

水素化バイオディーゼル燃料合成を指向したシリコンナノ構造担持金属触媒の創製：高分子により安定化された遷移金属種の XAFS を用いた局所構造解析

Development of the Silicon-Nanostructured Transition Metal Catalysts for the Synthesis of Bio Hydrofined Diesel

佐藤 太久真^a, 松本 一希^b, 山田 陽一^a

Takuma Sato^a, Kazuki Matsumoto^b, Yoichi M. A. Yamada

^a 国立研究開発法人理化学研究所, ^b(株)DFC

^aRIKEN CSRS, ^bDFC Co. Ltd.

シリコン基板上に形成したナノワイヤーアレイ表面に直接固定化したロジウムおよびパラジウムナノ粒子触媒の化学状態を調べるため、Rh-K 端および Pd-K 端の XAFS 測定を行った。試料の厚みのため 19 素子 SSD 検出器を用いて斜入射蛍光法を適用した。その結果、ロジウムおよびパラジウムは金属ナノ粒子の状態に固定化されていることを示す結果を得た。さらに、ロジウムおよびパラジウムの共存下に作製した触媒は合金化していることを示唆する結果を得た。

キーワード： ロジウム触媒、パラジウム触媒、シリコンナノワイヤーアレイ、不均一系触媒、XAFS

背景と研究目的：

遷移金属触媒を用いた化学変換は、物質およびエネルギー供給の両面において社会基盤を支える重要な科学技術である。現在、工業的に触媒となる金属の多くは生産量の観点から希少性が高く、高価であり、また地域的に偏在している。したがって、有限な資源である触媒金属の安定的な利用を継続し、社会生活と経済活動を持続可能なものとするために、地殻存在量の少ない希少な触媒金属種を固定化すること、および金属の液相への漏出と回収不能な状態での廃棄処理を限りなくゼロに近づけるための技術の開発が求められている。すなわち、回収再利用可能な金属触媒の開発は、現代の社会において極めて重要な課題であるといえる。

国立研究開発法人理化学研究所グリーンナノ触媒研究チームと DFC 社は、高活性で回収再利用可能な不均一系触媒の開発およびフロー反応の開発に取り組んでいる。現在、シリコン基板上に担持した触媒を実装した新規なフロー反応デバイスの開発を行い、水素化反応への適用を検討している。また、シリコン基板上に作製したシリコンナノワイヤーアレイ担持パラジウムナノ粒子触媒 (SiNA-Pd) が、種々の化学変換反応について極めて高い触媒活性を示すとともに、著しい活性の低下を伴うことなく回収再利用が可能であることを既に報告している[1]。

また、我々は類似の手法により調製したロジウム触媒 (SiNA-Rh) が水素雰囲気化において一酸化炭素の脱離を伴う脂肪酸の脱カルボキシ化反応を触媒することを見出している。本反応を水素化バイオ燃料の製造に応用することができれば、この反応における副生成物である一酸化炭素は工業的に液体炭化水素を製造する過程である Fischer-Tropsch 法の原料物質の一つとしても知られており、この過程は二酸化炭素を排出しない効率的な物質変換となり得る。このものについては、Rh-K 端のスペクトル測定を既に行っている (課題番号：2019A1791)。今回我々は、Rh-K 端および Pd-K 端の XAFS 測定を、シリコンナノワイヤーアレイ Pd 触媒 (SiNA-Pd)、Rh/Pd バイメタリック触媒 (SiNA-Rh_{0.25}Pd_{0.75})、および有機合成化学において極めて一般的で商業的に入手可能な不均一系触媒である Pd/C および Rh/C などについて、SPring-8 の高輝度放射光を利用して行った。

実験：

実験は BL14B2 ビームラインで行った。測定に用いたシリコンウェハ状の触媒試料 (SiNA-Pd および SiNA-Rh_{0.25}Pd_{0.75}) は基板表面のシリコンナノワイヤーアレイの最表面に固定化された Pd および Rh/Pd 金属ナノ粒子である。SiNA-Rh_{0.25}Pd_{0.75} は Rh と Pd のモル比が 0.25:0.75 であることを ICP-MS 分析によって確認している。基板の厚みは 300 μm , シリコンナノワイヤーの長さは基板法線方向に 9 μm 程度, ナノ粒子の粒径は TEM 観察の結果によれば 2-7 nm 程度である。5 インチ基板状の試料を約 1 cm 角に切断したのち測定に供した。大気中, 室温で Rh-K 端 (23.2 keV) または Pd-K 端 (24.4 keV) の XAFS 測定を行った。モノクロ結晶は Si(311)を使用した。触媒試料中の測定元素は基板表面にあり, 基板の厚みのため透過測定が困難であったので, 試料を斜入射配置とし, 19 素子 SSD 検出器を用いて蛍光法で測定した。また, 結晶性物質であるバルクシリコンに由来する強い回折 X 線の影響を回避するため, 回転ステージ上に取り付け, ステップスキャンを行った。この測定条件は前回測定時 (課題番号: 2019A1791) に SiNA-Rh 触媒を測定試料として用いて見出したものと同様である。その他の比較用試料 (金属箔, 5 wt% Rh/C, 5 wt% Pd/C など) は透過法で測定した。

結果および考察：

図 1 に示すような Rh-K 端および Pd-K 端 XANES スペクトルを得た。既にデータを取得していた SiNA-Rh のスペクトルも併せて示している。Rh の XANES から, SiNA-Rh および SiNA-Rh_{0.25}Pd_{0.75} は金属のナノ粒子としての特徴を示した一方で, 市販の Rh/C はかなり酸化が進んだ状態であった。また, Pd の XANES から, SiNA-Pd および SiNA-Rh_{0.25}Pd_{0.75} は Rh と同様に金属ナノ粒子である一方で, 市販の Pd/C は部分的に酸化されている。すなわち, SiNA に担持された金属ナノ粒子は, 大気暴露下においても空気酸化がナノ粒子の最表面のみにとどまっていることが示唆された。また, 図 2 に示すように, SiNA-Rh_{0.25}Pd_{0.75} について EXAFS のフィッティングを FEFF を用いて行った。平均的配位数と平均的結合距離を見積もるため, 第一配位圏のみを解析の対象とした。最近接の金属原子における Rh と Pd の比率は, 化学分析によって得られた金属のモル比 (Rh: Pd = 0.25:0.75) と同一であると仮定した。その結果, 特に Rh のスペクトルにおいては結合距離が金属 Rh に比べて伸長していることが示唆され, Rh と Pd が少なくとも部分的に合金化したナノ粒子であると考えられた (図 2)。すなわち, Rh の平均的配位数は 8.4 ± 0.8 , Rh-Pd(Rh) の平均的結合距離は $2.698 \pm 0.004 \text{ \AA}$ であると見積もられた。

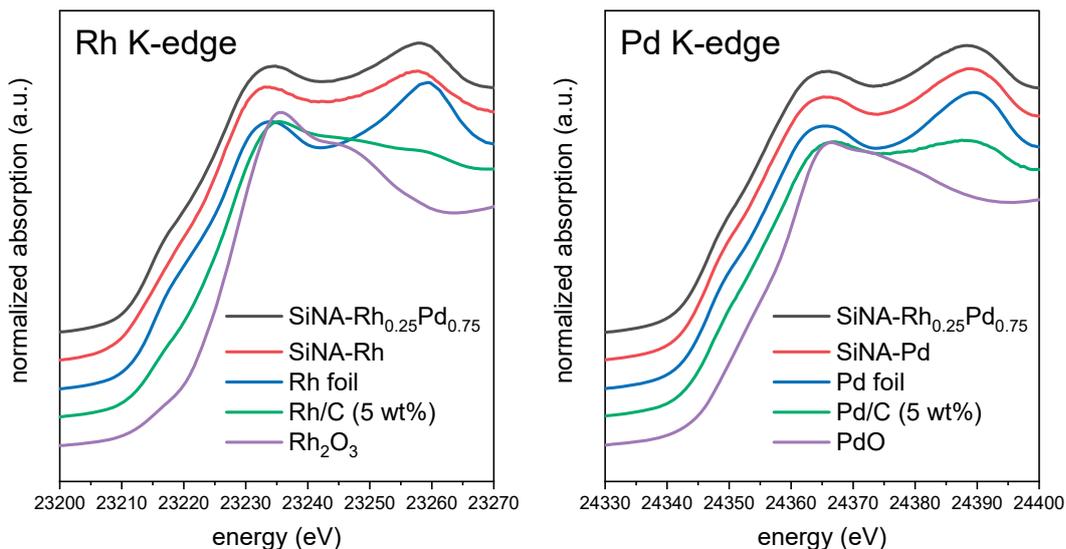


図 1. Rh-K 端および Pd-K 端 XANES

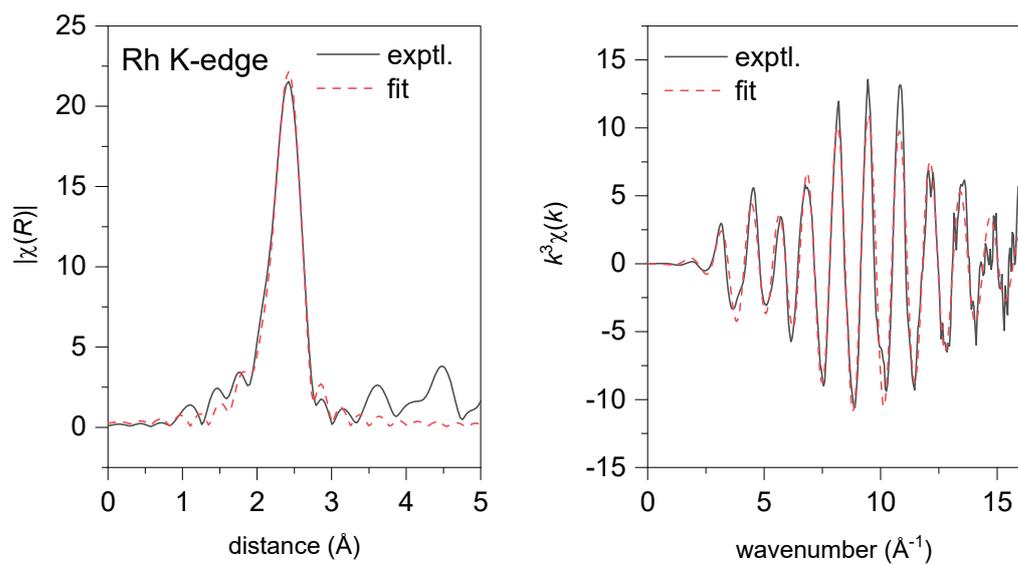


図 2. SiNA- $\text{Rh}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}$ の Rh-K 端 EXAFS および FEFF を用いて行ったフィッティング (RSF, $k^3\chi(k)$)

参考文献：

- [1] Yamada, Y. M. A.; Yuyama, Y.; Sato, T.; Fujikawa, S.; Uozumi, Y. A, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 127 (2014).