

## 金属酸化物担持金属ナノ粒子触媒の触媒反応条件下における in-situ XAFS 測定

### In-situ XAFS Measurements of Metal Oxide-supported Metal Nanoparticles under Reaction Conditions

大橋 弘範<sup>a</sup>, 川本 大祐<sup>b</sup>, 張 振中<sup>b</sup>, 相川 翔平<sup>b</sup>, 相本 淳<sup>b</sup>, 山本 裕典<sup>b</sup>, 石田 玉青<sup>b</sup>,  
本間 徹生<sup>c</sup>, 徳永 信<sup>b</sup>, 横山 拓史<sup>b</sup>

Hironori Ohashi<sup>a</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>b</sup>, Zhenzhong Zhang<sup>b</sup>, Shohei Aikawa<sup>b</sup>, Jun Aimoto<sup>b</sup>,  
Yusuke Yamamoto<sup>b</sup>, Tamao Ishida<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Makoto Tokunaga<sup>b</sup>, Takushi Yokoyama<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 九大基幹教育院, <sup>b</sup> 九大院理, <sup>c</sup> (公財) 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Faculty of Arts and Science, Kyushu University, <sup>b</sup> Graduate School of Sciences, Kyushu University,  
<sup>c</sup> JASRI

ビームライン BL14B2 にて、パラジウムを担持したセリアのプロピレン流通下でのパラジウムの状態変化を測定した。触媒反応条件に極めて近い条件での XAFS (in-situ XAFS) の結果から、反応条件下で、パラジウムとプロピレンの結合 (Pd-C 結合) の生成が示唆された。

キーワード： パラジウム触媒、in-situ XAFS、Pd-C 結合

#### 背景と研究目的：

アリルアルコールは年産 40 万トン、誘導体も含めると更に大量のアリルアルコール類が製造されている。アリルアルコール類は、末端アルケンの水和 (Fig.1A) では得られないため、アルケンの酢酸によるアセトキシ化と加水分解の 2 段階を経る方法で工業的に製造されている (Fig.1B)。我々は最近、Pd 錯体及び固体 Pd 触媒を用いたアルケンからアリルアルコール類の直接 1 段階合成を見出した (Fig.1C)。この方法は反応工程を省略できるだけでなく、加水分解に必要な大量の水を削減できる画期的な反応である。この反応ではパラジウム(II)錯体と基質とで活性な  $\pi$ -アリルパラジウム(II)種を生成した後、水が求核剤となって反応が進行していると推測される。反応によって生成した Pd(0)を Pd(II)に分子状酸素などの酸化剤を用いて再酸化させることで、触媒サイクルが回転する。この反応機構を in-situ XAFS 測定により明らかにすることで、高活性触媒の開発につなげたい。そこで本課題では、基質にプロピレンを用いて、これまでに測定経験のある気相流通下での in-situ XAFS を測定することにより、固体 Pd 触媒の反応中の状態変化を追い、Pd-C 結合が形成されるかどうかを検討した。錯体触媒では溶液中の反応追跡を NMR で行うことが多いが、Pd-C 結合は NMR では観測できないので、in-situ XAFS で Pd-C 結合形成を観測できれば固体触媒のみならず、錯体触媒の反応機構解析においても in-situ XAFS は強力なツールになりえる。

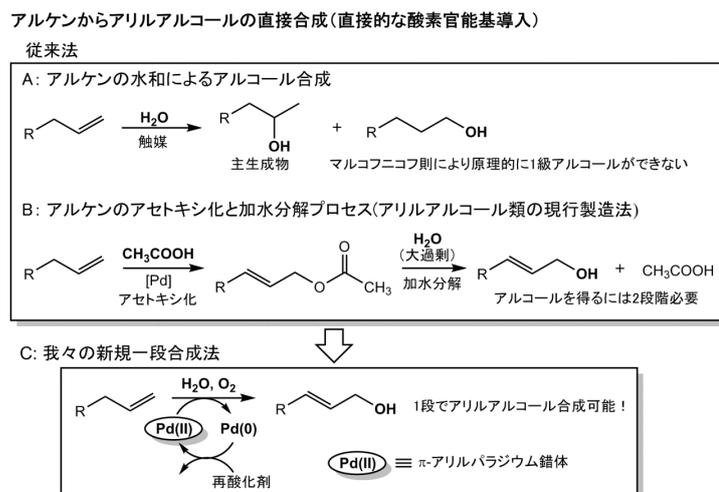


Fig. 1. Synthetic routes of allylic alcohols from alkenes.

### 実験：

標準試料としてビス( $\eta^3$ -アリル)ジ( $\mu$ -クロロ)ニパラジウム ( $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ )、ビス( $\pi$ -シンナミル)ジクロロニパラジウム ( $[\text{PdCl}(\text{cinnamyl})]_2$ ) を、測定試料には  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$  を用いた。SPring-8 の BL14B2 ビームラインにて XAFS の測定を行った。サンプルを in-situ 測定用セルに入れ、ガス流通下(プロピレン/He = 1/4, 50 mL/min)で昇温させながら、Pd K-端 in-situ XAFS 測定を行った。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena を用いた。

### 結果および考察：

プロピレンを He ガスで希釈した反応ガスを固体触媒に流通させながら、気相流通下において、Pd の価数、構造(配位子の置換)がどう変化するかを検討した。室温では XANES スペクトルより、パラジウム種は Pd(II)として存在し、動径構造関数では 1.5 Å に Pd-O 結合、2.8 Å に第 2 配位圏の Pd-Pd、Pd-O 結合に由来するピークが見られた (Fig.2 赤)。プロピレン/He を流通させながら昇温していくと、徐々に Pd(0)に近い XANES スペクトルへと変化した。100°C 以上になると動径構造関数は、1.5、2.8 Å のピークがともに減少し、新たに 2.5 Å に Pd foil と同じ Pd-Pd 結合に由来するピークと、2.0 Å にピークが現われた (Fig.2 青、緑)。106°C での動径構造関数を、標準試料である  $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ 、 $[\text{PdCl}(\text{cinnamyl})]_2$  と比較したところ、2.0 Å のピークは Pd-C 結合に由来するピークであることが示唆された (Fig.3)。

XANES スペクトルから各 Pd 種に成分分割を行った (Fig.4)。これを、温度を横軸に、各 Pd 種の成分比率を縦軸にプロットすると、100-110°C で

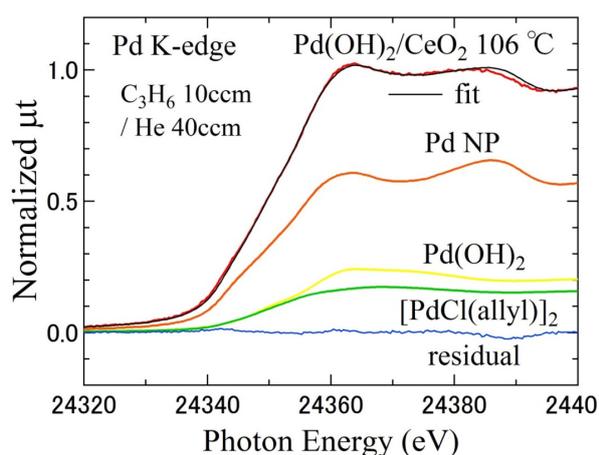


Fig.4. Fitting of XANES spectrum of  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$  with Pd(0),  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , and  $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$  components obtained in a flow of  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$  at 106°C.

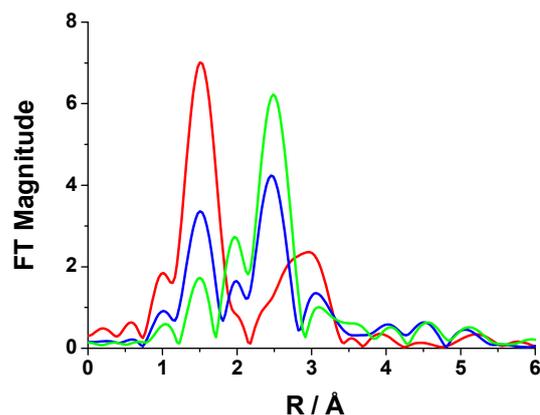


Fig.2. Radial structure functions of  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$  in a flow of  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$  (1/4, 50 mL/min). Red: 70°C, blue: 106°C, green: 130°C.

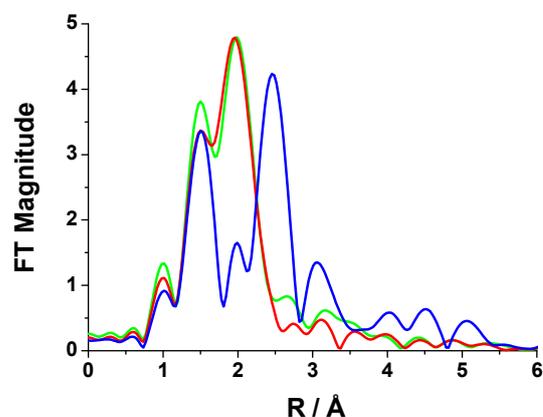


Fig.3. Radial structure functions of  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$  (blue),  $[\text{PdCl}(\text{cinnamyl})]_2$  (red), and  $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$  (green).

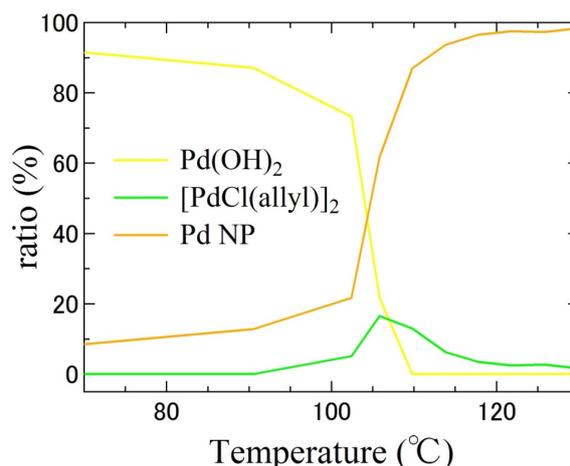


Fig.5. Relationships between temperatures and atomic ratios of Pd(0),  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , and  $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$  components in  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CeO}_2$  in a flow of  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{He}$ .

$\text{Pd}(\text{OH})_2$  は  $\text{Pd}(0)$  に還元されると同時に、標準試料である  $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$  と同様の成分がわずからながら生成していることが示唆された (Fig. 5)。しかしながら、今回用いた標準試料には Pd-Cl 結合も含んでいるので、厳密に比較することが難しい。

#### 今後の課題：

上記のように、Pd-C 結合の生成を論じるには、Pd-Cl 結合を持たない標準物質を調製する必要がある。次回の測定では Pd-C 結合のみからなる標品と比較するとともに、測定条件を最適化し、今回の精度以上に Pd-C 結合の形成を明らかにしていきたい。また、本反応は液相反応にも利用できることから、液相反応中での固体触媒の in-situ XAFS による触媒金属・担体酸化物の機能解明につなげたい。