

XAFS を用いたアルミナ担持 Rh 触媒の 前駆体に依存した局所構造の解析

Precursor dependent local structure of Rh/Al₂O₃ catalysts analyzed by XAFS

○ 松岡 史剛¹・陳 之文¹・田 旺帝²・福井 賢一¹
(¹阪大院基礎工・²ICU 理)

担持金属触媒の触媒活性や選択性は触媒となる金属種の粒子径や分散の程度、電子状態などによって左右される。触媒の局所構造は金属と担体との組み合わせが同じでも、用いられる触媒前駆体に依存することが経験的に知られているが、その相関には未だ不明な点が多い。本研究では 2 種類の Rh 前駆体を使った時の局所構造を XAFS により解析した。

我々のグループでは、超高真空条件下、Al₂O₃/NiAl(110)上で、2種類の前駆体、RhCl₃と Rh₂(OAc)₄ から熱分解により Rh/Al₂O₃ を調製し、それぞれの生成メカニズムと局所構造を明らかにするため走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた実験を行ってきた。RhCl₃ を熱分解すると、サイズの大きな Rh の凝集体が得られた。一方、Rh₂(OAc)₄ を熱分解すると、Rh 二核を含む均一な粒子が担体上にランダムに分散して担持された。更にこの Rh 種は高温でも凝集せず、熱安定性を有していることもわかった。

この Rh 種の詳細な局所構造を明らかにするため、アルミナ粉末担体 (JRC-AL0-6) に Rh₂(OAc)₄ と RhCl₃ を含浸法によって担持させた試料について、それぞれ Rh K 吸収端の XAFS 測定を行った (NW-10A)。図 1 にそれぞれの EXAFS 振動のフーリエ変換を示す。Rh₂(OAc)₄ 前駆体を熱分解すると、アルミナ表面に分散された Rh-O 結合を主として含む Rh 二核粒子が得られ、より高温に加熱にしても凝集しないことがわかった。一方、RhCl₃ 前駆体からは金属 Rh 粒子が生成し、加熱に伴って配位数が増す凝集が見られることもわかった。以上は STM の実験結果と一致している。

Rh₂(OAc)₄ 前駆体から生成した構造を FEFF による計算結果と比較しながら議論する (図 2)。

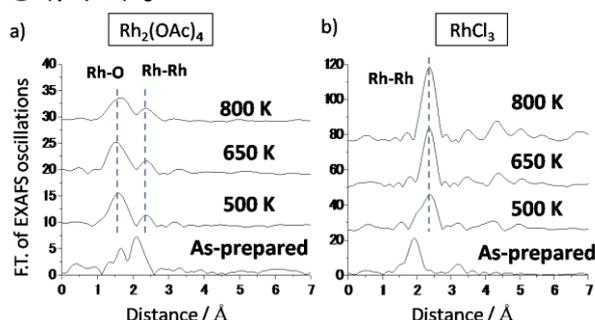


図1. 加熱処理前後における EXAFS 振動のフーリエ変換。
a) Rh₂(OAc)₄/Al₂O₃ (0.2 wt%) b) RhCl₃/Al₂O₃ (0.2 wt%)

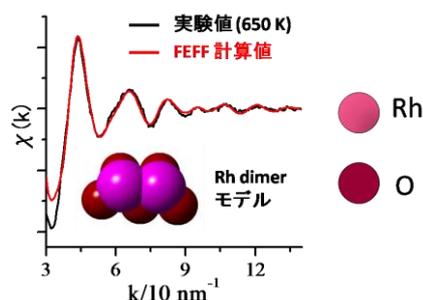


図2. FEFF による計算結果との比較