



X線吸収分光によるPd触媒の状態解析

西田 吉秀, 岸本 真明, 羽田 政明
名古屋工業大学

キーワード：パラジウム, 触媒, 水素化, X線吸収

1. 背景と研究目的

ニトリルの水素化はファインケミカルの中間体である1級アミンを原子効率 100%で与える反応である。一方, 本反応は逐次的に進行し, 副生成物を生むことから, 触媒による反応選択性の制御を要する。また, 反応の駆動に加熱や加圧を要することから, 1級アミンを温和な条件下で選択的に与える触媒の開発が求められている。これまでに我々はパラジウム (Pd) 系の触媒が1級アミンを選択的に与えることを見出している。また, 担体にジルコニア (ZrO_2) を用いることで, Pd ナノ粒子が高分散化かつ高活性化され, 室温/大気圧下で反応を進行させることに成功した。一方, 原料のPd塩を変化させた場合, Pd ナノ粒子の粒径は大きく変化しないが, 活性が変化した。そこで本申請課題では, Pd触媒の活性変化の要因解明を目的に, X線吸収分析による各Pd触媒の状態解析を検討した。

2. 実験内容

触媒の調製には含浸法を用いた。 ZrO_2 粉末にPd塩水溶液を含浸し, 乾燥試料を焼成後, 水素還元処理を行った。処理後の試料を大気中に取り出し, 試料を窒化ほう素と混合した後に錠剤成型器を用いて $\phi 10$ mmペレットとした。

X線吸収分析には蛍光法を用いた。試料ペレットをin-situセルへセットし, N_2 ガス流通下でPd K端のXANESスペクトルを測定した。その後, in-situセルへ H_2 ガスを流通させ, 15min後にPd K端のXANESスペクトルを再度測定した。反応条件を模擬するために, 室温にてスペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1は N_2 流通下で測定した各Pd触媒のXANESを示している。各試料はPd⁰とPdOの中間的なスペクトルを示したことから, 還元処理後に試料を大気暴露することでPdナノ粒子の一部が再酸化することが分かった。Pd⁰とPdOを参照として線形近似を行ったところ, 各試料で約半数のPdが酸化物種へと変化していた。一方, H_2 流通後ではPd塩AとBで低エネルギー側へのエッジシフトが見られ, 再酸化したPdの一部が還元されることが分かった (Fig. 2)。Pd塩Cでは明白なエッジシフトは見られなかったが, Pd塩AとCではPd粒径に大きな違いがないことから, この還元挙動の違いはPd- ZrO_2 間の相互作用の違いに由来すると考えられる。また, H_2 流通後では高活性なPd塩Aと低活性なBとの間にXANESの顕著な違いが見られず, Pdの酸化/還元状態が活性変化の要因でないことが示唆された。

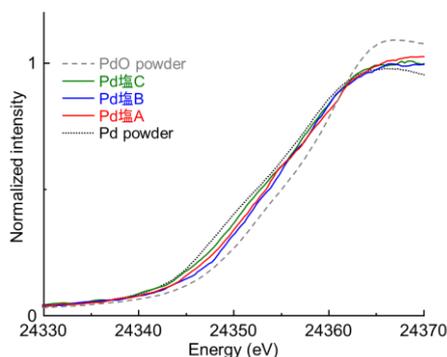


Fig. 1. N_2 流通下で測定した XANES.

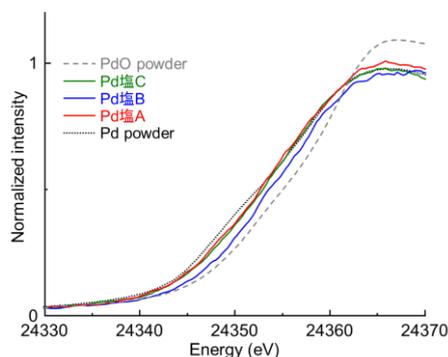


Fig. 2. H_2 流通下で測定した XANES.