

高効率かつ高選択的なオレフィン水素化を実現する合金触媒の
XAFS 解析を用いた触媒構造の解明
**Clarification of the Catalyst Structure of Alloy Catalysts Enabling High
Activity and Selectivity in Hydrogenation of Olefins by XAFS Analysis**

田村 正純, 柏 家奇, 中川 善直, 富重 圭一
Masazumi Tamura, Bai Jiayiq, Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige

東北大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Tohoku University

スチレンの水素化に高活性、高選択性を示す Ir-Ni/SiO₂ 触媒の XAFS 解析を行った。XANES 及び EXAFS の結果から、Ir 及び Ni はメタル状態であり、カーブフィッティングの結果から Ir-Ni 結合、Ni-Ir 結合が観測されたことから、合金を形成していることが示唆された。Ir-Ir 結合及び Ir-Ni 結合の配位数から合金組成は Ni/Ir 比で 0.3 程度であり、その結果は、XRD の結果と矛盾しないことが確認できた。

キーワード： 水素化、オレフィン、合金、EXAFS、XANES

背景と研究目的：

持続可能な社会の実現のためには環境負荷の少ない触媒プロセスの開発が必要不可欠である。不均一系触媒は均一系触媒持続可能な社会の実現のためには環境負荷の少ない触媒プロセスの開発が必要不可欠である。不均一系触媒は均一系触媒に比べ、高い耐熱性、反応温度の向上による反応速度の高速化、生成物と触媒との高い分離性、再生利用性などの観点から望ましい。しかしながら、多くの不均一系触媒では主金属として貴金属が用いられるため、貴金属使用量を減らす触媒設計が求められている。一方、オレフィンの水素化反応は、石油化学における重要な素反応であり、高効率な固体触媒の開発が求められている。特に、オレフィンのみを選択的に水素化する触媒の設計は、均一系触媒に比べ不均一系触媒では活性点の不均一性により、難しいとされており、より精密な触媒設計が求められる。本研究では、オレフィンのみを選択的に水素化する触媒の開発を目指しており、触媒構造解析やそれに基づいた反応機構解明により触媒設計指針が得られることで、より高効率かつ高選択的な触媒が開発され、新しい触媒プロセスの構築、既存プロセスの改良に大いに貢献できる。

当研究室では、これまで、金属酸化物修飾貴金属触媒や金属-異種金属などのヘテロな原子からなる活性点を利用した触媒設計を行い、水素を用いた水素化や水素化分解に有効な固体触媒の開発を行ってきた。金属酸化物修飾貴金属触媒では、基本的に貴金属と金属酸化物の界面が活性点であり、水素が不均等開裂することで活性な水素種であるヒドリドが生成し、高い活性、選択性が発現することを明らかにしてきた。また、これらの知見を生かし、不飽和アルデヒド化合物の選択的水素化反応に適用することで、Ir-ReO_x/SiO₂ や Ir-MoO_x/SiO₂ が高選択的にアルデヒド基を水素化できることを見出してきた[1-3]。このような研究の中で、Ir/SiO₂ への第二金属種添加効果を検討していた際に、Ni を添加することでカルボニル基の水素化がほとんど起こらず、オレフィン基のみを選択的に水素化することを見出し、さらに、活性が大幅に向上することを見出した。スチレンの水素化において、Ir-Ni/SiO₂ 触媒における Ni 量依存を検討した結果、Ni/Ir=1 で最大活性となりエチルベンゼンの選択性は>99.9%であり、Ir/SiO₂ や Ni/SiO₂ 単独に比べて 7 倍以上の活性を示した。また、XRD 測定の結果、Ir と Ni は合金を形成しており、ベガード則より、Ir-Ni/SiO₂ (Ni/Ir=1, Ir: 4wt%, Ni: 1.2 wt%)の触媒では Ni : Ir=0.3 : 1 の合金の形成が示唆された。そこで、本研究では、触媒の酸化状態、合金状態を明らかにするために、XAFS 測定を行った。

実験：

XAFS 用サンプルの調製については、反応後サンプルは標準反応後(触媒 0.02 g, スチレン 200 mmol, メタノール 30 g, 水素 8 MPa, 303 K, 0.5 h)、触媒を空気に触れないように N₂ 下グローブボックス内でプラスチック容器に移し、測定に用いた。反応前、還元後のサンプルは、焼成後触媒を直径 10 mm のディスク成型し、773 K、1 h 水素還元した後、反応後サンプルと同様に N₂ 下グローブボックス内で、プラスチック袋に移し、測定に用いた。還元後サンプルに関しては 2 度測定を行った。XAFS 測定は以下のようにして行った。Ir L₃ 端測定においては、I₀ 及び I のイオンチャンバーは 85% N₂ + 15% Ar 及び 50% N₂ + 50% Ar でそれぞれ満たし測定した。Ni K 端測定においては、I₀ 及び I のイオンチャンバーは 100% N₂ 及び 15% N₂ + 85% Ar でそれぞれ満たし測定した。触媒層の厚みは Ir L₃ 端及び Ni K 端共にエッジジャンプで 0.2-1 程度になるように調整した。Ir L₃ 端 XAFS データは透過法で、Ni K 端 XAFS データは 19 素子 SSD を用い蛍光法で測定した。EXAFS 解析に関しては、スプラインスムージング法を用いて EXAFS 振動を抽出し、k³ で重みづけした EXAFS 振動をフーリエ変換することで、動径分布関数を得た。逆フーリエデータはカーブフィティング解析法を用いて得た。カーブフィティング解析に関しては、Ir-Ir 結合及び Ni-Ni 結合は Ir 粉末と Ni 箔の XAFS データから実験に基づいた位相シフト及び振幅関数を抽出した。Ir-Ni 結合及び Ni-Ir 結合の理論関数は FEFEX8.2 プログラムを用いて算出した。EXAFS 及び XANES 解析は REX2000, ver. 2.5.9(リガク)を用いて行った。

結果および考察：

Ir-Ni/SiO₂ (Ni/Ir=1) の XAFS 解析結果を図 1-4 及び表 1,2 に示す。還元後サンプルに関しては 2 度測定を行ったがほぼ同等のデータが得られている。Ir-Ni/SiO₂ の反応前後、Ir/SiO₂ の Ir L₃ XANES スペクトルを図 1 に、Ir L₃-edge EXAFS スペクトルを図 3 に示す。標準サンプルとして、Ir powder と IrO₂ の測定も合わせて行った。Ir L₃-edge XANES の結果、Ir-Ni/SiO₂ サンプルのエッジジャンプ強度は IrO₂ に比べて大きく低下していることがわかった(図 1)。また、Ir L₃-edge EXAFS スペクトルから、Ir-Ni/SiO₂ サンプルでは Ir-Ir 結合のみに帰属されるピークが観測され、Ir-O 結合に帰属されるピークが観測されなかった(図 3)。ことから、Ir はメタル状態で存在していることが示唆された。この結果は、TPR や XRD の結果とよく一致する。一方、Ni K-edge XANES スペクトルを図 2 に、Ni K-edge EXAFS スペクトルを図 4 に示す。Ni K-edge XANES の結果、Ir-Ni/SiO₂ サンプルのエッジジャンプ強度が大きく低下していることがわかった(図 2)。また、Ni K-edge EXAFS から Ni-O 結合に帰属されるピークが Ir-Ni/SiO₂ サンプルでは観測されなかった(図 4)。ことから、Ni もメタル状態で存在していることが示唆された。この結果も TPR や XRD の結果とよく一致する。そこで、各 EXAFS のカーブフィティング解析を行った(表 1,2)。Ir L₃-edge EXAFS のカーブフィティングの結果から、Ir-Ir 結合に加え、Ir-Ni 結合が観測され、その配位数(CN)比率は反応前後でほとんど変化しないことが分かった。約 30%程度が Ni から成る Ir-Ni 合金と推察された。また、Ni K-edge EXAFS カーブフィティングの結果から、Ni-Ir 結合が観測され、Ir-Ni 結合と同程度の結合数で良くフィッティング可能であった。これまでの結果から、XRD 測定より、ベガード則より求めた合金組成は Ni/Ir=0.3 であり、約 25%が Ni、75%が Ir に相当する。

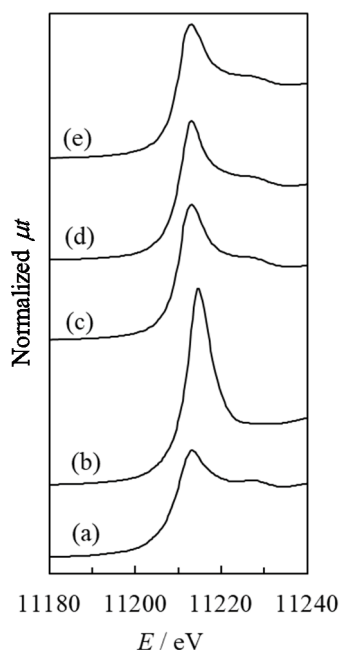


図 1 Ir L₃-edge XANES spectra: (a) Ir powder, (b) IrO₂, (c) Ir-Ni/SiO₂ after reduction, (d) Ir-Ni/SiO₂ after reduction new, (e) Ir-Ni/SiO₂ after reaction.

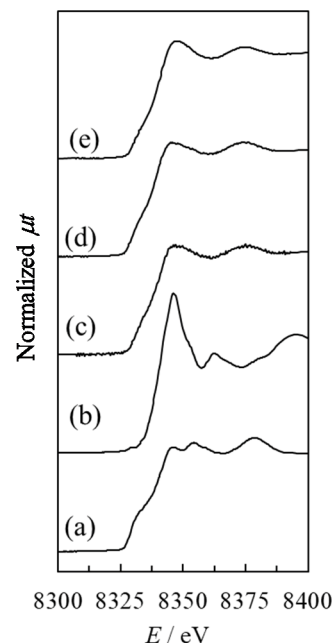


図 2 Ni K-edge XANES spectra: (a) Ni foil, (b) NiO, (c) Ir-Ni/SiO₂ after reduction, (d) Ir-Ni/SiO₂ after reduction new, (e) Ir-Ni/SiO₂ after reaction.

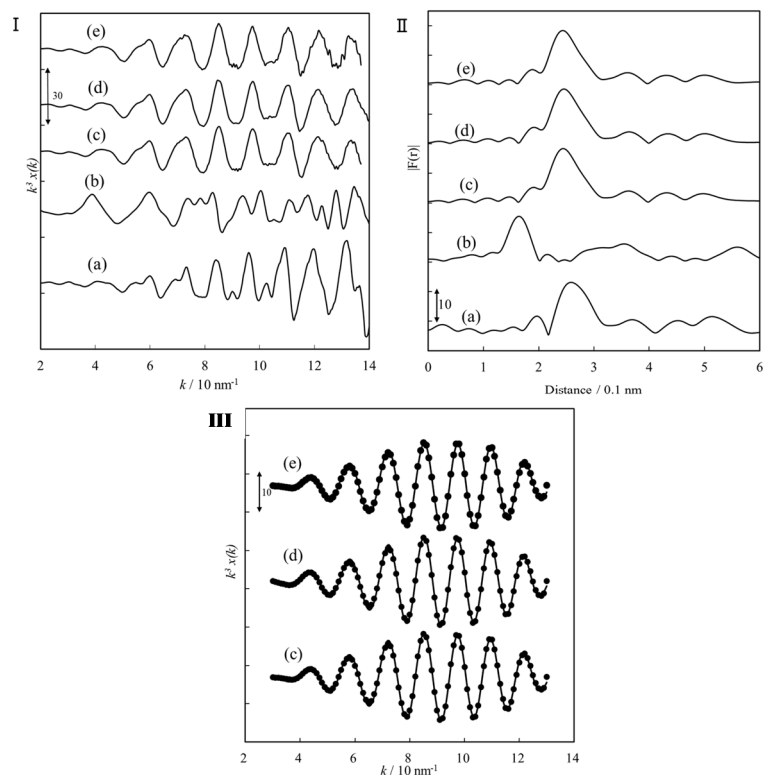


Figure 3 (I) k^3 -Weighted EXAFS oscillations. (II) Fourier transform of k^3 -weighted Ir L_3 -edge EXAFS, FT range: 30–130 nm^{-1} . (III) Fourier filtered EXAFS data (solid line) and calculated data (dotted line), Fourier filtering range: 0.168–0.322 nm. (a) Ir powder, (b) IrO₂, (c) Ir-Ni/SiO₂ after reduction, (d) Ir-Ni/SiO₂ after reduction new, (e) Ir-Ni/SiO₂ after reaction.

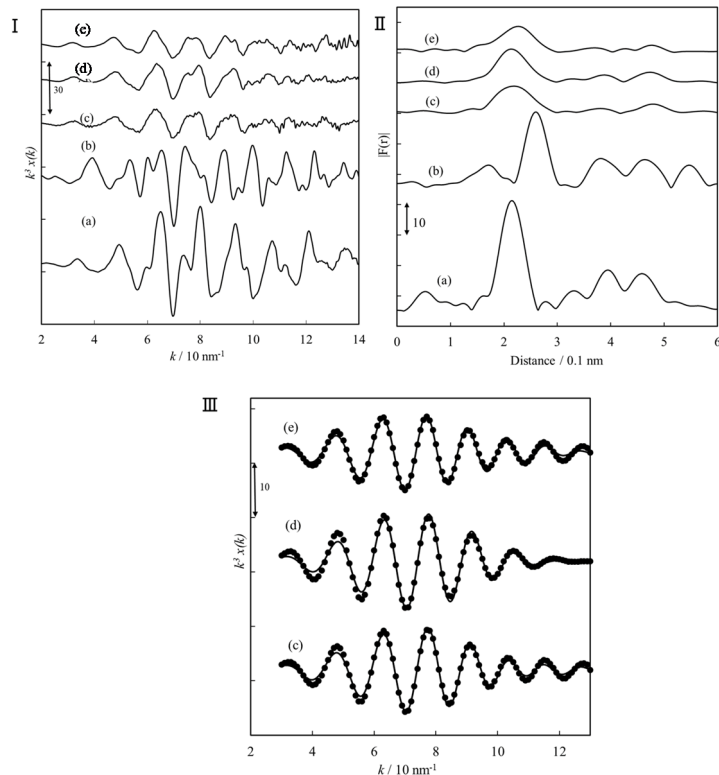


Figure 4 (I) k^3 -Weighted EXAFS oscillations. (II) Fourier transform of k^3 -weighted Ni L_3 -edge EXAFS, FT range: 30–130 nm^{-1} . (III) Fourier filtered EXAFS data (solid line) and calculated data (dotted line), Fourier filtering range: 0.150–0.298 nm. (a) Ni foil, (b) NiO, (c) Ir-Ni/SiO₂ after reduction, (d) Ir-Ni/SiO₂ after reduction new, (e) Ir-Ni/SiO₂ after reaction

表 1. Curve fitting results of Ir L_3 -edge EXAFS of Ir-Ni/SiO₂ (Ir 4wt%, Ni/Ir=1).

Catalyst	Shells	CN ^a	$R / 10^{-1} \text{ nm}^b$	$\sigma / 10^{-1} \text{ nm}^c$	$\Delta E_0 / \text{eV}^d$	$R_f / \%^e$
Ir-Ni/SiO ₂ after reduction	Ir-Ir	8.9	2.73	0.067	-1.7	0.5
	Ir-Ni	2.8	2.60	0.071	10.0	
Ir-Ni/SiO ₂ after reduction	Ir-Ir	8.9	2.73	0.062	-1.9	0.6
	Ir-Ni	2.8	2.60	0.074	9.8	
Ir-Ni/SiO ₂ after reaction	Ir-Ir	8.9	2.72	0.067	-1.0	0.4
	Ir-Ni	2.7	2.60	0.070	10.0	
Ir powder	Ir-Ir	12	2.77	0.06	0	-

^aCoordination number. ^bBond distance. ^cDebye-Waller factor. ^dDifference in the origin of photoelectron energy between the reference and the sample. ^eResidual factor. Fourier filtering range: 0.163–0.322 nm.

表 2. Curve fitting results of Ni K -edge EXAFS of Ir-Ni/SiO₂ (Ir 4wt%, Ni/Ir=1).

Catalyst	Shells	CN ^a	$R / 10^{-1} \text{ nm}^b$	$\sigma / 10^{-1} \text{ nm}^c$	$\Delta E_0 / \text{eV}^d$	$R_f / \%^e$
Ir-Ni/SiO ₂ after reduction	Ni-Ni	7.2	2.51	0.108	-3.5	2.9
	Ni-Ir	2.8	2.60	0.080	0.6	
Ir-Ni/SiO ₂ after reduction-new	Ni-Ni	7.2	2.51	0.098	-9.1	3.1
	Ni-Ir	2.8	2.60	0.103	0.8	
Ir-Ni/SiO ₂ after reaction	Ni-Ni	7.2	2.53	0.116	-2.4	2.5
	Ni-Ir	2.8	2.60	0.084	-2.0	
Ni foil	Ni-Ni	12	2.49	0.060	0	-

^aCoordination number. ^bBond distance. ^cDebye-Waller factor. ^dDifference in the origin of photoelectron energy between the reference and the sample. ^eResidual factor. Fourier filtering range: 0.150–0.298 nm.

仕込みの Ni/Ir 比は 1 であることから、Ni 単独の粒子も存在すると考えられ、実際、XRD でも Ni メタルに相当するピークが観測されている。従って、EXAFS のカーブフィッティングの結果は XRD の結果と矛盾しない。従って、Ir、Ni はメタル状態で存在し、Ni/Ir 比が約 0.3 の合金を形成していることを支持するデータを XAFS 解析から得ることができた。また、Ni K -edge EXAFS カーブフィッティングの結果、Ni-Ni 結合の CN が小さいことから、Ni 単独の粒子は比較的小さい粒子も含んでいることも示唆された。

今後の課題：

Ir-Ni/SiO₂ 触媒の Ni 量を変化させて測定を行っていく予定であるが、Ni 側の XAFS 強度が弱く、高精度なフィッティング結果を得るためには、より良質なデータの取得が必要不可欠である。

参考文献：

- [1] M. Tamura, K. Tokonami, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Chem. Commun.* **49**, 7034 (2013).
- [2] M. Tamura, K. Tokonami, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.* **6**, 3600 (2016).
- [3] M. Tamura, K. Tokonami, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 3685 (2017).