

**XAFS による担持白金触媒上に還元析出した
金属カチオンの局所構造解析**
**Local Structure of Metal Cations Reductively Deposited
over Supported Pt Catalysts**

谷屋 啓太, 松本 佳樹, 桶本 篤史, 市橋 祐一, 西山 寛
Keita Taniya, Yoshiki Matsumoto, Atsushi Okemoto, Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama

神戸大学
Kobe University

Sn を水素雰囲気下の液相中で Pt/SiO₂ 上に還元析出させた Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒における Sn 種の局所構造について X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。これまでに液相中で還元された Sn 種が空気雰囲気さらされると容易に酸化されることが示唆されている。本研究課題では析出 Sn 種の酸化を抑制するために、調製した触媒が溶媒で湿潤した状態 (Sn-deposited Pt/SiO₂ (wet)) での XAFS 測定を試みた。XANES の結果から、Sn-deposited Pt/SiO₂ (wet) においても Pt/SiO₂ 上に析出した Sn 種は 4 価に近い状態で存在していることがわかった。また、EXAFS の結果から、Sn の最近接には O 原子が存在することが示唆された。

キーワード： Sn-deposited Pt/SiO₂、液相還元析出、選択水素化

背景と研究目的：

同一分子内に C=C 結合と C=O 結合をもつ不飽和カルボニル化合物から不飽和アルコールへの選択水素化は、香料や医薬品中間体などの合成プロセスにおいて重要な反応の 1 つである。一般的な水素化触媒 (例えば Pt など) では、C=C 結合が優先的に水素化され飽和化合物が主に生成する。このため、不飽和アルコールの選択率向上を目的とした研究が盛んに行われている[1]。

反応溶液中に金属カチオンを溶解する方法は、不飽和アルコールの選択率向上の方法の 1 つである[2, 3]。Yu ら[2]は、ポリビニルピロリドン (PVP) で安定化した Pt ナノ粒子触媒 (PVP-Pt) 上でのシナムアルデヒドの選択水素化において、Fe や Co といった金属カチオンを反応溶液に添加すると目的生成物であるシナミルアルコールの選択率が著しく増加すると報告している。また、Richard ら[3]は、Pt/C 触媒上でのシナムアルデヒドの選択水素化反応において、反応溶液中に添加された Fe カチオンは Pt 上に析出すると報告している。当研究室では、シナムアルデヒドの水素化反応溶液中に添加された SnCl₂ や CoCl₂ は、反応中に Pt/SiO₂ 上に還元的に析出されることにより、Pt 表面近傍で 2 元系触媒となり触媒性能が向上すると考えている。しかしながら、Sn や Co の価数や配位状態について XAFS 測定を行った (課題番号 2013B1709) ところ、これらの金属は酸化状態で存在し、最近接には O 原子が存在することが示唆された[4]。一方で、窒素下で調製した Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒および Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒の触媒性能は、水素化で調製された触媒よりも低いことから、触媒調製時に in-situ で触媒上の Sn 種や Co 種が還元され真の活性サイトを形成している可能性がある。当該測定を行った際は、XAFS 測定用サンプルを作成するまでに空気雰囲気下で保存していたため、還元されていた Sn 種や Co 種が酸化された可能性がある。

本研究課題では、Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒中の Sn 種がサンプル作成時に酸化されるのを抑制するために、調製した触媒が溶媒で湿潤した状態での XAFS 測定を試みた。

実験：

Pt/SiO₂ 触媒は H₂PtCl₆ 水溶液を用いて Pt 担持率が 4 wt% となるように含浸法により調製した。含浸後、623 K で空気焼成および 573 K で水素還元を行った。Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒の調製はステンレス製オートクレイブを用いて行った。Sn の濃度が 2.0 mM (全量析出すると担持量は 3.8 wt%、

Sn/Pt 原子比 = 1.56 となる) となるように $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 2-メチル-2-ブタノールに溶解した。この溶液 4 mL に Pt/SiO₂ を 25 mg 分散し、オートクレイブ中で水素雰囲気下 (2.0 MPa ゲージ圧)、393 K で 4 h 攪拌した後、オートクレイブを氷浴中で降温した。窒素雰囲気下のグローブバッグ内でオートクレイブを開放し、内容物を全てサンプル瓶に移した。これらは XAFS 用サンプル作成に必要な十分な量が確保できるまでグローブバッグ内で保管した。XAFS 用サンプルを作成する際に Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒は濾過され、得られた湿潤状態の固体は乾燥工程を経ずに XAFS 測定用サンプル作成に用いた。片側をカプトンフィルムで封じたガラス管の中に湿潤状態の固体を充填し、反対側をカプトンフィルムで封じることで XAFS 測定用のサンプルを作成した。このサンプルを Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) と表記する。

比較のために降温したオートクレイブを空気雰囲気下で開放し、室温で一昼夜真空乾燥した触媒をガラス管に充填したサンプルの XAFS 測定も行った。このサンプルを Sn-deposited Pt/SiO₂(dry) とする。

XAFS 測定は BL01B1 ビームラインで行った。Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒および標準試料である SnO、SnO₂ および $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Sn-K 端領域について透過法により測定した。Sn foil に関しては、今回測定を行わなかったため、過去に測定した既報のデータを用いた [4]。XAFS の解析には、REX2000 を使用した。

結果および考察：

図 1 に各試料における Sn-K 端の XANES スペクトルを示す。標準試料である Sn foil、SnO、SnO₂ および $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収端エネルギーは、それぞれ、29195.5 eV、29197.9 eV、29202.0 eV および 29198.0 eV であった。また、Sn-deposited Pt/SiO₂(dry) および Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) 触媒に関して、それぞれ吸収端エネルギーは 29200 eV 程度となり、4 価の標準試料である SnO₂ の吸収端エネルギーと近い値を示した。また、スペクトル形状も 2 価の SnO や 4 価の SnO₂ の形状に類似したものとなった。これらのことから、今回作成した湿潤状態の Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) 触媒でも、Sn 種は 4 価で存在していると示唆される。図 2 に Sn-K 端の EXAFS 干渉関数およびフーリエ変換した後に得られる動径構造関数を示す。動径構造関数 (図 2b) に関して、Sn foil に見られる 2.8 Å のピークは Sn-Sn (3.02 Å) に、SnO における 1.8 Å および 3.3 Å に見られるピークは、それぞれ Sn-O (2.21 Å) および Sn-O-Sn に、SnO₂ において 1.7 Å、3.0 Å および 3.5 Å に見られるピークは、それぞれ Sn-O (2.05 Å)、Sn-O-Sn (3.18 Å) および Sn-O-Sn (3.71 Å) に帰属される [4-7]。また、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で 2.1 Å に観測されたピークに関しては、Sn-O および Sn-Cl の距離が非常に近いため 1 つのピークとして観測されていると考えられる。詳細については既報 [4] を参照されたい。

Sn-deposited Pt/SiO₂(dry) および Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) 触媒のいずれにおいても、1.7 Å 付近にピークが見られた。これらのピークは $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で見られたピークとは明らかに異なるものであった。また、それらのピーク位置は 4 価の酸化物である SnO₂ の Sn-O や 2 価の酸化物である SnO の Sn-O に近い値となった。前述の XANES の結果から、Sn 種は 4 価に近い状態で存在することが示唆されたため、Sn-deposited Pt/SiO₂(dry) および Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) 触媒で見られた 1.7 Å のピークに関して SnO₂ の Sn-O を用いてカーブフィッティングを行った (表 1 および図 3)。いずれの触媒においても実験結果とフィッティングデータはよく一致した (図 3)。また、いずれの触

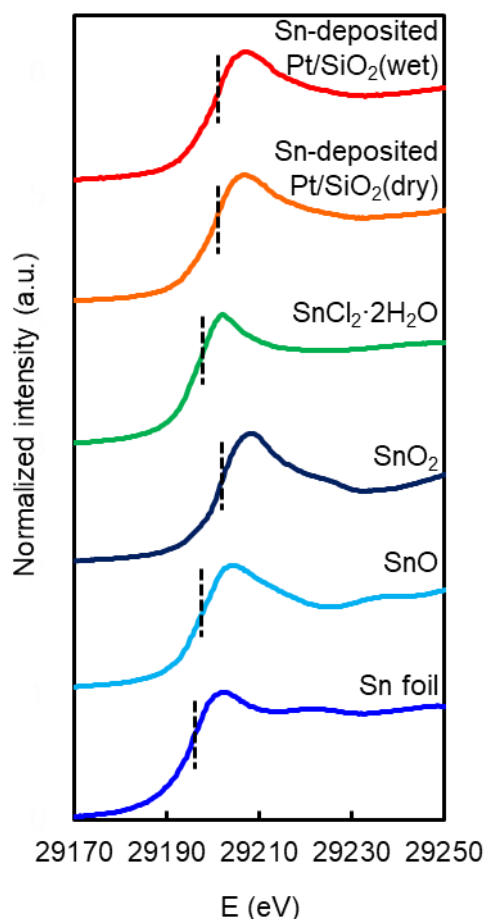


図 1. Sn foil、SnO、SnO₂、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Sn-deposited Pt/SiO₂(dry) および Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) における Sn-K 吸収端の XANES スペクトル

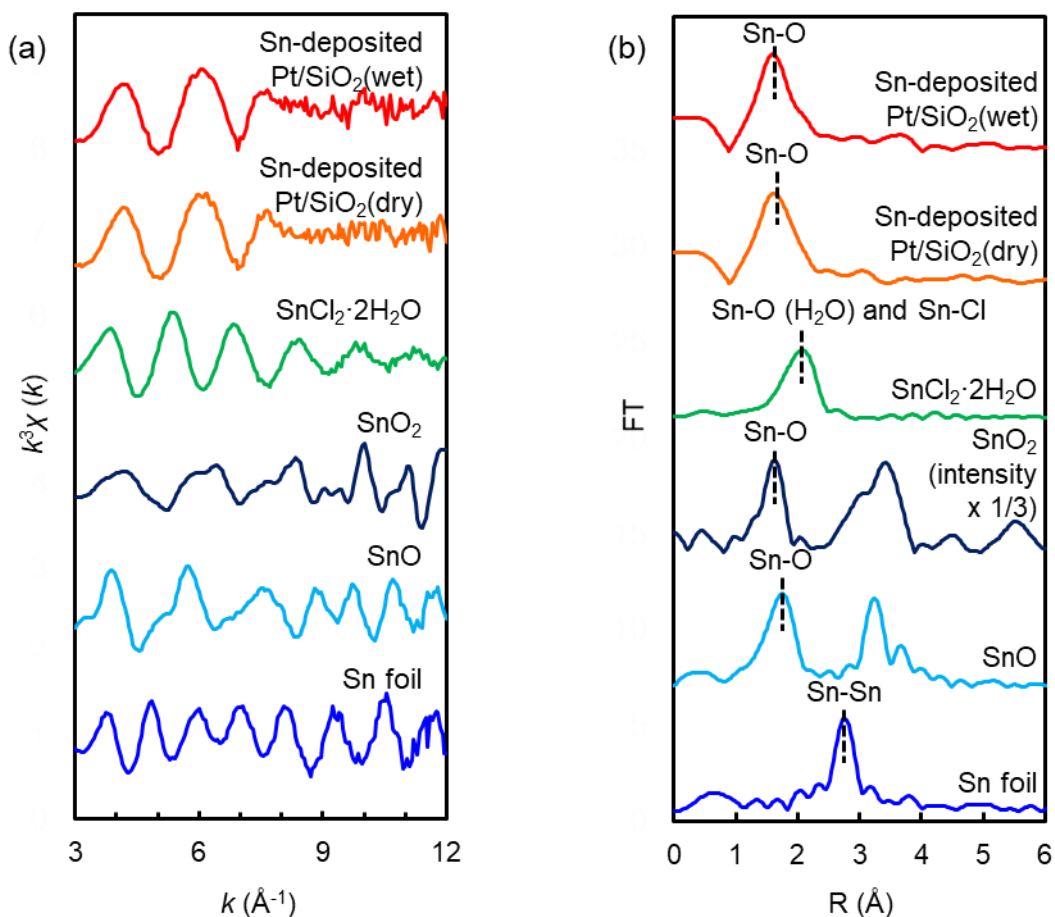


図2. Sn-K 吸収端に関する(a) EXAFS 干渉関数および(b)動径構造関数 (フーリエ変換範囲: $k=3-12 \text{ \AA}^{-1}$)

表1. 各試料の構造パラメーターと Sn-deposited Pt/SiO₂ のカーブフィッティング解析値

Samples	Shell	R (Å) ^a	CN ^b	σ (Å) ^c
Sn foil ^d	Sn-Sn	3.02	4	-
SnO ^e	Sn-O	2.21	4	-
SnO ₂ ^e	Sn-O	2.05	6	-
Sn-deposited Pt/SiO ₂ (dry) ^f	Sn-O	2.09	3.3	0.061
Sn-deposited Pt/SiO ₂ (wet) ^f	Sn-O	2.06	3.6	0.092

^a Interatomic distance, ^b Coordination number, ^c Debye-Waller factor,

^d Cited from Ref. [4], ^e Ref. [4-7], ^f Curve fitting was carried out using SnO₂ as a reference.

媒においても原子間距離は SnO₂ の Sn-O と極めて近い値を示したものの、配位数は SnO₂ のそれより小さい値を示した。以上のことから、Sn の最近接原子は O 原子であることが示唆される。しかしながら、Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒中の Sn の化合物種を明らかにするためには更なる検討が必要である。なお、Sn₁Pt₃ 合金が形成した Sn-Pt/SiO₂ 触媒の動径構造関数では、2.1 Å および 2.6 Å に Sn-Pt に由来するピークが観測されると報告されている[8]。

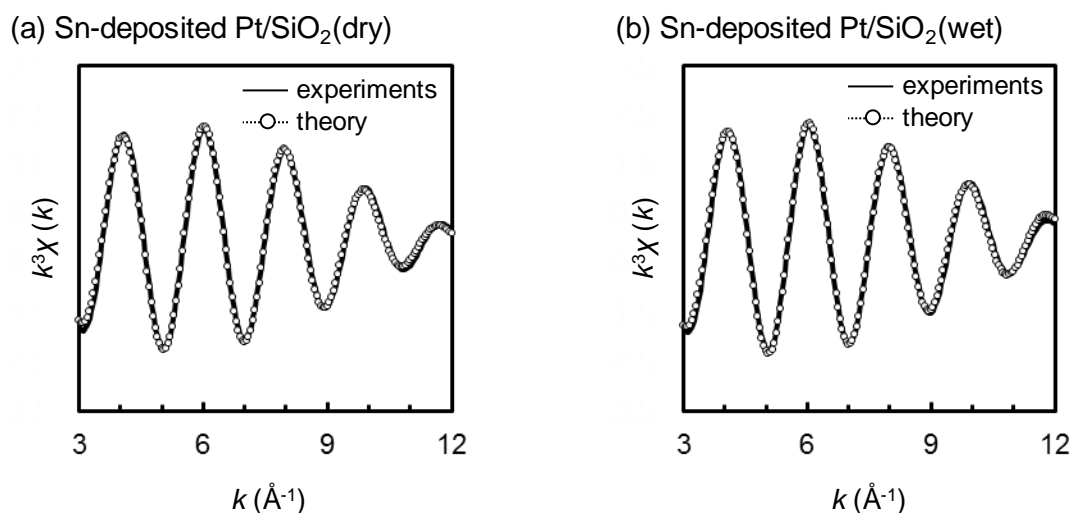


図3. 各 Sn-deposited Pt/SiO₂における Sn K-edge k^3 -weighted EXAFS のカーブフィッティング ($R = 1.7 \text{ \AA}$ のピークを、SnO₂ の Sn-O により解析)

本研究課題において、Sn-deposited Pt/SiO₂ 中の Sn が酸化されるのを抑制するために、湿潤状態の触媒を用いてサンプル作成を行ったが、Sn-deposited Pt/SiO₂(dry) および Sn-deposited Pt/SiO₂(wet) 触媒のいずれにおいても Sn は酸化状態で存在しており、湿潤状態でも容易に Sn 種が酸化されることが示唆された。また、Sn 金属や SnPt 合金に由来するピークが Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒で全く見られなかった。Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒は還元析出時の温度が比較的低温であるため、Sn が還元され表面 Pt とは合金を形成する可能性はあるがバルク Pt とは合金を形成できない可能性がある。そのため、Pt 表面近傍で還元された Sn 種が、Pt 表面で活性化された酸素により容易に酸化されてしまい、Sn 金属種が全く見られなかったと考えられる。これらのことから、本触媒における真の活性サイトを明らかにするためには、サンプル作成条件やサンプル容器などに更なる改善が必要であることが示唆された。

まとめと今後の課題：

Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒中の Sn 種がサンプル作成時に酸化されるのを抑制するために、調製した触媒が溶媒で湿潤した状態での XAFS 測定を試みた。溶媒で湿潤した状態のサンプル (Sn-deposited Pt/SiO₂(wet)) においても XAFS 測定は可能であったものの、これまでの測定と同様に Sn 種は 4 個で存在していること、また、最近接原子は O 原子であることが示唆された。

本課題では、測定用サンプルをできるだけ空気雰囲気下に晒さないように努めた。しかしながら、XAFS 用サンプル作成に十分な触媒量を確保するためには時間がかかること、グローブバッグ内を置換した窒素中に微量酸素が存在する可能性、使用した XAFS 用サンプル容器の密閉性が十分でないことなどが影響し、触媒中の Sn 種が酸化したものと考えられる。

これらの課題を解決するためには、触媒調製回数を削減するための触媒調製条件の最適化が必要だけでなく、オートクレイブで保管したまま測定ラインまで輸送し、XAFS 用サンプルを現地で作成する必要があると考えられる。これらとともに、測定ラインにおいて触媒調製を行いながら XAFS 測定を行う測定用装置などを考案することで、反応中に真に有効な Sn 種を調べていく予定である。

参考文献：

- [1] P. Mäki-Arvela, et al., *Appl. Catal. A* **292**, 1 (2005).
- [2] W. Yu et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **138**, 273 (1999).
- [3] D. Richrad et al., *Catal. Lett.* **3**, 53 (1989).
- [4] 谷屋啓太ら, *SPRING-8/SACLA 利用研究成果集*, **6**, 86 (2018).
- [5] A. El Abed et al., *J. Chim. Phys.* **94**, 54 (1997).
- [6] D. A. McKeown et al., *J. Non Cryst. Solids* **354**, 3142 (2008).
- [7] F. Montilla et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 5044 (2004).
- [8] L. Deng et al., *Catal. Today* **232**, 33 (2014).

©JASRI

(Received: September 24, 2017; Accepted: July 3, 2018; Published: August 16, 2018)