

XAFS によるスズおよびコバルトを還元析出した 白金触媒の局所構造解析

Local Structure of Sn and Co Species Reductively Deposited on Pt Catalysts

谷屋 啓太, 今井 智太, 桶本 篤史, 市橋 祐一, 西山 寛
Keita Taniya, Tomota Imai, Atsushi Okemoto, Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama

神戸大学
Kobe University

Sn または Co カチオン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 触媒および Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒における各添加金属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。XANES の結果から、Pt/SiO₂ 上に析出した Sn 種および Co 種はそれぞれ 4 価および 2 価で存在していることがわかった。また、EXAFS の結果から、Sn および Co の最近接には O 原子が存在することが示唆されたが、それぞれの化合物種の同定には更なる検討が必要である。

キーワード： Sn-deposited Pt/SiO₂、Co-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 結合を有する不飽和アルデヒドから、その C=O 結合のみを水素化して得られる不飽和アルコールの合成は、香料や医薬品中間体などの合成において重要な反応の 1 つである。Pt などの一般的な水素化触媒では、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]。

不飽和アルコールの選択率向上の方法の 1 つとして、反応溶液中に金属カチオンを溶解する方法が挙げられる[2, 3]。Yu ら[2]によると、ポリビニルピロリドンで安定化した Pt ナノ粒子触媒を用いたシンナムアルデヒドの選択水素化反応において、Fe や Co のカチオンを反応溶液に添加すると目的生成物であるシンナミルアルコールの選択率が著しく向上することを報告している。また、Richard ら[3]は、活性炭担持 Pt 触媒を用いたシンナムアルデヒドの選択水素化反応において、反応溶液中に添加した Fe カチオンが Pt 上に析出することを報告している。当研究室では、シンナムアルデヒドの水素化反応溶液中に添加した SnCl₂ や CoCl₂ が反応中に Pt/SiO₂ 上に還元的に析出し、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。Sn や Co が析出した Pt/SiO₂ 触媒 (それぞれ、Sn-deposited Pt/SiO₂ および Co-deposited Pt/SiO₂) において、Sn や Co 種がどのように反応に寄与しているかは明らかとなっていない。不飽和アルデヒドの選択水素化に効果的な触媒の設計指針を構築するためには、触媒上で各添加金属種周辺の局所構造を解析することが不可欠である。

本研究課題では、Sn-deposited Pt/SiO₂ および Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒中の Sn および Co 種の化学状態を明らかにするため、XAFS 測定により Sn および Co 種の価数や配位構造の解析を行った。

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 および Co-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 カチオン濃度が 1.0 mM になるように SnCl₂·2H₂O を 2-メチル-2-ブタノールに溶解した。Co の場合は、0.5 mM となるように CoCl₂·6H₂O を 2-メチル-2-ブタノールに溶解した。これらの溶液 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。Sn および Co の担持量は、触媒調製前後の溶液を原子吸光分析することで算出した。本条件では、

表 1. 各触媒上でのシナナムアルデヒドの水素化反応

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity of UOL (%)	Yield (%)		
			UOL	SAL	SOL
Pt/SiO ₂	14.9	10.1	1.5	12.7	0.7
Sn-deposited Pt/SiO ₂	53.4	86.1	46.4	5.2	1.7
Co-deposited Pt/SiO ₂	43.4	95.3	41.4	1.2	1.5

Sn 担持量は 63.9 $\mu\text{mol/g-cat}$ であった。一方、Co 担持量は 78.7 $\mu\text{mol/g-cat}$ となり、添加した Co のほぼ全量が Pt/SiO₂ 上に担持されたことを意味する。また、Sn は Co に比べて担持されにくいことがわかる。

XAFS 測定は BL14B2 ビームラインで行った。Sn に関しては、Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒および標準試料である Sn foil、SnO、SnO₂ および SnCl₂·2H₂O の Sn-K 端領域について測定した。Co に関しては、Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒および標準試料である Co foil、CoO および CoCl₂·6H₂O の Co-K 端領域について測定した。Sn foil および Co foil を除いた試料に関しては、約 20 mg の試料を 100 kg/cm² でプレスし、直径 1 cm のペレットにしたものを測定に用いた。標準試料は透過法により測定し、Sn-deposited Pt/SiO₂ および Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒は 19 素子 SSD を検出器として用いた蛍光法により測定した。XAFS の解析には、REX2000 を使用した。

シナナムアルデヒド (Ph-CH=CH-CHO) の水素化反応には、ステンレス製オートクレイブを用いた。シナナムアルデヒド 0.2 mL、触媒 25 mg、溶媒として 2-メチル-2-ブタノール 4.0 mL を用い、水素雰囲気下 (2.0 MPa ゲージ圧)、反応温度 393 K、で反応した。反応時間は Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒では 2 h、Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒では 0.5 h とした。生成物の分析は GC (FID) により行った。

結果および考察：

表 1 に各触媒上でのシナナムアルデヒドの水素化反応の結果を示す。シナナムアルデヒドの C=O 結合のみが水素化された目的生成物であるシナミルアルコール (UOL)、C=C 結合のみが水素化され 3-フェニルプロピオンアルデヒド (SAL) およびそれら両方が水素化された 3-フェニル-1-プロパノール (SOL) が生成物として得られた。Pt/SiO₂ に Sn を液相還元析出することで、転化率が 14.9% から 53.4% に、目的生成物である UOL の選択率が 10.1% から 86.1% まで向上した。一方、Co を液相還元析出すると、転化率が 14.9% から 43.4% に、UOL の選択率は 10.1% から 95.3% まで飛躍的に向上した。UOL 選択率の観点から見ると、Sn よりも Co の方が添加金属として適している事がわかる。

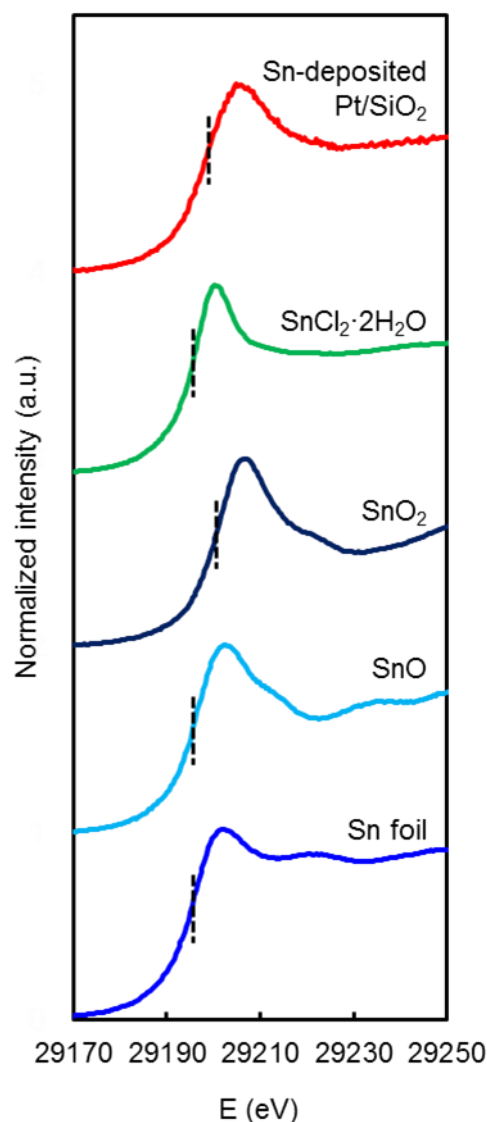


図 1. Sn foil、SnO、SnO₂、SnCl₂·2H₂O および Sn-deposited Pt/SiO₂ における Sn-K 吸収端の XANES スペクトル

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

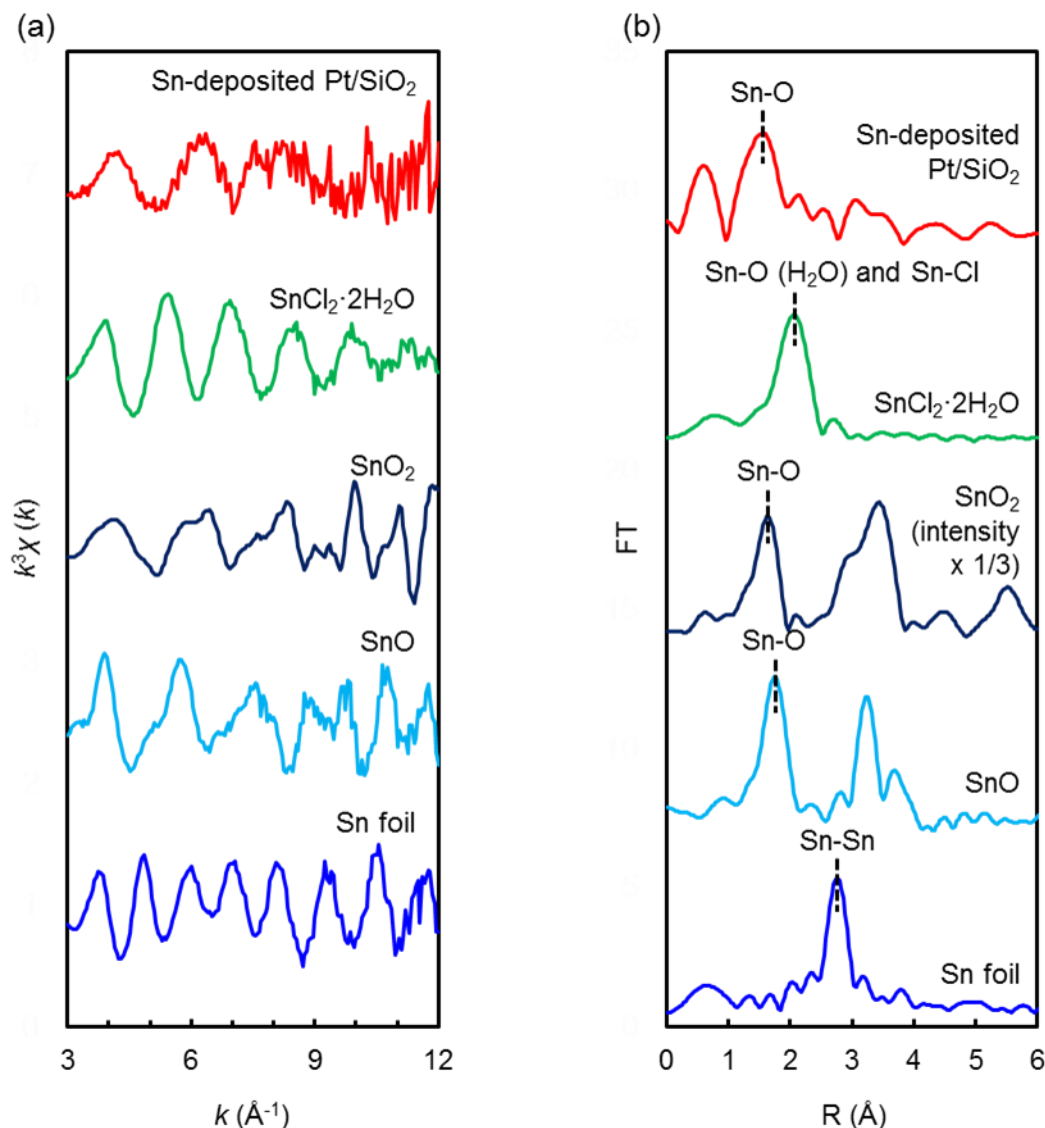


図2. Sn-K 吸収端に関する(a) EXAFS 干渉関数および(b)動径構造関数 (フーリエ変換範囲： $k=3-12 \text{\AA}^{-1}$)

および SnCl₂·2H₂O の吸収端エネルギーは、それぞれ、29195.5 eV、29196.0 eV、29201.2 eV および 29195.9 eV であった。また、Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒に関して、吸収端エネルギーは 29199 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に近い値となった。また、スペクトル形状も 4 価の SnO₂ や 2 価の SnO の形状に類似したものとなった。これらのことから、Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒では、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) において、Sn foil に見られる 2.8 \AA のピークは、Sn-Sn (3.02 \AA) に帰属される [4]。SnO において 1.8 \AA および 3.3 \AA に見られるピークは、それぞれ Sn-O (2.21 \AA) および Sn-O-Sn に帰属される [4-6]。なお、いずれの参考文献にも Sn-O-Sn の原子間距離については記載されていなかった。SnO₂ において 1.7 \AA 、3.0 \AA および 3.5 \AA に見られるピークは、それぞれ Sn-O (2.05 \AA)、Sn-O-Sn (3.18 \AA) および Sn-O-Sn (3.71 \AA) に帰属される [4, 6]。SnCl₂·2H₂O では、2.1 \AA にピークが見られた。既報[7]によると、SnCl₂·2H₂O の Sn(II) は 1 つの酸素原子と 2 つの塩素原子とでピラミダル構造を形成する。それぞれの原子間距離は、Sn-O が 2.33 \AA 、Sn-Cl が 2.50 \AA および 2.56 \AA となる [7]。いずれの原子間距離もとても近い値を示すため、動径構造関数においては 1 つのピークとして観測されたものと考えられる。Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒では、1.7 \AA にピ

ークが見られ、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で見られたピークとは明らかに異なっていた。また、そのピーク位置

表 2. 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	0.060
SnO ^d	Sn-O	2.21	4	0.060
SnO ₂ ^d	Sn-O	2.05	6	0.059
Sn-deposited Pt/SiO ₂ ^e	Sn-O	2.03	3.11	0.087

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

^d Ref. [4-6], ^e Curve fitting was carried out using SnO₂ as a reference.

は SnO₂ の Sn-O や SnO の Sn-O に近い値を示した。前述の XANES の結果から、Sn 種は 4 価で存在することが示唆されたため、Sn-deposited Pt/SiO₂ 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 2 および図 3)。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、原子間距離は SnO₂ の Sn-O とよく一致したものの、配位数は異なっていた。これらのことから、Sn の最近接原子は O 原子であることが示唆されたが、Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒中の Sn がどのような化合物として存在しているかを明らかにするためには、更なる検討が必要である。

本研究課題の申請時の計画では、Sn-deposited Pt/SiO₂ および Pt/SiO₂、従来の逐次含浸法で調製した Sn/Pt/SiO₂ の Sn 吸収端および Pt 吸収端を比較する予定であった。申請時点では、Sn 種が Pt 上に還元的に析出することで、Sn と Pt が相互作用し金属間化合物のようになっていると考えていた。金属間化合物で存在する場合、Sn 種は金属状態で存在する。しかしながら、実験中に Sn-deposited Pt/SiO₂ における Sn 種の XANES の解析をしたところ、Sn 種が酸化状態で存在することがわかった。このため、Sn 種と Pt との相互作用を観測することは困難であると考え、Pt 吸収端の測定を行わなかった。また、当研究室では Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒も本反応に効果的であったため、Sn と Pt の相互作用が観測できなかった際のバックアップとして準備していた Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒および Co の標準試料について XAFS 測定を行った。

図 4 に各試料における Co-K 端の XANES スペクトルを示す。標準試料である Co foil、CoO および CoCl₂·6H₂O の吸収端エネルギーは、それぞれ、7712.3 eV、7716.4 eV および 7716.3 eV であった。また、Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒に関して、吸収端エネルギーは 7716 eV 程度となり、2 価の標準試料である CoO や CoCl₂·6H₂O の吸収端エネルギーとほぼ同じ値となった。また、スペクトル形状も 0 価の Co foil とは異なり、2 価の標準試料である CoO や CoCl₂·6H₂O の形状に類似したものとなった。これらのことから、Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒では、Co 種は 2 価で存在していると示唆される。

図 5 に各試料における Co-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

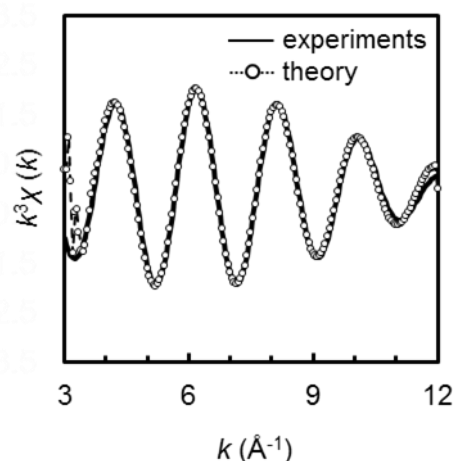


図 3. Sn-deposited Pt/SiO₂ における Sn K-edge k^3 -weighted EXAFS のカーブフィッティング (R = 1.7 Å のピークを、SnO₂ の Sn-O により解析)

造関数を示す。動径構造関数 (図 5b) において、Co foil に見られる 2.3 Å のピークは、Co-Co (2.51

Å) に帰属される [8]。CoO において 1.6 Å および 2.8 Å に見られるピークは、それぞれ Co-O (2.13 Å) および Co-O-Co (3.02 Å) に帰属される [8]。CoCl₂·6H₂O では、1.5 Å および 2.1 Å にピークが見られた。既報[6]によると、CoCl₂·6H₂O の Co²⁺カチオンには最近傍に 4 つの H₂O および 2 つの Cl⁻アニオンが配位しており、[CoCl₂·4H₂O]を形成する。この[CoCl₂·4H₂O]において、Co-O(H₂O)および Co-Cl の距離はそれぞれ 2.12 Å および 2.43 Å と報告されている[9]。以上のことから、CoCl₂·6H₂O の動径構造関数でみられたピークは、それぞれ Co-O(H₂O) および Co-Cl であると考えた。Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒では、1.6 Å に明らかなピークが見られたが、CoCl₂·6H₂O で見られた Co-Cl に帰属されるピークはほとんど見られなかった。このことから、Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒の調製過程で CoCl₂ は分解されたことが示唆される。また、そのピーク位置は CoO における Co-O のピーク位置とよく一致していた。表 3 に 1.6 Å に見られたピークを CoO の Co-O でカーブフィッティングした結果を示す。原子間距離および配位数ともに CoO における Co-O とよく一致した。また、実験結果とフィッティングデータはよく一致した (図 6)。実験データとこれらのことから、Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒の Co の最近接原子は O 原子であることが示唆されたが、化合物種の同定には更なる検討が必要である。

まとめと今後の課題：

液相での還元析出により調製した Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒および Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒において、XAFS 測定により析出した Sn 種および Co 種の局所構造の解析を行った。XANES の結果から Sn 種は 4 価、Co 種は 2 価で存在していること、また、EXAFS の結果から Sn および Co の最近接原子は O 原子であることが示唆されたが、化合物種の同定には更なる検討が必要である。

窒素下で調製された Sn-deposited Pt/SiO₂ 触媒および Co-deposited Pt/SiO₂ 触媒は水素下で調製された触媒よりも UOL 選択率が低いことから、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として機能している可能性がある。本課題では、測定用サンプルを空気雰囲気下で作成したため、還元されていた Sn 種および Co 種が容易に酸化され、酸化状態の Sn 種および Co 種が観測されたものと考えられる。今後、触媒調製後に空気雰囲気下で測定サンプルの作成や、in-situ で還元しながらの XAFS 測定を行い、Sn および Co の局所構造解析を行うことで反応中に真に有効な Sn 種および Co 種を調べていく予定である。

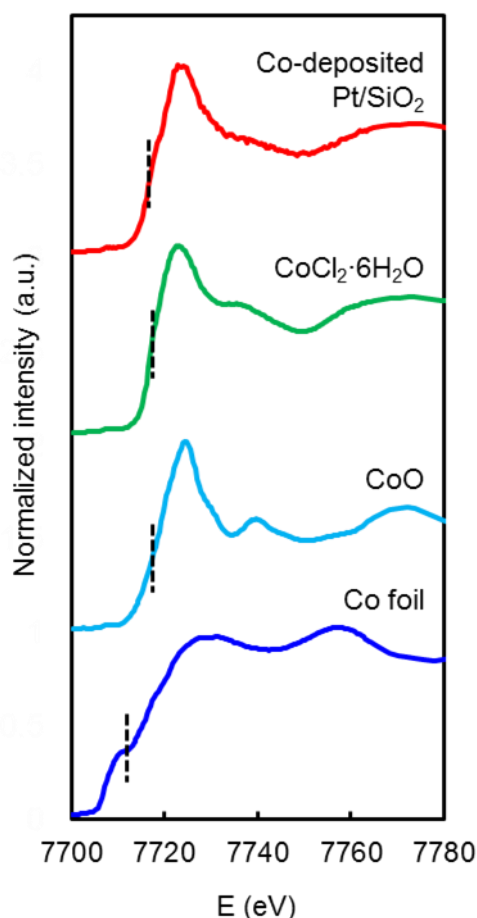


図 4. Co foil、CoO、CoCl₂·6H₂O および Co-deposited Pt/SiO₂ における Co-K 吸収端の XANES スペクトル

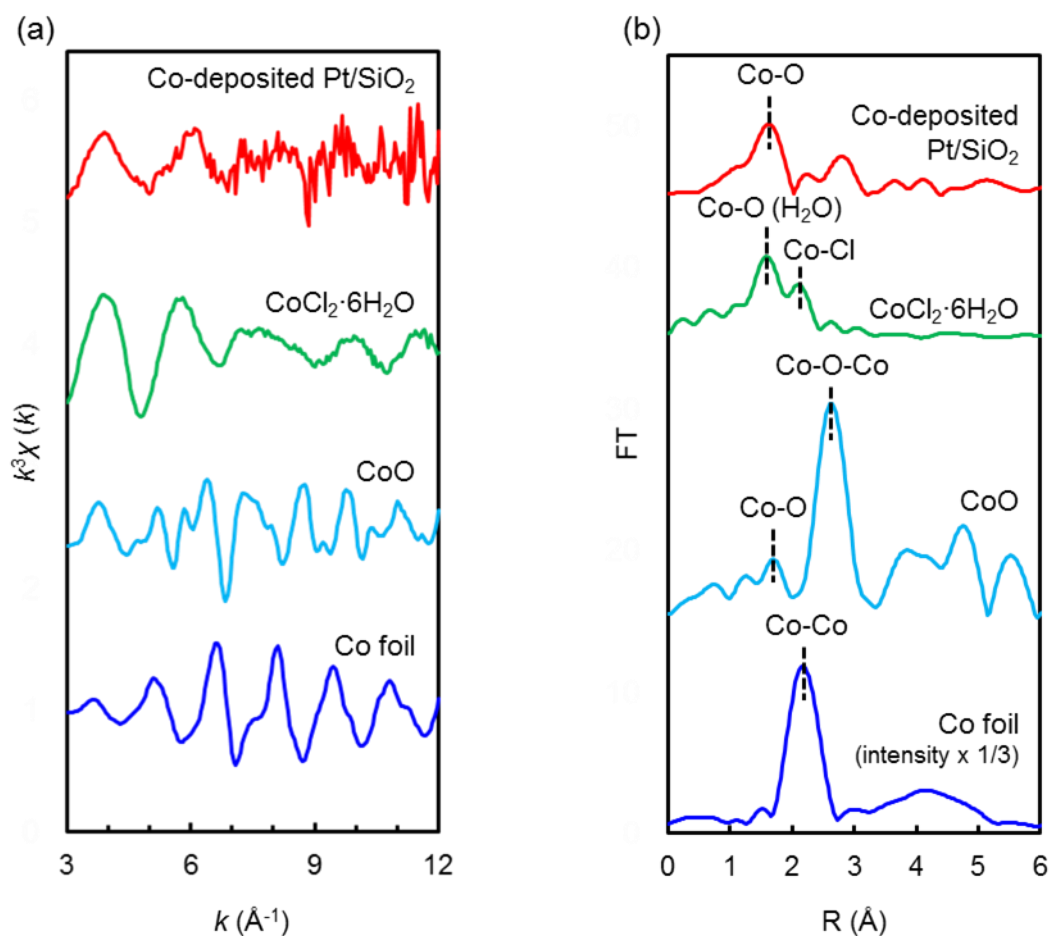


図5. Co-K 吸収端に関する(a) EXAFS 干渉関数および(b)動径構造関数 (フーリエ変換範囲: $k = 3 - 12 \text{ \AA}^{-1}$)

表3. 各試料の構造パラメーターと Co-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
Co foil ^d	Co-Co	2.51	12	0.060
CoO ^d	Co-O	2.13	6	0.063
	Co-O-Co	3.02	12	0.060
CoCl ₂ ·6H ₂ O ^e	Co-O (H ₂ O)	2.12	4	0.065
	Co-Cl	2.43	2	0.063
Co-deposited Pt/SiO ₂	Co-O	2.044	5.71	0.062

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

^d Ref. [8], ^e Ref. [9]

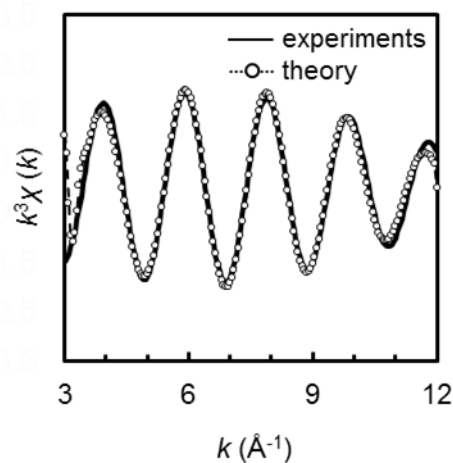


図 6. Co-deposited Pt/SiO₂ における Co K-edge k^3 -weighted EXAFS のカーブフィッティング ($R = 1.6 \text{ \AA}$ のピークを、CoO の Co-O により解析)

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] A. El Abed et al., *J. Chim. Phys.* **94**, 54 (1997).
- [5] D. A. McKeown et al., *J. Non Cryst. Solids* **354**, 3142 (2008).
- [6] F. Montilla et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 5044 (2004).
- [7] H. Kiriya et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1389 (1973).
- [8] A. Yu. Khodakov et al., *J. Catal.* **168**, 16 (1997).
- [9] J. Mizuno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 1412 (1960).

©JASRI

(Received: January 6, 2017; Early edition: November 24, 2017;
Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)