

高難度有機合成反応に有効な Ru/CeO₂ 触媒の Ru 局所構造解析Local structure analysis of the Ru species on CeO₂ by XAFS

細川三郎^a, 志村俊^a, 山添誠司^b, 中西 康次^c, 和田健司^a, 井上正志^a
Saburo Hosokawa^a, Shun Shimura^a, Seiji Yamazoe^a, Koji Nakanishi^b, Kenji Wada^a, Masashi Inoue^a

^a京都大学大学院工学研究科, ^b龍谷大学大学院理工学研究科, ^c立命館大学 SR センター
^aGraduate School of Engineering, Kyoto University, ^bGraduate School of Science and Technology, Ryukoku University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

CeO₂ 担持 Ru 触媒は、Al₂O₃ 担持 Ru 触媒と比べ選択的分子変換反応に対して特異的に高い活性を示すことを見出している。そこで、CeO₂ 上に生成している Ru 種の局所構造を同定するために、Ru L₃ 殻 XAFS 測定を行った。その結果、CeO₂ 担体上の高分散 Ru 種は、Al₂O₃ 担体上では生成しない四配位あるいは五配位構造を有することを明らかにした。

Ru/CeO₂ prepared by the impregnation method was quite effective compared with Ru/Al₂O₃ for the various types of selective transformations of organic molecules. Ru L₃-edge XANES spectra were measured to investigate the local structure of Ru species on CeO₂. We found that the highly dispersed Ru species on CeO₂ had tetra- or pentacoordinated geometry.

Keywords: ceria, supported catalyst, Ru L₃-edge XANES, Ru K-edge XANES

背景と研究目的: CeO₂ 担持 Ru 触媒は、Al₂O₃ 担持 Ru 触媒などと比較して多様な選択的分子変換反応に対して特異的に高い活性を示すことを報告している^[1]。この CeO₂ 担体上に生成する Ru 種の構造を明らかにすることは、その特異的な触媒作用の理解およびより高活性な触媒開発のために重要である。また、近年では、種々の金属化合物の L₁ 殻および L₃ 殻 XANES スペクトルから金属種周辺の局所構造が解明されている^[2]。

既に、我々は種々の酸化物担持 Ru 触媒の IR 測定および Ru K 殻 XAFS 測定から、Al₂O₃ 担体上では RuO₂ と類似の構造の Ru 種が生成するのに対し、CeO₂ 担体上では RuO₂ に比べ歪んだ配位構造を有する Ru=O 種が生成することを見出している^[1]。しかし、その詳細な構造は明らかとなっていない。そこで、本研究では Ru 担持量を変化させた酸化物担持 Ru 触媒の Ru L₃ 殻 XANES 測定を行い、CeO₂ 担体上で生成する Ru 種の局所構造について検討した。

実験: 測定に使用した試料は含浸法により調製した。Ru(metal)として1.0–5.0 wt%に相当するRu(acac)₃のTHF溶液に、1.0 gの担体を加えて空気中室温にて含浸し、空気中10 °C/minで昇温、400 °Cで30分間焼成して酸化物担持 Ru 触媒を得た。作成した試料および標準試料(市販品)のRu L₃殻XANES測定は立命館大学SRセンターBL-10にて行った。Si(111)分光結晶を用いて測定を行い、標準試料については全電子収量法により行い、酸化物担持Ru触媒についてはHe雰囲気中での蛍光法により行った。得られたスペクトルはRigaku REX 2000 program (version 2.5)を用いて解析した。

結果、および、考察: Fig. 1 に SPring-8 BL01B1 で測定した担持量を変化させた Ru(1.0–5.0 wt%)/CeO₂ の Ru K 殻 XANES スペクトルを示す。Ru(1.0–2.0 wt%)/CeO₂ のスペクトルに見られるプレエッジピークは 1s から 4d と混成した 5p 軌道への遷移に帰属され、軌道の混成は歪んだ配位構造の Ru 種の存在を示唆している。その規格化された吸収面積は低担持量の試料ほど大きくなり、歪んだ配位構造を有する Ru 種が CeO₂ 担体上で生成して

いることを示唆している。しかし、Ru(5.0 wt%)/CeO₂とRuO₂のスペクトルは類似しており、Ru種が凝集した場合にはRuO₂と類似の構造を有するRu種が生成しているものと考えられる。Fig. 2にRu(1.0–5.0 wt%)/CeO₂のRu L₃殻XANESスペクトルを、Fig. 3にその2回微分スペクトルを示す。Fig. 3より、RuO₂のスペクトルには2つのピークが認められ、低エネルギー側は $t_{2g} \leftarrow 2p$ に、高エネルギー側は $e_g \leftarrow 2p$ の遷移にそれぞれ帰属できる。Ru(5.0 wt%)/CeO₂とRuO₂のスペクトルは類似していたが、Ru(2.0 wt%)/CeO₂では低エネルギー側のピークが小さくなり、Ru(1.0 wt%)/CeO₂では幅の狭い単一のピークのみが観測された。低担持量(1.0–2.0 wt%)のRu/CeO₂中のRu種のd軌道の構造がRuO₂のものとは著しく異なると考えられる。一方、担持量を変化させたRu/Al₂O₃のK殻およびL₃殻XANESスペクトルはいずれもRuO₂のものと同様であった。

六配位構造である O_h 対称性では p-d 混成は起こりえないが、四配位構造である T_d 対称性では p-d 混成が起こる。Ru/CeO₂ 触媒中の Ru K-edge XANES スペクトルにおいてプレッジピークが認められているため、CeO₂ 担体上の Ru 種は T_d に近い対称性を有していることが考えられる。また、T_d 対称性の配位子場分裂エネルギーは O_h 対称性の分裂エネルギーのおよそ 4/9 程度であることが知られているため、L₃-edge XANES スペクトルにおいて幅の狭いピークが観察されたものと考えられる。また、Ru 種が五配位である場合を仮定すると、三方両錐型あるいは四角錐型構造

で、拡張ヒュッケル法によって計算された d 軌道の構造が報告されており^[3]、いずれの場合も p-d 混成が起こるため K-edge XANES スペクトルのプレッジピークは認められる。しかし、三方両錐型構造の場合、軌道の縮退がとけており、空の d 軌道のエネルギー準位が離れているため、L₃-edge XANES スペクトルはブロードになると予測される。一方、四角錐型構造の場合は、空の d 軌道のエネルギー準位が近い場合、L₃-edge XANES スペクトルの幅の狭いピークが認められる。以上より、CeO₂ 担体上の高分散 Ru 種は T_d に近い対称性を有する四配位構造あるいは四角錐型五配位構造を有していると結論した。

今後の課題： FEFFを用いたXANESシミュレーションおよびEXAFSカーブフィッティングによりCeO₂担体上の高分散Ru種の局所構造を決定する。

文 献

- [1] H. Miura, S. Shimura, S. Hosokawa, S. Yamazoe, K. Wada, M. Inoue, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, 353, 2837–2843
- [2] H. Asakura, T. Shishido, S. Yamazoe, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 23653–23663.
- [3] N. L. P. Fackler, S. Zhang and T. V. O' Halloran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 481–482.

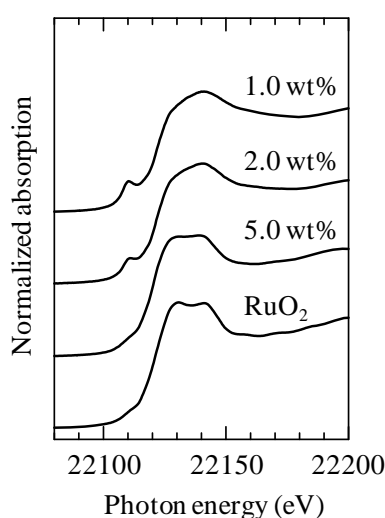


Fig. 1 Ru K-edge XANES spectra of Ru/CeO₂.

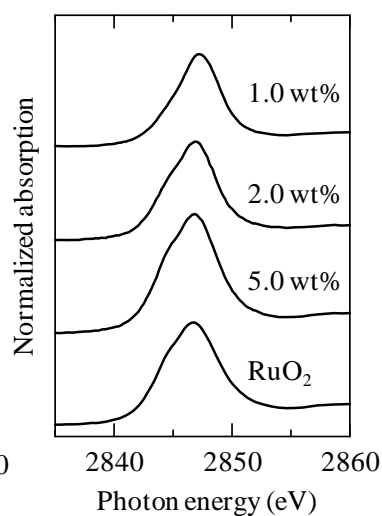


Fig. 2 Ru L₃-edge XANES spectra of Ru/CeO₂.

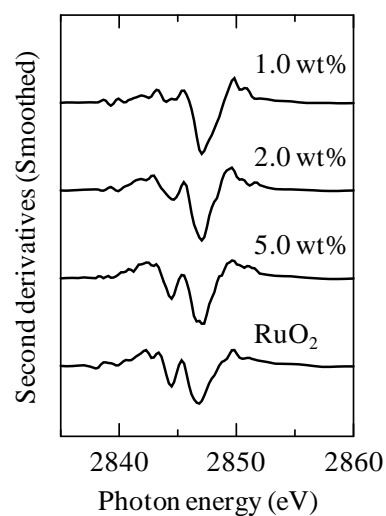


Fig. 3 Second derivatives of Ru L₃-edge XANES spectra of Ru/CeO₂.

をとる可能性が考えられる。その双方につい