

# 時間分解 XAFS による担持 Pd 化学種の反応速度論的解析

## Kinetic Study of Supported Pd Species by Means of Time-Resolved XAFS Technique

稲田康宏<sup>1</sup>、土井恵介<sup>1</sup>、山下翔平<sup>1</sup>、片山真祥<sup>1</sup>、上村洋平<sup>2</sup>、丹羽尉博<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>立命館大学生命科学部応用化学科、<sup>2</sup>KEK-PF

【緒言】 不均一触媒の反応性を理解するために、反応条件下での活性金属化学種の状態の知見は必要不可欠であるが、さらに金属化学種が酸化還元状態を変化させる動的過程の反応速度則を知ることは、そのメカニズムを原子レベルで理解する上で極めて重要である。そのような解析が可能な研究手法は時間分解 DXAFS 法のみであり、担持 Pd 化学種の基礎的な酸化還元反応についての速度論的解析について報告する。

【実験】 触媒学会配布の  $\gamma$ -アルミナやシリカを用い、酢酸パラジウムのアセトン溶液での含浸法により 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。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】 823 K での担持 Pd 化学種は、酸素存在下で PdO として、水素存在下で Pd として存在する。PdO と Pd 間の酸化還元反応は可逆的に進行し、担体の表面積が大きいまたは担持量が少ない場合に Pd ナノ粒子の粒子径が小さくなるが、PdO は担体と担持量によらずほぼ同じ大きさである。還元反応での X 線吸光度の時間変化を図に示す。反応初期は Pd に関して一次で変化するが、時間の経過とともに Pd に関して零次の反応に変化する。水素の表面吸着、PdO の表面還元、O 原子の粒子内拡散によって還元反応が進行すると考えた時、表面還元を律速とし、O 原子の拡散が速い場合に実測された吸光度変化を良く再現することができる。担持 PdO が Pd に還元される過程のメカニズムが、本研究での時間分解 DXAFS 法の適用によって初めて明らかになった。

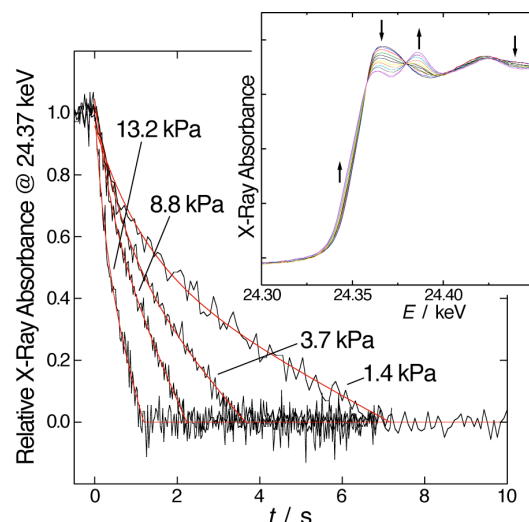


Fig. X-ray absorbance change for reduction of Pd species supported on alumina as a function of reaction time under some different hydrogen pressures. The red line represents the calculated values for the combined first- and zero-order rate law.