

XAFS を用いた触媒開発の効率化-活性サイトを知る重要性-

一國伸之
千葉大学大学院工学研究院

固体触媒において、活性種の微粒子化によるナノクラスターの利用は、活性サイトの有効利用という観点だけでなく、得意な機能を発現するということから積極的に進められている。春田らが Au のナノサイズ化にともなう特異な活性を見出して[1]以来、貴金属ナノクラスターの研究が積極的に進められてきたが、卑金属のナノクラスター化も徐々に進められつつある。

ニッケル酸化物をシリカ担体に構築し、酸素分子による 1-phenylethanol の選択酸化反応を行ったところ、Ni-(O)-Ni の配位数 (CN) の減少に伴い acetophenone 収率が上昇することが観測された (Fig. 1 ○印)。しかし、アンモニウム塩を前駆体とし Ni-O-Si 構造ができるように担持したところ、触媒活性が飛躍的に向上した (Fig. 1 ▲印) [2]。この構造はニッケル酸化物と担体の界面に構築されたものであるが、この構造割合を増やすことで触媒活性の向上につながられることが XAFS 解析から判明した。

また、Ni コロイドを前駆体として NiO ナノクラスターを活性炭に担持した触媒も酸素分子を利用した 1-phenylethanol の選択酸化反応に高い活性を示した。反応基質を共存させた状態で XAFS を測定したところ、CN (Ni-O)が増大しており、基質は担体ではなく NiO ナノクラスターに吸着することが明らかとなった。この触媒系ではアルコールの OH 切断が NiO ナノクラスターで進行し、C-H からの H 引き抜きが活性炭上で進行すると考えられ、このような界面構造を作り出すことで活性が上昇することが示唆された[3]。

活性サイト数を増やすことが触媒開発には重要であるが、担体も含めた実際の活性構造を知ることが重要である。

References

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sono, N. Yamada, *Chem. Lett.* **16**, 405-408 (1987).
- [2] T. Sasaki, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, *Catal. Today* **307**, 29-34 (2018).
- [3] T. Sasaki, F. Devred, P. Eloy, E. Gaigneaux, T. Hara, S. Shimazu, N. Ichikuni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **92**, 840-846 (2019).

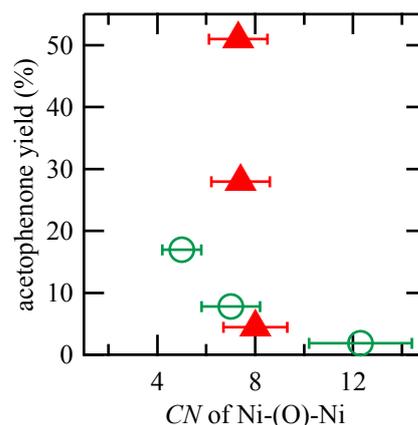


Fig. 1. Correlation between the acetophenone yield of 1-phenylethanol oxidation on silica supported NiO nanocluster catalyst and the CN of Ni-(O)-Ni determined from Ni K-edge XAFS analysis; circle: NiO without Ni-O-Si structure, triangle: NiO with Ni-O-Si structure.

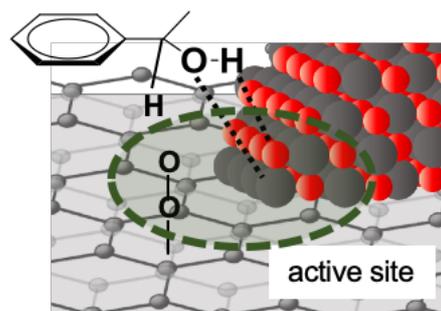


Fig. 2. Proposed activation process of the alcohol oxidation reaction on activated carbon supported NiO nanocluster catalyst.