

課題番号 : F-18-RO-0046
 利用形態 : 技術代行
 利用課題名(日本語) : 金属担持触媒の劣化特性と金属物性の関係の評価
 Program Title (English) : Analysis of relationship between the deterioration of metal-supported catalyst and metal property
 利用者名(日本語) : 島内寿徳, 寺井公亮, 木村幸敬
 Username (English) : T. Shimanouchi, K. Terai, Y. Kimura
 所属名(日本語) : 岡山大学大学院環境生命科学研究科
 Affiliation (English) : Grad. Schl. Env. Life Sci., Okayama University
 キーワード/Keyword : 白金-ビスマス、触媒、劣化、リポソーム、分析

1. 概要(Summary)

5-ヒドロキシメチルフフルール(HMF)は、バイオマス由来化合物であり、バイオ燃料やバイオPETなどの有用化合物への変換が可能な鍵物質として注目されている。従来の研究では、HMF酸化反応にはPtBi/Cを触媒として用いられる。HMFの大量合成のためには、PtBi/Cのラボスケールでの知見を工業レベルで適用可能にできるための合成方法(スケラブル合成法)の確立が求められる。

このPtBi/Cを用いて、HMF反応についてスケラブル合成を可能にする場合、繰り返し使用によるC担体同士の凝集、PtBi/Cの劣化・長期触媒活性の低下がスケラブル合成を妨げる要因となる。この要因を明らかにするには、PtBi/Cの劣化特性をその基礎物性にに基づき検討する必要がある。

Fig. 1に示すように、PtBi/Cは金属間化合物PtBiが活性炭上に担持された触媒である。酸化反応に関して、元素金属触媒Ptや合金触媒PtRhなどに比べて、高い触媒活性を示す。Pt単体の最近隣Pt-Pt距離と比較して40%以上大きいため、不純物-活性原子間の多核結合形成が困難になる。そのため、不純物COに対して高い被毒耐性を示すことが知られている。それゆえ、PtBi/Cの被毒を抑制する利用法が重要となる。

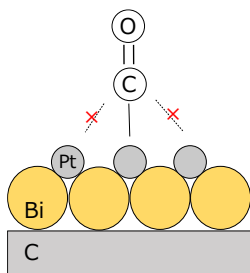


Fig. 1 Schematic illustration of intermetallic of PtBi dispersed on carbon black (PtBi/C).

本研究では、PtBi/Cが繰り返し使用によって受ける影響をXPS分光法とEDS測定により分析した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 X線光電子分光装置

【実験方法】

1 liposome 調製

DOPC : POPE=98 : 2, 70 : 30 mol%の比率に量り取った脂質をchloroformに溶かし、chloroformをエバポレーターにより、chloroformを除去し、脂質膜を形成させた。それをアルミホイルで包みデシケーター内で一晩静置することで、chloroformを完全に除去した。それを純水で水和し、凍結融解法で多重層膜liposome(MLV)を得た。これを更にポリカーボンフィルター(細孔100 nm)とLiposoFast-Basic(ADVAMTEC製)を使用した、Extrusion法で粒径約100 nmに揃えた一枚膜liposome(LUV)を得た。以上をFig. 2にまとめた。

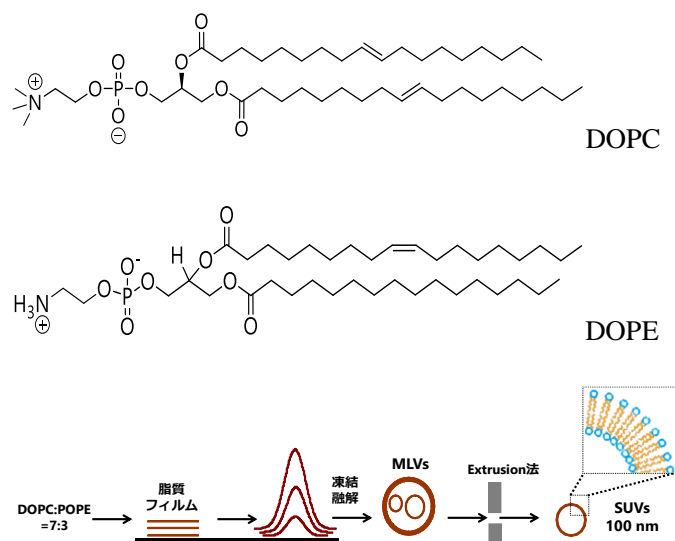


Fig. 2 Chemical structure of DOPC and DOPE. Preparation scheme of liposomes

2 金属担体-liposome ハイブリッド触媒調製

ナスフラスコに 75 mg の PtBi/C と前節で 10 mM に調製した liposome を 0.1 mL 添加し、PtBi/C-liposome ハイブリッド触媒を調製した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

活性サイトの金属特性を評価するために XPS 測定を行った。Wide Range での分析結果を Fig. 3 (a) に示す。結合エネルギーが 70 eV では Pt, 160 eV では Bi, 280 eV 近傍では C 1s, 450 eV 近傍では Bi 4d_{5/2} と Bi 4d_{3/2}, 530 eV では O 1s, それよりも高い結合エネルギーの範囲では、C, O, Pt 由来の auger 効果が見られた。このような傾向はリポソームを複合化させた場合も同様であった。つまり、Pt と Bi 以外の金属元素のピークは観測されなかったため、不純物の混入による触媒性能の低下ではないと考えられた。

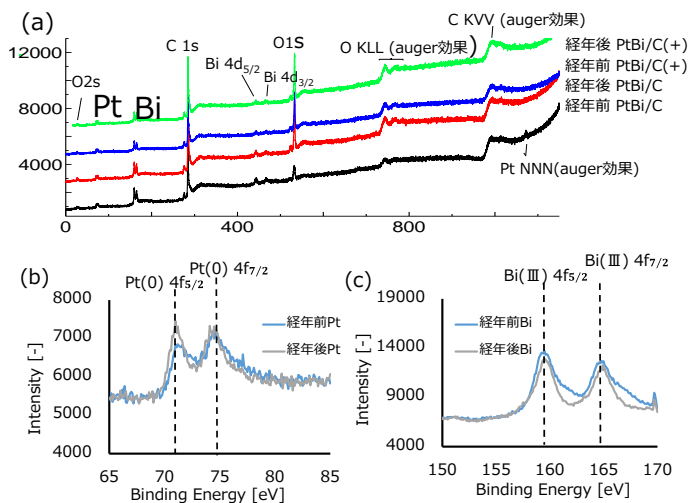


Fig. 3 XPS spectra for PtBi/C. (a) wide range, (b) range of Pt, and (c) range of Bi. (+) means the PtBi/C-liposome hybrid catalyst.

Pt と Bi に注目してスペクトルを拡大した Fig. 3 (b) を見ると、経年前 Pt は Pt(0) の 4f_{5/2} と 4f_{7/2} のピークが高結合エネルギー側にブロード化し、Pt(II) のピークが観測された。これは、活性炭 C 側からの電子の流入、もしくは Pt(0) と Pt(II) の混合相であることが示唆される。また、Bi(III) についても、経年前では 4d_{5/2} と 4d_{7/2} のどちらもピークが高結合エネルギー側にブロード化している (Fig. 3(c))。これは、Pt や活性炭側からの電子の流入を示唆している。経年後にはこのブロード化が解消されているようである。これらの結果から、

PtBi/C 中の Pt-Bi 間の電子移動が反応基質に有利に作用している事が示唆された。さらに、経年後に Pt から Bi(III) への電子移動が減少した結果、触媒としての性能が低下したと考えられた。

PtBi/C 中に含まれる金属量を調べるために EDS 測定を行った。Fig. 4 を見ると、経年前 PtBi/C に比べて経年後 PtBi/C の方が Pt の含有量が低くなっており、一部脱落していることが分かった。この傾向はリポソーム複合化の有無によらず同じであった。それゆえ、繰り返し使用により徐々に反応溶液中に Pt が脱離、もしくは溶出したと考えられる。

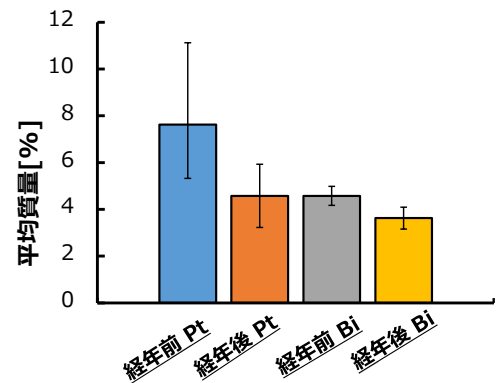


Fig. 4 Comparison of PtBi/C before and after its use.

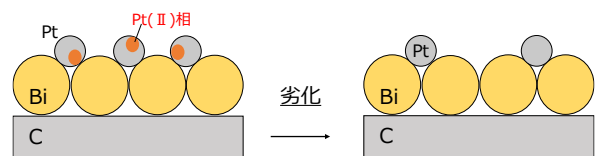


Fig. 5 Schematic illustration of PtBi/C

以上の結果、Fig. 5 に示すように、リポソームの複合化の有無によらず、PtBi/C の長期使用により触媒劣化が認められた原因は主に Pt-Bi 間の電子移動の低下と活性サイトそのものの減少であったと考えられる。

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。