

合金触媒の XAFS による構造解析 Structural Analysis of Alloy Catalysts Using XAFS

古川 森也, 中谷 勇希
Shinya Furukawa, Yuki Nakaya

北海道大学
Hokkaido University

化学工業製品製造で用いられている Pd-Au/SiO₂ 触媒等に関して構造-活性相関に関する情報を得るため XAFS による構造解析を行った。Pd の空気酸化を抑えるため、BL14B2 にて *in situ* セルを用いた前処理還元を行い、透過法にて Pd K 殻 XAFS スペクトルを測定した。Pd-Au/SiO₂ (Pd : Au = 4 : 1) 触媒では Pd-Pd 結合、Pd-Au 結合共に Au 含有量と配位数の間に直線的な関係が見られたことから、仕込み比に対応した固溶体合金ナノ粒子が形成されていることが示された。

キーワード： XAFS、PdAu 合金、構造解析

背景と研究目的：

本研究では、化学工業製品製造で用いられている Pd-Au/SiO₂ 触媒等の構造解析およびそれに基づく反応機構の検討を目的としている。一方で、触媒反応の反応機構や触媒の構造（特に活性点の構造）についてはいまだ不明な点が多く、アカデミアにおいても議論が続いている。本課題により対象触媒反応における構造-活性相関を明らかにすることで、より高性能な触媒の開発や既存プロセスの性能向上につなげることが出来るため、学術面だけでなく産業応用という観点からも極めて重要性が高い。

実験：

本研究では Applied Catalysis A: General 261 (2004) 37-46 で知られている Pd : Au 比 4 : 1, 1 : 1 の組成[1]を用いて結合様式を明確にすることを目的とした。具体的には Pd/SiO₂ および Pd-Au/SiO₂(Pd : Au = 4 : 1 または 1 : 1) に対し、XAFS による構造解析を試みた。なお空気中では表面の Pd が酸化されるため、*in situ* セルを用いて実際の反応温度(160°C)で H₂ 前処理(H₂ : N₂ = 8 : 32 mLmin⁻¹)を 30 min 行い触媒の還元を行った。その後 N₂ 気流下で室温まで冷却し、透過法にて XAFS 測定を行った。測定は BL14B2 にて行い、測定対象元素及び吸収端は Pd K 殻、モノクロメーター結晶面は Si(311)とした。

結果および考察：

還元前処理後の各種触媒(Pd/SiO₂, Pd₄Au₁/SiO₂, Pd₁Au₁/SiO₂)の Pd K 殻 XANES スペクトルを図 1(a)に示す。いずれも Pd foil とほぼ同等のスペクトルを示したことから、Pd は完全に金属状態まで還元されていることが確認された。またわずかではあるが Au 含有量の増加に従って吸収端の低エネルギーシフトが見られたことから、合金化により Pd の電子密度が増加していることが示された。次に、各種触媒の EXAFS 解析の結果から、Pd-Au/SiO₂(Pd : Au = 1 : 1)では Pd-Pd、Pd-Au 結合の両方が確認され、これらの配位数はそれぞれ 5.0、5.1 となり Pd と Au が完全に 1 : 1 で固溶していることが示された (表 1 および図 1(c), (d))。一方 Pd-Au/SiO₂(Pd : Au = 4 : 1)では Pd-Pd、Pd-Au の配位数はそれぞれ 7.3、2.3 であることが分かった。図 1(b)に Au 含有率と配位数の関係を示す。Pd-Pd 結合、Pd-Au 結合共に、Au 含有量と配位数の間に直線的な関係が見られることが分かった。これらの結果から、Pd-Au/SiO₂(Pd : Au = 4 : 1)触媒では、仕込み比に対応した固溶体合金ナノ粒子(Pd_{0.8}Au_{0.2})が形成されていることが示された。

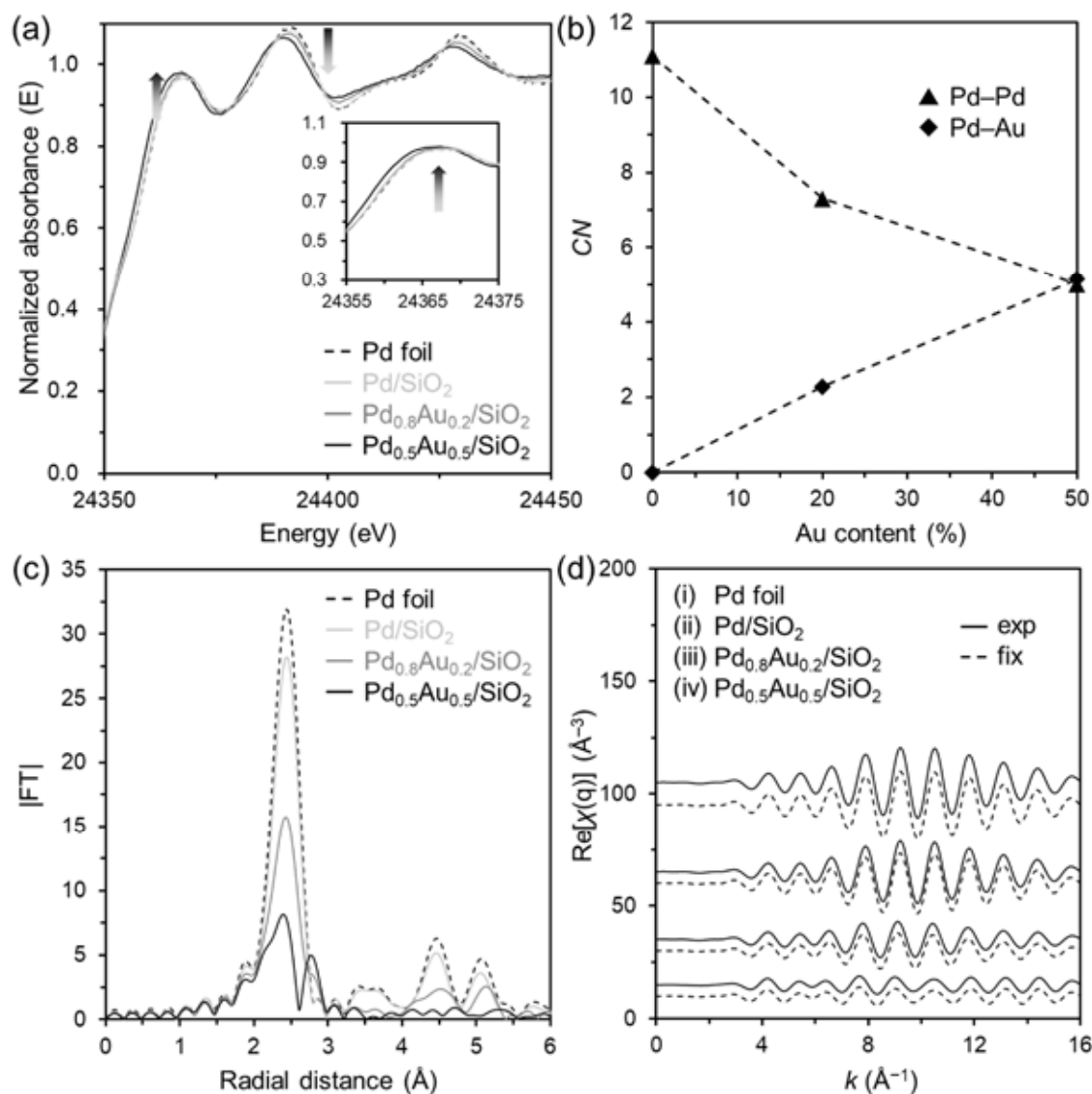


図 1. (a) Pd K 殻 XANES スペクトル. (b) Pd-Pd および Pd-Au 結合配位数の Au 含有率に対する変化. (c) フーリエ変換後の Pd K 殻 EXAFS スペクトル. (d) EXAFS カーブフィッティングの結果.

表 1. Pd K 殻 EXAFS スペクトルのカーブフィッティング結果

Sample	Shell	S_0^2 ^[a]	CN ^[b]	R (Å) ^[c]	ΔE_0 (eV) ^[d]	σ^2 (Å ²) ^[e]	R-factor (R ²)
Pd_foil	Pd-Pd	0.91	12.0 (fix)	2.74 ± 0.00	-5.7 ± 0.5	0.006	0.003
Pd/SiO ₂	Pd-Pd	0.91	11.1 ± 0.4	2.74 ± 0.00	-5.8 ± 0.6	0.006	0.002
Pd _{0.8} Au _{0.2} /SiO ₂	Pd-Pd	0.91	7.3 ± 0.2	2.76 ± 0.00	-5.8 ± 0.2	0.006	0.000
	Pd-Au	0.91	2.3 ± 0.5	2.77 ± 0.00		0.005	
Pd _{0.5} Au _{0.5} /SiO ₂	Pd-Pd	0.91	5.0 ± 0.4	2.76 ± 0.00		0.007	0.004
	Pd-Au	0.91	5.1 ± 0.5	2.79 ± 0.00	-3.7 ± 0.8	0.007	

^[a] Amplitude factor. ^[b] Coordination number. ^[c] Distance between absorber and backscatterer atoms.

^[d] Correction term in the absorption edge. ^[e] Debye-Waller factor.

参考文献:

[1] N. Macleod, J. M. Keel and R. M. Lambert, *Appl. Catal. A: Gen.* **261**, 37 (2004).