

触媒表面の活性種の XAFS による構造解析

首都大都市環境¹、京大 ESICB²、京大院工³ 戸野哲也^{1,2}、寺村謙太郎^{2,3}、田中庸裕^{2,3}

触媒化学において反応条件下における活性種の構造ならびに電子状態を決定すること、活性種の動的挙動を明らかにすること、触媒調製時における活性種の形成過程を解明することは、高機能な触媒の設計指針を得るため、あるいは反応機構の解明に対して極めて重要である。しかし、多くの場合、触媒の活性種は無機酸化物を中心とする担体上に分散した状態で存在しておりその局所構造の解析は困難を伴う。

XAFS は、注目する元素の局所構造の解明に対して強力な手法である。近年の放射光施設の設備の充実や検出技術の発展に伴う時間分解測定、空間分解測定の進歩によって *in-situ* XAFS 測定は触媒に限らず広範な系を対象として測定が行われるようになってきている。さらに、質量分析計をはじめとする複数の検出計を組み合わせる、いわゆる *Operando* 分析によって、得られる情報が多元的になり、より詳細な解析が可能になりつつある。本稿では、我々が進めてきた触媒調製時ならびに反応中における活性種の挙動の解明を目指した *in-situ* 時間分解 XAFS 測定についていくつかの例を紹介する。

担持金属触媒を調製する際、金属の前駆体を無機材料に分散担持した後、熱処理によって金属の前駆体を分解し、金属粒子を生成させる。この方法（含浸法）は、触媒調製法としては、最も汎用されているにも関わらず、前駆体担持後の熱処理段階に着目し金属種の状態変化をその場観察によって検討した例は少なく、熱処理中における金属ナノ粒子の形成過程について十分な検討が成されているとは言い難い。そこで、各種雰囲気下で、熱処理によって金属の前駆体が分解し、金属ナノ粒子が形成する過程について、担持 Pt 触媒を例として *in-situ* XAFS 測定と質量分析計を組み合わせた *Operando* 分析を中心に追跡し、熱処理中における白金金属ナノ粒子の形成過程について検討を行った。TEM 観察の結果と合わせ SiO₂ 上における白金ナノ粒子の形成過程について、1)前駆体が分解すると、NH₃ や NO₃⁻によって金属状態にまで還元される白金種と、中間体と考えられる担体の格子酸素と結合した二価の白金種が生成する。2) 金属状態にまで還元された白金種は、粒子成長を起し、白金ナノ粒子を生成する。3) SiO₂ 上では、温度に依らず、ほぼ一定の大きさの白金ナノ粒子が生成することを明らかとした。また、Al₂O₃ 上では、中間体の安定性が SiO₂ の場合と比較して高いために、相対的に高温で進行する中間体の還元の際に凝集もある程度進行し、結果的に生成する Pt 粒子の粒子径分布が広く、平均粒子径も大きくなることが分かった。これらの結果は、XAFS スペクトルとマスペクトルを組み合わせることによって明らかとなったものであり、*Operando* 分析の有用性を示す一例である。

我々のグループでは、この他にも *in-situ* 時間分解 XAFS 法を用いて、液相における金属ナノ粒子の形成過程^{1),2)}、光触媒上における金属ナノ粒子の光電析過程³⁾、熱処理による担持金属触媒上のナノ粒子形成過程⁴⁾、反応中における活性種の挙動⁵⁾など様々な系を対象に検討を進めている。

文献

- [1] 例えば, J. Ohyama, et al, *ChemPhysChem* **2011**, *12* (1), 127-131.
- [2] 例えば, H. Asakura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2983-2990.
- [3] 例えば, K. Teramura et al., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (23), 8495-8498.
- [4] 例えば, T. Shishido et al., *Catal. Lett.* **2009**, *131* (3-4), 413-418.
- [5] S. Nishimura et al., *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (8), 1685-1693; S. Nishimura et al., *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *387* (1-2), 185-194.