 20 年 10 月～平成 21 年 9 月

## XAFS による Cu-Mo 触媒の活性発現機構の研究 Study of activity appearance mechanism of Cu-Mo catalyst by XAFS

上高原正一郎<sup>1</sup>、白石洋平<sup>1</sup>、鈴木叙芳<sup>1</sup>、三村拓<sup>1</sup>、新田清文<sup>2</sup>、野村昌治<sup>2</sup>  
Shoichiro Kamitakahara<sup>1</sup>, Yohei Shiraishi<sup>1</sup>, Nobuyoshi Suzuki<sup>1</sup>, Taku Mimura<sup>1</sup>, Kiyofumi Nitta<sup>2</sup>,  
Masaharu Nomura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>花王株式会社、<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構  
<sup>1</sup>Kao Corporation, <sup>2</sup>KEK

### アブストラクト：

高純度オレイン酸を製造するための水素化触媒として、活性と選択性に優れた Cu-Mo 触媒を見出している。本触媒中の Cu, Mo 成分はともに原料脂肪酸に溶解して存在し、反応時には Cu が微結晶金属として析出している状態にある。本研究では、広い範囲の Cu/Mo 比の触媒について、(1) 未使用、(2) 触媒が溶解した脂肪酸、(3) 反応後の触媒、(4) 反応後のろ液の、Cu K-及び Mo K-XAFS 測定を行った。結果、これまで全く情報がなかった Mo 周囲の化学結合状態に関する知見が得られ、また Cu のクラスターサイズを見積もることができた。

### Abstract

A Cu-Mo catalyst that has high activity and selectivity as the hydrogenation catalyst to product high-grade oleic acid was studied by XAFS technique. Both of Cu and Mo in the catalyst are dissolved to raw material fatty acids, and then Cu deposits as nanocrystalline copper metal. XAFS measurements for Cu-Mo catalysts in the large range ratio Cu to Mo, (1) unused catalyst, (2) dissolved catalyst in the fatty acids, (3) used and filtered catalyst, (4) catalyst remained in fatty acid after reaction, were performed. Chemical states for Mo of Cu-Mo catalyst and cluster size of copper were estimated.

キーワード： XAFS, Molybdenum, Copper

### 1. はじめに：

#### [背景]

滑剤、可塑剤、油剤、乳化剤、洗浄剤等の原料として広く利用されている不飽和脂肪酸である高純度オレイン酸は、多不飽和脂肪酸に対して触媒存在下、選択水素化反応を行うことにより製造することができる。しかし、一般的な水素化触媒であるニッケルや貴金属触媒を用いて多不飽和脂肪酸を水素化すると、飽和脂肪酸であるステアリン酸まで完全に不飽和結合が還元される、あるいは異性化反応によりエライジン酸が生成するといった副反応が起こり、オレイン酸の純度が低下することが知られている。我々は、活性と選択性の両立を目指して検討を行ってきた結果、Cu-Mo触媒が優れていることを見出した。

Cu-Mo触媒の活性発現の要因は、微結晶金属 Cu の形成にあることがわかってきているが、そ

の微結晶の形成メカニズム、特に Mo の役割は不明なままである。この形成メカニズムが解明されれば、種々の水素化触媒反応への適用や、新たな触媒の開発に対する重要な知見となることが期待される。

#### [目的]

XAFS法の適用により、Cu-Mo触媒の新触媒状態、反応過程での状態における構造に関する知見を得、活性発現機構を明らかにすることを目的に研究を行った。

#### [目標]

触媒前駆体である Cu-Mo 酸化物から、活性を持つ Cu 微粒子が形成される各過程で、Cu, Mo の電子状態、局所構造を解析することにより、触媒化合物の構造変化を追跡する。また、組成比及び活性の異なる Cu-Mo 触媒についての構造変化を追跡することにより、活性支配因子を定量的に明らかにする。

## 2. 実験：

対象とした触媒は、Cu/Mo比の広い範囲での触媒活性が確認されており、Cu/Mo=100/10が活性のピークである。試料触媒の金属組成はCu/Mo(wt/wt)=100/0, 100/5, 100/10, 100/15, 100/30, 100/60である。組成において、Cu/Mo=100/60は分散の限界である。試料の状態は、(1) 未使用、(2) 脂肪酸への溶解液、(3) 反応後の沈殿物（洗浄済み固体）、(4) 反応後の濾液、の4種である。XAFS測定は、Cu K-及びMo K-edgeを対象とした。Cu K-edgeはBL-12C、Mo K-edgeはNW10Aにおいて測定を行った。固体試料については透過法で、濃度が低い試料においては、LytleあるいはSSDを用いた蛍光法による測定を行った。

## 3. 結果および考察：

### ・ Cu K-edge

#### 1. 新触媒

新触媒の XAFS スペクトルにおける XANES 部分を図1に、抽出した EXAFS 振動を図2に、フーリエ変換により得られた動径構造関数を図3に示す。図1の8985eV付近の pre-edge の構造、図2の7-10Å<sup>-1</sup>付近の構造、図3の第2配位の構造から、Mo15%以下の試料ではCuOに類似の構造(C12/c1)が示唆されるが、Moの濃度が30%以上ではCuMoO<sub>4</sub>に近い構造(P-1)を取るCuがある割合含まれることが示唆された。

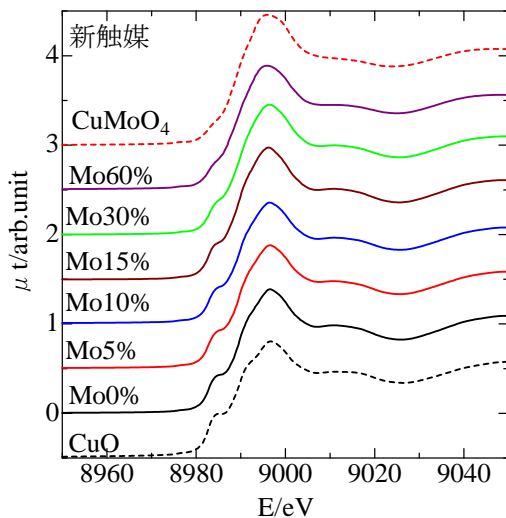


図1. 新触媒の XANES スペクトル

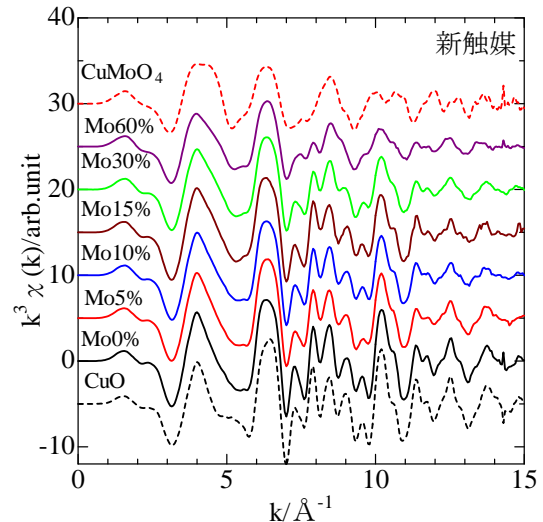


図2. 新触媒の EXAFS 関数  $\chi(k)$

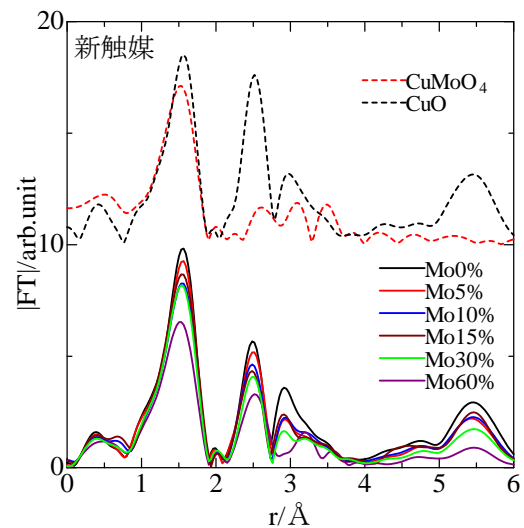


図3. 新触媒のフーリエ変換 |FT|

#### 2. Cu, Mo 溶解脂肪酸

脂肪酸へ溶解した試料より得られたデータを、図4-図6に示す。これらの試料については固体の参照試料との直接の比較はできないが、Mo0%の試料をCuOの溶解したものと理解することができる。いずれの試料もCu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に近い構造を取っていると考えられる。

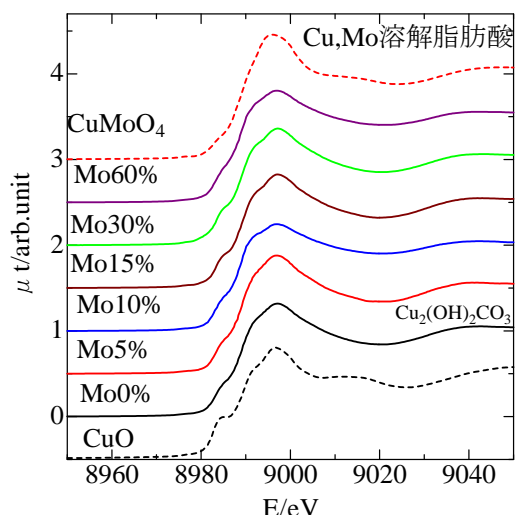


図 4. 溶解脂肪酸の XANES スペクトル

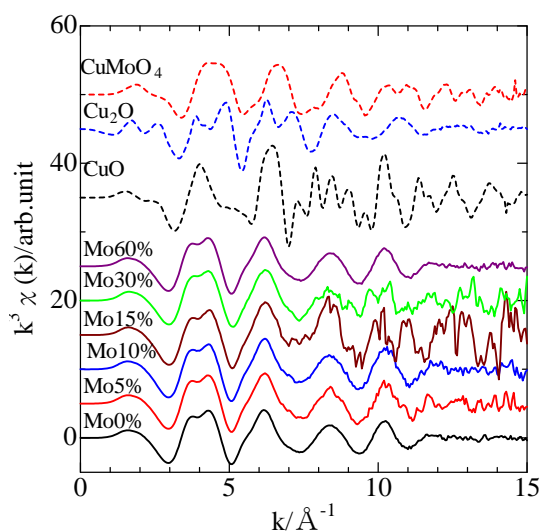


図 5. 溶解脂肪酸の EXAFS 関数  $\chi(k)$

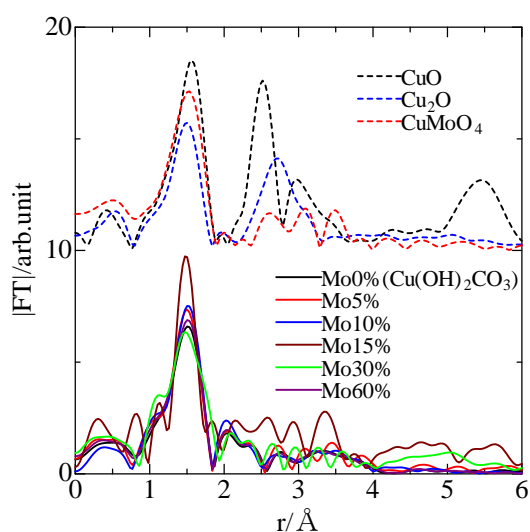


図 6. 溶解脂肪酸のフーリエ変換  $|FT|$

を 図 7-図 9 に 示 す。 図 7 の XANES スペクトル からは、 反 応 後 に Cu は metal に な っ て い る こ と が 確 認 さ れ た。 ま た  $\chi(k)$  の 振 幅 及 び  $|FT|$  の ピーク の 高 さ か ら、 Mo の 比 率 に よ っ て 反 応 後 の Cu ク ラ ス ター の サ イ ズ が 異 な っ て い る こ と が 示 唆 さ れ た。

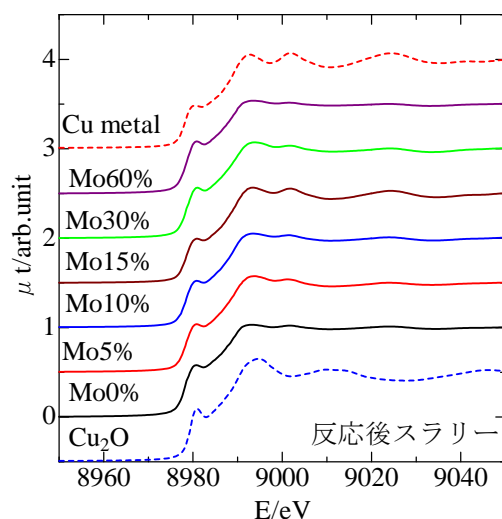


図 7. 反応後固体の XANES スペクトル

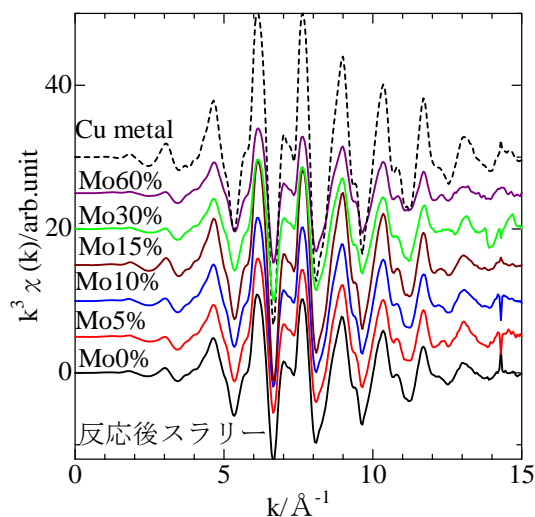


図 8. 反応後固体の EXAFS 関数  $\chi(k)$

### 3. 反応後触媒(固体)

反応後のスラリー状試料より得られたデータ

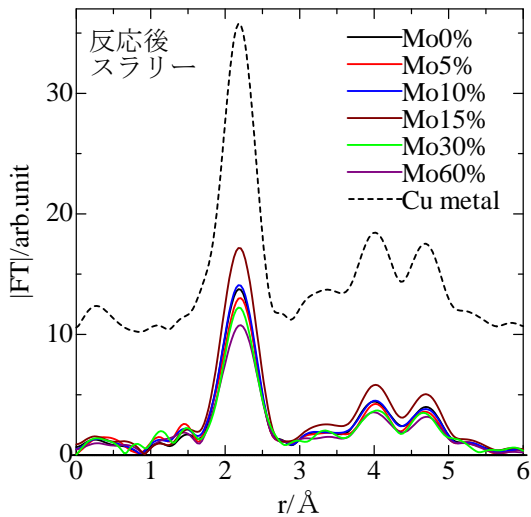


図 9. 反応後固体のフーリエ変換 | FT |

#### 4. 反応後ろ液

反応後のろ液より得られたデータを図 10-図 12 に示す。XANES スペクトル、EXAFS 領域ともに基本的に反応前の溶解脂肪酸と類似しており、基本構造は類似していると考えられる。しかしながらフーリエ変換における Cu-O ピークの強度がやや落ちているように見受けられる。

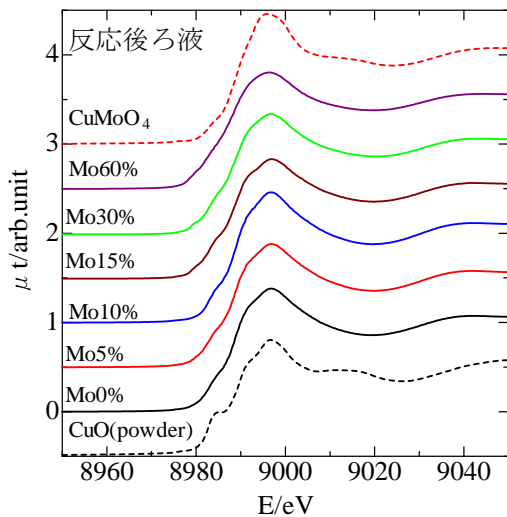


図 10. 反応後ろ液の XANES スペクトル

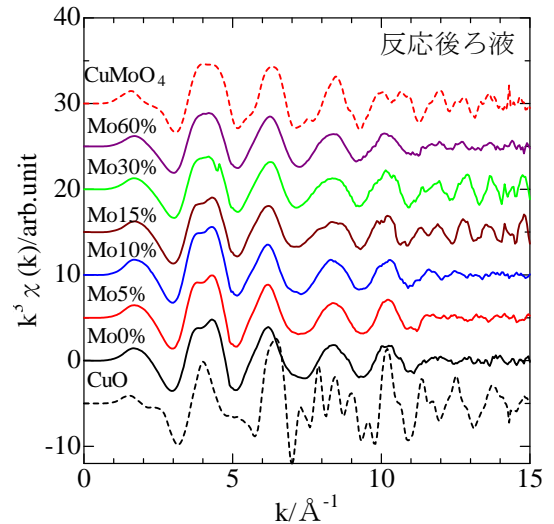


図 11. 反応後ろ液の EXAFS 関数  $\chi(k)$

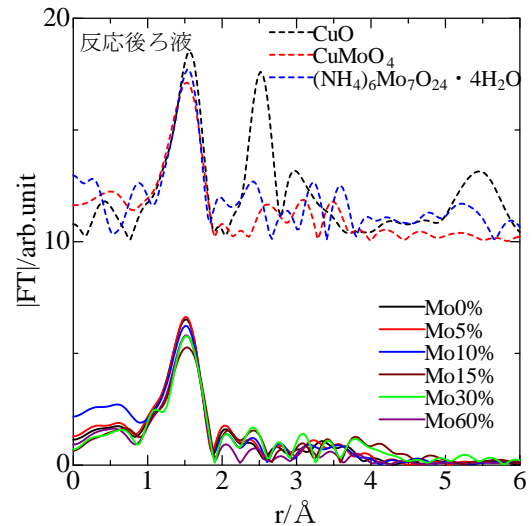


図 12. 反応後ろ液のフーリエ変換 | FT |

#### ・カーブフィッティングによる Cu-O or Cu-Cu の配位数の Mo% による変化

上記 XAFS スペクトルから得られる |FT| 第一配位ピークの逆フーリエ変換及び EXAFS 関数によるカーブフィッティングから得られた第一配位 Cu-O or Cu-Cu の配位数  $B(=N \times S02)$  の Mo% 依存性を図 13 に示す。カーブフィッティングの際には Cu-O 結合の場合、参照物質の CuO を元に  $\Delta E0, DW$  因子を固定、Cu-Cu 結合は Cu-foil を元に  $\Delta E0$  と  $DW$  因子を固定した。

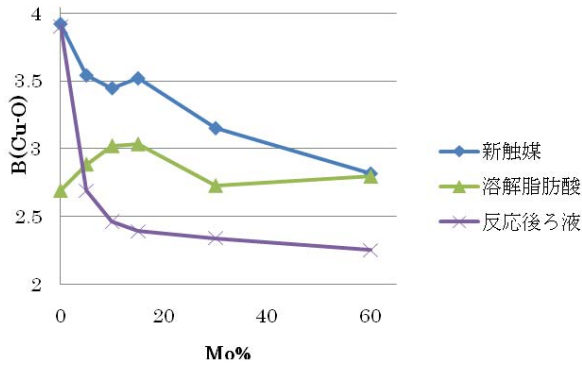


図 13. Mo 量による配位数変化

Cu-O の配位数の変化からは Mo% に対する触媒のサイズの変化が見てとれる。新触媒に関しては、Mo 添加によって CuO クラスターのサイズの減少がみられる。先述のように Mo 添加量 >15% では CuMoO<sub>4</sub> が形成されることが示唆されているため、不活性種の比率の増加に合わせてクラスターサイズの減少が起こっていると考えられる。

脂肪酸溶解試料については、Mo 添加量とクラスターサイズの依存性が低い。反応後のろ液中の Cu については、Mo 添加によって、クラスターサイズが減少しているが、特に、Mo0% と Mo5~60% の差が顕著である。少量であっても Mo が存在することは、液に分散している Cu の存在状態に影響を与えていることが示唆された。

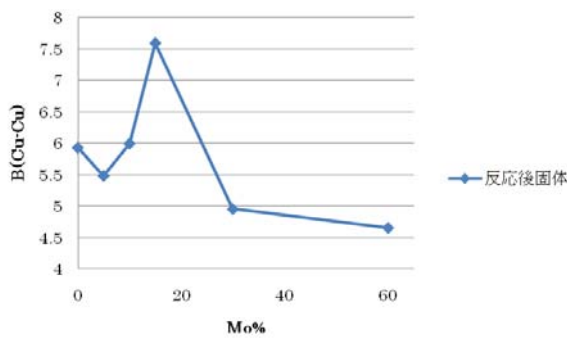


図 14. Mo 量による配位数変化(反応後固体)

反応後の固体試料中の Cu は主に metal として存在している。その中で Cu-Cu 配位数はクラスターサイズに依存したパラメータとなると考えられる。Mo% の変化に対して、Mo<15% ではほぼ一定、Mo>15% では新触媒のサイズに起因する小さい Cu クラスターを形成していると考えられる。Mo=15% の場合には他と比べて異常に大きい配位数となっている。この Mo 含量は触媒活性が低下する Mo% であることから興味

深い結果であるが、現在のところまだ解釈はできていない。今後の課題としたい。

## ・ Mo K-edge

### 1. 参照物質

Cu K-edge と同様に、図 15 に示した参照物質を測定し、Mo 化学種の推定をに用いた。

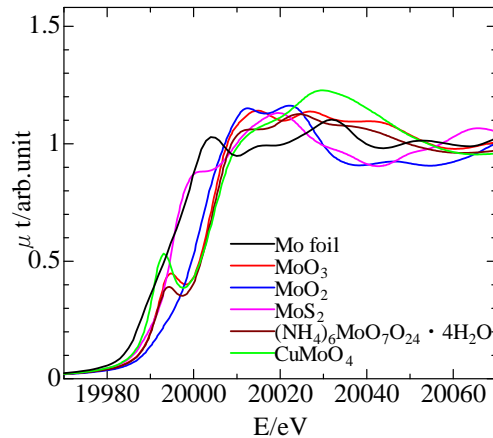


図 15. Mo 参照物質の XANES スペクトル

### 2. 新触媒

得られたデータを、図 16-図 18 に示す。いずれの組成においても、Mo は CuMoO<sub>4</sub> と類似した構造を取っていると考えられる。Cu K-スペクトルにおいては Mo 含量の増加に伴い CuMoO<sub>4</sub> と類似した構造が増加することが示唆されており、その結果と矛盾しない。

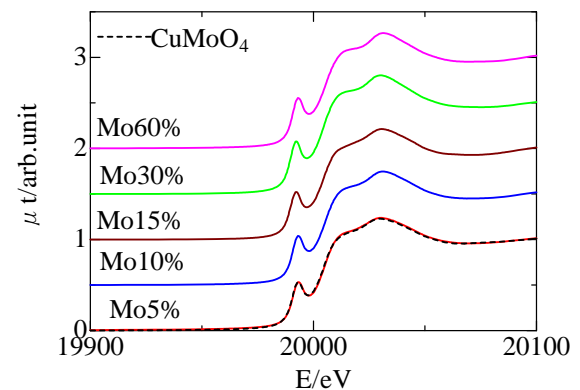


図 16. 新触媒の XANES スペクトル



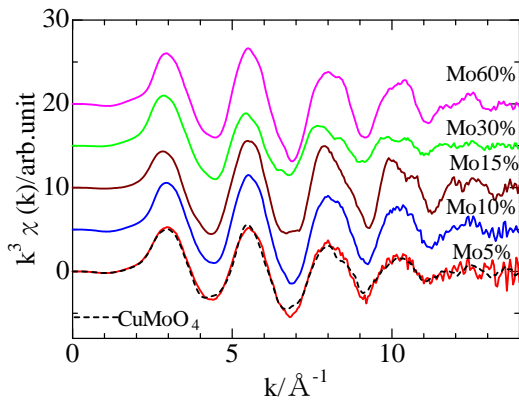


図 17. 新触媒の EXAFS 関数  $\chi(k)$

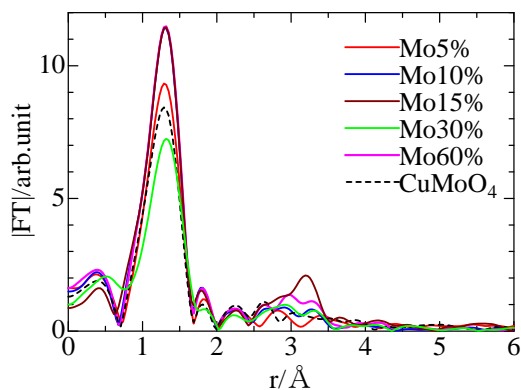


図 18. 新触媒のフーリエ変換 |FT|

図 19 には、Mo15%及び 30%の触媒の各種の状態を比較した XANES スペクトルを示す。黒線が Mo15%、赤線が Mo30%のスペクトルである。前述の通り、新触媒は  $\text{CuMoO}_4$  の構造を取る。参照物質と比較すると、溶解脂肪酸は  $\text{MoO}_3$  またはモリブデン酸アンモニウム塩に類似している。また反応後試料は  $\text{CuMoO}_4$  と  $\text{MoO}_2$  の混合物と予想され、15%試料が  $\text{CuMoO}_4$  が主相、30%試料が  $\text{MoO}_2$  が主相と考えられる。ろ液中に含まれる Mo は  $\text{MoO}_3$  またはモリブデン酸アンモニウム塩の構造に近い構造であることが示唆された。系中での Mo の存在状態は、新触媒から単に脂肪酸に溶解するのではなく、モリブデン酸構造を含む何らかのクラスター構造を経ていることが明らかとなった。

また、反応経時の触媒状態変化を調べるためにクエンチ試料の測定を行ったところ、図中に示した①と②の間でスペクトルに明確な変化が見られた。この間に触媒構造の変化が起こっていることが示唆され、非常に興味深い。構造のモデルが無いために現状では十分に解釈できていないが、EXAFS 領域のデータ解析と合わせて詳細を詰めて行きたい。

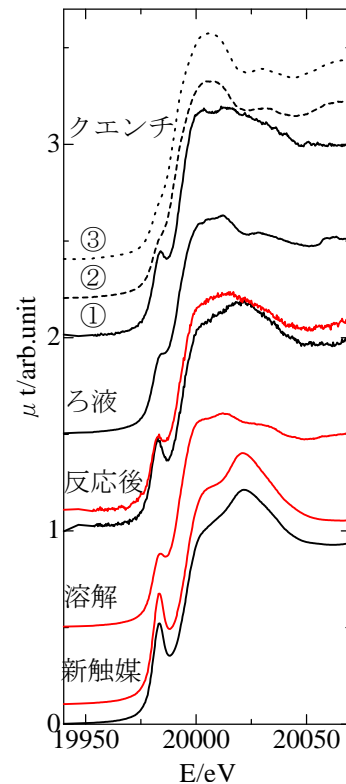


図 19. 種々Mo 化合物の XANES スペクトル

#### 4. まとめ：

これまで全く情報がなかった、Cu/Mo 比の異なる触媒の Mo 周囲の化学結合状態に関する知見が得られた。また活性種である Cu のクラスターサイズを見積もることができた。得られた知見を活かして、高性能触媒を開発することができれば、コストの削減、製品の高品質化、生産効率の向上等が期待される。

より詳細な反応メカニズムを調べるためには、in situ 測定を行う必要があると考えられるが、本触媒の反応系は水素ガスのバブリングを含む複雑なものであるため、本課題においては in situ 測定の適用は見送った。しかし、モデル系として反応をクエンチさせて得た試料の測定では興味深い結果が得られたことから、実際の反応系を再現したモデル系を構築してさらに詳細なデータを得ることに価値があると考えられ、今後の課題として検討したい。

**成果発表状況：** 論文投稿予定