

担持 Pd 化学種の酸化還元反応 Redox reaction of supported Pd species

稲田康宏¹、土井恵介¹、堀紘通¹、片山真祥¹、丹羽尉博²
¹立命館大学生命科学部応用化学科、²KEK-PF

【緒言】 不均一触媒においては酸化物に担持された金属化学種がその活性を担う場合が多い。その金属化学種がどのような構造を有し、どのような電子状態にあるのかを理解することが、触媒活性を生み出す本質的要因を理解する上で必要不可欠である。本研究では、様々な触媒として用いられる担持 Pd 化学種の酸化還元反応を、比表面積の異なるアルミナ担体上で担持量を変えて評価し、その反応性と担体との相互作用の関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】 担体には触媒学会配布の γ -アルミナ (ALO-5 と ALO-6) を用いた。酢酸パラジウムのアセトン溶液を用いて含浸法で Pd を担持させ、空気下、673 K で焼成した後、水素気流下、673 K で還元処理した。それを酸素気流下にて昇温酸化する過程と、酸化後の試料を水素気流下にて昇温還元する過程の *in situ* XAFS 測定を NW10A において行った。また、823 K において酸素また水素を迅速導入したときの酸化または還元過程の時間分解 DXAFS 測定を NW2A において行った。

【結果と考察】 昇温酸化ではアルミナ担体と担持量の組み合わせに係わらず同様な粒径の PdO ナノ粒子が生成するが、ALO-5 の方が早くに酸化される傾向を示す。昇温還元では、比表面積の大きい ALO-5 上で生成する Pd ナノ粒子が小さく、また、低担持量において極めて高分散していることが明らかになった。ALO-6 では担持量に係わらず同様な Pd ナノ粒子が生成し、その粒径は今回の試料の中で最も大きい。還元種の形状の相違が酸化挙動の違いの要因であると解釈できる。また、室温での還元は ALO-5 上より ALO-6 上の方が速く、担体と酸化種との相互作用が Pd 種の酸化還元挙動に重要であることが示された。

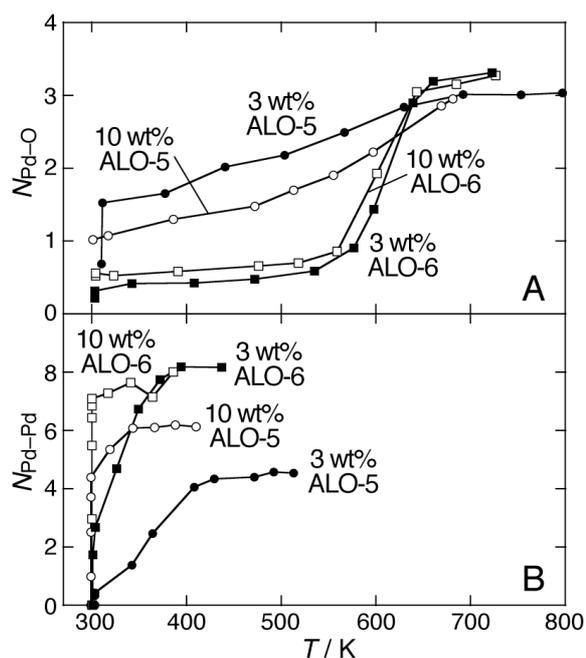


Fig. Variations of coordination number for Pd-O and Pd-Pd interaction during variable temperature oxidation (A) and reduction (B).