

XAFS測定による酸化チタン担持金触媒の化学構造解析

(株)日本触媒

先端技術研究所

基盤技術研究部

川端竜也

【緒言】

プロピレンオキシドは全世界で100万トン以上生産されている基礎化学品でありながら、その工業的製法はエチルベンゼンあるいはターシャリーブタノール等の併産法であるため、副生物に左右されない直接製造法の確立が望まれている。

一般に金メタルは酸化活性がないと言われているが、最近では金ナノ粒子触媒に関する研究が国内外で活発になってきており、そのナノ領域で構造依存性を示す特異な性質が学問的にも興味を持たれており、実用的にも金ナノ粒子触媒に特有の触媒反応がいくつも見出され、大きな注目を集めている。

我々もプロピレンからプロピレンオキシドへの直接一段酸化という極めて高難度の反応が特定の金ナノ粒子触媒で効果的に接触されるという発見（産業技術総合研究所プロジェクト参加検討成果）を報告し、さらにその実用化研究（産業技術総合研究所との共同研究）を行ってきた。しかしながら、本触媒は経時的な性能劣化を起し易く、現在のところ、劣化原因を究明し適切な対応を図ることが本反応の実用化のためには必須の課題となっている。

本研究では、XAFS測定による局所構造解析を通して、金担持調製法、担持量、担体種に依存して変化する触媒性能と活性種の化学結合状態との相関性を明らかにし、さらに触媒劣化の本質を検討することを目的にして、金ナノ粒子触媒を用いた革新的な触媒反応の実用化を図りたい。

【実験方法】

Spring-8 BL-19B2のXAFS装置にてSi(111)モノクロメーターを使用

粉末のプレス成型品をポリエチレンフィルムにシールし、イオンチャンバー検出器にて透過法によるAu-LIII吸収端を測定

【測定結果】

Au-foil標品とのXANES比較により、触媒中におけるAuは全て0価であり、XPSによる測定結果を再現する結果であった。

またEXAFSデータより、Au-foilのAu-Au結合距離は2.68Åのシグナルピークであるのに対し、Fresh・Used触媒では共に前後二つのピークに分かれてシフトしており、バルクの金属とは明らかに異なる傾向が見られている。この結果のみから断定するのは難しいものの、従来にはない新たな触媒作用を示した原因は、電子状態あるいは配位構造の違いによるものではないかと推測している。

さらにUsed触媒については、0.6Åと4.0Å付近にAu-foilと似通ったピークが確認できるが、これは分散担持されたAu微粒子が凝集により結晶成長しつつあることを示唆する結果ではないかと推測している。

幸いにもさらに追求すべき新たな知見を得たものの、Used触媒の特徴については明らかにできず、本来の目的である触媒劣化の原因を究明するまでには至らなかった。

【今後の方針】

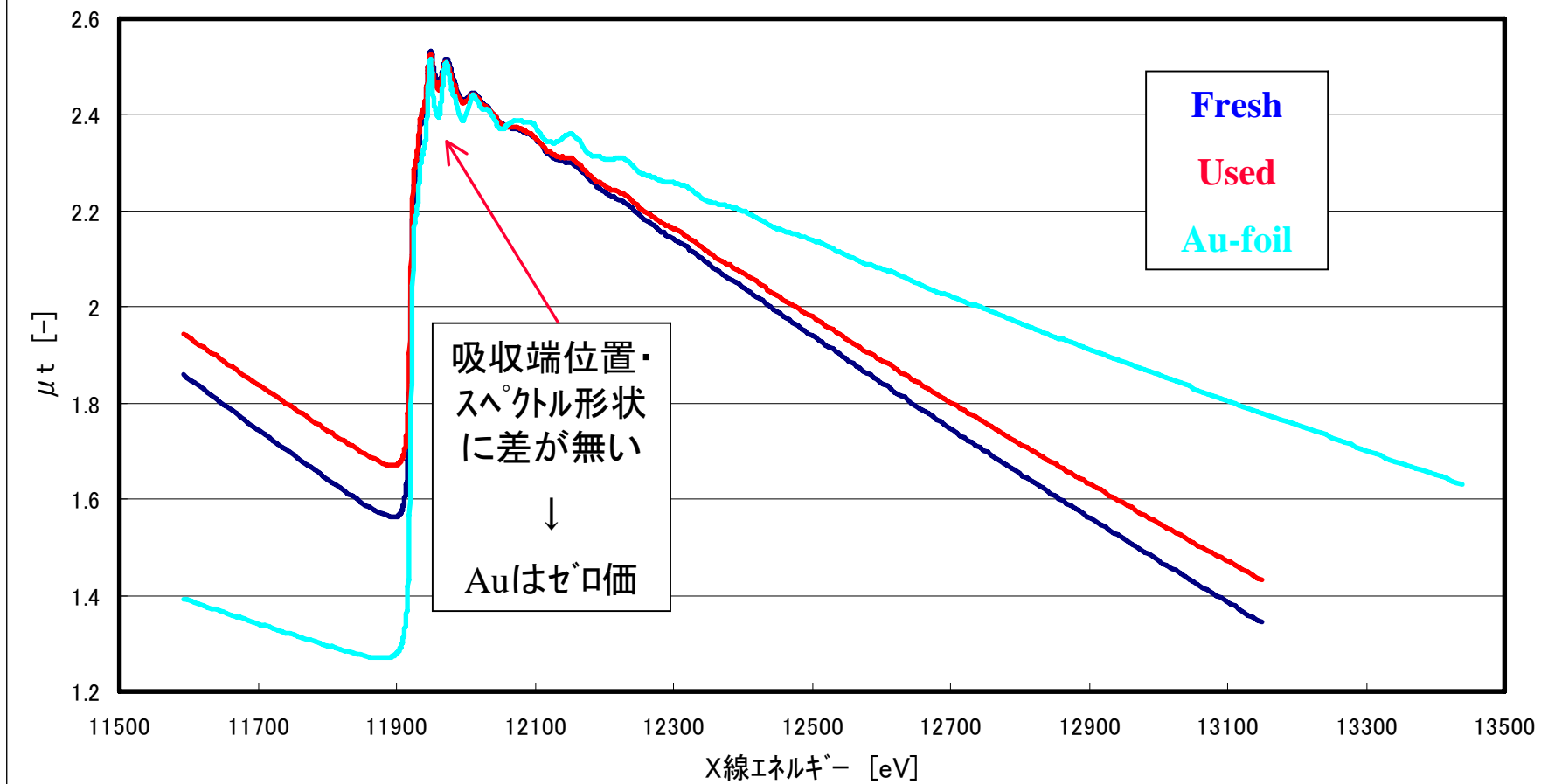
今後も継続して、金担持調製法、担持量、担体種に依存して変化する触媒性能と活性種の化学結合状態との相関性を明らかにし、さらに触媒劣化の本質を検討することを目的にして、金ナノ粒子触媒を用いた革新的な触媒反応の実用化を図るための一助としたい。

【参考文献】

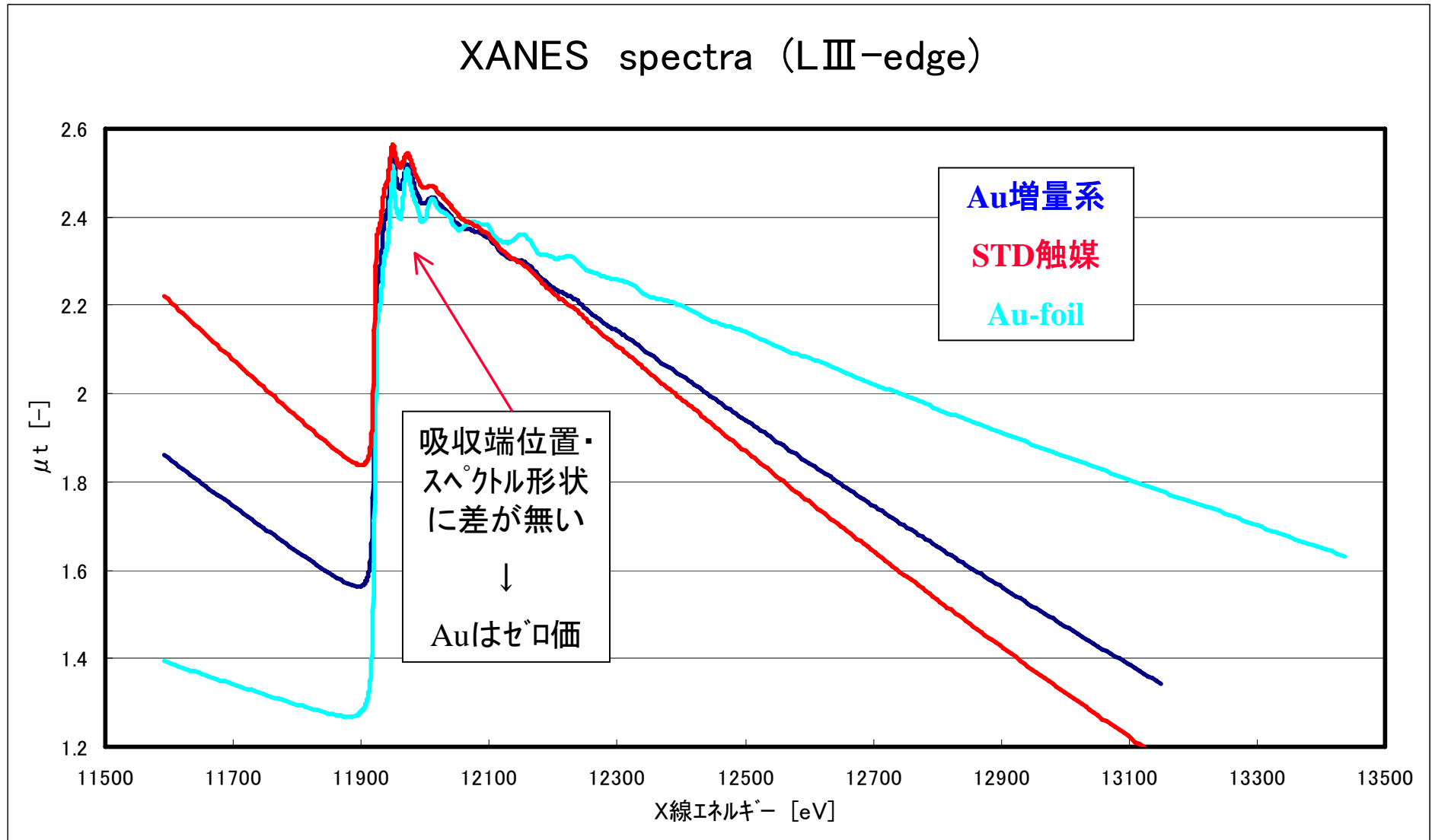
- ① 触媒 : 37, 72(1995)
- ② Journal of Catalysis : 178, 566-575(1998)

XANES比較①

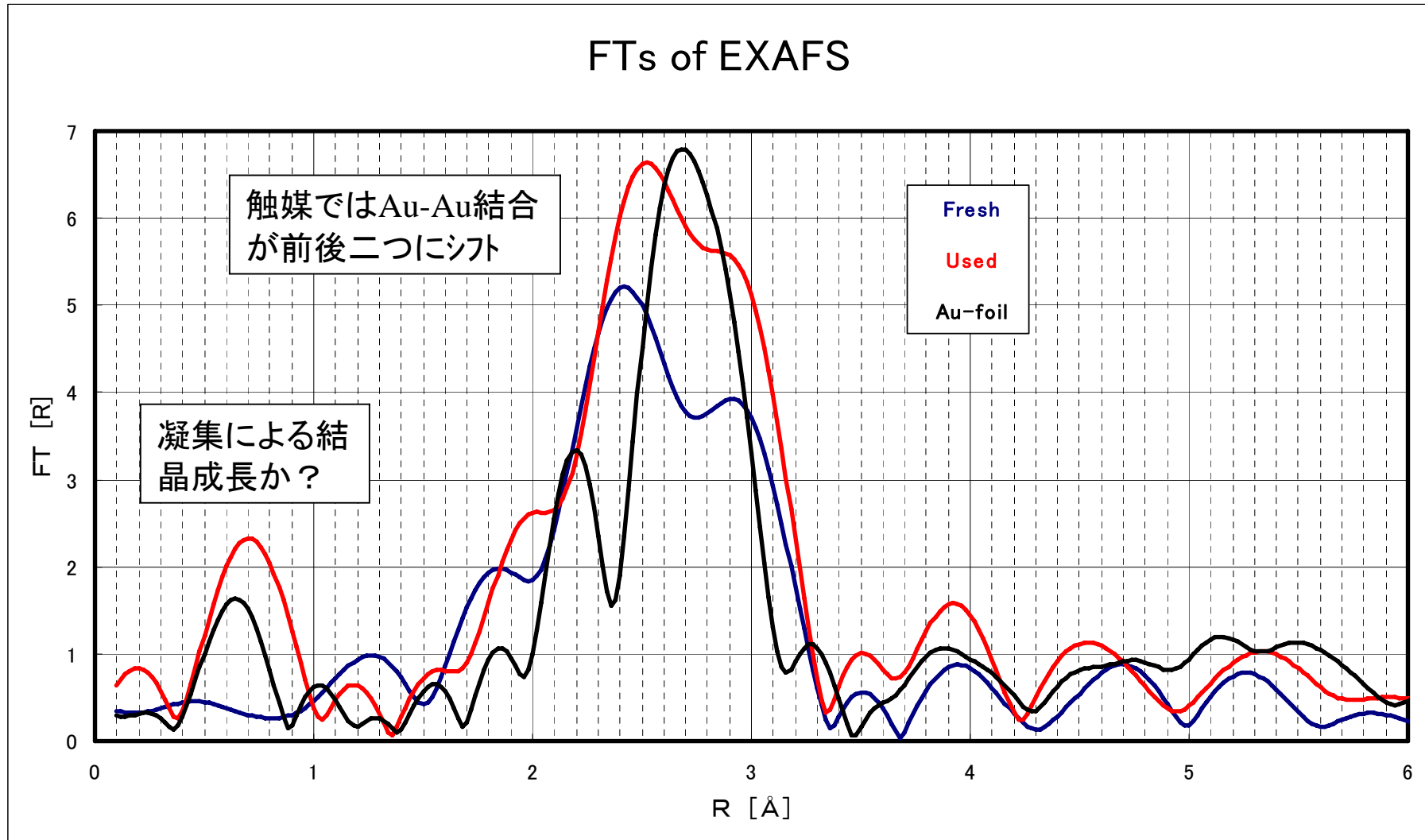
XANES spectra (LIII-edge)



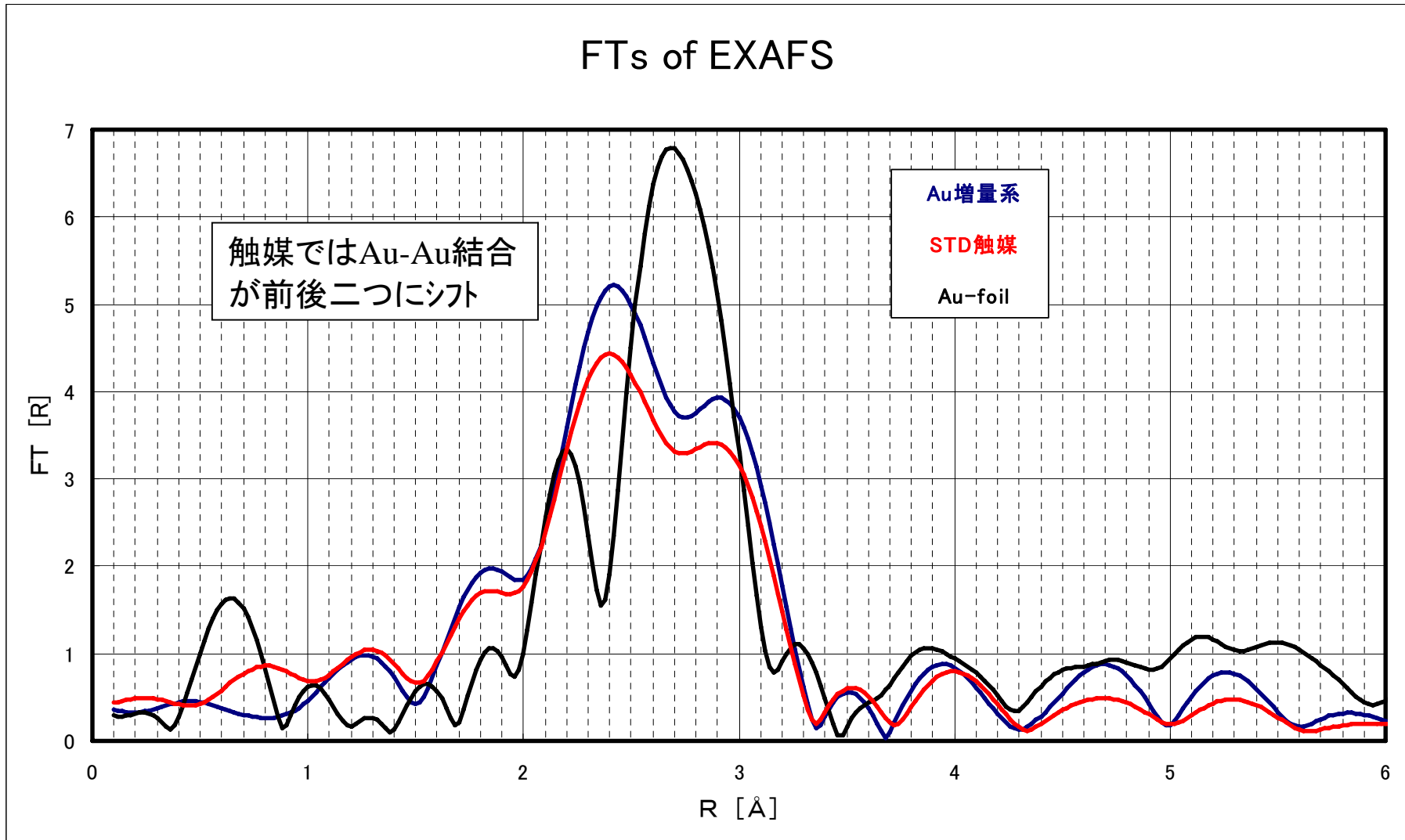
XANES比較一②



EXAFS比較一①



EXAFS比較一②



まとめ

1. 触媒上の金はゼロ価で存在する
2. メタルのAu-Au結合ピークがシングルピークであるが、触媒上では前後二つにシフトしている
→担体との相互作用によるものと推測される
3. 使用後触媒ではバルクの金属と似通ったピークが存在する
→金の超微粒子が凝集し、結晶成長しつつあるのではないか

今後の方針

追求すべき新たな知見を得たが、本来の目的である触媒劣化原因の究明には至らず



更なるデータ蓄積により、触媒性能と活性種の化学結合状態との相関性を明らかにし、革新的な触媒反応の実用化達成の一助としたい

謝辞

課題実施にあたりBL19の本間先生より多大なるご指導頂いたことに感謝致します