

Cu-Pd ナノクラスター触媒、AgCs₂PW₁₂O₄₀ 触媒、MoO₃/ZrO₂ 触媒の XAFS による構造解析

○坂本 啓典¹、菅野 充²、奥原 敏夫¹、朝倉 清高³、神谷裕一¹

¹ 北大院地球環境、² 北大院環境、³ 北大触媒セ

【緒言】

本研究では、XAFS による Cu-Pd ナノクラスター触媒、AgCs₂PW₁₂O₄₀ 触媒、MoO₃/ZrO₂ 触媒の構造解析を行った。Cu-Pd ナノクラスター触媒は、水中の硝酸イオンを高活性かつ高選択的に窒素へと還元する¹⁾。AgCs₂PW₁₂O₄₀ 触媒は、473 K で水素処理すると酸触媒活性が向上する。高温で焼成した MoO₃/ZrO₂ 触媒は、水が共存すると活性が著しく向上するユニークな固体触媒である²⁾。

【実験】

XAFS 測定は、PF の BL-12C (分光結晶 Si(111)) 及び PF-AR の NW10A (分光結晶 Si(311)) で、透過法または蛍光法で行った。標準試料として、Cu、Cu-Pd 合金 (Cu/Pd = 4、1、0.25)、Pd、Ag、Mo フォイル、Ag₂O 粉末を測定に用いた。解析に REX2000 Ver. 2.0.4 (Rigaku) を用いた。

【結果と考察】

Cu/Pd 比 = 2 の Cu-Pd ナノクラスターを活性炭 (AC) に担持した触媒と、従来の含浸法で調製した Cu-Pd/AC 触媒の EXAFS 測定を行い、Pd 周辺の第一近接原子までの原子間距離と配位数の値を得た。Cu-Pd ナノクラスター/AC では、Pd-Cu の配位数が 5.1、Pd-Pd の配位数が 3.0 であり、Pd-Cu 結合が優先的に形成されていた。一方、含浸法 Cu-Pd/AC では、Pd-Cu の配位数が 2.6、Pd-Pd の配位数が 7.8 であり、Pd-Pd 結合の形成が優先的であった。Cu-Pd ナノクラスター/AC の方が、水中の硝酸イオンを高選択的に窒素へと還元する事から、Pd-Cu 結合の形成が窒素生成に有利と考えられる。

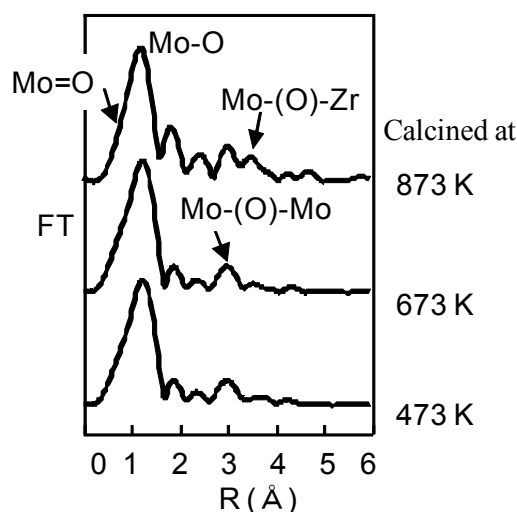


図 1. EXAFS フーリエ変換像

水素還元前後での AgCs₂PW₁₂O₄₀ 触媒の EXAFS フーリエ変換像から、Ag の周辺構造を調べた。水素還元前では、第一近接原子は Ag-O のみであったが、473 K で 15 分の水素還元後では、Ag-O の他に Ag-Ag が現れ、Ag⁰ 粒子の形成が示唆された。Ag⁺ の還元によって H⁺ が生成されるために触媒活性が向上したと考えた。

様々な温度で焼成した MoO₃/ZrO₂ 触媒の EXAFS フーリエ変換像から、Mo 周辺の第二近接原子を調べた (図 1)。873 K 焼成の MoO₃/ZrO₂ 触媒のみ、Mo-O-Zr に由来するピークが存在した。この触媒は、水共存下で酸触媒活性が向上するが、Mo-O-Zr 結合と水が反応して、新たな酸点が形成されるためと推定した。

1) Y. Sakamoto et al., Catal. Lett. 125, 392 (2008).

2) L. Li et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 6129 (2002).