

## 論文の内容の要旨

論文題目      Structural Transformations of Supported Metal Cluster Catalysts by Means of  
Time-Resolved Energy-Dispersive X-ray Absorption Fine Structure  
    ( 時間分解エネルギー分散型 XAFS 法を用いた担持金属クラスター触媒の  
        構造変換に関する研究 )

氏名      鈴木 あかね

### 【序】

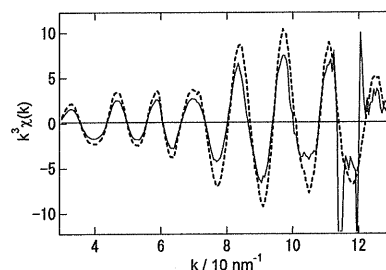
触媒は、触媒作用中、ダイナミックな構造変化を起こし、それが触媒特性を決めていることも多い。本研究の目的は、従来測定が困難であった秒以下で存在する活性中間体、及び構造変化を原子分子レベルで解明することにある。X線吸収端微細構造(XAFS)法は、吸収元素の周りの局所構造を調べる手法として、触媒の活性構造の研究に応用されてきた。吸着あるいは反応中の活性種自身の異なる種類の結合および切断の順序および変化の時間スケールを明らかにすることは、触媒作用の原理および活性発現の機構を明らかにする上で重要である。しかしこの手法は一つのスペクトルの測定に10数分かかるため、反応の前後の安定構造は測定できるが、反応中の動的な構造変化を追跡することは不可能である。エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) は白色光を湾曲結晶に当てて試料に集光し、位置敏感検出器で一挙に測定する方法である。白色 X 線の湾曲結晶に当たる角度が位置により異なるので、位置敏感検出器のピクセル位置により、異なるエネルギーを持つ X 線の吸収が同時に測定できる。すなわち、XAFS 領域すべてのスペクトルを一度に測定できるので、動的情報を in-situ かつ実時間で得ることが出来る強力な手法である。そこで私は、DXAFS 法を用いて 100 ms~1 s で時間分解観察し、触媒の動的挙動について検討した。

### 1. DXAFS 測定

1998年から KEK-PF BL-9C で稼働している DXAFS 装置について下記の改良を行った。①焦点(試料位置)でのビーム径の縮小：エネルギー分散型 XAFS 法は、各エネルギー毎に試料の異なる部分を測定するため、ビーム径を絞る必要がある。そこで、円筒形湾曲分光用結晶を楕円形湾曲に変更し、収差を無くし、焦点径は例えば Rh K-edge で 0.9 mm→0.3 mm に縮小した。α:触媒セルの仕様変更：In-situ DXAFS セルには、1):リレーコントローラー(DXAFS 測定開始と同期)を用い、ガスの導入排気をハッチの外から操作可能、2):823 K まで昇温可能、3):試料の前後のスリット、に加え 4):回転中心に試料を配置(機械精度 1/100)す

ることで試料の焦点位置への設置精度を飛躍的に向上させた。これらにより最高水準の時間分解能 100 ms と測定精度を達成することができるようになった[図 1 参照].

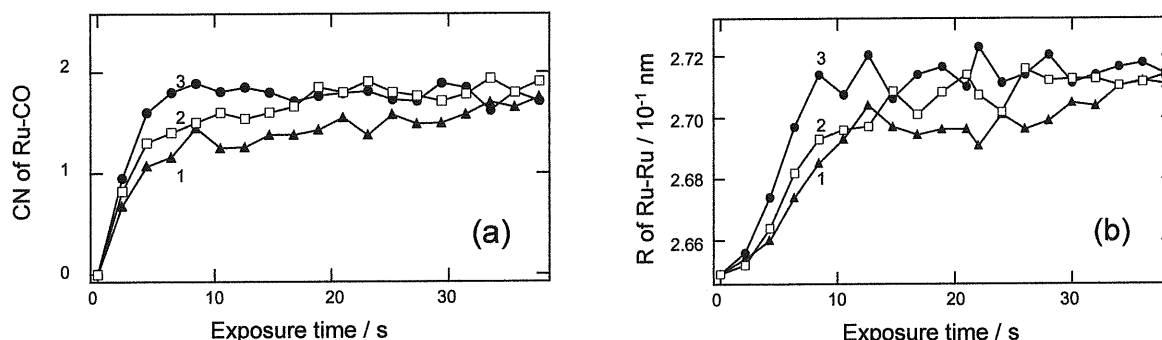
DXAFS スペクトルは Ru K 端を 21.9-22.9 keV, Rh K 端を 23.0-24.2 keV の範囲で Bragg 型で測定した。分光結晶は Si(311) [200w×40h×1t]を使用した。検出器は、水平方向にエネルギー分散されている X 線の強度を位置敏感測定する, S3904-FX 素子 [25 μmw x 2.5 mmh, 1024ch, 浜松ホトニクス(株)社製]を使用した。入射 X 線は CsI(Tl)蛍光板で可視光に変換した後、Fiber Optic Plate [FOP, 3 mm]へ入り、それを通過した光は石英窓[3 mm]を経て、PDA[US-117C, データ記憶メモリ:256 スペクトル分, 最小スキャン時間:1.95 ms, 駆動回路動作周波数: 525 kHz, (株)ユニソク社製]へ入りデータ記録する。



**Figure 1.** Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6) の Rh K-edge EXAFS 振動  $k^3\chi(k)$ . DXAFS 測定 (100 ms):(—);透過型 XAFS 測定 (15 min):(---).

## 2. 酸化物担持金属触媒についての動態分析

### 2.1 [Ru<sub>6</sub>C]/MgO 触媒のダイナミック構造変化:

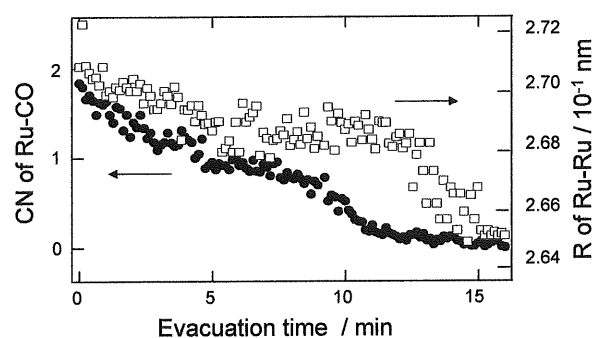


**Figure 2.** CO/H<sub>2</sub> 導入過程における Ru-CO の配位数(CN)(a), 及び Ru-Ru の結合距離(R) (b)の時間変化. 423 K: 1 (▲); 473 K: 2 (□); 523 K: 3 (●). P<sub>co</sub>=26.7 kPa; P<sub>H<sub>2</sub></sub>=26.7 kPa; 触媒量: 90 mg.

[Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/MgO を熱処理して得られる[Ru<sub>6</sub>C]/MgO (1)は CO/H<sub>2</sub> からメタノール, ホルムアルデヒドなどの含酸素化合物が生成する優れた触媒特性を示す。この時, Ru-Ru 結合長が伸び[Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>11</sub>]/MgO (4)となることを確認しているが, これらの動的挙動は不明であった。そこで DXAFS 法を用いて MgO に固定化した Ru クラスターの CO/H<sub>2</sub> 反応初期過程および脱カルボニル過程を追跡した。

#### 2.1.1 試料調製

Mg(OH)<sub>2</sub> (Soekawa, 99.99%) を真空下, 773 K で熱処理して得た MgO を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中, N<sub>2</sub> 雰囲気下, 既報に従って合成した, [PhCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> クラスターと 1 h 反応させ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を留去することにより Ru 担持量が 4 wt % の[Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>14</sub>]/MgO を得た。測定前に試料を 4 K min<sup>-1</sup> で 623 K まで昇温し, さらに 623 K にて 1



**Figure 3.** 脱カルボニル過程における 573 K での Ru-CO の配位数(CN) (●), 及び Ru-Ru の結合距離(R) (□)の時間変化. 423 K: 1 (▲); 473 K: 2 (□); 523 K: 3 (●). P<sub>co</sub>=26.7 kPa; P<sub>H<sub>2</sub></sub>=26.7 kPa; 触媒量: 90 mg.

時間排気した。

### 2.1.2 結果と考察

カルボニル化過程を DXAFS で追跡し、カーブフィットにより、配位数および結合距離の時間変化を求めた。この結果を図 2 に示す。423 K では、CO が飽和吸着量の半分配位した後 (0 - 4.2 s) に Ru-Ru 距離が 0.265 nm から 0.269 nm に伸び (10.5 s)、その後配位 CO の増加と共に Ru-Ru がさらに 0.269 nm から 0.271 nm に伸びた (31.5 s)。最初の段階では骨格構造変化に遅れが観察された。一方、図 3 に示されるように、573 K における脱カルボニル化過程では、まず、CO が半分脱離しながら Ru-Ru 距離が 0.271 nm から 0.269 nm に僅かに縮み (0 - 4 min)、その後、CO が完全に脱離 (11 min) してから Ru-Ru 距離が 0.269 nm から 0.265 nm に減少する (15 min) ことが分かった。さらに、これらの構造変化を異なる温度で測定し、Ru-CO の配位数及び Ru-Ru の距離の変化より活性化エネルギーを求めることに成功した。結果を図 4 に示す。

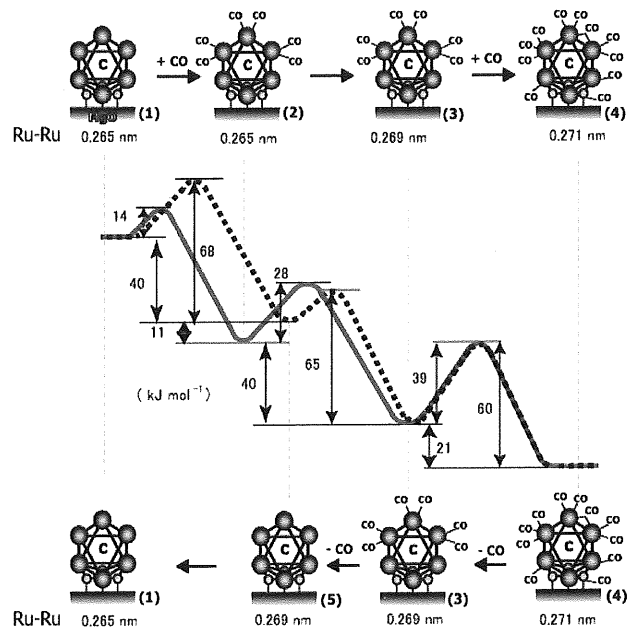


Figure 4. DXAFS 法により決定された (1)→(4)、(4)→(1) の過程における構造変化のエネルギープロファイル。

### 2.2 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のカルボニル化過程:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面に担持された Rh クラスタは、CO 吸着により Rh-Rh 結合が切れて Rh モノマー種に転換される事が透過型 XAFS により報告されている。また、昇温により CO が脱離して Rh クラスタに戻ることも確認されている。しかし、Rh クラスタが CO 吸着に伴いどのような素過程を経てモノマーに変換されるか、その時間スケールや Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面の役割などについての詳細は明らかではない。そこで、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒における CO の吸着と Rh の表面分散過程の関係を明らかにする為に、CO 吸着過程を DXAFS を用いて 100 ms の時間分解能で追跡した。

#### 2.2.1 試料調製

Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O の水溶液と 773 K で前処理した γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い含浸法により調製した。その後、80 mg の試料をディスク状 (4 mmφ) に成型し、in situ DXAFS セル中で H<sub>2</sub> 流通下 (120 ml / min)、613 K まで昇温 (4

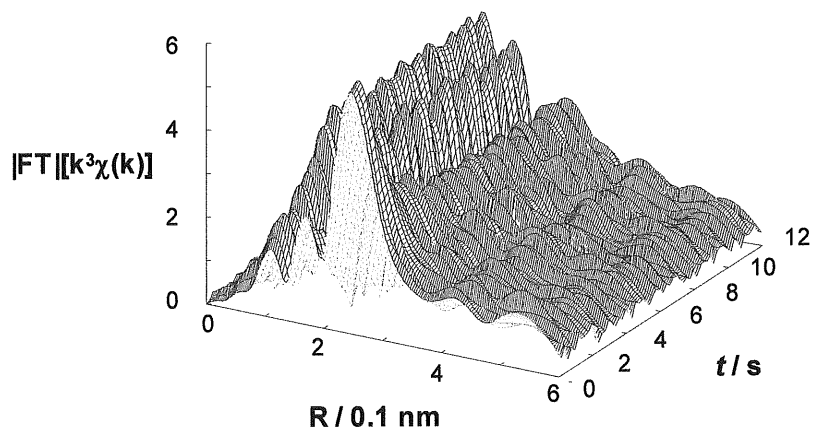


Figure 5. Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CO 導入過程のフーリエ変換スペクトル。時間分解能: 100ms; 温度: 298 K; 触媒量: 80 mg.

K / min) し、更に同温度で 1.5 h H<sub>2</sub> 処理後、573 K で 1 h 排気した。また Cl が存在しないことは、XRF、元

素分析により確認した。

## 2.2.2 結果と考察

図 5 に, Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の CO 吸着過程における DXAFS スペクトルのフーリエ変換 (FT( $k^3\chi(k)$ ))を示す。Curve fit 結果より CO 導入前( $t = 0$  s) は, Rh-Rh (CN = 5.0,  $R = 0.265$  nm), Rh-O (CN = 1.6,  $R = 0.213$  nm)の存在が確認され, 透過法の結果とほぼ一致した。これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上に 1 層目 Rh 7 原子, その上に 2 層目 Rh 3 原子で構成される Rh クラスタ(6)であることを示唆している。また, CO 導入による Rh クラスタ分解過程は 3 段階で進行することが分かった。図 6 に XANES スペクトルを示す。23.234 eV(Point 1, 0.8-3 s), 23.239 eV(Point 2, 3-6 s)の 2 つの等吸収点の存在から, 2 つの中間種を経由することが示唆される。構造変化のスキームを図 7 に示す。まず Rh クラスタに CO が部分的に配位し

(7; [Rh<sub>10</sub>(CO)<sub>3</sub>], Rh-CO: CN = 0.7) (600 ms), 続いて CO/Rh=1 まで CO が吸着すると共に, Rh-Rh 結合が切断された(8; [Rh-CO]<sub>10</sub>, Rh-Rh: CN = 5.0→0, Rh-O: CN = 1.6→2.5) (3000 ms)。その後 CO が飽和吸着し, Rh は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面の酸素原子ととより強く結合しながらモノマー種として分散されることが示唆された(9; [Rh(CO)<sub>2</sub>], Rh-CO: CN = 1.2→1.9, Rh-O: CN = 2.5→3.2) (6000 ms)。またこの 3 段階目においてのみ, 温度依存性 ( $E_a = 17$  kJ mol<sup>-1</sup>) があるこ

とが分かった。一方, CO 導入後, 473 K での脱カルボニル化過程では, Rh-Rh 生成と脱カルボニル化は同時に起こることが分かった。

また, CO の吸着挙動は IR, 吸着量測定より補完された。IR 測定より, CO 下では, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6)から [Rh(CO)<sub>2</sub>](9) ( $\nu_{CO}$ : 2023, 2095 cm<sup>-1</sup>) になる前に, リニア CO ( $\nu_{CO}$ : 2060 cm<sup>-1</sup>) を経る(1500 ms)ことが示唆された。また, 圧力測定より, CO 吸着量の挙動は DXAFS (Rh-CO) 配位数と同様であり, DXAFS 解析の高い精度が確かめられた。

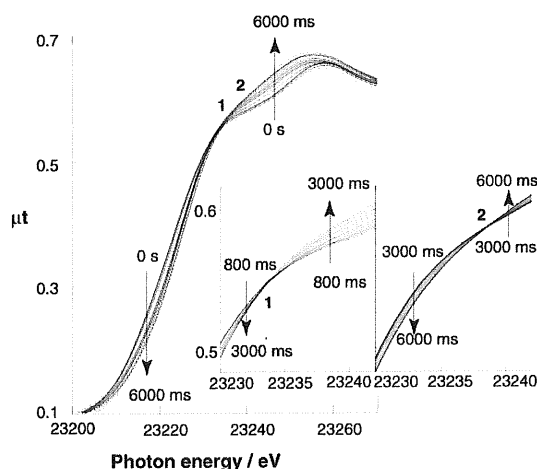


Figure 6. Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CO 導入過程(26.7 kPa)における DXANES スペクトルの時間変化。時間分解能: 100 ms。

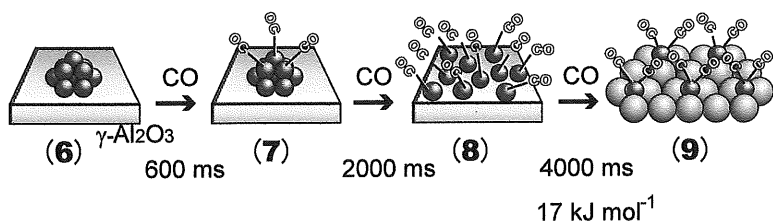


Figure 7. DXAFS 法により得られた Rh クラスタの CO 導入過程における構造変化。

以上に述べたように, 酸化物表面に存在する触媒活性種の構造変化を DXAFS 法を用いて追跡した。その結果, 吸着 (結合形成), 脱離 (結合切断) 界面結合の形成, 骨格構造の伸縮 (結合距離の変化) など化学結合の挙動, 順序, CO 吸着誘起による表面分散過程など, クラスタ骨格構造変化の詳細な過程が明らかになり, 100 ミリ秒オーダーの構造変化と中間体構造を捕らえることに初めて成功した。