

# アルコール選択酸化反応用 $\text{CeO}_2$ 担持 Au 触媒の XAFS 構造解析

## XAFS Analysis of $\text{CeO}_2$ Supported Au Catalysts for Alcohol Oxidation Reaction

阪東 恭子<sup>1</sup>、Biswajit Chowdhury<sup>2</sup>

1 産総研、2 Indian School of Mines

アルコール選択酸化反応はアルコール類を各種有用物質に転換するための重要な反応である。本研究では、医薬品等の原料物質として利用価値の高いベンズアルデヒドをベンジルアルコールの酸化反応で合成するための担持 Au 触媒を合成し、その活性と構造に関して XAFS を用いて検討したので報告する。担体は  $\text{CeO}_2$  に Sm や Mn を添加したものをを用いた。Au の担持には析出沈殿法を用い、沈殿時の pH 値や中和剤の種類、担持後の焼成温度の効果等を検討した。ベンジルアルコールの酸化反応は、ベンジルアルコールに触媒を加え、テトラブチルヒドロペルオキシド(TBHP)もしくは分子状酸素を酸化剤として、363 – 368 K で行った。XAFS の測定には、調製後反応前の触媒を用いて、Au  $L_{\text{III}}$ -edge XAFS を PF BL7C で、Ce, Sm の K-edge XAFS を SPring-8 BL14b2 で測定した。反応生成物は選択性ほぼ 100 % でベンズアルデヒドであり、THBP を用いた反応では、担体として  $\text{CeO}_2$  のみを用いた触媒に比べ、Sm を添加することで、ベンジルアルコールの転化率の著しい向上がみられた。さらに、Au の担持条件について検討したところ、中和剤として  $\text{NaHCO}_3$  を用いて pH = 7 に調整して Au を担持した触媒が、最も高い転化率を示した。これらの触媒について Sm K-edge XANES を検討したところ、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  とほぼ同等のパターンを示し、Sm は 3 価の状態が存在し、酸化物として存在している可能性があることが示唆された。Au の担持条件として、pH は 7 – 9, 中和剤は NaOH, 尿素,  $\text{NaHCO}_3$  を用い、焼成温度も 573 – 773 K まで変化させて検討したが、Sm- $\text{CeO}_2$  担持 Au の Au  $L_{\text{III}}$ -edge XANES は、調製条件に依らず、すべて金属状態の Au に特徴的なパターンを示し、EXAFS の解析からも、配位数は 12 に近い値となり、Au の多くはある程度大きな金属粒子として存在していることが示唆された。酸素を酸化剤として用いた反応では、担体に Mn を添加した触媒は Sm- $\text{CeO}_2$  よりさらに高い活性を示すことが見出された。ポスター発表では、これらの触媒について行った XAFS 構造解析の結果も合わせて報告する。