

プロピレンの選択酸化活性を持つ
金クラスター触媒の *in-situ* XAFS 測定

In situ XAFS measurement of gold cluster catalysts with high activity for propylene selective oxidation

大橋 弘範^{a,b}, 島田 悟史^{a,b}, 河北 典子^{a,b}, 藤田 直人^{a,b}, 堀川 雅功^{a,b}, 武井 孝^{a,b}, 春田 正毅^{a,b}
Hironori Ohashi^{a,b}, Satoshi Shimada^{a,b}, Noriko Kawakita^{a,b}, Naoto Fujita^{a,b}, Masanori Horikawa^{a,b},
Takashi Takei^{a,b}, Masatake Haruta^{a,b}

^a首都大院都市環境, ^bJST, CREST

^aGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, ^bJST, CREST

ビームラインBL14B2にて、プロピレンのエポキシ化触媒反応中の金触媒の XAFS を測定した。これまでの *in situ* セルを改良し、粉末試料をそのまま触媒反応研究とほぼ同様の状態で *in situ* XAFS を測定できるセル (*operando* セル) を作製した。プロピレンのエポキシ化反応の触媒活性は時間と共に低下していったが、*in situ* XAFS のスペクトルの変化は見られなかった。

キーワード： 金触媒、*in situ* XAFS、エポキシ化、選択酸化

背景と研究目的：

金属酸化物の担体に金ナノ粒子を担持させた材料は、一酸化炭素 (CO) の低温酸化触媒になることが知られている [1][2]。また、有用な反応としてプロピレンの気相一段エポキシ化反応をあげることができる。現在実用化されているプロピレンのエポキシ化によるプロピレンオキシドの製法は、①副生成物の生成、②多段階反応であるという点でグリーンケミストリーの見地から改良の余地が残されている。当研究グループは金ナノ粒子触媒を用いたプロピレンと酸素/水素混合ガスとの反応により、副生成物が水のみでさらに一段でプロピレンオキシドを合成できることを報告した。最近、水分共存下においてこの反応が酸素ガスのみで起こることを新たに見いだした[3]。この反応が起こるためには、金がクラスターサイズでなければならないことが電子顕微鏡観察で推定されているが、そのサイズや反応に対するサイズ依存性については不明である。また、金触媒の触媒反応時の金の状態について様々な議論がなされているが、その場観測のデータは非常に少なく、決定打がない状況である。

本研究では、水分共存下において酸素ガスのみでの供給でプロピレンの気相一段エポキシ化に活性な触媒を用いて、反応条件下(*in situ*)で反応進行に伴うサイズ変化が起こるかどうかを評価することを研究の目的とした。また、そのために必要なセルの改良についても検討を行った。

実験：

触媒はアセチルアセトナトジメチル金(III)を用いた固相混合法[4][5]にて調製した。金の担持量が 0.5 wt%となるようにアセチルアセトナトジメチル金(III)とゼオライトの一種である TS-1 を量り取り、15 分間めのう乳鉢で混合した。この粉末を 10wt% H₂ (in Ar) で 150 °C、1 時間流通処理した。

この触媒を用いて SPring-8 の BL14B2 ビームラインにてその場観測 (*in situ*) の X 線吸収微細構造 (XAFS) のスペクトルの測定を行った。まず、粉末状態で測定可能な専用の *in-situ* 測定セルを作製し、触媒が *in-situ* 状態で XAFS 測定できるかどうかテストを行った。触媒を専用セルに入れ、プロピレンおよび酸素存在下、水蒸気を導入しながらで 200 °C で *in situ* XAFS スペクトルを測定し、四重極型質量分析装置 (QMS) を用いて反応ガスの同時分析を試みた。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena と Artemis を用いた。

結果および考察：

粉末状態で測定できる in-situ XAFS 測定セル (operando セル) の作製

通常のプロピレンのエポキシ化触媒反応の研究は、Fig.1 で示されるような概略図で行われている。前回の in-situ XAFS 測定では、Fig.2 のような BL14B2 に付属の in-situ XAFS 測定セルで測定を行った。しかし、触媒をペレット状にしてあるため、ペレットへのガスの浸透速度が粉末と大きく違う可能性があることと、ペレット通過のガスも含めた反応ガスを QMS で測定することになる、という懸念があった。さらに前回は、密封性の問題により水蒸気の導入ができなかった。

今回は触媒反応の研究とまったく同様の条件で測定できるように、まず粉末状態で測定できる in-situ XAFS 測定セル (以下 operando セル) を作製した (概念図・Fig.3)。

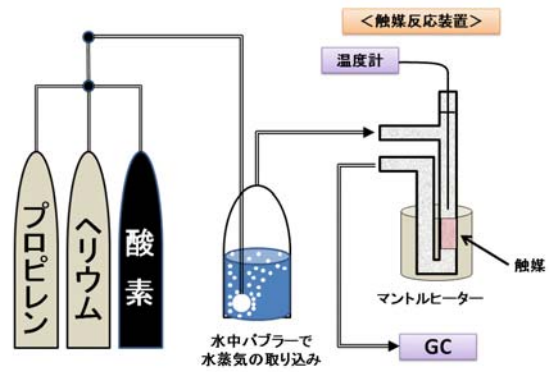


Fig. 1 プロピレンのエポキシ化触媒反応の概略.

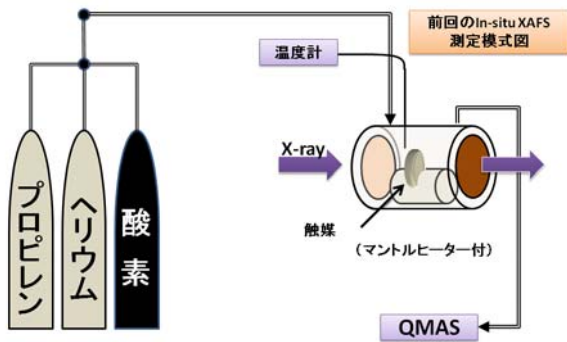


Fig. 2 前回の in-situ XAFS 測定の概略.

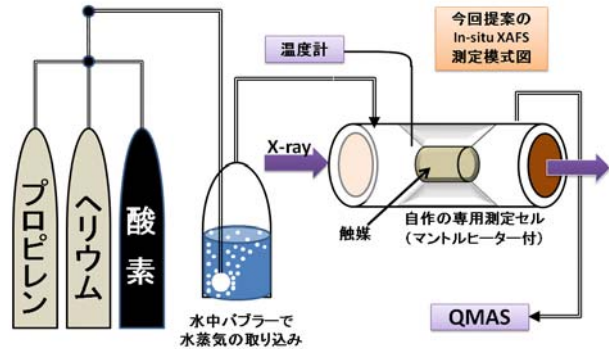


Fig. 3 今回の in-situ XAFS 測定の概略.

今回作製して実際に測定に用いた operando セルの写真を Fig.4 に示す。中央部には取り外し可能なカートリッジセルをはめこむことができ、あらかじめセル外部で粉末を充填することができるようにした。この仕様にするこで、流通するガスはすべてその粉末中を通り、QMS で検出することができるようにした。



Fig. 4 本測定に用いた operando セル.

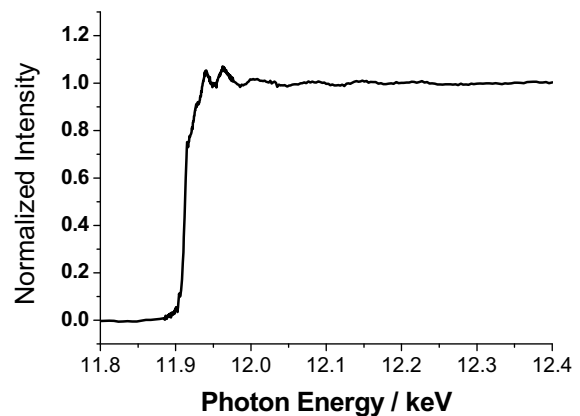


Fig. 5 operando セルに充填した触媒の XAFS スペクトル.

プロピレンのエポキシ化触媒反応中の金触媒の *in-situ* XAFS

上記のセル (*operando* セル) を用いて測定が可能かどうかを調べるために、プロピレンのエポキシ化に使用する触媒を用いてテストを行った。Fig.5 に *operando* セルに充填した触媒の XAFS スペクトルを示す。ペレットの場合と同様に粉末状態でも測定できることがわかった。

そこで実際にエポキシ化反応をセル中で行った。測定時にはバブラーを用いて活性向上に寄与する水蒸気の導入を行った。QMS の測定からプロピレンオキシドが生成していることを確認したため、プロピレンのエポキシ化反応の XAFS スペクトルの時間変化を測定した。このとき得られた広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の振動のフーリエ変換スペクトル (動径分布関数) の時間変化を Fig.6 に示す。

QMS の結果から、時間と共にエポキシ化触媒活性が低下しているにも関わらず、X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル、EXAFS 振動、および動径分布関数の時間変化は見られなかった。これは金の平均粒子径が変化していないことを意味する。しかし、ガス流通前ですでに XANES スペクトルはバルクの金に近いスペクトルであったため、平均粒子径は触媒反応前の段階ですでにある程度大きかったと考えられる。粒子のクラスターサイズへの統一が可能になれば、反応のメカニズムの新たな知見が得られると考えられる。

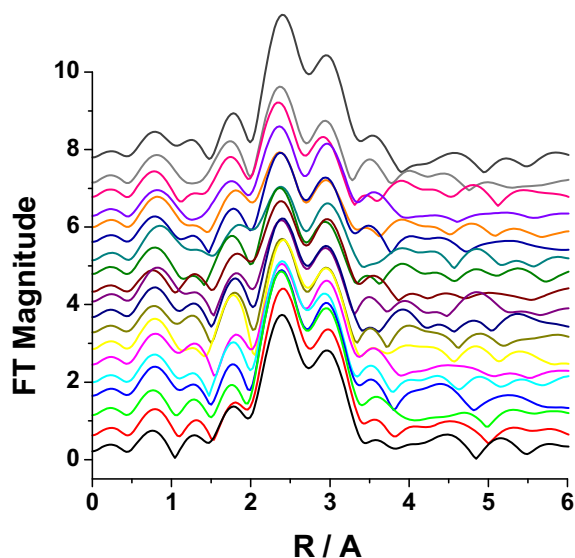


Fig. 6 *operando* セルに充填したエポキシ化触媒の *in-situ* XAFS の動径分布関数.

今後の課題 :

プロピレンのエポキシ化反応下での触媒中の金の状態変化は、おそらく表面近傍で起きているであろう。このことを調べるために、表面の情報をとらえることができる転換電子収量法 (CEY 法) が非常に有効であると考えられる。エポキシ化反応を行っていない試料と十分行った試料との比較をするために、まずはガスを導入しない通常の XAFS 測定に CEY 法を適用し測定しなくてはならないだろう。

今回は専用特殊測定セルの作製を行ったが、実験において粉末設置の段階でのカートリッジの改良が必要であることがわかった。この改良についてはすでに着手している。

また今回はプロピレンのエポキシ化反応にのみ適用された水分の導入についても興味もたれる。金触媒は水分存在下で CO 酸化活性が劇的に向上することが知られている[6]が、向上の理由はよくわかっていない。温度変化させながら水分を導入してスペクトルを測定することによって、反応のメカニズムの新たな知見が得られると期待される。

参考文献 :

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, **16**, 405 (1987).
- [2] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, **144**, 175 (1989)
- [3] M. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7862 (2009).
- [4] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.*, **14**, 8456 (2008).
- [5] T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9265(2008).
- [6] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2129-2132 (2004).