

触媒，希薄系の XAFS

山本 孝，田中 庸裕 (京都大学大学院工学研究科*)

固体触媒，特に，担持触媒の活性成分のキャラクタリゼーションを行う際の問題点には，対象とする化学種が系全体に対して低濃度であったり，非晶質であるために，X線回折法やその他の分析手段の適用が困難なことが多いことが挙げられる。これに対して XAFS 法は，対象となる特定の原子周辺に関する情報が長距離秩序構造を持たないものに対しても得られるため，この分光法の創生期より触媒研究に精力的に利用されてきた。スペクトルの測定には温度，ガス雰囲気，圧力の制限がほとんどなく，*in situ* 測定が容易に行えるといった点も，XAFS 法が触媒科学に精力的に応用されてきた理由である。今や，触媒活性成分の状態解析においては XAFS 分光法が最終的手段となっていると言っても過言ではない。従って，これを包括的にトピックスとしてサーヴェイするのはあまりにも広範囲に渉るため，本稿ではここ数年の研究成果のなかで，酸化ジルコニウムをベースとした固体超強酸に関する研究例を取り挙げるに止まらせていただく。

水酸化ジルコニウムに硫酸イオンを付与して空気中 600°C で焼成することで得られる硫酸根賦活型酸化ジルコニウム (硫酸根ジルコニア: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) は室温で *n*-ブタンをイソブタンへ転換するような炭素骨格異性化反応を促進する触媒として知られている。このような触媒反応は一般的に 100% 硫酸よりも強い「酸」の存在下で進行するもので，超強酸触媒反応と呼ばれ，硫酸根ジルコニアの発見は触媒科学における今世紀最大の発見の一つといってもよいものである。固定化された硫酸イオンの構造，電子状態については IR, XPS などで行われているが，残念ながらイオウ原子自身の XAFS 法による研究はまだ行われていない。この触媒にある種の金属元素を添加することで著しく触媒活性が変化することが近年相次いで報告され，添加元素の役割，構造に興味が集まっている。また硫酸イオン以外にタングステン酸化物やモリブデン酸化物を酸化ジルコニウムに担持して得られる触媒も超強酸性を示すことが明らかにされている。これらの触媒は取り扱いが簡便であり，耐水性にも優れ，腐食性もないため，腐食性の強いハロゲンを含んだ強酸触媒による既存のプロセスの代替として，工業化を視点にとらえた研究が現在進められている。

1. $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

硫酸根ジルコニアを工業化するに際して最大の問題は，反応開始直後から起こる活性の低下である。硫酸根ジルコニアに微量の白金を添加するとアルカン骨格異性化反応に対する触媒寿命が著しく向上することが 1988 年に見出され，次世代を担う触媒としてプロセス開発が検討されている。興味深いことに硫酸根ジルコニアに担持された白金の性質は通常のジルコニアに担持された白金のものとは大きく異なる。つまり，炭化水素の水素化能に乏しく，一酸化炭素が吸着されない。そこで白金の状態分析が XPS, XAFS, XRD, IR 等を用いて行われてきたわけであるが，触媒の最適白金担持量が 0.5–0.7 重量% であるにも拘わらず，測定可能な濃度である 10 倍程度の担持量の試料を用いて研究が行われてきた。得られた白金の状態に関する結論も，金属，酸化物，あるいは硫酸塩である等，統一した見解が得られていなかった。

Shishido らは白金の担持量を実用条件と同じ 0.5 重量% とした触媒の XAFS スペクトルの測定を蛍光法で行い，担持された白金の状態に関する明確な知見を得た¹⁾。測定された試料は 600°C 焼成したものと，400°C での水素還元を施した試料である。通常の担持白金触媒であれば前者は PtO_2 ，後者は Pt の単一相となる処理条件である。図 1 にこれら試料の XANES スペクトルを示す。Pt $L_{2,3}$ 殻 XANES スペクトルの white line の大きさにより *d* 電子密度を見積もったところ， PtO_2 ，焼成後の $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ，還元処理後の $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ，Pt foil の順に *d* 電子密度が高くなっていった。また図中に示すとおり， PtO_2 ，Pt foil の XANES スペクトルを足し合わせることで再現することができ，焼成後試料中の白金は， PtO_2 (40%) Pt (60%)，還元処理後試料では PtO_2 (10%) Pt (90%) から構成されることが明らかとなった。この結果は， k^1, k^3 を乗じた EXAFS 関数のカーブフィッティングの結果ともよく一致するものであった。従って実用的な触媒の硫酸根ジルコニア上に担持された白金は，還元処理如何を問わず，酸化白金の薄層に被覆された金属として存在することが結論された。この結論はすでに得られていた結果とは若干異なる。白金担持量を多くしていたこれまでの触媒に対し，XPS 法では白金粒子表面層である酸化物を主に検出し，試料が

* 京都大学大学院工学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田本町
TEL 075-753-5703 FAX 075-753-5925
e-mail 山本 孝 yamamoto@dcc.moleng.kyoto-u.ac.jp 田中庸裕 tanaka@dcc.moleng.kyoto-u.ac.jp

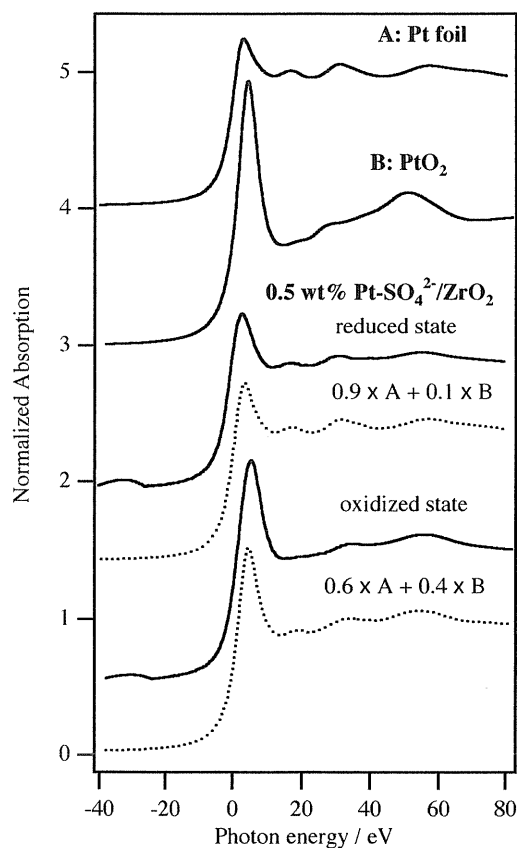


Figure 1. Pt-L₃ edge XANES spectra of Pt foil, PtO₂, and Pt-SO₄²⁻/ZrO₂ in reduced and oxidized states, and the convoluted spectra.

酸化物主体であるとの結論を与え、また、XRD法、XAFS法においてはコアの白金金属を主として検出していたのである。

2. Fe, Mn-SO₄²⁻/ZrO₂

硫酸根ジルコニアは上記のようにそれ自身、室温でブタン異性化反応を促進する固体超強酸であるが、鉄、マンガンイオンをそれぞれ1.5、0.5重量%添加すると活性が3桁向上することが1990年に発見された。この触媒の特徴は、アルカン骨格異性化反応に際して反応開始直後より活性が徐々に向上して最高活性を迎えた後、1/5程度の活性まで急激に失活することである。この反応活性の経時変化より、鉄イオンは高原子価で存在してブタンと量論的に反応してブテンを生成し、自身は還元されると推測されていた。マンガンに関してはESRにより二価として存在することが示唆されているのみであり、これらの添加物の役割、構造については推測の域を出ていなかった。

Yamamotoらはブタン異性化反応中の触媒の *in situ* XAFS測定を行い、鉄とマンガンイオンの構造及び役割について論じている²⁾。図2にFe, MnK殻XANESスペクトルを示す。FeのXANESスペクトルは反応ガス導入に際して変化は観測されなかったが、Mnのスペクトルは

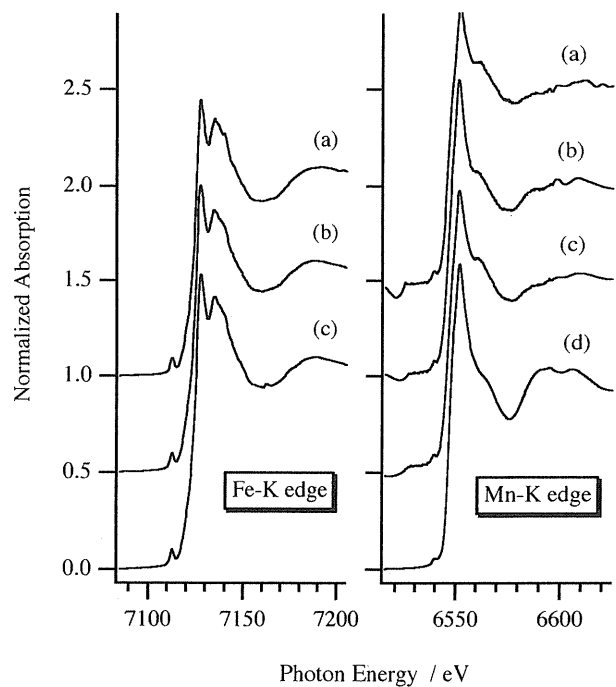


Figure 2. XANES spectra of Fe, Mn-SO₄²⁻/ZrO₂ evacuated at 673 K (a), at a working state for n-butane isomerization (b), and evacuated at room temperature after reaction (c), and MnSO₄ (d).

反応雰囲気下ではポストエッジのピークが高くなり、反応ガスを排気すると反応前のスペクトルへと可逆的に変化した。従って鉄イオンに関してはブタンガス導入による構造変化や鉄原子価の酸化還元は起こっておらず、マンガンイオンは何らかの形で直接ブタンガスと相互作用していることが示された。参照物質のXANESスペクトルとの比較より、マンガンイオンは二価の硫酸塩、鉄イオンは三価で存在するものと結論され、また、鉄周辺の構造は単独鉄酸化物とは異なることが示された。EXAFS解析により鉄イオンは、マンガンイオン、硫酸イオンの共存の有無を問わずジルコニア内部に侵入型固溶体を形成して存在することが見出された。ブタン異性化反応に際し、鉄イオンは触媒のバルク内に存在するために反応ガスと直接相互作用せず、マンガンイオンは表面に存在し反応ガスの吸着点となっている。従って、マンガンは表面に存在してブタンガス分子の吸着を促進し、鉄イオンは酸化ジルコニウム中に固溶し触媒活性点に電子的影響を与えているという結論が得られた。しかしながらこの結論では誘導期の後に現れる急激な失活を説明することはできず、さらなる研究が期待される。

3. WO_x-ZrO₂

水酸化ジルコニウムにタングステン酸を担持、焼成して得られる触媒も超強酸性を示し、アルカンの骨格異性化を促進することが1988年に見出された。担持量はタングステンとして5-25重量%のものが調製されることが多く、

13重量%の触媒が種々の酸触媒反応に対して最高活性を示す。しかしながら目的とする骨格異性化反応に併発するクラッキング反応の選択率も高く、また同時期に発見された白金添加硫酸根ジルコニアに興味集中した為に研究報告例は数グループのものに限られていた。担持されたタングステンの構造は、 $(O=W=O)(O-Zr)_2$ 、もしくはヘテロポリ酸として存在すると提案されているが、推測の域を出ていない。

1999年に Iglesia らは WO_x-ZrO_2 触媒の $W L_1, L_3$ 殻 XAFS 測定を行い、タングステンの局所構造について検討している³⁾。 $W L_1$ 殻 XANES スペクトルの pre-edge ピークとして観測される $2p-5d$ 遷移は、双極子禁制であるがタングステン原子の配位対称性が歪むと $5d$ からなる分子軌道にタングステンの $6p$ が混成し、さらに四面体中心に位置すると配位子の $2p$ 軌道が混成するなどして強く現れるのでタングステン種の配位対称性の指針となる。触媒の XANES スペクトルの形状は2.1から21重量%のものまで同一であった。また pre-edge ピークの大きさも触媒間で差は認められなかった。これらの触媒のスペクトルは Na_2WO_4 のものとは異なるが WO_3 の形状と極めて類似しており、従って WO_x-ZrO_2 触媒のタングステン種の構造は担持量に依存せず、脱水状態においても歪んだ八面体中心に位置することが結論された。さらに $W L_3$ 殻 EXAFS の解析も行っており、動径構造関数が示されている。全ての担持量の触媒の動径構造関数はほぼ同一であり、 3.5 \AA 付近に観測される小さな第二配位圏のピーク強度も大差無かった。 WO_3 は静的な不秩序が大きく、単斜晶酸化タングステン結晶中の $W-O$ 距離は24種類もある。そのせいか、結晶であるにも拘わらず W の第二配位圏のピーク強度は極めて微弱であり、更に WO_x-ZrO_2 触媒の動径構造関数とも類似していた。そこで彼らは、 WO_x-ZrO_2 のタングステン周りの構造も単独酸化物と同程度の不秩序さを持つと結論している。従って Debye-Waller 因子が極めて大きくなり、構造動径関数に差が生じなかったであろう。ただし、ジルコニウム化合物に必ず混入するハフニウムの吸収端が存在するため、 $W L_3$ 殻の EXAFS は $k=11 \text{ \AA}^{-1}$ 程度までしか使用不可能である。重元素の情報を多く含む高波数領域の EXAFS 関数が動径構造関

数に反映されなかったため、 WO_3 と、担持量の異なる WO_x-ZrO_2 触媒間の相違を見落としている可能性も否定できない。幸い、高エネルギーの XAFS 測定が可能な第3世代の放射光施設が供用開始している。 $W K$ 殻の EXAFS を測定すると触媒間の明確な差が出てくるのではないだろうか。

4. おわりに

EXAFS スペクトルの場合、極めて僅かな振動を抽出する。低濃度の試料は非晶質のものが多く、高エネルギー領域の振動が極めて微弱であり、良質のスペクトルを得ることが困難となる。厄介なことに触媒材料は非晶質状態のものが活性を示し、結晶化すると触媒活性を示さなくなる場合が多い。また検出感度を上げるため担持触媒の担持量を増やすと実用触媒と異なる物性を示し、XAFS 測定の意味を為さなくなる可能性がある。従って希薄系触媒材料の EXAFS 測定においては、データの信頼度を高めるために如何に S/N 比の高いスペクトルを測定するか、また、如何に高エネルギー側まで EXAFS を採用するかということが肝要である。対象元素の濃度や、バックグラウンドとなる他元素の吸収などの制限のために XANES しか利用できない場合も多い。測定系、検出系の改良は、XAFS 法による触媒研究の発展とも密接に関連している。触媒反応進行中に反応活性種となる元素の配位環境や電子状態が、反応前の状態から変化していることも頻りに観測される現象である。実際に反応中の活性点となる元素の局所構造が明らかになれば、触媒作用解明の大きな手がかりとなるので近年は極限状態の *in situ* 測定や、時分割測定に対しても興味注がられている。今後の発展を期待したい。

参考文献

- 1) T. Shishido, T. Tanaka and H. Hattori: J. Catal. **172**, 24 (1997).
- 2) T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Takenaka, S. Yoshida, T. Onari, Y. Takahashi, T. Kosaka, S. Hasegawa and M. Kudo: J. Phys. Chem. B **103**, 2385 (1999).
- 3) D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes and E. Iglesia: J. Catal. **181**, 57 (1999).