

XAFS スペクトロスコピーで初めて見えてきた触媒表面種のナノ構造と挙動

(京大院工) 田中庸裕

1. はじめに —担持触媒

触媒には白金、ロジウムなど高価な貴金属がよく使われるが、当然の事ながらこれら金属をインゴットのまま使うことはできない。活性表面を効率よく使うために、これら金属を微粒子として用いるため、「ナノサイズの粒子」の構築が必要となる。ナノ粒子はそれ自体そのままでは非常に不安定なものであるから、これらを、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3) のような高表面積担体上に固定 (担持) して用いられている。このような触媒を担持触媒という。一般にこれらのナノ粒子は、通常の金属結晶を微粒化したものとしてとらえられてきたが、その特殊なサイズや担体との相互作用などにより、金属結晶を単に小さくしたものだけでは理解できない現象が数多く見出されている。これらの担持触媒では、もはや、通常の測定法ではその構造や電子状態を知るのは困難となっている。本シンポジウムでは、担持触媒の表面活性種の構造や動的挙動について SPring-8 のような放射光施設を活用した XAFS により、どういう知見が得られたか、また、XAFS の未来について報告を行う。

2. XAFS でわかったこと—顕著な例

アルミナ上にロジウム金属を担持した試料は、自動車排ガス浄化触媒のいわゆる三元触媒の基礎触媒として知られている。アルミナ上でのロジウムの存在状態については 1980 年頃には 2 つの学説があった。一つは電子顕微鏡を分析手段とする研究グループからのもので、ロジウムは金属としてアルミナ上に存在すると言ったものであった (図 2 イカダ様モデル)。もう一方のものは、赤外

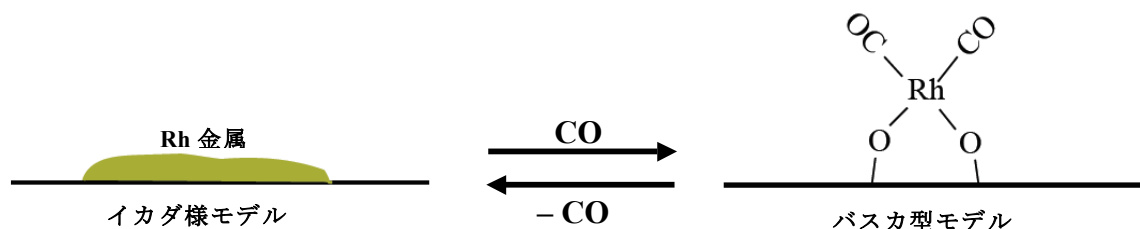


図 1 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒表面でのロジウムの状態

吸収法を用いたグループによるもので、吸着した一酸化炭素をプローブとして調べ、ロジウムは原子状にアルミナ表面上に高分散するという学説であった。丁度、バスカ型錯体のように、ロジウムに 2 分子の一酸化炭素が配位した吸収バンドが観測されたのである。(図 2 バスカ型モデル) この 2 つの学説は、何れも相容れるものではなかったが、in situ EXAFS により、その双方が正しいことが見出されたのである。

図 3 は、同じ Rh/Al₂O₃ 試料を還元後不活性条件下ならびに CO を導入した後の Rh K 殻吸収端の EXAFS スペクトルである。光電子運動量 k が小さいところ ($\sim 5 \text{ \AA}^{-1}$) では、何れのスペクトルも大きな振幅を持っており、これは、還元後も CO 導入後もロジウム原子に炭素や酸素などの軽元素が配位していることを示している。決定的な違いは、 k の大きいところに現れており、還元後のスペクトルにしか EXAFS 振動が見られないことである。還元後のロジウム原子は、ロジウム原子をもう一つの配位子として持っているが、CO 導入後では、周囲に重原子が存在しないことを表わしている。

このスペクトルを解釈すれば、還元後では、ロジウムは金属として存在しているが、同時に、ロジウム原子には酸素原子も隣接しており、ロジウム金属が二次元的なイカダ構造でアルミナに担持しており、大部分のロジウム原子がアルミナ担体と酸素原子を介して繋がっていることを示している。また、CO 導入後においては、ロジウムは原子状に分散されていて、軽元素とのみ配位していることがわかる。これらは、まさに、図 2

に示すことを表わしており、アルミナ上ではロジウムは周辺環境に応じて容易に構造を変化させると言うことが見出されたのである。この例は、触媒作用中にあるロジウムの状態分析ではないが、触媒試料の状態分析にとって in situ 測定が如何に重要なものであるかを示している。

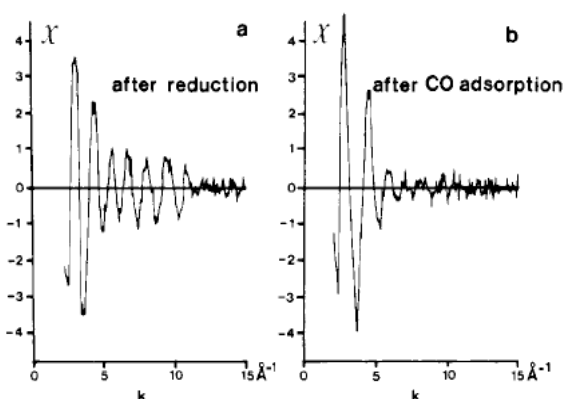


図 2 Rh/Al₂O₃ 触媒の還元後不活性条件下(a)および CO 導入後(b)の Rh K 殻吸収端 EXAFS スペクトル。