

フロー合成を指向した高分子ナノ構造担持金属触媒の創製：
高分子により安定化された遷移金属種の XAFS を用いた局所構造解析
**Development of Nanostructured Polymeric Transition Metal Catalysts and
Flow Reaction System**

佐藤 太久真^a, 松本 一希^b, 山田 陽一^a
Takuma Sato^a, Kazuki Matsumoto^b, Youichi Yamada^a

^a 国立研究開発法人 理化学研究所, ^b(株)DFC
^aRIKEN CSRS, ^bDFC Co. Ltd.

シリコン基板上に形成したナノワイヤーアレイ表面に直接固定化したロジウムナノ粒子触媒の化学状態を調べるため、Rh-K 端 XAFS の測定を行った。試料の厚みのため 19SSD 検出器を用いて蛍光法を適用し、シリコン基板に由来する強い回折が検出器に与える影響を避けるため試料は回転ステージ上に装着しステップスキャンで測定を行った。その結果、ロジウムは金属ナノ粒子の状態固定化されていることを示す結果を得た。

キーワード： ロジウム触媒, シリコンナノワイヤーアレイ, 不均一系触媒, XAFS

背景と研究目的：

遷移金属触媒を用いた化学変換は、物質およびエネルギーの両面において日本国民の社会生活を支える基盤的な科学技術である。現在、工業的に触媒となる金属の多くは生産量の観点から希少性が高く、高価であり、また地域的に偏在している。したがって、触媒金属の安定的な利用を継続し、社会生活と経済活動を持続可能なものとするために、地殻存在量の少ない希少な触媒金属種を固定化すること、および金属の液相への漏出と回収不能な状態での廃棄処理を限りなくゼロに近づけること、すなわち回収再利用可能な金属触媒の開発は、極めて重要な課題である。

理化学研究所グリーンナノ触媒研究チームと DFC 社は、高活性で回収再利用可能な不均一系触媒の開発およびフロー反応の開発に取り組んでいる。現在、シリコン基板上に担持した触媒を実装した新規なフロー反応デバイスの開発を行い、水素化反応への適用を検討している。また、シリコン基板上に化学エッチングによりシリコンナノワイヤーアレイを形成し、フッ化水素酸処理することにより最表面を水素終端したのち、そのものをパラジウム塩溶液に浸漬して得たシリコンナノワイヤーアレイ担持パラジウムナノ粒子触媒 (SiNA-Pd) が、種々の化学変換反応について極めて高い触媒活性を示すと同時に、著しい活性の低下を伴うことなく回収再利用が可能であることを既に報告している[1]。

最近、我々は類似の手法により調製したロジウム触媒 (SiNA-Rh) が水素雰囲気において一酸化炭素の脱離を伴う脂肪酸の脱カルボキシ化反応を触媒することを見出した。本反応を水素化バイオ燃料の製造に応用することができれば、この反応における副生成物である一酸化炭素は工業的に液体炭化水素を製造する過程である Fischer-Tropsch 法の原料物質の一つとしても知られており、この過程は二酸化炭素を排出しない効率的な物質変換となる。X 線光電子分光 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて SiNA-Rh のロジウムの化学状態を調べたところ、ロジウム酸化物および塩化物からなる多様な表面化学種の存在が示唆された。これは光電子の固体中での平均自由行程に由来する XPS の表面感受性を反映している。そこで、金属ナノ粒子としての状態を評価するため、より内部的な情報を得ることができる Rh-K 端の X 線吸収微細構造 (XAFS : X-ray absorption fine structure) 測定を SPring-8 の高強度放射光を利用して行った。

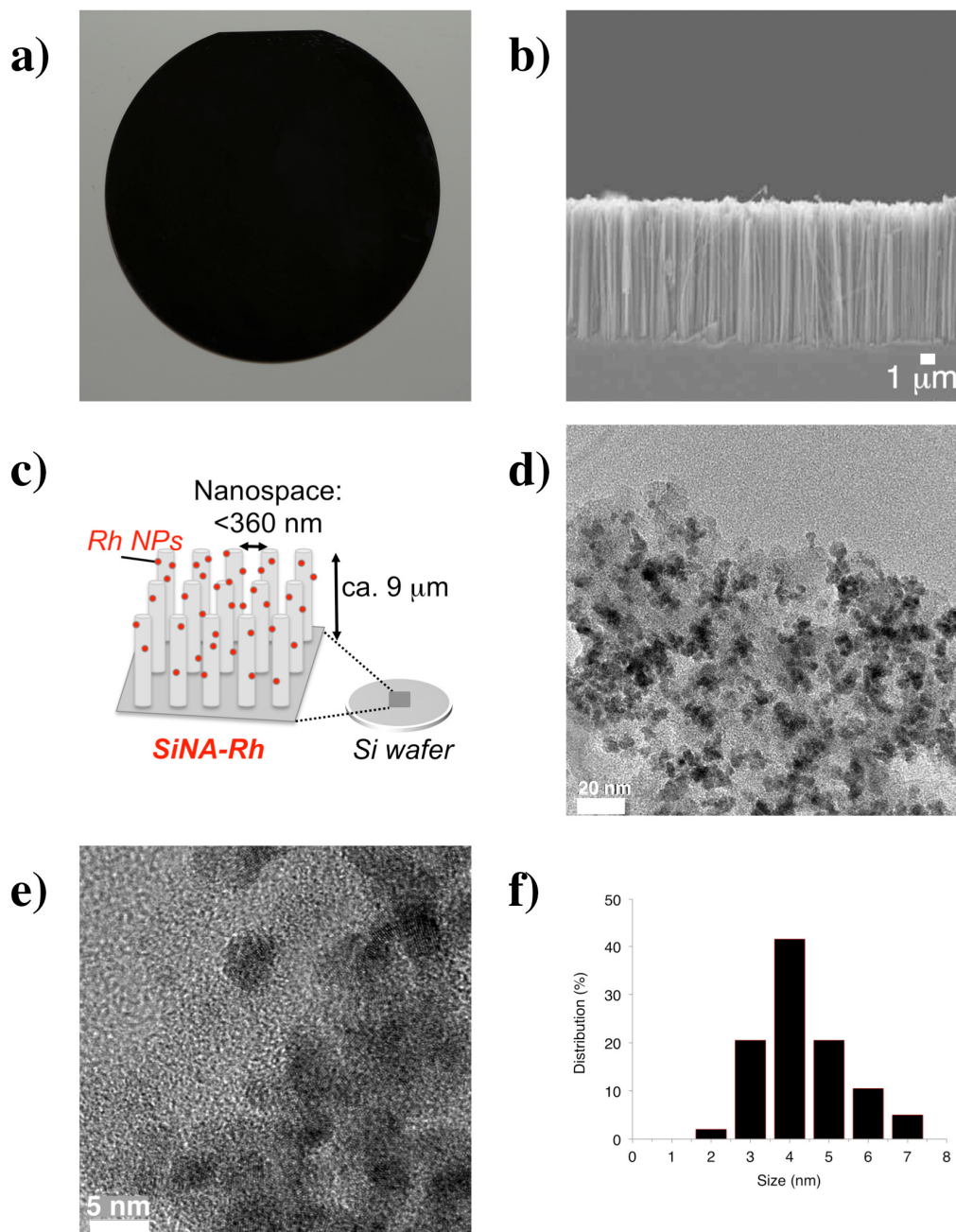


図1. シリコンナノワイヤーアレイ担持 Rh ナノ粒子触媒: (a)触媒の外観 ($\phi = 5$ cm); (b) SEM 像; (c)触媒の模式図; (d)および (e) TEM 像; (f) Rh ナノ粒子の粒径分布

実験:

実験は BL14B2 ビームラインで行った。測定に用いた触媒試料はシリコンナノワイヤーアレイの表面に担持されたロジウムナノ粒子触媒 (SiNA-Rh) である。基板表面は化学エッチングによりナノワイヤーアレイ構造となっており、その最表面にロジウムナノ粒子が固定化されている。基板の厚みは $300 \mu\text{m}$ 、シリコンナノワイヤーの長さは基板法線方向に $9 \mu\text{m}$ 程度、ロジウムナノ粒子の粒径は TEM 観察の結果によれば $2\text{--}7 \text{ nm}$ 程度である。5 インチ基板状の試料を約 1 cm 角に切断したのち測定に供した。大気中、室温で Rh-K 端 (23.2 keV) の XAFS 測定を行った。モノクロ結晶は Si(311)を使用した。触媒試料中の測定元素 (ロジウム) は基板表面にあり、基板の厚みのため透過測定が困難であったので、試料を斜入射配置とし、19SSD 検出器を用いて蛍光法で測定した。また、結晶性物質であるバルクシリコンに由来する強い回折 X 線の影響を回避するため、回転ステージ上に取り付け、ステップスキャンを行った。

結果および考察：

図 2 に示すような XANES スペクトルを得た。標準試料として用いた Rh 箔と Rh(III)₂O₃ のスペクトルの比較から、ロジウムは金属ナノ粒子として基板表面に担持されていることが分かった。

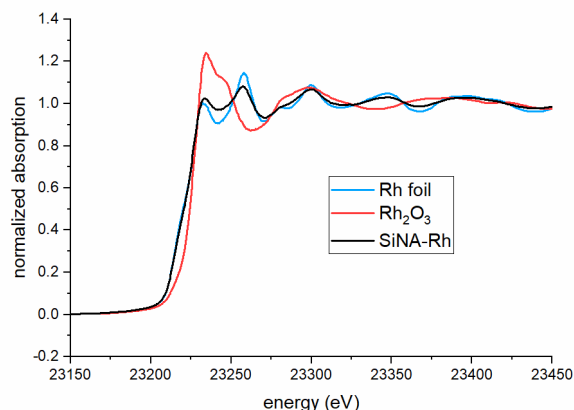


図 2. SiNA-Rh, Rh 箔, および Rh(III)₂O₃ の XANES スペクトル

一方で、図 3 に示すように、SiNA-Rh のスペクトルに対して金属ロジウムの第一配位圏 (2.0–2.7 Å) について FEFF を用いてフィッティングを行ったところ、ロジウム原子の平均配位数は 7.3 ± 0.5 であった ($R = 0.0012$, $r(\text{Rh-Rh}) = 2.685 \pm 0.002$ Å, $\sigma^2 = 0.0056 \pm 0.0003$)。バルク状態の金属ロジウムに比べ明らかな配位数の減少がみられたことから、TEM 観察の結果が裏付けられた。

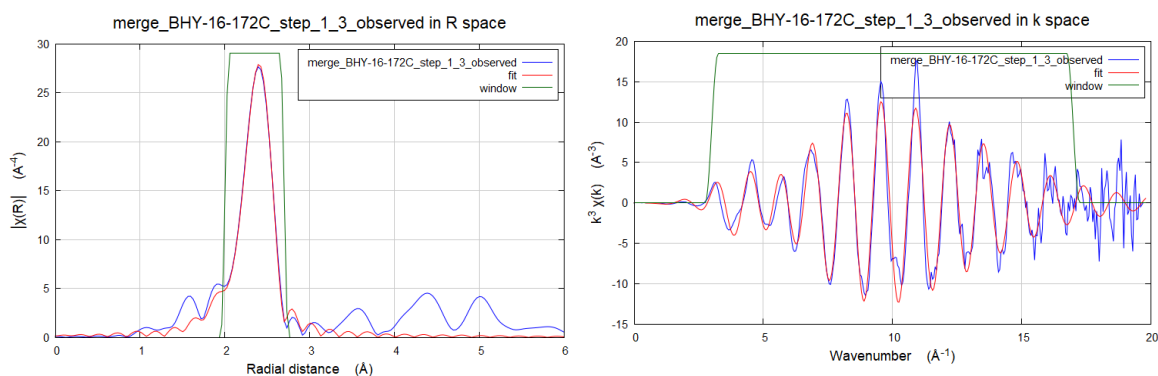


図 3. SiNA-Rh の EXAFS および FEFF によるフィッティング (RSF, $k^3\chi(k)$)

参考文献：

- [1] Yamada, Y. M. A.; Yuyama, Y.; Sato, T.; Fujikawa, S.; Uozumi, Y. A, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 127 (2014).