



選択的水素化反応に高活性を示す 担持金属触媒の局所構造解析

大山順也
名古屋大学

1. 測定実施日

平成 25 年 12 月 19 日 1 シフト BL5S1
平成 26 年 2 月 19 日 3 シフト BL5S1
平成 26 年 3 月 11 日 3 シフト BL5S1
平成 25 年 3 月 11 日 1 シフト BL5S2

2. 概要

γ - Al_2O_3 担持 Au ナノ粒子 ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) の選択的水素化反応活性のサイズ依存性が反応物によって変化する原因を明らかにするために、Au L_3 殻 XAFS 分光法を用いて、反応物の Au への吸着を評価した。

3. 背景と研究目的

Au 触媒は、不飽和アルデヒドやニトロ化合物の水素化に対して高い選択性を有することが知られている。我々は最近、 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて不飽和アルデヒドおよびニトロ化合物の水素化反応を行い、Au 粒子サイズ依存性を検討した。その結果、反応物によって反応活性の粒子サイズ依存性が異なることを見出した。本研究では、反応物によって粒子サイズ依存性が異なることの原因を明らかにするために、XAFS 分光法を用いて、Au への反応物の吸着を評価した。

4. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターの XAFS 専用ビームライン BL5S1 にて $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の Au L_3 殻 XAFS 測定を行った。Au は Al_2O_3 に析出沈殿法を用いて担持し、種々の条件で Al_2O_3 上に Au ナノ粒子を生成させた。Au ナノ粒子調製条件は、具体的に、水素下で 200、300、350、400°C、1 時間加熱処理、また、500°C、4 時間で空气中焼成である。これらのサンプルは、収差補正透過型電子顕微鏡 (Cs-TEM) 観察、および、XAFS 解析 (あいち SR、BL5S1、課題番号：2503061、課題名：原子スケールでサイズ解析した担持 Au 触媒の電子状態と局所構造解析) により、調製温度が高いほど粒子サイズが大きくなることを明らかにした。¹⁾

触媒は、事前に所属機関で調製しペレット化した。ペレットは 1 つの触媒に

つき 3 枚用意し、1 枚はそのまま、1 枚はベンズアルデヒドに浸し、もう 1 枚はニトロベンゼンに浸して XAFS 測定を行った。

Au L₃ 殻 XAFS 測定は、蛍光法で行い、検出器には、ライトルディテクタを使用した。蛍光フィルターには、Ga フィルターを用いた。

5. 結果および考察

Au/Al₂O₃ をベンズアルデヒドに浸し、Au L₃ 殻 XANES スペクトルを測定したところ、ベンズアルデヒドを加える前後で XANES スペクトルが変化した (Fig. 1)。具体的には、ベンズアルデヒドを加えることで Au L₃ 殻の white line 直後 (11925–11950 eV 付近) の X 線吸収が大きくなった。これは、ベン

ズアルデヒドが Au ナノ粒子に吸着したことによる変化であると考えられる。一連の Au/Al₂O₃ について、ベンズアルデヒド吸着前後の XANES スペクトルを測定し、差スペクトルを得た。差スペクトルの 11920–11935 eV 付近

の面積を求めたところ、その面積は、調製温度が高くなるにつれて大きくなるのが分かった。興味深いことに、この面積に対してベンズアルデヒド水素化反応活性をプロットすると直線関係となった。これより、ベンズアルデヒドの Au への吸着が反応に関与することが示唆された。一方、同様の実験を、ニトロベンゼンを用いて行った。その結果、すべての Au/Al₂O₃ の XANES スペクトルはほとんど変化しなかった。ニトロベンゼンは、ベンズアルデヒドに比べて、Au へ吸着しない、あるいは、吸着は非常に弱いことが示唆された。この結果から、反応物の Au への吸着の違いが、粒子サイズ依存性の違いの原因であると考えた。

6. 今後の課題

本研究では、金属として Au、担体として Al₂O₃ のみを用いたため、金属や担体の違いによって反応物の吸着が異なるのかを XAFS を用いて検討したい。

7. 参考文献

1) Ohyama, J.; Esaki, A.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A., *RSC Advances* **2013**, *3* (4), 1033–1036.

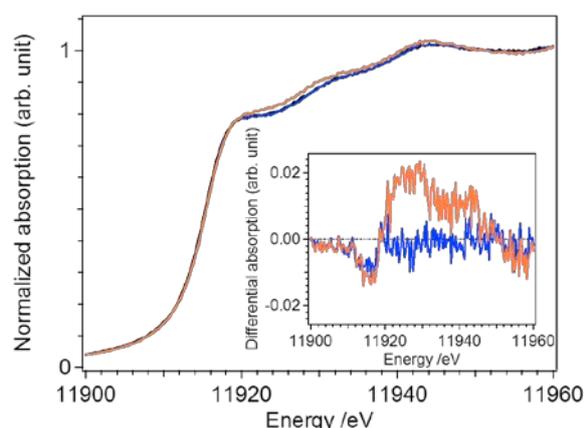


Fig. 1 Au L₃ edge XANES spectra of Au/Al₂O₃ prepared at 200°C (black), that with benzaldehyde (red) and nitrobenzene (blue). The inset is the difference spectra due to adsorption of benzaldehyde (red) and nitrobenzene (blue).