放射光の応用例 (4)

二元系金属担持触媒への EXAFS の応用

横 山 利 彦

東京大学理学部化学教室 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1985 年 12 月 24 日 受理)

EXAFS: Applications to Supported Bimetallic Catalysts

Toshihiko YOKOYAMA

Department of Chemistry, Faculty of Science, the University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received December 24, 1985)

Recent studies on the surface structure of several supported bimetallic catalysts by use of EXAFS spectroscopy are reviewed. EXAFS spectroscopy is a very powerful technique for investigating the structure of the supported bimetallic catalysts because it provides direct information on the metal-metal interactions. It is revealed that there exist various kinds of metal-metal interactions in the bimetallic systems. In RuCu/SiO₂, copper atoms are dominantly located at the surface of the bimetallic particle, while, in PdAu/SiO₂, the surface composition of the bimetallic particle is equal to the bulk. (That is, the alloy particles are formed.) Other types of metal-metal interactions are also discussed. Our recent EXAFS studies clearly revealed that the direct Rh⁰-Fe³⁺ bondings are present in the RhFe/SiO₂ catalyst, and that in the RhCo/γ-Al₂O₃ system the cationic cobalt atoms are again directly bonded with the cationic rhodium atoms. In these systems, it is very important to characterize not only metal-metal but metal-support interactions in order to understand the relation between the surface structure and the catalytic properties.

1. はじめに

担持触媒系の表面構造を分子レベル、原子レベルで調べることは、その系の触媒作用を理解する上で、最も基本的かつ重要なことである。構造解析手段の中で代表的なものはX線回折であるが、長距離秩序を有しない担持触媒系では、通常有効な手段とはなりえない。それに対して、EXAFS(extended X-ray absorption fine structure, 広域X線吸収微細構造)は、吸収原子近傍の局所構造を反映しているため、担持触媒系の構造解析手段として極めて有効である。現在、EXAFSは、担持触媒系の他、液体・溶液、非晶質、生体物質、表面など広い分野に応用されるに至ったが、このような飛躍的発展が、Sayers ら¹⁾の理論とそれに続く解析法・理論の開発と、強力な白色X線源であるシンクロトロン放射の建設とに負っていることは周知の通りである。

さて、今後さらに、EXAFSの担持触媒系への応用がその有効性を増すと考えられる対象として、金属が多元

系である場合が挙げられる。単元系金属(monometallic)触媒の場合、その金属粒径は電子顕微鏡・X線小角散乱などの手段を用いて直接決定できるが、多元系金属触媒のキャラクタリゼーションにおいて最も重要であると考えられる異種金属原子間の相互作用形態を解明するには、これらの手法は有効でなくなる。これに対し、EXAFSは、周辺に存在する原子の種類・配位数・結合距離を直接的情報としてもたらす点で、その有効性が一層クローズアップされてくるわけである。

ここでは、これまで行われてきた二元系金属(bimetallic)触媒のEXAFSに話題をしばって、筆者らの研究を中心に、担持金属触媒表面上で生じているさまざまなタイプの異種金属原子間の相互作用について言及したい。

2. RuCu/SiO₂ 触媒²⁾

2種類ある金属がいずれも metallic な状態にある場合にどのような金属粒子が生成しているかに関しては、

大きくわけて3種類の形態がある。第1は、2種類の金属が別々の粒子を形成し、異種金属原子間の相互作用が無視できる場合である。残りの二つは、バイメタル粒子を形成する場合、即ち、2種類の金属が同一粒子内に存在する場合である。一般に、二種の金属がバイメタル粒子を形成する時、もし二金属間の表面エネルギー差が大きければ、表面エネルギーの小さい金属が粒子表面を支配しやすい。担持金属のように粒径が小さくなり、表面の割合が増すと、表面エネルギーの大きい金属のみがバルクに押し込められ、二種の金属が顕著に分離した粒子を形成することになる。即ち、第2は、ある金属原子が他の金属原子の表面を支配的に覆ってしまうケースであり、第3は、2種の金属間の表面エネルギー差が小さく、表面組成とバルク組成が一致した純粋な意味での合金を形成する場合である。

Fig. 1 Fourier transforms of the EXAFS data for (a) Ru/SiO₂ reduced with hydrogen, (b) Ru/SiO₂ exposed to oxygen, (c), (g) RuCu/SiO₂ reduced with hydrogen, (d), (h) RuCu/SiO₂ exposed to oxygen, (e) Cu/SiO₂ reduced with hydrogen, (f) Cu/SiO₂ exposed to oxygen. Columns (a)~(d) correspond to Ru K-edge data and columns (e)~(h) correspond to Cu K-edge data.

ここでは, Sinfelt らの RuCu/SiO₂ 触媒の EXAFS について詳述する²⁾。含浸法によって得た前駆体を水素還元により活性化すると、約 35 Å 程度の金属粒子を形成する。**Fig. 1** には水素還元後及び室温で酸素を吸着させた RuCu/SiO₂ 触媒と、比較のために実験した Ru/SiO₂, Cu/SiO₂ 触媒の Ru K 吸収端または Cu K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換を示した。Ru/SiO₂ 系では O₂ 導入後 (**Fig. 1 b**) において、2.3 Å 程度に現われる Ru-Ru に対応するピークに加えて、1.5 Å 程度に Ru-O のピークが現われており Ru 金属粒子の表面に確かに酸素が吸着したことを示しているが、RuCu/SiO₂ 系では O₂ を導入した後も Ru-O のピークが顕著ではない (**Fig. 1 d**)。一方、Cu の周辺は、O₂ 導入 (**Fig. 1 h**) により Cu-O のピークが、Cu/SiO₂ 系 (**Fig. 1 f**) に比べてはるかに顕著に現れている。以上の実験事実は Cu が Ru 金属粒子の表面を覆うような形で存在していることを明らかに示唆している。さらに、彼らは、RuCu/SiO₂ 系(水素還元後)の主ピークに対してカーブフィッティング法による解析を行ない、Ru 周辺には 90~95% の Ru が存在し、Cu 周辺には 41~56% の Ru が存在することを確認した。このことから Ru 金属粒子の表面を Cu の相が薄く覆っているモデルが妥当であることが示されている。

以上の事実はこの系の触媒作用と密接に関連する。アルカンの水素化分解は比較的大きな Ru 集団 (ensemble) を必要とするが、Cu 添加での活性の著しい低下は、表面が Cu に覆われ、大きな Ru 集団が存在しないことで説明される。さらに、ヘキサンの異性化のように微小の Ru 集団でも触媒される反応は相対的には促進される結果となることも理解できる。すなわち、Cu 添加は触媒活性の制御、選択性向上に寄与している。

この研究は、バルクでは全く混ざり得ない Ru と Cu が、微粒子において、Ru と Cu が別々の粒子に分離すること (第1の場合) なく、Ru-Cu 間に直接金属結合をもつバイメタル粒子として存在するという点でも興味深い。一般に、二元系金属触媒が確かにバイメタルを形成している (第1の場合でない) ことを解明するには EXAFS 等の手段を用いた検討が必要であるが、バイメタル粒子を形成している場合に、いずれの金属が表面を支配するかあるいは合金を形成するかについては、表面エネルギーを簡単に見積ることでは予想できる。通常この表面エネルギーは単体の昇華熱で表わすことができる。Ru 単体の昇華熱は 642.7 kJ/mol であり、Cu 単体の昇華熱 338.3 kJ/mol に比べてはるかに大きく、従って、Cu は Ru 粒子の表面を覆うことが予想でき、この予想は Sinfelt らの実験事実と一致する。彼らの行った他の系、すなわち、OsCu³⁾, PtIr⁴⁾, RhCu⁵⁾, RhIr⁶⁾,

Fig. 2 Diagram for heat of sublimation of group VA~IIB metals. Numerical values used for this plot are given in Ref. 8).

ReCu⁷⁾, IrCu⁷⁾, PtCu⁷⁾ などの系でも, **Fig. 2** に示した昇華熱からの予想と実験事実はおおむね一致するようである。ただし, 昇華熱の比較は, バイメタル粒子が真空中に存在する場合は妥当であろうが, 現実問題としては, 担体との相互作用, あるいは気相雰囲気などから, 例えば RuAu/MgO 系⁹⁾のように, 必ずしもこの予想があてはまらない場合もあるようだ。

3. RhFe/SiO₂ 触媒¹⁰⁾

前の章では RuCu/SiO₂ 系を中心に, 二種の金属がいずれも 0 価の metallic な状態にある場合を述べたが, 一方の金属が還元されずにカチオン状態で存在し, 他方の金属のみが metallic な状態にある場合もあり得る。ここでは, 筆者らが最近行なった RhFe/SiO₂ 系について述べる。この系はエチレンのヒドロホルミル化や, CO の水素化反応で Fe の添加効果が顕著に現われ興味ある触媒作用を示す。水素還元により活性化した RhFe/SiO₂ 系では Rh は金属粒子を形成するが, Fe はメスbauer分光法により, Fe/Rh 原子比 0.3 程度では, 90% 以上が 3 価の状態にある^{10, 11)}。そこで, 我々は, Fe と Rh 間の相互作用を調べるために, EXAFS を測定し解析を試みた。測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン 10 B¹²⁾において, in situ EXAFS 測定用反応セルを用いて行なった。

Fe/Rh 原子比 0.3 の場合の EXAFS のフーリエ変換を **Fig. 3** に示した。Fig. 3(a) は Rh の K 吸収端 EXAFS を示しているが, Rh-Rh に対応するピークのみが現れる。カーブフィッティング解析の結果, Rh の

Fig. 3 Fourier transforms of (a) the Rh K-edge and (b) the Fe K-edge EXAFS data for RhFe/SiO₂ reduced with hydrogen (Fe/Rh=0.3).

周辺には平均約 11 個の Rh 原子が配位していることが確認されたが, バルク金属の Rh 原子の配位数が 12 であることから, Rh は比較的大きな金属粒子を形成していることがわかる。一方, Fig. 3(b)に示した Fe の K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換では, Fe-Rh の主ピークの外, Fe-O のピークも現われている*。Fe 原子周辺の局所構造としては, Fe は平均 1.5 個の酸素 (結合距離 2.05 Å) と平均 4.7 個の Rh (結合距離 2.63 Å) をもつことが決定できた。なお, Fe から Rh が観測され, Rh から Fe が観測されないのは量的問題である。Fe/Rh 比が 1.0 の場合は, Fe-Rh, Rh-Fe いずれのシグナル

* Fig. 3(b) 中, 2.0 Å のピークは, Fe-Rh の位相シフトの非線型性から生じた分裂ピークである。

Fig. 4 Model structure for RhFe/SiO₂ catalyst.

も観測される。

Fe は 90% 以上 3 価の状態にあることから、Fe 金属粒子の生成は否定されるが、EXAFS の結果もこれを支持し、Fe は Rh 原子と酸素原子の両方に結合した状態にあることが確認できた。Fe から観測される酸素は担体の酸素と思われる、Fe はこの影響により還元されず高酸化状態を保ち得る。このように担体と強く結合した Fe³⁺ の上に Rh 金属粒子が覆い、結果的に Fig. 4 に示したモデル構造をとっていると考えられる。触媒作用に寄与する部位はこのバイメタル粒子のすその部分ではないと思われる。

Fig. 4 で示した RhFe/SiO₂ 系のモデル構造は、既に提唱されている anchoring モデルに対応する。例えば、PtRe/Al₂O₃ 系では、Re は担体に強く結合し還元されないが、その Re の上に Pt 金属粒子が覆っており、Pt-Re 間の強い相互作用の結果、Pt の表面での易動度が抑えられ、Pt 金属粒子を高分散状態に保っているのではないかという説が提唱されている¹³⁾。しかし、この系ではモデルが実験的に立証されたわけではなく、筆者の知る限り、anchoring モデルが実証されたのは RhFe/SiO₂ 系がはじめてである。

水素還元後の触媒を室温で空気酸化した系の EXAFS では、Fe の周囲は酸素のみの配位となり、Fe-Rh 結合は完全に切断される (Fig. 5(a))。また、Rh は表面に存在する Rh のみ酸化される。ところが、この系を室温で水素還元した系の EXAFS を調べると、ほぼ完全に元の状態に戻り、Fe-Rh 結合が再生されることがわかった (Fig. 5(b))。この現象は、Rh 金属粒子上に生成した水素原子が Fe 周辺に移行し、Fe に結合した酸素を引き抜くスピルオーバー効果として理解でき、この系における Fe と Rh 間の相互作用の強さを改めて示すものである。

最後に、注目すべき未解決の問題を一つ提起しておく。それは Fe³⁺-Rh 間の結合距離に関してである。この研究では Fe³⁺-Rh の距離は 2.63 Å と求められたが、この値は Fe⁰ と Rh の金属半径和 2.59 Å と同程度あるいはやや長い結合距離である。Fe³⁺ のイオン半径は Fe⁰ の金属半径よりもはるかに小さいことを考えるとこの結

Fig. 5 Fourier transforms of the Fe K-edge EXAFS data for (a) RhFe/SiO₂ exposed to air and (b) RhFe/SiO₂ re-reduced with hydrogen at room temperature.

合距離は理解できない。理論的バックグラウンドが必要かもしれない。

4. RhCo カルボニルクラスター担持触媒¹⁴⁾

金属カルボニルクラスターを前駆体として得た金属触媒は 10 Å 以下の粒径をもつ超高分散金属粒子を形成すると言われ、従来法により調製した触媒と比べて、触媒のもつ活性や選択性が大きく異なることがある。ここでは、RhCo/γ-Al₂O₃ 系の EXAFS の結果について述べる。前駆体として、(1)混合カルボニルクラスター Rh₂Co₂(CO)₁₂ を用いた場合、(2)Rh₄(CO)₁₂ と Co₄(CO)₁₂ の混合物を用いた場合、(3)従来法である含浸法 (金属塩化物を使用) により調製した場合の三者を比較・検討

Fig. 6 Fourier transforms of the Co K-edge EXAFS data for RhCo/ γ -Al₂O₃. Prepared (a) by use of mixed carbonyl cluster Rh₂Co₂(CO)₁₂, (b) by use of the mixture of Rh₄(CO)₁₂ and Co₄(CO)₁₂ and (c) by the impregnation method.

Fig. 7 Model structures for RhCo bimetallic particles.

(a) prepared from mixed carbonyl cluster Rh₂Co₂(CO)₁₂ and (b) prepared by the impregnation method.

した。

いずれの場合も担体量は合計で 2 wt%, Co/Rh 原子比は 1 である。水素還元後の試料の Co の K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換を Fig. 6(a)~(c) に示す。カルボニルクラスターから得た (1), (2) の場合 (各、図では (a), (b) に対応する) は、いずれも Co-O のピークが強く、分散が高い結果、Co が完全には還元されず、担体酸素と強く結合し、カチオン状態になっていることがわかる。一方、含浸法である (3) の場合 (図では (c) に対応する) は、Co-O のピークは弱く、Co-Co (Co-Rh) のピークが支配的であり、通常の金属粒子の生成が伺える。含浸法の場合、Rh の K 吸収端 EXAFS を含

めた解析の結果、Rh 金属粒子の表面を Co が覆った構造 (Fig. 7(b) にモデルを示した) をとっていると結論できた。さて、カルボニルクラスター担持の (1), (2) の違いも Fig. 6(a), (b) にはっきりと現われている。すなわち、混合カルボニルクラスターを用いた (1) では、Co-Co, Co-Rh 両方の結合が観測されているが (Fig. 6(a)), (2) では Co-Co 結合のみしか顕著でない。さらに、Rh の K 吸収端 EXAFS の解析からも、(1) の場合は Rh-Rh, Rh-Co, Rh-O の三者の寄与が観測されたが、(2) の場合は Rh-Rh, Rh-O の 2 つの寄与しか現われなかった。以上の事実から、(1) では、Rh, Co ともカチオン状態を維持した超高分散バイメタル粒子が生成し (Fig. 7(a) にモデルを示す)、(2) では、カチオン状態にある超高分散粒子にはなるものの、Rh と Co とが分離してしまっていると考えられる。

含浸法で得た系 (3) では、表面エネルギーの差から予想される通り (Fig. 2 参照)、Co が Rh の表面を覆ってしまい、Rh の触媒活性が生かせない構造にあると言える。それに対して、カルボニルクラスター担持では、超高分散であるため、Rh, Co いずれも表面に存在し、Rh の活性を生かし得る。混合カルボニルクラスターを用いた (1) では Rh-Co 間の相互作用があり、協同効果の期待できる系となるが、別々のカルボニルクラスターを用いた (2) では、Rh, Co 両者が分離し、協同効果はあまり期待し得ない。(3) において、RhCo バイメタル粒子が形成し、(2) では形成されないことは、担体上での易動度の差によるものと思われる。(3) では金属粒径が比較的大きく、粒子は担体上を動いて成長していくが、(2) では、カルボニルクラスターが熱分解の際に担体上に強く固定化されてしまうと考えられる。

Al₂O₃ 担持 RhCo カルボニルクラスター触媒系では、二種の金属がいずれも完全には還元されずカチオン状態で存在する。しかしながら、混合カルボニルクラスターを用いた場合は、Rh-Co 間に直接金属結合的な相互作

用をもつバイメタル粒子が形成されており、先に述べたいずれのパターンとも異なった、別のタイプのバイメタル系であると言える。

5. 最後 に

二元系担持金属触媒における金属の形態にはさまざまな種類があることを述べた。

第2章においては、二種の金属がいずれも0価のmetallicな状態にある場合について、表面被覆型と合金型があることを示した。RuCu/SiO₂系は代表的な前者の部類であった。後者の例について第2章で示さなかったののでこでつけ加えることにする。合金の形成は通常X線回折によって確認され、完全固溶体ではVegard則に従った回折パターンを与えるかどうかはその判定基準となる。例えば、PdAuはバルクにおいて完全固溶系であるが、その表面エネルギー差が非常に小さいため(Fig. 2 参照)、SiO₂担持では微粒子(20~40 Å)になっても純粋な意味での合金を形成し、表面組成はバルク組成に一致する¹⁵⁾。その他、PdFe系は、Pd/Fe原子比3.0において、バルクでPd₃Feという組成の合金を形成するが、最近筆者らがEXAFSによる検討を行なったSiO₂担持系でも一方の金属が表面を支配することはない。これらの合金触媒はX線回折によっても確認することが可能な粒径をもつため、EXAFSの有効性が高いとは言えまい。しかし、さらに粒径の小さくなった合金クラスター(10 Å以下)のキャラクタリゼーションにおいてEXAFSが有効な手段となることは疑いのないところであり、今後の研究が待たれる次第である。

第3, 4章においては、カチオン性金属-0価金属、カチオン性金属-カチオン性金属間の相互作用により形成されるバイメタル粒子について述べた。これらの相互作用は化学結合論の観点からも興味深いものと思われるが、今後さらに数多くの系での検討が必要ではないかと考えられる。

最後に、わが国で初めてEXAFSを触媒に応用する意義を見出され、広く研究推進されている黒田晴雄教授の指導を筆者が受けていることに対し、黒田教授に感謝

の意を表します。

文 献

- 1) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
- 2) J. H. Sinfelt, G. H. Via and F. W. Lytle: J. Chem. Phys. **72**, 4832 (1980).
- 3) J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle and R. B. Greegor: J. Chem. Phys. **75**, 5527 (1981).
- 4) J. H. Sinfelt, G. H. Via and F. W. Lytle: J. Chem. Phys. **76**, 2779 (1982).
- 5) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle and J. H. Sinfelt: J. Chem. Phys. **78**, 882 (1983).
- 6) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle and J. H. Sinfelt: J. Chem. Phys. **78**, 2533 (1983).
- 7) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle and J. H. Sinfelt: J. Chem. Phys. **83**, 353 (1985).
- 8) 化学便覧, 基礎編改訂3版(丸善)II-305~313.
- 9) I. W. Bassi, F. Garbassi, G. Vlaic, A. Marzi, G. R. Touszik, G. Cocco, S. Galvagno and G. Parravano: J. Catal. **64**, 405 (1980).
S. Galvagno, J. Schwank, G. Parravano, F. Garbassi, A. Marzi and G. R. Tauszik: J. Catal. **69**, 283 (1981).
- 10) M. Ichikawa, T. Fukushima, T. Yokoyama, N. Kosugi and H. Kuroda: J. Phys. Chem., in press.
- 11) Y. Minai, T. Fukushima, M. Ichikawa and T. Tominaga: J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. **87**, 189 (1984).
J. W. Niemansverdriet, A. M. van der Kraan and W. N. Delgass: J. Catal. **89**, 138 (1984).
- 12) H. Oyanagi, T. Matsushita, M. Ito and H. Kuroda: KEK-report 83/30 (1984).
- 13) Y. Yermakov: Catal. Rev. Sci-Eng. **13**, 77 (1976).
- 14) T. Yokoyama, K. Yamazaki, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa and T. Fukushima: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 962 (1984).
T. Yokoyama, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa and T. Fukushima: to be published.
- 15) Y. L. Lam and M. Boudart: J. Catal. **50**, 530 (1977).