



単原子触媒の in situ XAFS 分析

朝倉博行
京都大学

キーワード：単原子触媒, XAFS, in situ

1. 背景と研究目的

固体触媒において、触媒活性点となる元素を単原子様に担体上に担持した単原子触媒が注目を集めている。共同研究者は、ポリオキシメタレートに Pd を担持した貴金属触媒を合成し、この Pd が単原子としてポリオキシメタレートに配位していると予想している。更に、本触媒で CO 酸化反応を行った場合、Pd を架橋した酸素が脱離しながら反応が進行すると考えている。水素条件下における in situ XAFS によりこの構造変化を実証することを目的として、実験を実施した。

2. 実験内容

BL11S2 所有の蛍光 XAFS 用加熱セルに 10 φ のペレットに成型した 0.5 wt% Pd/ポリオキシメタレート触媒を導入し、7ch SDD を用いた Pd K-edge XAFS 測定を行った。この後、室温のまま、2% H₂/He を導入して XAFS 測定、ついで、50 度まで昇温して XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に、室温における 2% H₂/He 流通前後の試料の様子を示す。本実験では CO 酸化反応時に起こると推定している Pd 単原子触媒の構造変化を捉えることを目的としていた。反応は 50°C 程度でも進行するため、まずは室温で 2% H₂/He を流し、昇温前後の試料中の Pd の状態の変化を XAFS で観察することを想定していた。しかし、試料は室温でも水素と反応し視認できるほど色の変化が起こることがわかった。この変化は水素が試料部に届くと共に数分のタイムスケールで進行することが確認された。

図 2 に水素暴露前後の Pd/ポリオキシメタレート (Pd/CsPTA) および Pd metal, PdO の Pd K-edge XANES スペクトルを示す。本触媒に対して、室温で水素を導入すると、目視でも変化が確認されたとおり、Pd が還元されていることがわかった。水素暴露後のスペクトルは金属 Pd によく似ているものの、吸収端の位置はむしろ PdO に近い。この結果は測定上の問題ではないことを確認しており、原因は現在のところ不明である。但し、EXAFS スペクトルからも水素暴露後に Pd-Pd のピークが観測され、還元されていることがわっている。

本実験では、CO 酸化反応における Pd 単原子と担体を架橋した酸素の脱離過程の観察を目標としていたが、H₂ は還元力が強すぎて期待通りの変化が起こらなかった。

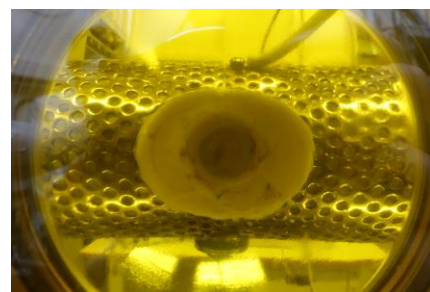


図 1. 室温における 2% H₂/He 流通前後の試料の様子 (上: 流通前, 下: 流通後)

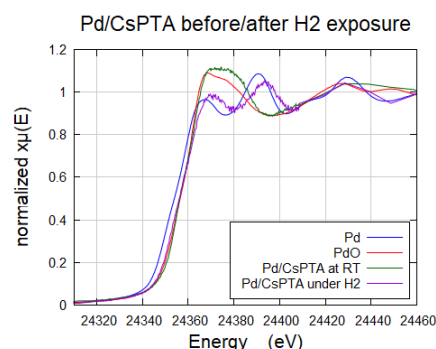


図 2. 水素暴露前後の Pd/ポリオキシメタレート (Pd/CsPTA) および Pd metal, PdO の Pd K-edge XANES スペクトル