

水素添加反応下での担持金属触媒の in situ XAFS 評価 In situ XAFS Analysis of Metal Supported Catalysts in Hydrogenation Reaction

国須 正洋^a, 八尋 惇平^a, 藤田 学^a, 辻 淳一^a, 森本 直樹^b, 仁科 勇太^b
Masahiro Kunisu^a, Jumpei Yahiro^a, Manabu Fujita^a, Junichi Tsuji^a, Naoki Morimoto^b, Yuta Nishina^b

^a(株)東レリサーチセンター, ^b岡山大学
^aToray Research Center, Inc., ^bOkayama University

有機溶媒中における有機化合物の水素添加反応を選択的に制御可能な、パラジウム/酸化グラフェン触媒について、有機溶媒中/水素ガス流通下でのパラジウムの状態を in situ XAFS にて評価した。酸化グラフェンの酸化度に依存し、カルコンへの水素付加量が異なるが、in situ 条件下でのパラジウムの評価により、パラジウムの状態変化のしやすさが酸化グラフェンの酸化度に依存し、傾向が大きく異なることが判明した。

キーワード： 水素添加反応、パラジウム、酸化グラフェン、XAFS

背景と研究目的：

有機溶媒中における有機化合物の水素添加反応は、アルケンやカルボニルなどの2重結合(C=C, C=O)に水素を付加する反応であり、有機化合物合成の観点から、化学産業の基幹事業となる重要な反応となる。本反応の促進のため、金属元素を含む錯体触媒もしくは担持触媒が利用されており、製品のさらなる高品質化・低コスト化のため、より高い収率・高い選択性を有する触媒材料の開発が日々進められている。通常、反応特性は一般的に触媒の種類や合成条件により異なるが、その理由については、推測や経験で議論され十分な説明がなされていないことが多い。これらが明らかになれば、産業上重要となる、溶媒下での均一系触媒反応の収率や選択性に関する有用な因子が得られると考えられる。

本課題では、カルボニル化合物の水素添加反応が高い収率で進行し、また、担体の酸化度により生成物の種類が選択可能であることが見出されている酸化グラフェン担体触媒の系をモデルケースとした[1]。金属触媒の化学状態や担体との相互作用に着目した in situ XAFS 評価により、触媒の反応メカニズムや反応特性の差異に関する知見を得ることを目的とした。

実験：

触媒担体として、黒鉛からハマーズ法により作成した酸化グラフェン[2]を用い、ヒドラジンをを用いた還元により酸化度を50%と10%とした2種類の試料を用いた。パラジウムの担持には酢酸パラジウムを用い、溶媒にはTHF(テトラヒドロフラン)を用いて、1wt%担持になるよう調製した。水素添加反応のモデル溶媒として、エタノール：水=1:1の混合溶液を用いた。容器中に溶媒と触媒を混合し、室温でガスを流通させながら測定を行う in situ XAFS 測定を実施した。ガスは、水素(100%)および酸素(20%(窒素バランス))を、窒素パーズを挟んで交互に流通させ、パラジウムの化学状態変動を確認した。XAFS 測定はSPring-8 BL14B2 および高エネ研 PF-AR NW10A にてPd K 吸収端の評価を行い、透過 Quick XAFS 測定の繰り返しによる時間分解測定を実施した。解析には Athena を用い、Pd の価数算出には、複数の基準データを用いた XANES 線形フィッティングを使用した。

結果および考察：

図1に、溶液下でのガス流通時のPd K 端 XANES スペクトルを示す。また、図2に、Pd K 端 XANES から算出したPd 価数の時間依存性を示す。実験の結果、グラフェン酸化度が50%の試料は、初期の水素流通でPd が金属状態へ還元された後、酸素を流通しても、Pd の化学状態は金属成分が主成分のまま、顕著な変化は認められなかった。一方で、グラフェン酸化度が10%の試料

は、初期の水素流通で Pd が金属状態へ還元された後、酸素流通後、Pd の化学状態は初期状態同様に酸化され、水素を再度流通させると、再度還元状態へ変化した。以上より、酸化度 10%の触媒試料は、流通ガス種に応じて Pd の化学状態が変動する傾向が認められた。これより、グラフェン酸化度が 50%の試料では、水素還元により生成した Pd 金属が、その後の雰囲気にかかわらず安定に存在するのに対し、グラフェン酸化度が 10%の試料ではガス種に依存し、Pd の酸化還元が確認された。これらの結果は、別途実施した、粉末触媒試料における溶媒なしでのガス流通実験と同様の傾向であった。以上から、グラフェンの酸化度は触媒活性種である Pd の酸化還元挙動を制御していると考えられ、これらが、溶媒下での水素添加反応の生成物の選択性を制御している要因となっていると考えられた。

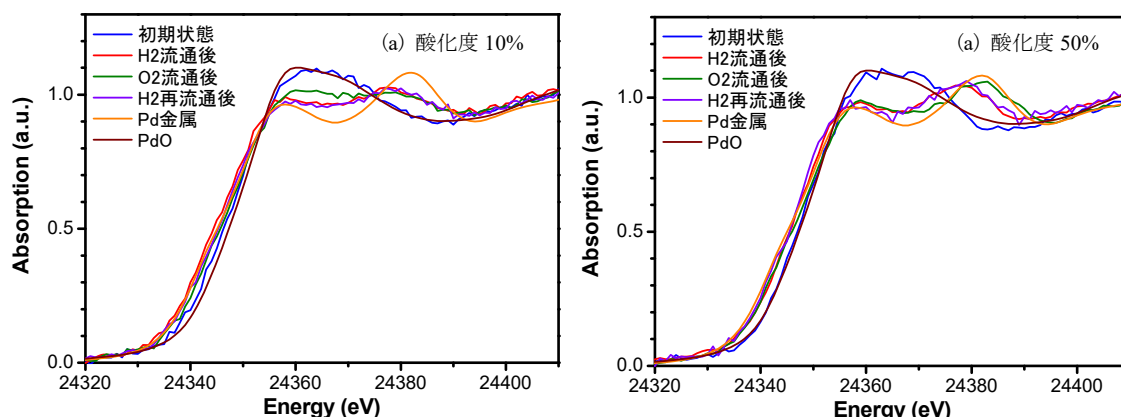


図 1. 酸化度 10%(a), および酸化度 10%(b)における溶液下でのガス流通時の Pd K 端 XANES スペクトル

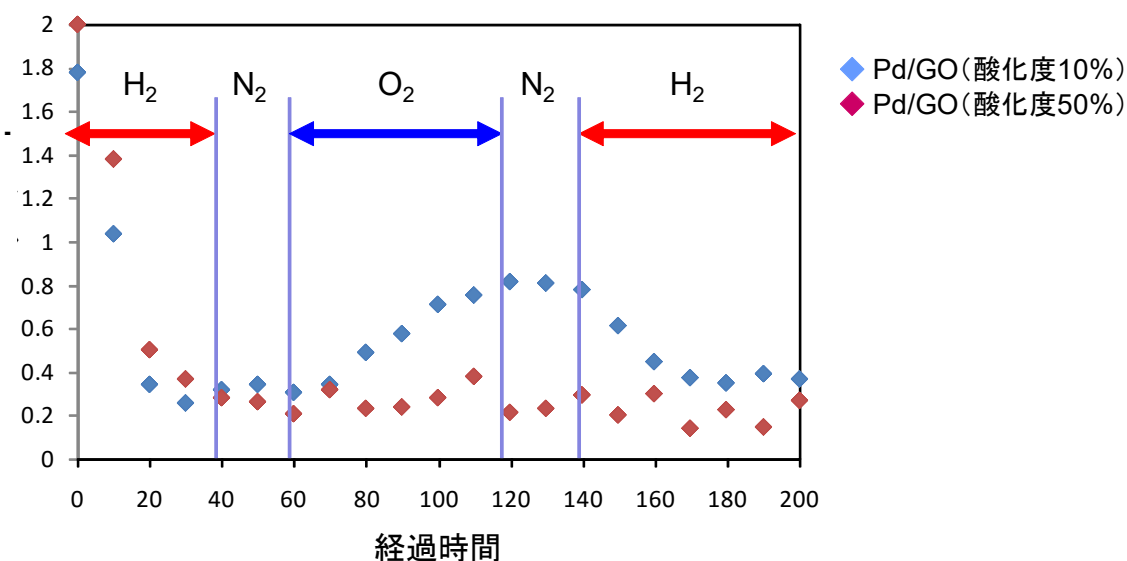


図 2. Pd K 端 XANES から算出した Pd 価数の時間依存性

参考文献：

- [1] N. Morimoto et al., *RSC Adv.* **3**, 15608 (2013).
- [2] W.S. Hummers and R.E. Offman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1957).