

酸化亜鉛上に担持したパラジウムの合金形成過程の構造解析

上村 洋平¹・稲田 康宏²・丹羽 尉博²・岩澤 康裕¹・野村 昌治²

¹東大院理、²KEK-PF

金属元素を酸化物などに担持した触媒の活性や選択性は、担持する金属元素と担体との相互作用により形成される触媒活性種の違いから決まっている。本研究の目的は、担体と触媒活性種の相互作用が触媒反応中の活性中心の反応性に与える影響を、in situ 時間分解 XAFS 測定を用いて明らかにする事である。今回は酸化亜鉛上に担持したパラジウムの、還元過程での in situ XAFS 測定を行った。

アルミナ上に酸化パラジウムと共に酸化亜鉛を担持した触媒は、合成ガスからのメタノール合成反応($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$)、及びメタノールの酸化的改質反応($\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)に活性である事が報告されている。この触媒では Pd と Zn とが合金を形成し、触媒能を発現する事が示唆されてきた。そこで 3wt%Pd/ZnO を 400 °C で H_2 を用いた還元過程の in situ XAFS 測定を行い、EXAFS による合金形成過程の構造解析を行った。

EXAFS 構造解析の結果から、酸化状態のパラジウムは酸化亜鉛上で PdO として存在し、担体に含まれる Zn とは結合を形成していないことが分かった。しかし 400 °C で 20 kPa の H_2 を導入すると、 H_2 導入から 30 s 以内に Pd-Pd と Pd-Zn の結合を形成する事が分かった。反応開始後 30 s では Pd-Pd の結合長は 2.72 Å であり、ほぼ金属パラジウムの Pd-Pd の結合長に近い値であった。しかし反応開始後 30 min には金属パラジウムに由来する Pd-Pd 結合はなくなり、Pd : Zn = 1 : 1 の相が形成された事が確認できた。このことから酸化亜鉛上のパラジウムは、PdO → Pd → PdZn という経路を経ることが示唆された。Fig. 2 には酸化亜鉛上に担持したパラジウムの合金化過程の模式図を示す。PdO として酸化亜鉛上に担持されているパラジウムは、 H_2 が導入されるとともに Pd へと還元される。更に還元を受けた Pd は、担体との境界面から徐々に PdZn の合金相を形成すると考えられる。

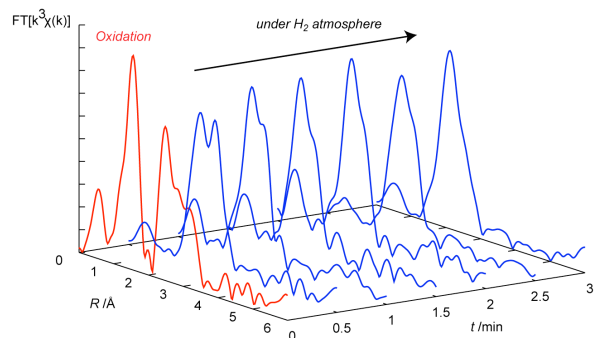


Fig. 1 3wt%Pd/ZnO の還元過程(400 °C、 $p_{\text{H}_2} = 20$ kPa)における EXAFS のフーリエ変換の時間変化

Table 1 3wt%Pd/ZnO の還元過程(400 °C、 $p_{\text{H}_2} = 20$ kPa)での EXAFS 構造解析のフィッティング結果

		0.5 min	30 min
Pd-Zn	<i>N</i>	2.6 ± 0.3	4.1 ± 0.1
	<i>dE₀</i> / eV	-7	-10
	<i>r</i> / Å	2.55 ± 0.01	2.58 ± 0.01
	σ^2 / Å ²	0.014 ± 0.001	0.0117
Pd-Pd	<i>N</i>	4.4 ± 0.5	1.5 ± 0.2
	<i>dE₀</i> / eV	-3.5	-11.2
	<i>r</i> / Å	2.72 ± 0.01	2.85 ± 0.01
	σ^2 / Å ²	0.014 ± 0.001	0.0117

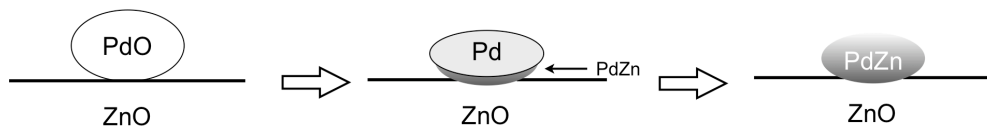


Fig. 2 酸化亜鉛上に担持したパラジウムの水素還元による合金化過程