

in-situ 中性子非弾性散乱スペクトルによるエチレン水素化の観察

P27

Observation of ethylene hydrogenation by in-situ inelastic neutron scattering

山添 誠司 yamazoe@tmu.ac.jp

首都大学東京

1. 緒言

担持金属触媒は、自動車排ガス浄化、石油化学、燃料電池、化成品合成など様々な分野で広く用いられている。担持金属触媒を用いた有機分子の水素化反応において、担持金属上で活性化された水素の状態や反応中における水素の挙動を知ることは、触媒作用を理解し、より高活性な触媒を開発する上で極めて重要である。中性子非弾性散乱分光法は、中性子に対する水素の非干渉性散乱断面積が圧倒的に大きいこと、担持金属触媒表面の水素種に関する情報を得ることができる[1]。本研究では、アルミナ担持白金触媒の中性子非弾性散乱測定により触媒表面に吸着した水素種を in-situ 計測し、エチレンの水素化反応に活性な吸着水素種を調べた。さらに密度汎関数法(DFT 法)を用いることで、エチレン水素化反応に活性な水素種を同定した。

2. 実験

5wt.%Pt/Al₂O₃ 触媒は Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ を Al₂O₃ (JRC-ALO-7) に含浸担持後、400°Cで5h焼成し、さらに5%水素で350°Cで2h還元処理することで得た。得られた触媒を200°Cで水素還元した後、固定床流通型反応装置を用いて室温で5%H₂/5%C₂H₄/He (balance)ガスを100 ml min⁻¹で流通させることでエチレン水素化反応を行った。生成物はガスクロマトグラフィーにより定量した。触媒上で活性化された水素種やその反応性の観察は大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)内の、4次元空間中性子探査装置(BL01, 4SEASONS 四季)で行った[2,3]。自作のセルに触媒をつめ、200°Cで還元処理を行った後、反応ガス(5%C₂H₄, 5%H₂, He)を封入し、-150°Cで中性子非弾性散乱スペクトルを測定した。中性子非弾性散乱スペクトルに見られる吸着水素種を同定するため、モデル構造を用いたDFT計算を行った。γ-アルミナの110面にPtを担持した表面((Al₂O₃)₁₆Pt₁₄)に水素原子を吸着させた構造を用い、VASPを用いたPAW/PW91により計算した。

3. 結果・考察

5wt.%Pt/Al₂O₃ 触媒を用いてエチレンの水素化反応を行ったところ、反応開始と同時にエチレンの水素化反応が約100%で進行し、エタンが生成することを確認した。

図1に各ガス存在下で測定したPt/Al₂O₃試料の中性子非弾性散乱スペクトルを示す。He雰囲気下と5%H₂/He雰囲気下のスペクトルの比較により、60–100 meVの吸収は吸着水素種に由来すると考えられる。一方、C₂H₄とH₂の混

合ガス雰囲気下では、60–100 meV付近に吸収がほとんど観察されないことから、この領域に対応する水素種はエチレンと反応したものと考えられる。

DFT 計算により触媒表面の吸着水素種の中性子非弾性散乱スペクトルをシミュレーションし、実験結果と比較した。まず、水素はPt上のエッジやテラス(50–60 meV)やhollowサイト(約70 meV)、Pt–Al₂O₃界面のペリメーター(約80 meV)に水素が解離吸着するだけでなく、Al₂O₃上(85–95, 100–120 meV)に水素がスピルオーバーしていることが示唆された。さらに、エチレンの水素化反応はPt上のhollowサイトやPt–Al₂O₃界面のペリメーターで生じるが、担体上に生成した水素種もスピルオーバーにより水素化反応に使われていることが示唆された。

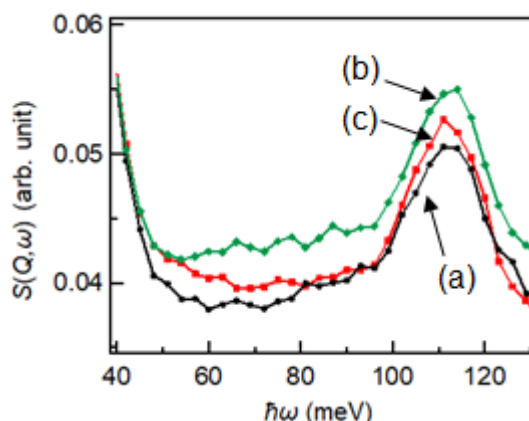


図1 (a) 100%He, (b) 5%H₂/He, (c) 5%C₂H₄/5%H₂/He中の5wt.%Pt/Al₂O₃の中性子非弾性散乱スペクトル。

【共著者(所属)】

山本旭(京都大学)・細川三郎(京都大学 ESICB)・福田良一(京都大学 ESICB)・原賢二(東京工科大学)・吉田寿雄(京都大学)・佃達哉(東京大学)・中村充孝(JAEA J-PARC)・蒲沢和也(CROSS)・田中庸裕(京都大学)

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒・電池材料拠点

【参考文献】

- [1] R. Juárez *et al.*, *Chem. Sci.*, **1**, 731 (2010).
- [2] M. Nakamura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 093002 (2009).
- [3] R. Kajimoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, SB025 (2011).