

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2005A0894-RI-np-TU

実施課題名：微量Ruを担持した触媒および樹脂中に微量存在するSbのXAFSによる状態解析

実施責任者：株式会社 三井化学分析センター 塩沢一成

使用ビームライン：BL19B2

実験結果：

A. 微量Ruを担持した触媒のXAFS状態解析

1. 目的

Ruを担持した固体触媒も用いることで製造プロセスを簡略化でき、環境負荷等を軽減できる可能性があることから、酸化反応の触媒として広範に用いることの検討を開始した。ここで、アルコール類の酸化反応触媒として実績のあるハイドロタルサイト、アルミナ担体、それに加えてもう1種の担体候補である酸化マグネシウムを加えた3種の担体に担持したRu触媒について、担体の違い、焼成の有無による構造の違いを解析することを計画した。

2. 方法

Ru担持量約1%の触媒を調整し、焼成前後の触媒についてXAFS測定を実施した。XAFS測定は、モノクロメータにSi(111)を用いて、Rhコートミラーにより高調波を除去し、RuK吸収端で透過法により実施した。入射光強度(I_0)、透過光強度(I)測定は、それぞれ17cm(電離ガス、 $N_2:Ar=1:1$)、31cm(電離ガス、 $Ar:Kr=3:1$)電離箱を用いた。

3. 結果

図1. 1は、例としてハイドロタルサイトに担持したRu触媒(焼成後)のXAFSスペクトルを示す。透過法で担持量1%のRu触媒について良好なXAFSスペクトルが得られることは判明した。次に、図1. 1についてEXAFS振動を抽出後、フーリエ変換して得た動径分布関数を図1. 2に示す。ハイドロタルサイトに担持した焼成後のRu触媒は、長距離のピークまで明瞭に観測されており、極めて秩序性が高い構造を有していると推測される。ここで、図1. 3に示したルチル型のRuO₂無水物の動径分布関数と比較すると、ハイドロタルサイトに担持した焼成後のRu触媒のそれと極めて類似であることが判明した。したがって、両者は、ほぼ同等の構造を有していると考えられる。また、アルミナに担持した場合も焼成後の触媒は、ハイドロタルサイト担持の場合と同様の動径分布関数を示すことから、これについても無水RuO₂の同様の構造を示すと推定される。一方、図1. 4~図1. 6に示したとおり、焼成前は、担体がハイドロタルサイト場合は、RuO₂の水和物と動径分布関数がほぼ一致したが、担体がアルミナでは、水和物、無水物(ルチル型)いずれのRuO₂とも動径分布関数は一致しなかった。ここで、表1として動径分布関数におけるピークの出現状況をまとめた。

表1 動径分布関数におけるピークの出現状況

| 触媒 | 距離 | 1.5Å | 2.2Å | 2.4Å | 2.7Å | 3.3Å | 4.2Å | 5.2Å |
|-----------------------|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 推測される結合 | Ru-O | Ru-OH | Ru-Ru | Ru-Ru | Ru-Ru | Ru-Ru | Ru-Ru |
| RuO ₂ 水和物 | 市販試薬 | ◎ | ○ | — | ○ | — | — | — |
| RuO ₂ 無水和物 | 市販試薬 | ○ | — | — | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| ハイドロタルサイト | 焼成前 | ◎ | ○ | — | ○ | — | — | — |
| | 焼成後 | ◎ | — | — | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| アルミナ | 焼成前 | ◎ | — | ○ | — | — | — | — |
| | 焼成後 | ◎ | — | — | ○ | ◎ | ○ | ○ |

◎：最高強度(またはそれに近い強度)として観測、○：ピークとして観測

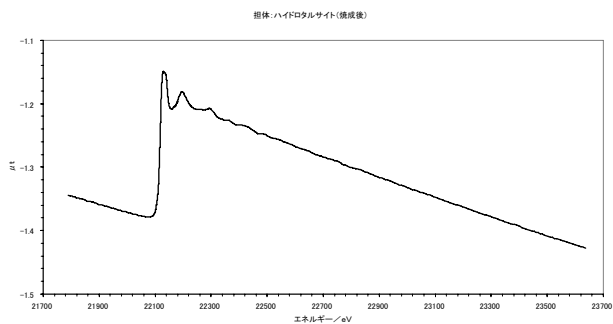


図1. 1 ハイドロタルサイト担持Ru触媒のXAFSスペクトル (焼成後)

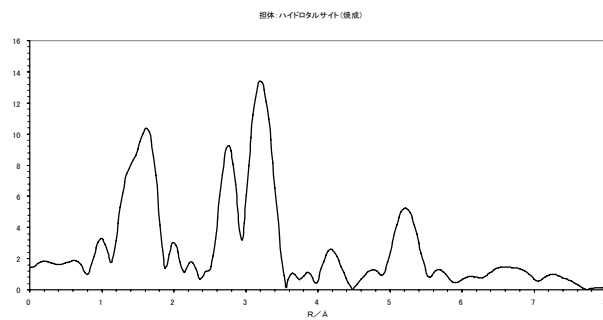


図1. 2 ハイドロタルサイト担持Ru触媒の動径分布関数 (焼成後)

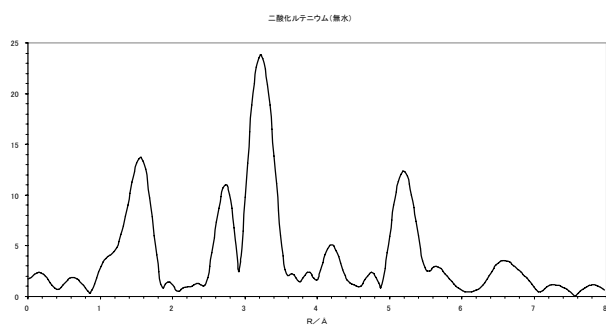


図1. 3 RuO₂無水物 (ルチル型) の動径分布関数

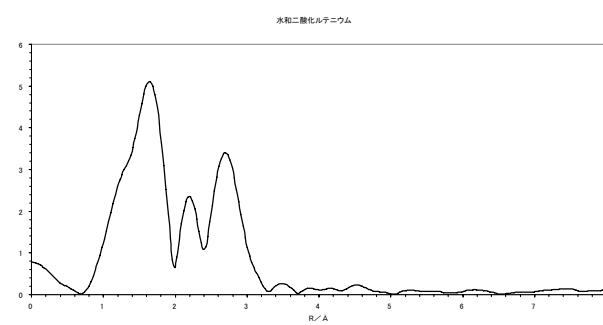


図1. 4 RuO₂水和物の動径分布関数

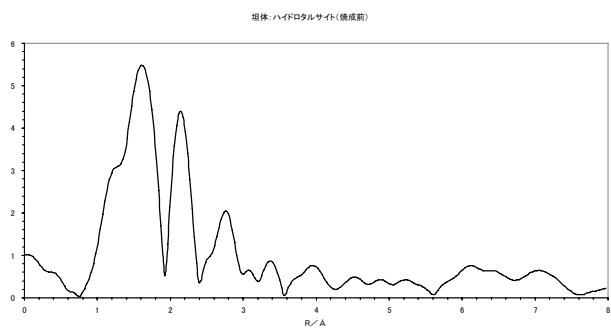


図1. 5 ハイドロタルサイト担持Ru触媒の動径分布関数 (焼成前)

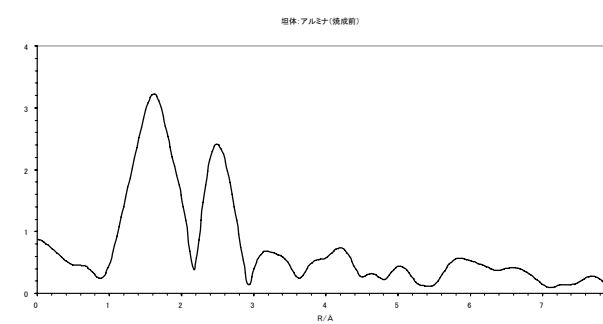


図1. 6 アルミナ担持Ru触媒の動径分布関数 (焼成前)

B. 樹脂中に微量存在するSbのXAFSによる状態解析

1. 目的

ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂は、Ge、Sb等を触媒として製造されており、触媒残渣として樹脂中に200 ppm程度存在している。これが、微量ながらこれらの元素の存在状態により樹脂物性に影響すると考えられている。そこで、樹脂中に200 ppm程度の存在するGe、Sbの状態解析のために、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設でのXAFS測定を進めてきた。Geの場合は、K吸収端のXAFS測定で、ほぼ樹脂中のGeは、酸化物(4価のGe)で存在することが把握できたが、Sbの場合は、K吸収端が30 keVを超えているため、高エネルギー加速器研究機構では、K吸収端でのXAFS測定はできなかった。そこで、SbのL(L-III)吸収端でのXAFS測定をSb-L α 検出による蛍光法にて実施してきたが、吸収強度(エッジジャンプ)が極めて小さく、長時間積算してもわずかにエッジジャンプが観測されたのみで、Sbの存在状態を推定することができなかった。そこで、30 keV以上でXAFS測定が可能で、X線の輝度が高く微量Sbでも十分な吸収強度が期待されるSpring-8におけるXAFS測定(主に蛍光法)を試みることを計画した。

2. 方法

2.1 試料

試料は、厚さ2または3mmの樹脂板を用いた。蛍光法の場合は、厚さ2mm、大きさ3cm×5cmの樹脂板1枚を使用した。蛍光法と透過法の比較のために、透過法用の試料も別途用意した。透過法の場合、K吸収端の場合、PET樹脂中の200 ppmのSbでは、吸収端でのエッジジャンプ(μt)を1程度確保するためには、1m以上の厚さが必要であるため、1m以上の厚さの試料を調整することは極めて困難であるため、上記の樹脂板を約1cm×1cmに裁断し、それらを重ねて厚さ約20cmの透過法XAFS用の使用とした。

2.2 XAFS測定

XAFS測定は、モノクロメータにSi(111)を用いて、Rhコートミラーにより高調波を除去し、Sb K吸収端で実施した。入射光強度(I_0)は、蛍光法、透過法とも、17cm電離箱(電離ガス、Ar:Kr=3:1)にて計測した。吸収強度(I)は、蛍光では多素子のGe半導体検出器、透過法は31cm電離箱(電離ガス、Kr)とした。

3. 結果

図2.1、図2.2は、それぞれ蛍光法、透過法によるPET中のSb K吸収端でのXAFSスペクトルである。また、図2.3、図2.4は、それぞれ蛍光法、透過法で測定されたEXAFS振動をフーリエ変換して得た動径分布関数である。ここで、蛍光法、透過法で測定したXAFSスペクトルより得た動径分布関数がほぼ一致したことより、PET中における200 ppm程度のSbは、蛍光法、透過法いずれでもXAFS測定が可能であることが判明した。ただし、透過法で測定するためには、少なくとも厚さ20cm程度試料が必要となるため、試料調整の容易さ等から蛍光法による測定が大幅に有利であると考えられる。

また、図2.5に示した通り、K吸収端ではSb、Sb₂O₃、酢酸アンチモン(Sb(OOCCH₃)₃)とPET中のSbで吸収端のエネルギーに差がないことから、XANESの比較でSb(0)、Sb(III)を識別することは困難であることが判明した。ただ、PET中のSbは、XANESの形状がほぼSb₂O₃、酢酸アンチモンのそれとほぼ類似であることから、Sb(III)であると推測される。Sb(0)、Sb(III)で吸収端のエネルギーに差がなかったため、図2.6として、Sb、Sb₂O₃、酢酸アンチモンとPET中のSbについて、動径分布関数を比較した。Sb₂O₃、酢酸アンチモンではSb-Sbによると推測される第2近接ピークまで明瞭に観測されるが、PET中のSbは、Sr-Oと考えられる第1近接ピークのみが認められる。したがって、SbはPET中ではSb同士は近接せずに孤立に近い状態、例えばC=Oへの配位した構造に近い状態をとっている可能性が考えられる。

謝辞ならびに反省

本課題を遂行するにあたり (財) 高輝度光科学研究センター廣沢氏を始め、産業利用推進室の方々には多大なご援助、ご協力を頂きました。この場を借りてお礼を申し上げます。本課題でRu担持触媒、PET中のSbについてのXAFS測定条件は確立でき、それぞれについて貴重な知見が得られた。ただ、異なる内容を1課題としたため、それぞれの内容とも消化不良の感が否めない。したがって、今後は、それぞれを個別の課題として利用することを計画したいと考えている。

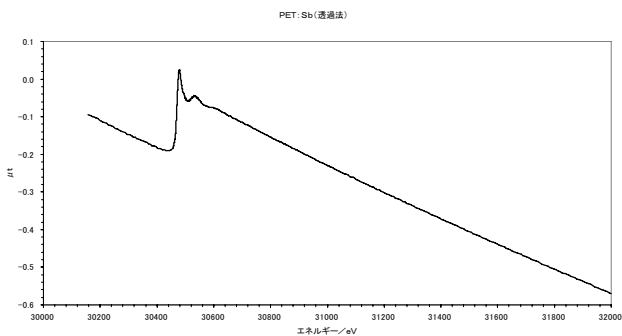


図2. 1 PET中のSbのXAFSスペクトル (透過法)

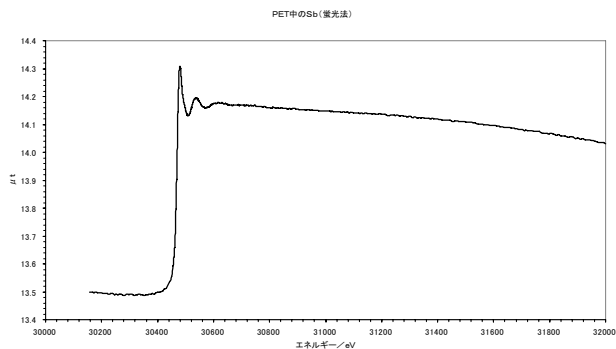


図2. 2 PET中のSbのXAFSスペクトル (蛍光法)

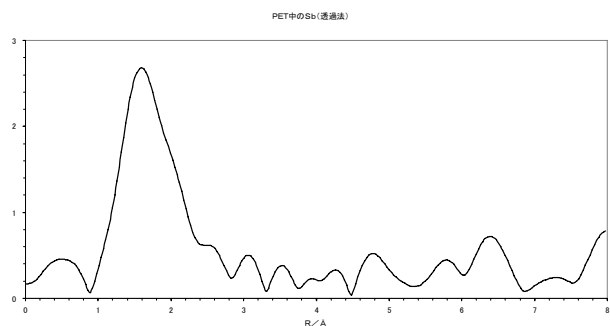


図2. 3 PET中のSbの動径分布関数 (透過法)

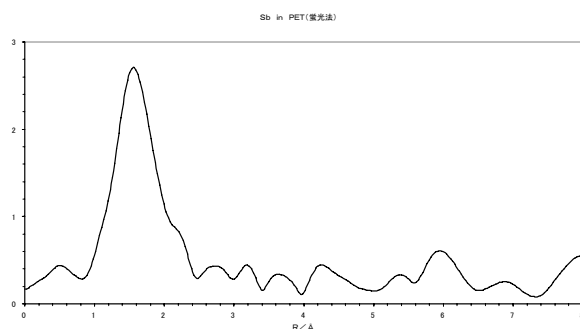


図2. 4 PET中のSbの動径分布関数 (蛍光法)

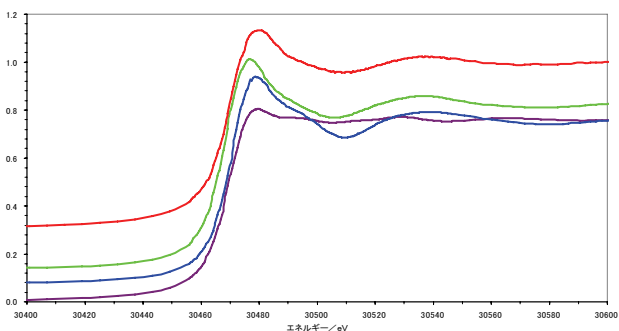


図2. 5 Sbの吸収端エネルギーの比較

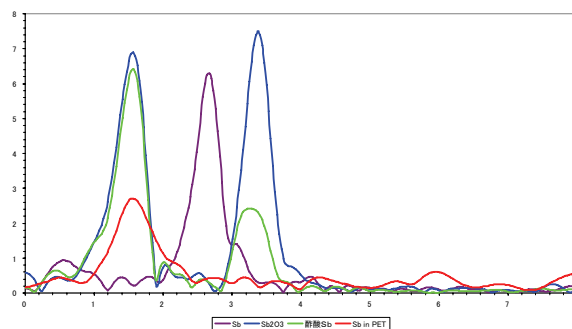


図2. 6 Sbの動径分布関数の比較

紫=Sb, 青=Sb₂O₃, 緑=酢酸アンチモン (Sb(OOCCH₃)₃), 赤=PET中のSb