

イリジウム錯体固定化触媒の XAFS 構造解析 XAFS Analysis on Structure of Immobilized Iridium Catalysts

和田 健司^a, 原 賢二^b, 藤田 健一^c, 片山 武昭^d
Kenji Wada^a, Kenji Hara^b, Ken-ichi Fujita^c, Takeaki Katayama^d

^a 香川大学, ^b 東京工科大学, ^c 京都大学, ^d 関東化学(株)

^aKagawa University, ^bTokyo University of Technology, ^cKyoto University, ^dKanto Chemical Co., Inc.

高い触媒機能が見出されているイリジウム錯体触媒を、極少量固体担体上に固定化した触媒について、XAFS 測定による表面イリジウム種の構造解明を検討した。種々の固定化イリジウム錯体触媒の Ir L_{III} 吸収端の XAFS スペクトルを低温、低 X 線入射で計測した結果、0.016 wt% あるいはそれ以下の極く低担持量において、固定化されたイリジウム種の構造変化を見出した。

キーワード： イリジウム、固定化触媒、低温測定、低 X 線入射計測

背景と研究目的：

今後の持続的経済成長の観点や、利用時に CO₂ 発生を伴わず温暖化対策に大きく貢献できる点から、水素エネルギーの利用推進が重要視されており、効率的、安全かつ持続可能な水素製造法の確立が求められている。こうした社会的要請を反映して、バイオマス等の非化石資源から容易に合成可能なメタノール等を原料とする水素製造プロセスが注目されており、藤田らは、100℃以下の温和な条件においてメタノールからの水素製造等を可能にするイリジウム錯体触媒を開発した[1-3]。一方、工業的な実用化には、回収再利用性の確保や性能劣化抑制といった均一系錯体触媒固有の問題の解決が必須である。和田らは、錯体触媒と固体担体の複合化によって、再利用可能かつ低貴金属量で安定に高活性を示す固定化触媒を調製し、実用化の障壁となっていた課題の解決に繋がる成果を得ている[4]。

一方、工業的実用水準に達する触媒創製を進めるためには、固体表面上に固定化されたイリジウム種の構造を明確化する必要がある。特に、極低担持量触媒の表面構造解明には、より高感度での計測が必須である。そこで本課題では、極少量のイリジウム種を含む固定化触媒について、低温で低 X 線入射計測を行うことで、イリジウム種の構造情報を取得することを目的とした。

実験：

低温での低 X 線入射測定に際して、図 1 に示した試料セルを作製して使用した。なお、計測範囲への影響と熱伝導性を考慮してアルミ製とし、低温測定を効率よく実施するため、二種類の試料を充填して連続で計測可能な構造としている。メノウ製乳鉢で 20 分以上粉碎した粉末状の固定化触媒約 0.5~0.7 g を試料セルの窪み部分に充填し、ガラス製のロッド（直径約 25 mm）を用いて軽く圧縮した。さらに真空排気時の試料飛散を抑

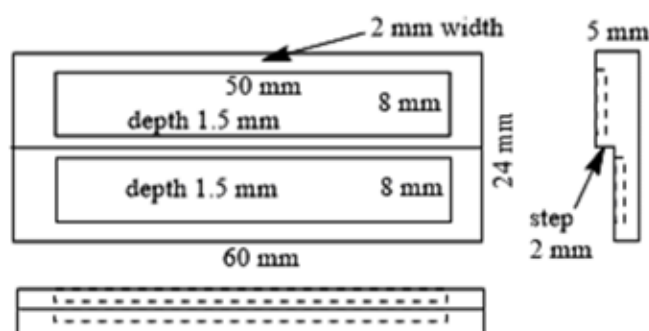


Figure 1. Double cell for low angle measurements

えるため、試料面に市販のメンディングテープを貼り付けて計測に供した。斜入射低温測定用の試料ステージに試料台をグリースを用いて固着し、常温における予備計測で試料ステージの角度を微調整後、シュラウドを装着し、真空排気後、20 K あるいは 30 K まで冷却して計測した。計測は以下の条件で実施した。測定対象元素および吸収端: Ir L_{III} 吸収端、モノクロ結晶面方位: Si(311)

面、測定手法：蛍光法（19SSD 検出器を使用）、斜入射角：約 0.5°

結果および考察：

図 2 に代表的な結果を示した。0.048 wt% (as Ir) の錯体 **A** を固定化した触媒の 30 K での低 X 線射入射角計測において、第二配位圏にピークが認められた。一方、室温計測では第二配位圏のピークは明確ではなく、Debye-Waller 因子の影響によると思われる。現在、詳細な構造を解析中である。

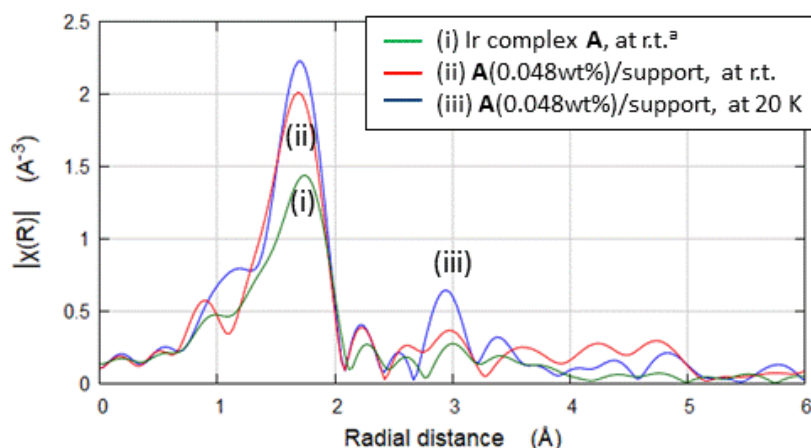


Figure 2. Ir LIII-edge Fourier transformed EXAFS of Ir complex **A** and immobilized catalyst (0.048 wt%) at r.t. and 20 K. ^aX-ray angle: 45° . ^bUsed catalyst.

今後の課題：

各試料毎にイリジウム種による吸収強度の顕著な変化が認められたが、入射角を微調整した場合に安定した強度で計測可能となった。低温測定装置を装着後の角度調整は困難であることから、常温の段階で吸収強度の厳密な最適化を実施することが重要である。また、試料充填の不均一性に起因すると思われるノイズが認められたり、計測後に真空排気中に発生したと思われる試料の浮きや剥がれが観察される場合があった。さらに十分な試料の粉碎および攪拌混合を実施するとともに、適切な治具を作製して試料を均一に押し固める等の対策が必要である。

参考文献：

- [1] K. Fujita, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 9057 (2015).
- [2] K. Fujita, et al., *ACS Catal.* **7**, 7226 (2017).
- [3] K. Fujita, T. Wada and T. Shiraishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 10886 (2017).
- [4] 和田健司 他、特許第 6578211 号.