



原子スケールで制御された活性サイトの局所構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：バイオマスプラスチック，酸化触媒，単原子複合酸化物触媒

1. 背景と研究目的

バイオマスプラスチックは植物が空気中の二酸化炭素から取り込んだ炭素から成る材料であり、カーボンニュートラル実現に資する次世代材料の一つである。5-ヒドロキシメチルフурアル (HMF) は糖や炭水化物の熱分解により生成される、再生可能なバイオマス資源である。この HMF の酸化によってバイオマスプラスチック (ポリエチレンテレフタレート) の原料としての FDCA が得られる。この酸化は不均一系触媒によって促進される。持続可能な社会の実現を目指し、省貴金属化を考慮した卑金属触媒の設計に関する研究が盛んに行われている。ごく最近、高表面積を有する β - MnO_2 ナノ粒子が HMF から FDCA への酸化反応に有効な酸化触媒であることが見出された。卑金属から成る触媒の中では極めて高い活性を示すことから、省貴金属化の壁を解消する可能性を秘めている。しかし、 β - MnO_2 の反応駆動温度と圧力は従来触媒 (貴金属ナノ粒子担持触媒) のそれらよりも圧倒的に高く、触媒性能の更なる向上が課題として残っている。当研究グループは MnO_2 担体表面に Ru を原子レベルで高分散させ、 MnO_2 表面を活性化することで HMF 酸化を低温で高速に触媒する省貴金属触媒の設計に成功している。更に、 MnO_2 の結晶構造と形態に触媒活性が依存し、中でもナノロッド形状の α - MnO_2 上で形成する Ru 原子鎖が高活性であることを発見した。本研究では、形態と結晶構造が異なる MnO_2 を用いて得られる担持 Ru 触媒の Ru 局所構造を ex situ XAFS によって調べた。

2. 実験内容

2.0 wt% の Ru を担持させた MnO_2 を大気下で焼成して触媒を得た。 MnO_2 には α - MnO_2 及び β - MnO_2 のナノ粒子 (NP) とナノロッド (NR) を用いた。これらに対して Ru K-edge XAFS 測定を行った。Si(311) モノクロメーターを用いた。XANES と FT-XAFS の解析には Athena を用いた。WT-EXAFS の解析には ESRF のフリーソフトと Morlet 関数 ($\sigma = 1, \kappa = 7$) を用いた。FT と WT は $k^3\chi(k)$ 関数の $3 < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に XANES スペクトルを示す。担持 Ru 触媒はいずれも RuO_2 と同位置に吸収端を与えた。これは MnO_2 表面の $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ サイトとの強い相互作用を介して、高酸化状態の Ru^{IV} 種が形成していることを意味する。Fig. 2 には FT-EXAFS を示した。 MnO_2 の結晶構造と形態に依存して、2-4 \AA 付近に Ru 局所構造の違いが観測された。Fig. 3 には $\text{Ru}(2)/\alpha\text{-MnO}_2(\text{NR})$ の WT-EXAFS を示した。 $R = 2.5 \text{ \AA}$ 域では $k = 6.8 \text{ \AA}^{-1}$ に $k = 11$ に、 $R = 3.2 \text{ \AA}$ 域では $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$ にローブが観測された。これら k 値の違いから、前者は Ru-O-Mn 後方散乱、後者は Ru-O-Ru 後方散乱として帰属される。従って、Fig. 2 で示した 2-4 \AA 付近の Ru 局所構造の違いは Ru-O-Ru 構造の違いを表している。今後、HAADF-STEM と XPS の結果と照らし合わせながら、この局所構造の特異性を明らかにしていく予定である。

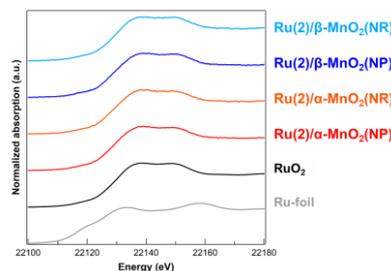


Fig. 1 Ru K-edge XANES.

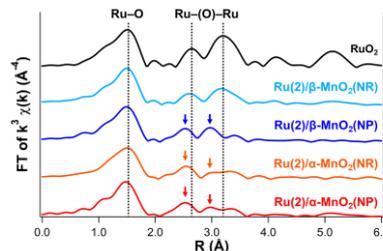


Fig. 2 Ru K-edge FT-EXAFS.

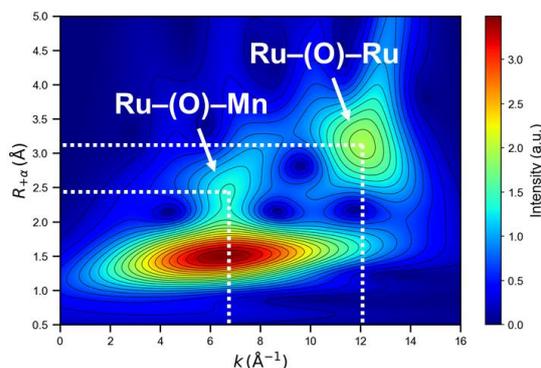


Fig. 3 Ru K-edge WT-EXAFS.