

担持触媒の XAFS による構造解析-蛍光法と透過法の比較 XAFS Analysis of Local Structure of Supported Catalysts -Comparison between Transmission and Fluorescence mode-

原 孝佳¹, 一國 伸之¹, 島津 省吾¹
Takayoshi Hara^{1*}, Nobuyuki Ichikuni¹, and Shogo Shimazu¹

¹Chiba University, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan.

*e-mail: t_hara@faculty.chiba-u.jp

環境の時代として謳われる 21 世紀では、Green & Sustainable Chemistry の概念に基づくシンプル且つクリーンな物質変換プロセスを構築することが大きな課題である。そのため、原子レベルで精密に制御された配位環境を有する触媒活性種を創成することが必要不可欠である。一般に、担持触媒の性能は、活性種の形態とその分散性によって大きく異なることが知られている。固体触媒の高機能化を図るためには、XAFS による局所構造の情報と触媒活性をリンクさせることが重要である。

我々は、アニオン交換性層状粘土化合物である Ni-Zn 複塩基性塩(NiZn), $Ni_{1-x}Zn_x(OH)_2(OAc)_{2x} \cdot nH_2O$ ($0.15 < x < 0.25$) [1], を触媒担体として用い、その物理的・化学的特性を活かした新規不均一系触媒の設計・開発を行っている。NiZn は、層間の酢酸アニオンが Zn(II)カチオン近傍へと強制的に配置された構造を有する (Figure 1)。

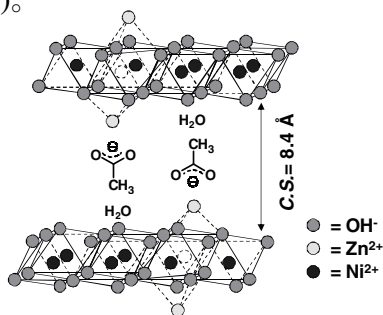
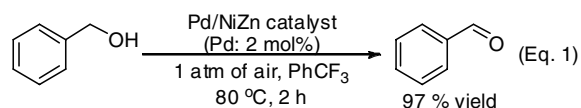


Figure 1. Schematic structure of NiZn.

NiZn の層間内に $[Pd(OH)_4]^{2-}$ をインターカレーションして調製した NiZn 固定化 Pd(II) 錯体触媒 (Pd/NiZn) は、酸素分子を酸化剤とするアルコール類の選択的酸化反応において有効に機能する新規不均一系触媒となることを見出した (Eq. 1) [2]。



調製した Pd/NiZn 触媒における Pd 種の局所構造を XAFS により検討した。Pd/NiZn 触媒の Pd 担持量は 0.2 wt% であるが、構成元素としての Ni (30.5 wt%) および Zn (19.2 wt%) の吸収の影響により、トータルの $\mu t < 4$ を満たす場合においても $\Delta\mu t = 0.04$ となってしまう、透過法での測定は不可能であるため、Lytle 検出器を用いた蛍光法による測定を、PF-AR NW10A にて行った (Proposal No. 2007G662)。Lytle 検出器には、Ru filter ($\mu t = 3$) に加え Al 箔を設置した。測定試料は、上述の Pd/NiZn 触媒 0.38 g を $\phi 20$ ディスクにプレス成型したものを 2 枚重ねたものを用いた (厚さ 0.8 mm \times 2)。

Pd/NiZn 触媒における Pd K-edge XANES 領域のスペクトル形状は、Pd metal のものとは異なり、PdO と類似していたことから、Pd 種は Pd(II) の状態で存在していることが示唆された。Pd K-edge EXAFS のフーリエ変換では、Pd-Pd 結合由来のピークは確認されなかった (Figure 2a)。

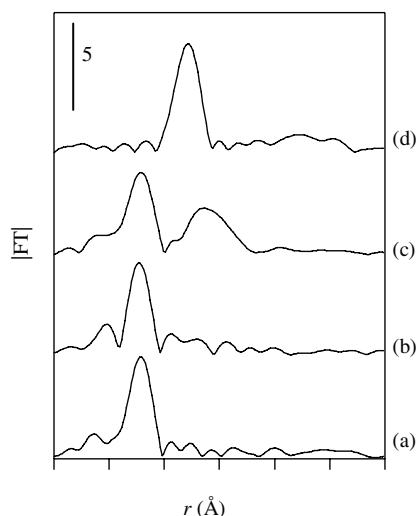


Figure 2. Fourier transforms of k^3 -weighted Pd K-edge EXAFS spectra for (a) fresh Pd/NiZn, (b) recovered Pd/NiZn, (c) PdO, and (d) Pd foil.

また、1-2 Å 付近にみられるピークの逆フーリエ変換は、Pd-O シェルパラメーターで良く再現することが出来た (Table 1)。

Table 1. Curve-fitting Analyses of Pd K-edge EXAFS Spectra^a

sample	shell	CN ^b	r ^c (Å)	s ^d (Å)
fresh Pd/NiZn	Pd-O	5.16	2.01	0.0476
recovered Pd/NiZn	Pd-O	5.14	2.01	0.0325
Pd foil ^e	Pd-Pd	12	2.74	
Pd oxide ^e	Pd-O	4	2.02	
	Pd-(O)-Pd	4	3.03	
	Pd-(O)-Pd	8	3.42	

^a Inverse Fourier transformations were performed for the regions of 1.16-1.96 Å of the Pd/NiZn. ^b Coordination number. ^c Bond distance.

^d Debye-Waller factor. ^e Data from X-ray crystallography.

以上の結果から Pd/NiZn 触媒の構造は、層間の Zn(II)カチオン近傍に単核のアニオン性水酸化 Pd 種がアニオン交換により導入されたものと考えられる (Figure 3)。

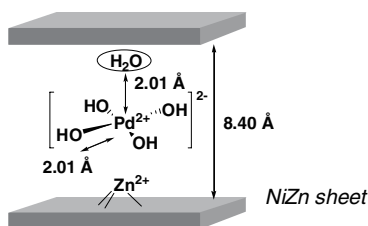


Figure 3. Proposed structure around Pd(II) center of Pd/NiZn catalyst. The nearest oxygen atoms around the Pd(II) are shown.

アルコール酸化反応後の Pd/NiZn 触媒の Pd K-edge EXAFS のフーリエ変換像には、Pd-Pd 由来のピークは確認されず (Fig. 2b)、1.5 Å 付近のピークの逆フーリエ変換は、反応前と同様に Pd-O シェルパラメーターのみで良好にフィッティングできた (Table 1)。このことから、Pd/NiZn 触媒における Pd(II)種は反応前後で構造変化がないことがわかる。すなわち、還元剤としても作用するアルコールの存在下においてさえも安定な単核 2 価の Pd 種が固定化できていることを意味する。一般に、アルコール酸化反応において単核 2 価の Pd 種を安定化するためには有機配位子が必要不可欠であるが [3]、本触媒は有機配位子を用いることなくこれを達成したといえ

る。NiZn の構造は、ブルーサイト層を構成する Ni(OH)₂ の一部分が欠損し、その上下で Zn(II)カチオンが水酸化物イオンと四面体を構成している。ブルーサイト層の余剰電荷を補償するため、層間の酢酸アニオンは Zn(II)カチオン近傍へと配置された構造を有する [4]。インターカレーションにより、強い静電相互作用によって [Pd(OH)₄]²⁻種を Zn(II)カチオンの近傍に均一に分散・固定化することで凝集を抑制できたと考えられる。

本 Pd/NiZn 触媒は、1 気圧空気を酸化剤とするアルコール類の酸化反応に対して高い活性を示した。また、反応溶液中への Pd 種の溶出は確認されず、活性・選択性の低下なく少なくとも 3 回の再使用が可能であった。

当日は透過法と蛍光法の両測定が可能な担持触媒系の測定結果についても紹介したい。

References

- [1] S. Yamanaka, K. Ando, M. Ohashi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **371**, 131 (1995).
- [2] 原 孝佳ら, 触媒, **50**, 520 (2008).
- [3] For a review, see: a) M. J. Schultz, M. S. Sigman, *Tetrahedron*, **62**, 8227 (2006); b) T. Mallet, A. Baiker, *Chem. Rev.*, **104**, 3037 (2004).
- [4] J.-H. Choy, Y.-M. Kwon, K.-S. Han, S.-W. Song, S. H. Chang, *Mater. Lett.*, **34**, 356 (1998).