

高性能水素化分解触媒 Rh-ReO_x/SiO₂, Rh-MoO_x/SiO₂ の XAFS による局所構造解析

○高祖修一, 中川善直, 富重圭一 (筑波大)

1. 緒言

本研究ではセルロース由来化合物であるテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) からの 1,5-ペンタンジオール (1,5-PeD) 合成を行った。様々な触媒を試した結果 Rh-ReO_x/SiO₂ と Rh-MoO_x/SiO₂ 触媒 (Rh: 4 wt%) が本反応において、非常に高い水素化分解活性を示すことを見出した。また Re 添加量, Mo 添加量最適化を行ったところ Re/Rh = 0.5, Mo/Rh = 0.13 がそれぞれ最適値となり両者とも過剰添加は負の効果となった。XRD や TEM から金属微粒子サイズはほぼ同じであること, CO 吸着量測定から Re または Mo は同様に Rh 金属微粒子表面上を部分的に覆っていることが示唆され, 明確な違いは見出せなかった。そのため XAFS による局所構造解析を行った。

2. 実験

Re L₃-edge XAFS 測定は PF の BL-9C, 12C (分光結晶 Si(111)) または PF-AR の NW-10A (分光結晶 Si(311)) で行い, Mo K-edge XAFS 測定は PF-AR の NW-10A (分光結晶 Si(311)) で行った。解析は REX2000 Ver. 2.5.9 (Rigaku) を用いて行った。

3. 結果・考察

Table 1 に水素化分解反応後の Rh-ReO_x/SiO₂ または Rh-MoO_x/SiO₂ 触媒を用いた Re L₃-edge, Mo K-edge EXAFS 測定のカーブフィティングの結果を示す。結果より Re-O, Re-Rh, Re-Re, Mo-O, Mo-Rh (or -Mo) (Mo と Rh は散乱原子として区別できない) の結合種が確認され, Re または Mo はともに酸化物の状態で存在していることが示唆された。さらに Rh-ReO_x/SiO₂ 触媒では, Re-Re + Re-Rh の配位数の和が 6 程度であるのに対して, Mo-Rh (or -Mo) の配位数は小さいことから Re は Rh 金属微粒子表面上でクラスターを形成し, Mo は Mo-Mo 結合の寄与がほとんどなく, イオンとして Rh 金属微粒子表面上に相互作用して存在していることが示唆された。Re/Rh = 0.13 においても Re-Re 結合が確認できたことから, Re と Mo で最適添加量が異なったのは Rh 金属微粒子表面上での Re または Mo 種の構造が異なるためであることがわかった。

Table 1 Curve fitting results of Re L₃-edge and Mo K-edge EXAFS of Rh-MO_x/SiO₂ (M=Re and Mo) catalysts.

Catalyst	M/Rh	FF range ^a / nm	Shells	CN ^b	R / 10 ⁻¹ nm ^c	σ / 10 ⁻¹ nm ^d	ΔE ₀ / eV ^e	R _f / % ^f
Rh-ReO _x /SiO ₂	0.5	0.129-0.301	Re-O	1.3	2.13	0.099	10.8	1.0
			Re-Rh	3.6	2.68	0.063	10.9	
			Re-Re	2.8	2.71	0.064	2.6	
	0.13	0.129-0.301	Re-O	0.6	2.13	0.060	10.0	1.8
			Re-Rh	3.8	2.66	0.060	9.7	
			Re-Re	2.0	2.71	0.060	-0.7	
Rh-MoO _x /SiO ₂	0.13	0.129-0.276	Mo-O	1.1	2.08	0.061	-2.8	0.8
			Mo-Rh (-Mo)	3.0	2.64	0.089	-5.9	

^a Fourier filtering range. ^b Coordination number. ^c Bond distance. ^d Debye-Waller factor.

^e Difference in the origin of photoelectron energy between the reference and the sample. ^f Residual factor.