

XAFS を用いた Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の前駆体依存性の研究

○ 陳 之文<sup>1</sup>・田 旺帝<sup>2</sup>・福井 賢一<sup>1,3</sup>  
 ( <sup>1</sup> 阪大院基礎工・<sup>2</sup>ICU 理・<sup>3</sup>JST さきがけ )

担持金属触媒においては、活性金属種の粒子径、構造、電子状態、担体との物質移動等が活性と選択性に大きく影響する。これらの要素を決定するのは金属—担体界面での相互作用であり、形を決定づける力学的相互作用、電荷移動など電子状態を変調する電子的相互作用などが含まれる。触媒活性を左右するもう一つの重要な要素に、**触媒調製法依存性**がある。金属と担体の組み合わせは同一でも、前駆体とその調製法によって、活性種の生成過程が異なり、**最終的な粒子形態や担体との相互作用**などに多様性が生まれることは良く知られている。

最近、我々は 2 種類の Rh 前駆体 ([Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、RhCl<sub>3</sub>) を用いて、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)モデル触媒表面を調製し、Rh 粒子の性質の違いを STM で観察した。RhCl<sub>3</sub> が熱分解した後、大きな粒子が生成した。一方で、[Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の場合は、Rh 二核を含む小さな粒子が形成された。この二核 Rh 種が非常に高い熱安定性を持ち、850 K まで加熱しても殆ど凝集しなかった。また、in situ STM 測定によって、[Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は [Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 結晶と比べ、分解温度が約 80 K 低く、400 K 付近で分解することがわかった。

担持 [Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の分解温度の低下や生成した二核 Rh 粒子の特異な安定性は、担体と担持粒子との間の強い相互作用によると考えられる。この相互作用を解明するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JRC-ALO-6) に [Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、RhCl<sub>3</sub> を担持した試料について EXAFS 測定 (KEK-IMSS-PF) を行った。

図1はそれぞれの EXAFS スペクトルのフーリエ変換を示す。まず、[Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 前駆体を加熱分解した後は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に Rh 二核種が形成され、高温でも著しい凝集がないことがわかった。また、カーブフィティングの結果からは Rh-Rh と Rh-O の結合が存在することがわかった。一方、RhCl<sub>3</sub> を前駆体とした場合は Rh-Rh 結合のみが観察され、加熱されると Rh の配位数が増加するため、金属として凝集するという STM の結果と矛盾しないことがわかった。

以上の結果は、[Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の分解過程で担体との相互作用により形成される Rh-O 結合が二核 Rh 種の安定性を決定することを強く示唆する。

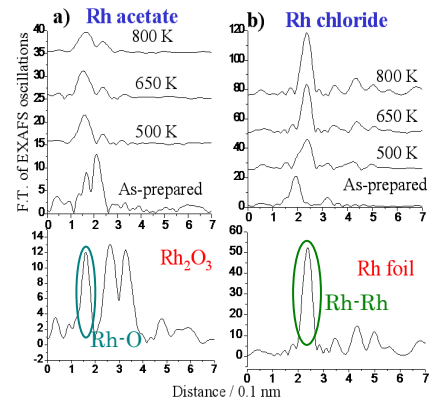


図 1. 加熱処理前後における EXAFS スペクトルのフーリエ変換

a) [Rh<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

b) RhCl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>