

担持パラジウム触媒の酸化還元メカニズムの解明 Redox Mechanism of Supported Palladium Catalyst

片山真祥¹, 土井恵介¹, 山下翔平¹, 丹羽尉博², 稲田康宏^{1,*}

¹立命館大学, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Misaki Katayama¹, Keisuke Doi¹, Syohei Yamashita¹, Yasuhiro Niwa² and Yasuhiro Inada^{1,*}

¹Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

担持金属触媒は活性金属種をアルミナやシリカ、ゼオライトなどの担体に分散担持させることで広い表面積を確保できるため、不均一系触媒として最もよく利用される形態である。担体上での金属種の化学状態やその反応特性は、触媒活性や寿命を向上させるためにも重要な知見である。

例えば、担持パラジウム触媒は炭化水素の燃焼や窒素酸化物の還元反応などに幅広く利用され、その触媒活性について様々な研究がなされている。パラジウム触媒においては、部分的に還元された酸化パラジウムが高い活性を持つという報告もあり[1]、その酸化状態と触媒としての反応性は密接に関係している。担持金属触媒の特性を知るためには、反応条件下での活性金属化学種の状態を明らかにすることが必要である。また、金属化学種の酸化状態変化を伴う動的過程の反応速度則についての知見も、触媒反応機構を原子レベルで理解する上で極めて重要である。金属化学種の酸化状態を速い時間スケールで追跡するために最も有効な手法は時間分解 DXAFS 法である。一次元フォトダイオードアレイ検出器を用いた DXAFS 法では、ms のスケールで同一試料の時間変化が追跡可能である。本研究では、担持パラジウム触媒の酸化還元挙動について DXAFS 法による速度論的解析を行った。

2 実験

担持パラジウム触媒は含浸法により調製した。担体としては SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ を用いた。酢酸パラジウムのアセトン溶液に担体を懸濁させ、室温での減圧による溶媒除去の後、110 °C で 12 時間乾燥し、400 °C で 3 時間焼成を行った。ヘリウムで希釈した水素ガスをフローしながら加熱還元処理を行った後、得られた触媒試料について TEM による粒径の評価を行った。

酸化雰囲気、還元雰囲気でのパラジウム化学種の化学状態を解析するために、高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW10A において昇温酸化・昇温還元過程を *in situ* QXAFS により観察した。*In situ* 測定では、試料をヘリウム希釈水素（還元過程）あるいは

ヘリウム希釈酸素（酸化過程）気流下に置き 10 °C /min で昇温し、XAFS スペクトルを 1 分ごとに繰り返し取得した。

また、担持パラジウム種の酸化還元挙動を動的に観測するため、PF-AR NW-2A において DXAFS 測定を行った。ポリクロメーターとして Si(511)湾曲結晶をラウエ型配置で使用した。時間分解実験は、粉末試料をセットした *in situ* DXAFS チャンバーを真空引きした後、反応ガス（還元には水素、酸化には酸素）を 550 °C で保持したセル内に急速導入することにより行った。DXAFS スペクトルはガス導入前から反応が完了するまで、最大 10 ms の時間分解能で取得した。パラジウム種に対して擬一次条件となるように、反応ガスの量はパラジウムに対して十分過剰に導入した。水素による還元反応と酸素による酸化反応を繰り返し行うことで、還元反応開始時点での酸化状態および酸化反応開始時点での還元状態を測定ごとに再現した。

3 結果および考察

In situ QXAFS 測定から得られた昇温酸化過程での Pd-O 配位数の変化を図 1 に示す。酸素による金属パラジウム酸化反応は 300~400 °C で進行し PdO を生成する。また、酸化反応完了後の O 配位数は担

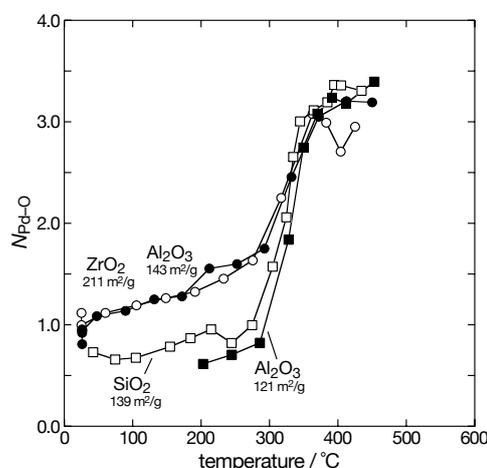


図 1 : 担持パラジウム触媒の昇温酸化過程における Pd-O 配位数の変化

体によらずほぼ一定であることが明らかになった。TEM で評価された金属種の粒径が担体に依存するのに対し、酸化種が一定の粒径であることから、酸化反応によりパラジウム化学種が分散したと考えられる。還元過程についての解析から、PdO の Pd への還元は室温で進行することが分かった。

DXAFS 実験から得られた XANES スペクトル変化と 24.37 keV での吸光度の時間変化を図 2 に示す。反応開始前と終了時のスペクトルはそれぞれ PdO と金属 Pd に一致し、酸化還元反応が可逆的に進行していることを示している。図 2(a)において複数の等吸収点が見られることから、還元反応の途中で準安定な中間状態が存在しないことが示唆される。興味深いことに、還元反応の初期において図 2(b)の X 線吸光度は指数関数的に変化するが、その後直線的な変化に推移する。この現象は、水素導入圧やサンプル量、パラジウム担持量、400 °C から 600 °C までの範囲での温度などの条件を変えて行った実験においても再現された。図 2(b)で示した吸光度の時間変化は明らかに一つの指数関数により表現できる一次の速度則ではなく、また、単一の線形関数によっても説明することはできない。そこで次のような一次と零次を組み合わせた反応機構を考えることで、実験値がよく再現できた。水素による PdO の還元反応は、水素分子の吸着、水素による表面 PdO の還元、バル

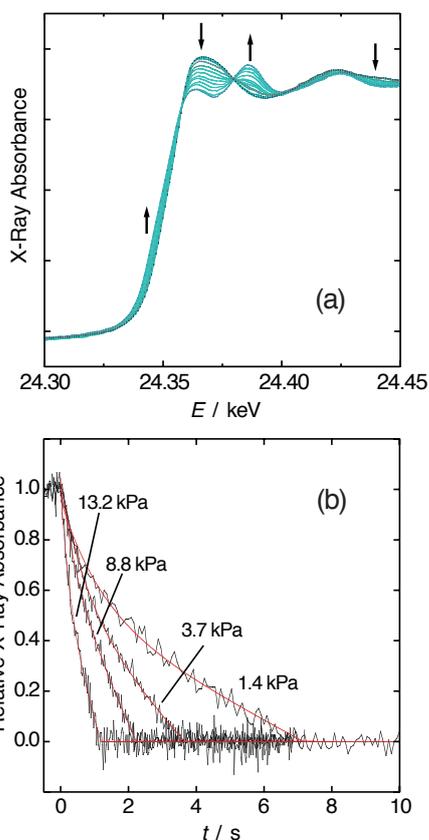


図 2 : DXAFS 法により観測された(a)酸化パラジウムの還元反応でのスペクトル変化と(b)いくつかの水素の導入圧での 24.37 keV の吸光度の時間変化

クから表面への酸素原子の移動の 3 段階と考えられる。反応の初期においては表面 Pd(O)種が生成していないため酸素原子の移動を無視できるものとみなし、表面 PdO の水素による還元のみを考慮することで、PdO に対して一次の速度則が説明される。一方で、反応の中期から後期にかけては、表面 Pd(O)種に対して定常状態近似を適用し、粒子内部での酸素の移動が表面での還元反応に比べて十分速いと考えると、PdO に対して零次の速度則を与える。このような PdO の還元反応のメカニズムは、NiO のような他の金属種では観測されておらず、PdO 中での酸素の直線的な配列が結晶中での酸素原子の速い移動に寄与していると考えられる。

一方、パラジウムの酸素による酸化反応では、図 3 に示すように吸光度の時間変化はパラジウムに関して一次の速度則によりよく再現された。このことは、還元反応とは異なり酸化反応においてパラジウム粒子中での酸素原子の移動が遅いことを示唆している。

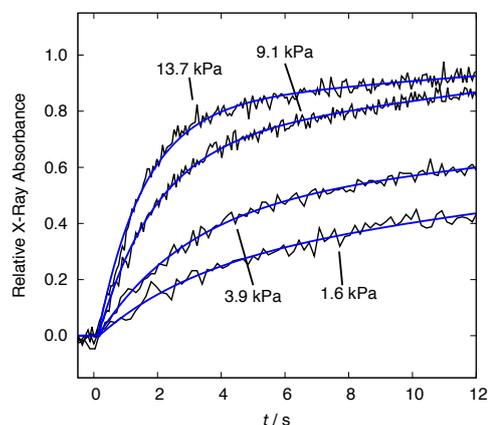


図 3 : パラジウムの酸化反応についての 24.37 keV の吸光度の時間変化

4 まとめ

担持パラジウム触媒の酸化還元特性を *in situ* QXAFS により明らかにし、*in situ* DXAFS から酸化還元反応についての速度論的解析を行った。酸化パラジウムの水素による還元は興味深い零次の速度則の過程を含み、酸化パラジウム粒子中の酸素原子の速い移動によるものと考えられる。これは金属種の酸化還元挙動が酸化物の結晶構造で大きく変わることを示しており、酸化物が異なる結晶構造を持つ系についての結果と詳細に比較することで、固相での金属化学種の酸化還元動力学に関する知見が得られると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S-I. Komai, A. Satsuma and T. Hattori, *J.Catal.*, **187**, 15 (1999).

* yinada@fc.ritsumeai.ac.jp