

In-situ XAFS 法による形状制御した $\text{Cu}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の還元特性の解析

In-situ XAFS Analysis for Reduction Process of Shape Controlled Cu_2O Catalyst Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

渡邊稔樹、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

緒言: 触媒性能の向上を目指して、活性種粒子の形状制御についての研究が行われている。 Cu_2O 粒子は、その形状を八面体と立方体に制御して調製することができ、八面体と立方体に形状制御された Cu_2O 粒子はそれぞれ表面に(111)面と(100)面のみを露出しており、 H_2 ガスとの反応性に違いがあることが報告されている[1]。形状制御した Cu_2O 粒子内の化学状態分布に関する知見を得るため、本研究では、転換電子収量(CEY)法と透過法による同時 *in-situ* XAFS 測定を行い、 Cu_2O 粒子の還元過程における化学状態変化を粒子表層と粒子全体に分割して解析した。

実験: 形状制御して $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に担持した Cu_2O 粒子の希釈 H_2 気流下における昇温還元過程の *in-situ* XAFS 測定を CEY 法と透過法で同時に行った。

結果: 八面体と立方体 Cu_2O 粒子の Cu 化学種組成の温度変化を Figure 1 に示す。八面体粒子においては、 180°C から表層の一部が還元した。 260°C 以上の温度では、八面体と立方体の両方において、 Cu_2O が粒子の表層部に偏在していることを明らかにした。この温度域では、 O^{2-} イオンが拡散して粒子内部の還元が進行していると考えられる。本研究では、酸化物粒子の還元過程における粒子内部での化学状態分布を初めて明らかにした。

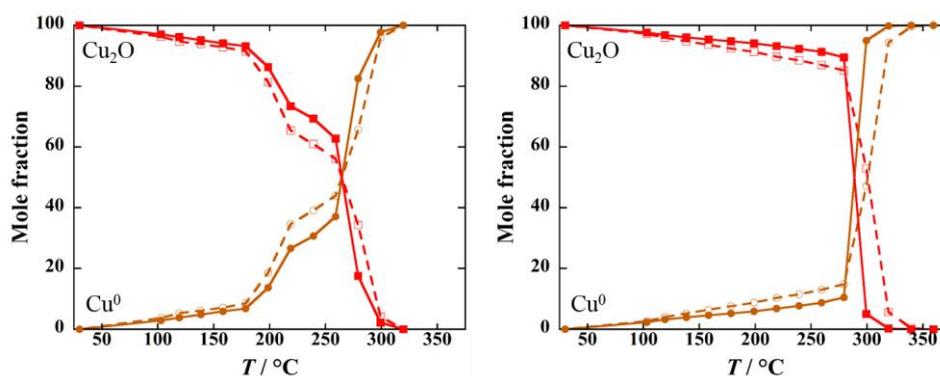


Figure 1 八面体(左)と立方体(右) Cu_2O 粒子の還元反応過程における Cu 化学種組成の温度変化。実線は透過法、破線は CEY 法を示している。

[1] H. Bao *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6676 (2010).

金属コロイドを前駆体とした担持 NiO ナノクラスターの 局所構造に関する研究

Study on local structure of metal colloid derived supported NiO nanocluster

佐々木拓朗、一國伸之、原孝佳、島津省吾
千葉大院工

資源枯渇やコストの観点から、貴金属代替触媒の開発が求められており、卑金属の一つであるニッケルの触媒利用が期待される。本研究では、バルクには無い特異な触媒作用の発現が期待されるナノクラスター (NC) に着目し、ニッケル触媒の NC 化に取り組んだ。Al₂O₃ 担持 Ni-NC [1] や SiO₂ 担持 NiO-NC [2] の構築に成功し、それぞれ水性ガスシフト反応およびチオフェノールカップリング反応に対するサイズ依存性を報告してきたが、本研究では担持型 NiO-NC をターゲットとし、より広範な液相有機合成に有効な触媒開発を目指した。

t-butoxide を保護基に用いて Ni コロイドを調製し、これを担体上へ固定化し酸化させることで担持 NiO-NC 触媒とした。PF-BL9C (#2016G069) での透過法 Ni K-edge XAFS によりキャラクタリゼーションを行った。

シリカに担持した Ni-NC は担持後の洗浄溶媒が水だと室温での酸化が抑えられ、アセトンだと 2 価まで酸化することがわかった (Fig.)。これは、溶媒による保護基の除去能の違いを反映した結果であると考えられる。また、担体上の NiO は熱処理温度によってサイズが変化するが、673 K まで上昇させても 2.5 nm 程度の粒径を維持していた。

バルクの NiO は 1-フェニルエタノール酸化反応に活性を示さなかったが、活性炭上に NiO-NC を担持させることで活性が発現し、ナノクラスター化が高機能化に活かされたことが示唆された。

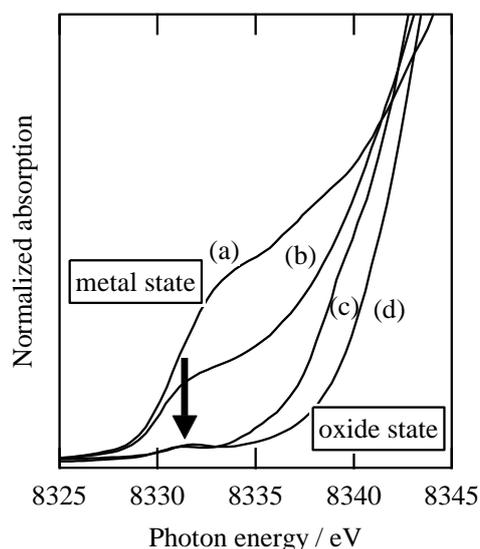


Fig. Pre-edge region of Ni K-edge XANES for SiO₂ supported NiO catalysts and reference compounds; (a) Ni foil, (b) NiO catalyst washed with water, (c) bulk NiO and (d) NiO catalyst washed with acetone.

[1] H. Kitagawa *et al.*, *Appl. Catal. A*, **478** (2014) 66-70.

[2] N. Ichikuni *et al.*, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **37** (2012) 177-180.

担持金属化学種の化学状態に及ぼす粒子サイズ効果 Particle Size Effect for Chemical State of Supported Metal Species

山本悠策¹、片桐健貴¹、堤直紀¹、中村光希¹、窪池直人²、
岩崎遼²、山下翔平¹、片山真祥¹、稲田康宏¹

1 立命館大学大学院生命科学研究科、2 立命館大学生命科学部

[緒言] 酸化性あるいは還元性のガス雰囲気曝される触媒反応において、担持金属粒子の化学状態変化は触媒としての性能に影響する。一般に担持金属粒子が小さいほど高い触媒活性が期待される。そのため、反応条件下における微小な担持金属粒子の化学状態の理解が重要となる。そこで本研究では、微小な担持金属粒子の酸化還元特性を解析し、担持金属化学種の化学状態変化への粒子サイズ効果を明らかにすることを目的とした。

[実験] シリカに担持した微小な Ni 粒子と Co 粒子は、クエン酸共存下での含浸法により調製した。XAFS 測定は PF の BL-9C において透過法で行った。希釈酸素および希釈水素雰囲気下において 10 °C/min で昇温し、担持金属化学種の化学状態を解析した。

[結果と考察] クエン酸添加により、Ni 粒子の粒子径は 17 nm から 3 nm まで微小化した。同様に、クエン酸を添加した Co 粒子は 4 nm であり、非添加の 18 nm に比べて小さい。昇温還元過程における Ni および Co 化学種の組成の温度変化を Fig. 1 に示す。クエン酸非添加の比較的大きな粒子に比べて、微小な Ni 粒子では還元反応が 200 °C 高温で進行した。同様の還元特性の変化が、NiO と同じ岩塩型構造を持つ CoO から Co(0) への還元においても観測された。金属酸化物から金属への還元温度の高温シフトは、金属酸化物とシリカ担体との親和性の高さに由来すると考えられる。

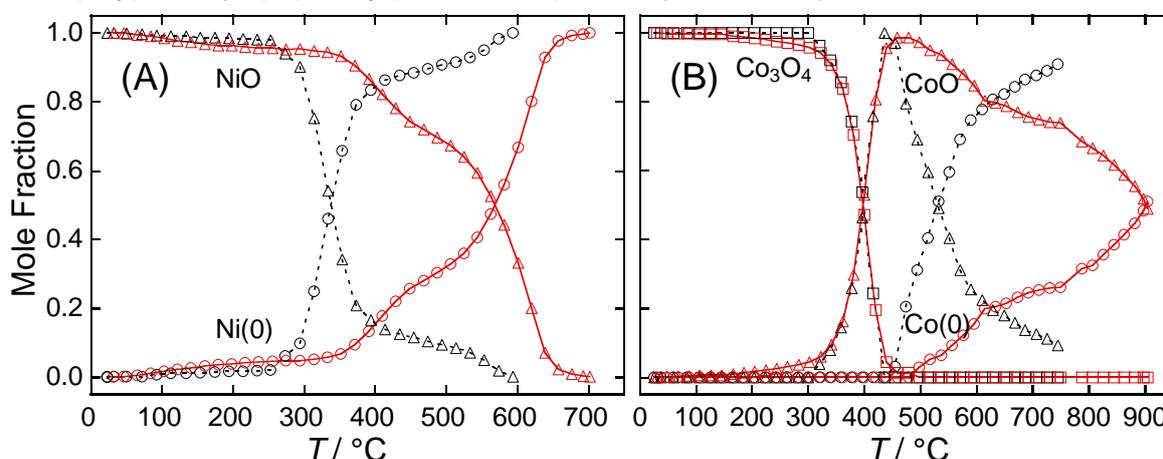


Fig. 1 昇温還元過程における担持 Ni 化学種(A)と担持 Co 化学種(B)の組成の温度変化。実線はクエン酸共存下で調製した試料を、破線はクエン酸非添加で調製した試料の結果をそれぞれ示している。

X線と赤外線を用いた酸素生成触媒のオペランド観測 Operando Observation of Oxygen Evolution Catalysts using X-ray and Infrared

吉田真明¹、黒須洋克¹、光富耀介¹、高草木達²、朝倉清高²、近藤寛¹
1 慶應義塾大学、2 北海道大学

[はじめに] 再生可能エネルギーによる水からの水素製造に向けて、高効率な酸素生成触媒の開発が求められている。中でも、リン酸やホウ酸緩衝溶液中で機能するリン酸コバルト(Co-P_i)およびホウ酸コバルト(Co-B_i)触媒が開発され、安価な材料で効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている。そこで本研究では、Co-P_iおよびCo-B_i酸素生成触媒のオペランドX線吸収微細構造(XAFS)測定及び赤外分光測定を行い、触媒内のリン酸基やホウ酸基の役割を調べることを目的として実験を行った。

[実験] 硬X線(>5 keV)及び低エネルギーX線(2 keV ≤ E ≤ 5 keV)を用いたXAFS測定はPF BL9A、軟X線(<1.2 keV)を用いたXAFS測定はPFのBL7Aで行った。低エネルギーX線の実験は、ヘリウム雰囲気下のビームライン(SXモード)にヘリウムチャンバーを接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置し、シリコンドリフト検出器を使って蛍光法で行った。全反射型の赤外吸収分光(ATR-IR)測定は、金を蒸着したシリコン基板を作用電極として用いて、基板の背面から入射した赤外光を全反射することで行った。

[結果と考察] まず、Co-K端(7.7 keV)及びO-K端(0.53 keV)XAFS測定を行い、Co-P_iおよびCo-B_i触媒内のCoの局所構造はCoOOHナノクラスターであり、低電位から高電位にするとCoOOHの一部がCoO₂に酸化されることが分かった。続いて、Co-P_iのP-K端XAFS測定によってPの電子状態を観測すると、CoOOH周りにリン酸基が吸着しており、電位変化とともに単座配位から二座配位に変化することが示唆された。同様の結果はATR-IR測定によるリン酸基の観測でも確かめられた。さらに、Co-B_i触媒をリン酸溶液に浸すと、CoOOH周りのホウ酸基がリン酸基に置き換わっていく様子が観測され、酸素生成触媒は溶液の種類や電極電位によって構造や電子状態が変化することが明らかになった。講演では触媒活性との相関を含めた議論を行う。

[謝辞] 本研究はBL7A(2015G629)とBL9A(2016G647)において行った。実験を進めていくにあたり、PFの雨宮健太教授、阿部仁准教授、仁谷浩明助教、酒巻真粧子助教にサポートしていただいた。

リチウム空気二次電池のための 空気極マンガ触媒の状態解析 Characterization of Manganese Catalyst for Li-air Battery Cathode

細川智広、山岸弘奈、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

緒言: 次世代二次電池の一つとして、リチウム空気二次電池の研究が盛んに行われている。リチウム空気二次電池の性能を向上させるためには、空気極触媒の改良が重要である。マンガ触媒を炭素材料に担持して合成することで、マンガ化学種が均一に高分散され、炭素や電解液との接触面積が増大することにより、高い電池特性の発現が期待される。本研究では、マンガ酸化物を炭素に担持させた空気極触媒材料を合成し、その充放電過程におけるマンガ化学種の状態解析を目的とした。

実験: ケッチェンブラック(KB)に担持した $\beta\text{-MnO}_2$ ($\beta\text{-MnO}_2/\text{KB}$)は還流法を用いて合成した。 $\beta\text{-MnO}_2/\text{KB}$ とポリフッ化ビニリデンを質量比 6:4 で混合したスラリーをアルミニウムメッシュ上に塗布し、空気極として用いた。負極にはLi箔を用い、リチウム空気電池を組んだ。この電池を 2.0-4.3 V の範囲で充放電し、種々の充放電状態で停止して解体した正極について Mn の K 吸収端における XAFS 測定を行った。

結果: $\beta\text{-MnO}_2/\text{KB}$ 正極を用いた電池の 2 回目の放電までの充放電曲線と吸収端エネルギーを図 1 に示す。放電開始時は $\beta\text{-MnO}_2$ と Mn_3O_4 の混合状態であるが、電位プラトー部では Mn_3O_4 の状態を維持し、電位の上昇と共に $\beta\text{-MnO}_2$ と Mn_3O_4 の混合状態まで酸化される。放電時には速やかに Mn_3O_4 に還元され、電位が 2 V まで低下すると Mn(II)化学種が支配的になる。XAFS 及び XRD による解析から、充放電のプラトー電位では、マンガ触媒は Mn_3O_4 として存在していることを明らかにした。

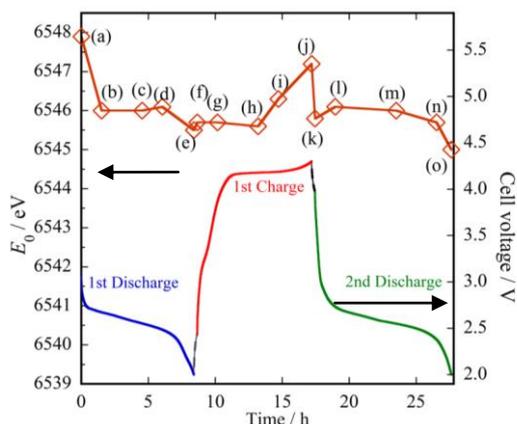


図1 種々の充放電状態における XAFS スペクトルの吸収端エネルギーと充放電曲線
◇が空気極シートの吸収端位置、青線が 1 回目の放電、赤線が 1 回目の充電、緑線が 2 回目の放電を表している。

水素添加反応下での担持金属触媒の in situ XAFS 評価 In situ XAFS analysis of supported catalyst under hydrogenation reaction

国須 正洋¹, 八尋 惇平¹, 藤田 学¹, 辻 淳一¹, 森本 直樹², 仁科 勇太²
¹(株)東レリサーチセンター ²岡山大学

有機溶媒中における有機化合物の水素添加反応は、多様な有機化合物を作製可能であり、化学産業の基幹事業となる重要な反応となる。本反応の促進のため、金属元素を含む錯体触媒もしくは担持触媒が利用されている。通常、反応特性は一般的に触媒の種類や合成条件により異なるが、その理由については、推測や経験で議論され十分な説明がなされていないことが多い。本研究では、カルボニル化合物の水素添加反応が高い収率で進行し、また、担体の酸化度により生成物の種類が選択可能であることが見出されている酸化グラフェン担体触媒の系をモデルケースとし、金属触媒の化学状態や担体との相互作用に着目した in situ XAFS 評価により、触媒の反応メカニズムや反応特性の差異に関する知見を得ることを目的とした。

酸化グラフェンを触媒担体として、担体酸化度を 50%と 10%とした 2 種類の試料を用いた。パラジウムの担持には酢酸パラジウムを用い、THF(テトラヒドロフラン)を混合して 1wt%担持になるよう調製した。溶媒には、エタノール:水=1:1の混合溶液を用いた。容器中に溶媒と触媒を混合し、室温でガスを流通させながら測定を行う in situ XAFS 測定を実施した。ガスは、水素(100%)および酸素(20%(窒素バランス))を、窒素パージを挟んで交互に流通させ、パラジウムの化学状態変動を確認した。XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 および高エネ研 PF-AR NW10A にて Pd K 吸収端の評価を行った。

実験の結果、グラフェン酸化度が 50%の試料は、初期の水素流通で Pd が金属状態へ還元された後、酸素を流通しても、Pd の化学状態は金属成分が主成分のまま、顕著な変化は認められなかった。一方で、グラフェン酸化度が 10%の試料は、初期の水素流通で Pd が金属状態へ還元された後、酸素流通後、Pd の化学状態は初期状態同様に酸化され、水素を再度流通させると、再度還元状態へ変化した。以上より、酸化度 10%の触媒試料は、流通ガス種に応じて Pd の化学状態が変動する傾向が認められた。これより、グラフェン酸化度が 50%の試料では、水素還元により生成した Pd 金属が、その後の雰囲気にかかわらず安定に存在するのに対し、グラフェン酸化度が 10%の試料ではガス種に依存し、Pd の酸化還元が確認された。以上から、グラフェンの酸化度は触媒活性種である Pd の酸化還元挙動を制御していると考えられ、これらが、溶媒下での水素添加反応の生成物の選択性を制御している要因となっていると考えられた。

添加剤共存下で調製した担持 Ni 粒子の酸化還元特性 Redox property of the supported Ni particle prepared under existence of organic additives

窪池直人¹、山本悠策²、山下翔平²、片山真祥²、稲田康宏²

1 立命館大学生命科学部、2 立命館大学大学院生命科学研究科

緒言: 触媒反応条件下において、シリカなどに担持された活性金属化学種は反応物や生成物によって化学状態が変化し、触媒としての性能に重大な影響が生じる。そのため、反応条件下における活性金属化学種の化学状態の理解は、高活性な触媒の設計に重要な指針となる。そこで本研究では、基本的な酸化剤と還元剤として酸素と水素を用い、担持ニッケル化学種の酸化還元特性に及ぼす粒子サイズの影響を明らかにすることを目的とした。

実験: シリカ担持ニッケル粒子は含浸法により調製した。ニッケルと当量のマロン酸やクエン酸を添加することで、ニッケル粒子の粒子径を制御した。調製した試料の XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー BL-9C において透過法で行った。希釈酸素および希釈水素雰囲気下において、700 °C まで 10 °C/min で昇温し、ニッケル化学種の化学状態変化を解析した。

結果と考察: TEM 観察から見積もったニッケル粒子の平均粒子径は、大きいものから順に 17 nm、11 nm、6 nm、3 nm であった。昇温酸化および昇温還元過程における、XANES の成分分析から求めたニッケル化学種の組成の温度変化を Fig. 1 に示す。金属 Ni の酸化反応は、ニッケル粒子が小さいほど低温で進行することが明らかとなった。一方で、NiO の還元反応は二段階で進行し、粒子が小さいほど還元温度が高温側にシフトした。一段階目の還元で消費される NiO の量は粒子サイズと相関しており、小さいものほど少ないことから、400~600 °C 域では粒子表面に NiO が残存し、それが二段階目で還元されたと考えられる。二段階目で還元された NiO の割合と粒子径から見積もった NiO 層の厚みは、全ての試料についておよそ 4 Å で一致した。

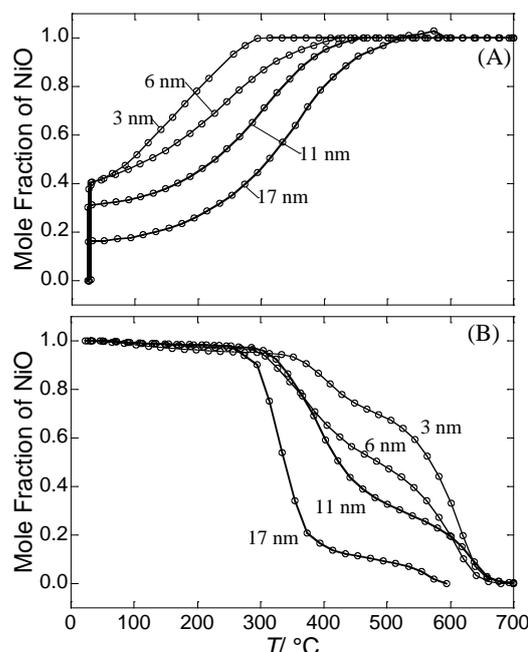


Fig.1 昇温酸化(A)および昇温還元(B)過程におけるニッケル化学種の組成の温度変化。