



## 担持銅触媒の硬X線XAFS分析

小笠原義之, 吉井大地, 山口和也  
東京大学

キーワード：担持銅触媒, XANES, 脱水素ポリル化反応

### 1. 背景と研究目的

アルケンの脱水素ポリル化反応はビニルボロン酸エステルの有用な合成法として知られている。我々は、ビス（ピナコラト）ジボロン ( $B_2pin_2$ ) をポリル化剤とする本反応において、 $Al_2O_3$  や  $CeO_2$  などの酸化物担体上に銅を析出沈殿法により担持した触媒が優れた不均一系触媒作用を示すことを見出した。本研究では、触媒の反応使用前後における担体表面上の銅の価数および構造を明らかにするために Cu K-edge XAFS 測定を行った。

### 2. 実験内容

担持銅触媒は析出沈殿法によって調製した。得られた触媒粉末は窒化ほう素と混合してペレットを形成し測定試料とした。反応使用後の触媒は空気に触れさせることなく回収し、同様の手法でペレットを形成してアルミラミジップに密封した。 $Al_2O_3$  担持触媒は透過法、 $CeO_2$  担持触媒は蛍光法を用いて、BL5S1 において Cu K-edge XAFS 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Fig.1 に、標準試料 (Cu-foil,  $Cu_2O$ , CuO,  $Cu(OH)_2$ ), Cu 担持  $Al_2O_3$  触媒および Cu 担持  $CeO_2$  触媒それぞれの反応使用前後における Cu K-edge XANES スペクトルを示す。反応使用前の Cu 担持  $Al_2O_3$  触媒では  $Cu(OH)_2$  とほぼ同じスペクトルを示し、Cu 種は  $Al_2O_3$  担体上に +2 価の銅水酸化物として担持されていることが明らかとなった。一方で、反応使用後においては還元側へのシフトが観察された。1 次微分スペクトルからは +1 価の Cu 種が生じていることが示唆され、反応系中で担持された Cu が還元されることが明らかとなった。Cu 担持  $CeO_2$  触媒においては、Cu 担持  $Al_2O_3$  触媒よりもより大きなシフトが反応使用前後で観察され、1 次微分スペクトルからは +1 価に加えて 0 価の Cu 種が生じていることが明らかとなった。このように、担体によって担持された Cu 種の電子状態に差異が生じることが示された。

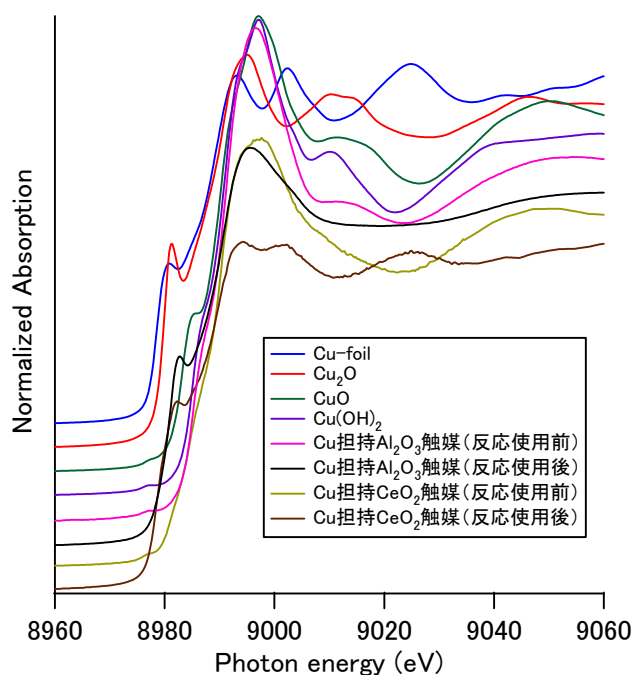


Fig.1 Cu K-edge XANES spectra.