



## 高分子担持 Ru 触媒の構造解析

朝倉博行<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京都大学 ESICB, <sup>2</sup>京都大学

キーワード : Ru 触媒

### 1. 背景と研究目的

ビピリジン骨格を有する高分子に各種 Ru のハロゲン塩を担持した Ru 触媒が、CO 酸化反応に高い活性を示すことがわかっている。既に Ru K-edge XAFS 測定を行っており、Ru 塩がビピリジン骨格に配位していることがわかっている。本実験では、Ru L<sub>2</sub>-edge XANES 測定により、触媒活性に影響する Ru の d 電子の状態をより詳細に検討することで、ハロゲンのおよびその他の配位子による電子状態の変化と触媒活性の関係を明らかにすることを目的に実験を行った。

### 2. 実験内容

あいち SR BL6N1 にて、各種高分子担持 Ru 触媒の He 雰囲気下における転換電子収量法および蛍光収量法による Ru L<sub>3</sub>および L<sub>2</sub>-edge XANES の同時測定を行った。蛍光収量法で得られたスペクトルは転換電子収量法に比べ、スペクトル形状が全体的に減衰しており、いわゆる自己吸収効果によって、不適切なスペクトルになっていると考えられた。また、共存する Cl K-edge (2822 eV) と Ru L<sub>3</sub>-edge (2838 eV) が近接していること、Ru L<sub>2</sub>-edge (2967 eV) が Ru L<sub>3</sub>-edge と近接しており、その EXAFS 振動が L<sub>2</sub>-edge XANES 領域に影響するため、厳密な議論は困難であるが、転換電子収量法により測定した Ru L<sub>2</sub>-edge XANES に着目して検討を行った。

### 3. 結果および考察

図 1 には、RuCl<sub>3</sub> を前駆体として用いてビピリジン骨格を有する高分子に担持した Ru 触媒 (Ru-Cl-n (n=1~4)) の Ru L<sub>2</sub>-edge XANES スペクトルを示す。Ru の金属微粉末に対して、いずれの触媒のホワイトラインも高エネルギー側にシフトしており、Ru は 2 価あるいは 3 価の状態で存在していると考えられる<sup>[1]</sup>。また、Ru-Cl-1, Ru-Cl-2 のホワイトラインが同程度に高く、Ru-Cl-3, Ru-Cl-4 はかなり低いことがわかった。ホワイトラインは 2p<sub>1/2</sub> から 4d 軌道への電子遷移に帰属することができ、ピーク高さは 4d 軌道の空き具合を反映していると考えられる。また、ホワイトラインの幅は 4d 軌道の広がりも反映していると考えられる。

触媒活性との関係については、現在検討中である。

### 4. 参考文献

[1]. *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 40966.

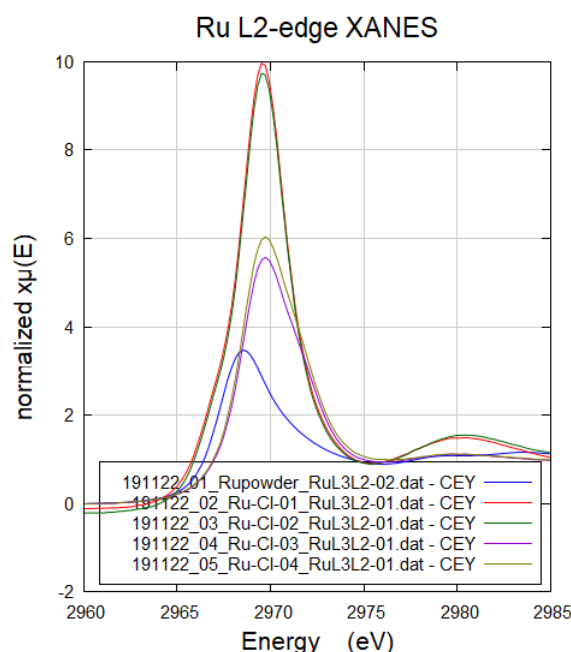


図 1 Ru L<sub>2</sub>-edge XANES スペクトル