

《 解 説 》

ゼオライトに担持した金属クラスターの
XAFSによる状態解析

奥村 和

鳥取大学工学部物質工学科

XAFSはゼオライトを担持した金属の構造や電子状態を調べるための強力な手段である。たとえばXAFSによってゼオライトに担持した金属の粒子径や形状に関する情報、またゼオライト細孔内での金属クラスターの生成過程や存在箇所を調べることができる。また筆者らはこのXAFSの手法を様々なゼオライトを担体としたパラジウム触媒に適用し、ゼオライトの酸性質がPdの構造や触媒作用に及ぼす影響を検討してきた。その結果、ゼオライトの酸点により高分散された酸化パラジウムが保たれていること、Pd金属の生成、メタン燃焼反応や選択的NO還元反応にゼオライトの酸点が強く関与していることを見出した。

1. はじめに

XAFSは周期表の大部分の元素に対して高感度な分析が可能である。特に触媒・非晶質・生体試料・溶液といった様々な固相や液相の試料において、その局所構造や電子状態を調べるには非常に有用な手法である。またXAFSの測定には実験室系に加え、近年建設が進んだシンクロトロン放射光を使った測定が開発されており、様々な試料に対して強力な手段として近年不可欠な手法になりつつある。わが国では従来の高エネルギー加速器研究機構のフォトン・ファクトリー (PF) に加え、1997年から高輝度科学センター (SPring-8) において放射光を使った実験が行われており、ますますXAFSを測定する機会が増えてきている。このXAFSによってゼオライトを担体とした金属触媒を分析した例は数多くある。例えば金属粒子の粒子径、構造や電子状態などの観察や、触媒の調製過程や吸着ガスの影響、さらに触媒作用の解明を目的としてXAFSは用いられている。筆者らはこのXAFSの手法を生かし、ゼオライトに担持したパラジウム触媒について、ゼオ

ライトの構造や酸性質がそこに担持したパラジウムの構造に及ぼす影響を検討し、パラジウムの触媒作用と関連づけてきた。このPd/ゼオライト触媒は低担持量のPdが、PdのK吸収端 (24.3 keV) においてほぼ透明であるゼオライトに分散させた状態で存在している。よって、活性点であるPdの構造を容易に調べることが出来る。そこで本稿ではまずXAFSの金属/ゼオライト系の試料への応用例と最近の展開、さらに筆者らのXAFSを使ったパラジウム触媒に関するこれまでの研究について報告したい。

2. ゼオライトに担持した金属クラスターについて
XAFSから得られる情報

担体上に分散している金属粒子の粒子径を求めるには透過型電子顕微鏡が使われることが多いが、ゼオライト細孔内で金属が高分散している場合にはゼオライトと金属のコントラストの差が明確ではなくなるため、電子顕微鏡による観察は困難である。このような試料に対してもEXAFSによって測定した金属原子間の配位数から平均の粒子径を見積もることが可能である。(ただしXAFSによる解析が意味をもつのは粒子径がシャープで、均一に分布している場合に限られる。また粒子径の分布がブロードであったり、2種類に分かれていた場合には、サイズの大きな粒子による寄与が大きくなるという難点が

あるので注意を払う必要がある。) またEXAFSで第一～第三配位圏に現れる金属の配位数を比較することによって、球形、半球形、シリンダー状といった粒子の形状の推定することもできる。その事例として、HallerらのL型ゼオライトに担持したPd粒子の形状についての報告がある。2 wt%のPdを担持したK L-ゼオライトのEXAFSでは第二配位圏に現れるPd-Pdの強度が小さいことから、平板状の金属Pd粒子が細孔内で生成していることが分かっている²⁾。

またXAFSによってゼオライト細孔内の金属クラスターの生成過程、ゼオライト内でクラスターの存在している場所などを明確にすることができる。例えばLercherらはゼオライト細孔内でさまざまな方法によって調製したPtクラスターの粒子径をEXAFSによって調べ、イオン交換法によって調製したPtクラスターが含浸法や気相吸着法によるものよりも小さなサイズであること、塩基性をもつゼオライト上でPtの微粒子が出来やすいことを報告している。ゼオライト細孔内で骨格と接している金属クラスターのデバIEWラワー因子が大きくなるという傾向があるため、一定の条件下では細孔の中にあるPtクラスターを外にあるものと区別することが可能であることも報告されている³⁾。さらにXANES領域のデータをEXAFSと相補的に使って、ゼオライト細孔内のPt_nクラスターのサイズや形状も予測されている⁴⁾。

Koningsbergerらは従来無視されてきたフーリエ変換スペクトルに現れる1 Å以下のピークが金属クラスターの原子間のポテンシャルを反映しており、そこには有用な情報が含まれていることを示している。これらはAtomic XAFS (AXAFS) と称されている⁵⁾。Atomic XAFSによって、Pt触媒でのネオペンタンの異性化や水素化活性に対する担体効果が説明されている。この担持Pt触媒では担体が電子不足状態になるほどPt L₃ edgeでの1 Å以下に現れるピークの強度が増大する様子が観察されており、担体の酸性質がPtの電子状態に影響し、電荷の再配分が起っていることが報告されている^{6,7)}。

3. ゼオライトの酸性質によるPdへの担体効果⁸⁾

担持Pd触媒において、担体の酸性質がPdの触媒活性に強い影響を及ぼすことがある。例えばメタンを用いた酸素下での選択的NO還元反応において、

担体の酸性質の存在が不可欠である。一方、メタンの燃焼反応では酸量によってその挙動が異なる。したがって、ゼオライトの酸点と密接に関わることにより起こったパラジウムの構造や電子状態の変化が、その触媒作用の変化を引き起こしたと推測される。担体として使用しているゼオライトは、含有するAlの濃度を調節することでその酸量を制御することが容易に出来るため、このようなPdに対する酸点の影響を調べるには適しているといえよう。これらの試料では1 wt%以下の低濃度のPdがゼオライト細孔内で分散した状態で存在していることが多いが、Pdの構造や電子状態は高輝度の放射光を使用したXAFS測定により容易に捉えることができる。本研究では主として0.2 wt%のPdをゼオライトに担持した試料についてPd K-edge XAFSによってPdの局所構造を調べ、ゼオライトの酸点によるPdへの担体効果について検討した。測定したデータはすべてSPring-8 BL01B1において、通常の透過法により室温で測定したものである。試料はさまざまな処理のち、30 mmの光路をもつセルに封入し、わずかに減圧にしたのち封じ切っている。一時間程度の測定時間で、約 $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ まで十分に解析が可能な、質の高いスペクトルを得ることが出来る。

3.1 酸化パラジウムのゼオライトの酸点上への分散⁹⁾

ゼオライトの酸点がパラジウムの構造に及ぼす影響を調べるために、次のような処理を行った。様々なAl濃度(酸量)を有する酸型、およびNa型のZSM-5にPd(NH₃)₄Cl₂をイオン交換法によって導入し(Pd, 0.2 wt%)、各試料についてN₂下での焼成、およびO₂酸化後にPd K-edge XAFSを測定し、各処理に伴うPdの局所構造変化を調べた(図1)。その結果、N₂流通下773 Kで前処理を行ったところ、Pd箔の標準試料と比較しても分かるように、全ての試料で金属Pdが観測された(図1(a))。最近接のPd-Pd配位数から、この金属Pdの粒径は1.5 nm以上であると推定される。そのサイズはZSM-5の細孔径を越えており、PdはZSM-5の外表面に存在していると考えられる。こうしたことからイオン交換されたアンミン錯体がN₂下で熱分解し、ZSM-5の外表面上でPdが凝集したと推測される。さらにO₂下、773 Kで4 h酸化処理後にEXAFSスペクトルを測定した(図1(b))。比較のために示した標準試料であるPdO

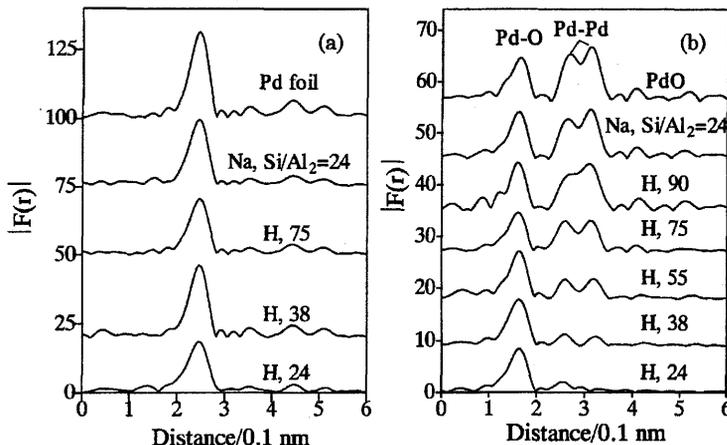


図1 (a) N₂下、および (b) O₂流通下、773 Kで焼成後に測定したPd/Na-および、H-ZSM-5のPd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル；Pd, 0.2 wt%

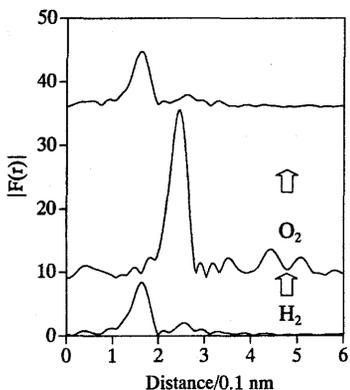


図2 773 Kでの酸化・還元による酸点上に高分散したPdOとPd金属の可逆的生成；Pd/HZSM-5 (Si/Al₂=55), Pd 0.2 wt%

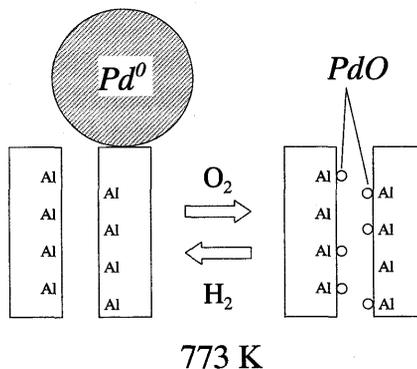


図3 酸素雰囲気下での焼成によるゼオライトの酸点上におけるパラジウムの可逆的な高分散過程

にはPd-O (2.02 Å) と2種のPd (3.04, 3.42 Å) が現れている。このPd-PdによるピークはAl濃度の低いHZSM-5上でも観測されるが、Al濃度の増加に伴ってその減少し、最も酸量の多いSi/Al₂=24では消失していることがわかる。Pd-Pdの配位数はPdOのサイズを反映していると考えられるので、この現象はZSM-5上の酸濃度の増加に伴いPdOが高分散化されていることを示している。つまりN₂下での焼成後に一旦ゼオライトの外表面に出た金属Pdが、酸化処理によりゼオライト細孔内に戻り酸点上に再分散したため、ゼオライトの酸量が多いほど高分散化したPdOが生成されているといえる。

さらに様々なAl濃度をもつPd/HZSM-5の各試料について773 KでのH₂による還元とO₂下での酸化を繰り返し、酸化・還元処理に伴うPdの構造変化を追った。一例としてPd/ZSM-5 (Si/Al₂=55) で測定したスペクトルを図2に示している。酸化処理を行った試料をH₂により還元したところ、ZSM-5の細孔径を超える3 nm以上の金属Pd粒子が見られた。さらに引き続き再酸化を行ったところ、最初の酸化後と同一のスペクトルが得られ、ゼオライト細孔内でサイズの異なるPdOクラスターが酸化・還元処理により可逆的に生成する様子が観察された。この結果は図3に示すように酸化と還元を繰り返すことで、ゼオライトの酸点とPdOが強く相互作用によりPd

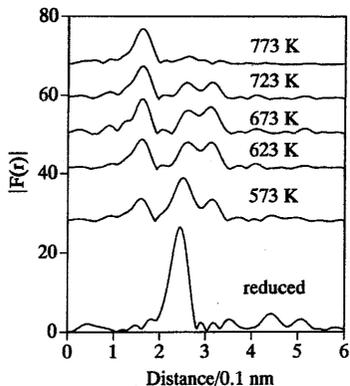


図4 H₂による還元後、O₂流通下さまざまな温度で焼成したPd/HZSM-5 (Si/Al₂=23.8) のEXAFS フーリエ変換スペクトル

がZSM-5の細孔の内外を可逆的に行き来しており、Pdが動きやすい性質を持っていることを明確に示している。このような酸型のZSM-5上で観察された酸点によるPdの高分散化と動的挙動の要因はPdOの塩基性にあると考えられる。いいかえればゼオライトの酸点と塩基性を有するPdOの間での酸塩基相互作用が、可逆的な反応を引き起こしたと推測される。

3.2 PdOのゼオライトの酸点上への高分散化過程¹⁰⁾

3.1で観察されたPdOのゼオライトの酸点上への高分散化過程を明らかにするために、もっともPdOが高分散していたZSM-5 (Si/Al₂=23.8) 上で、さまざまな温度で酸素下において焼成を行い、Pdの構造をEXAFSによって明らかにした。まず試料を水素下773 Kで還元し、凝集した金属Pdを生成させた。次に1%酸素を流通させ、573 Kから773 Kまでの酸化に伴う構造の変化を調べた(図4)。573 Kで酸化したところ、Pdは部分的に酸化され、酸化物と金属が混在した状態にあることがわかる。さらに酸化処理温度を上げると、金属Pdによる0.25 nmのピークが消失し、PdOに特徴的な2本のPd-Pdピークが新たに現れた(配位数はそれぞれ3.1, 4.6であった)。酸素雰囲気下で焼成温度を上げると、このPdOによるPd-Pd結合が減少し(723 K)、完全に消失している(773 K)。以上の結果は、高分散化が2段階にわたって起こることを示している。つまり、まずゼオライトの外表面に存在している金属Pdが単に酸化され凝集したPdOが生成し、さらに673 K以

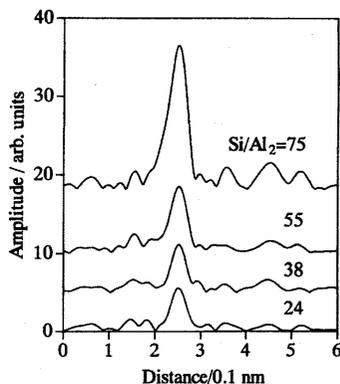


図5 773 Kでの酸化処理の後、423 Kで水素により還元したPd/HZSM-5のEXAFS フーリエ変換スペクトル

上に昇温すると、ゼオライトの酸点上にこのPdOが高分散しているといえる。

3.3 金属Pd微粒子の生成¹¹⁾

上記のような酸点との相互作用によりゼオライトの酸点上に高分散されたPdOを低温で還元することで、もとの分散状態を保ったまま金属Pdへの転換が可能であると予測されるであろう。この考えに基づき773 Kでの酸化後、423 Kで水素による還元をおこないEXAFSスペクトルを測定した(図5)。この図によれば、金属パラジウムに特徴的なPd-Pdピークは2.5 Åに現れているが、ZSM-5のAl濃度が高いほど、このPd-Pd強度は低下している。これは担体の酸量が多いほど、生成した金属Pdの分散度が増大していることを示しており、酸化後に生成したPdOの分散状態の序列と一致していた。したがって423 Kという低温で還元することによって、PdOの分散状態を保ったまま金属Pdが得られることが分かる。さらに、このなかで最もAl濃度の高いZSM-5 (Si/Al₂=24) 上では最近接のPd-Pd結合の配位数が3であったことから、4核程度の金属Pdクラスターが生成しているものと考えられる。そこでこれらの還元後の試料においてベンゼンの水素化反応をおこなったところ、EXAFSの結果に対応して酸量の増加に従って活性が増大し、最も高分散状態が得られたPd/ZSM-5 (Si/Al₂=24) が最大活性を示しており、EXAFSで観測された分散度の傾向とよく一致していた。

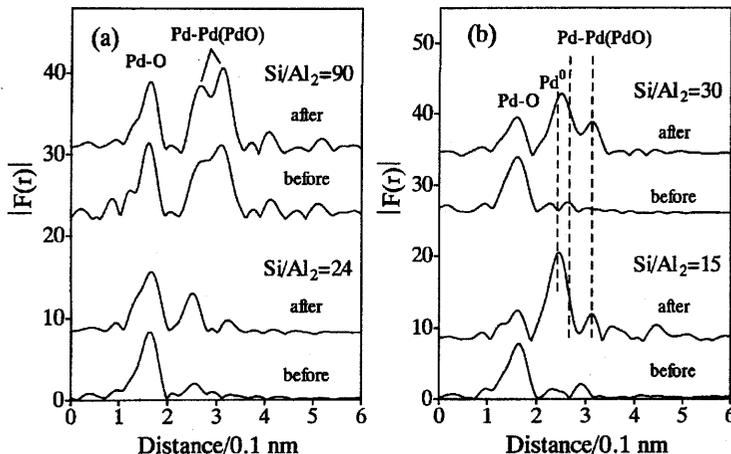


図6 酸素下での前処理後、およびメタン燃焼反応後に測定した (a) Pd/H-ZSM-5, (b) Pd/H-モルデナイトのEXAFS フーリエ変換スペクトル

3.4 ZSM-5のAl濃度がPdのメタン燃焼活性と局所構造に及ぼす影響¹²⁾

ゼオライトを担体としたPd触媒はメタンの完全燃焼反応に高い活性を示すことが知られている。しかし、その触媒作用はゼオライトの酸性質や構造の影響を強く受ける。例えばメタン：酸素：窒素 = 1：2：7の条件下において酸型のZSM-5とモルデナイトを担体として反応を行ったところ、それぞれSi/Al₂ = 200と30の場合にPdは最大活性を示し、また組成によらずZSM-5よりもモルデナイトを担体とした場合にPdは高い活性を示した¹²⁾。この理由を探るためにメタン燃焼反応前後におけるEXAFSスペクトルを測定した(図6)。まず、773 Kにおいて酸素下で前処理をおこなったところ、すべての試料で分散状態は異なるものの酸化パラジウムが生成していた。しかしメタン燃焼反応後ではZSM-5上においてPdは酸化状態を保っていたのに対し(図6(a))、モルデナイトを担体とした場合には金属Pdと凝集したPdOが混在した状態にあることが分かる(図6(b))。次に酸素に対する反応次数を測定したところ、Pd/ZSM-5では0次であったのに対し、Pd/モルデナイトでは1次であった。また活性化エネルギーを測定したところ、Pd/ZSM-5では59~63 kJ mol⁻¹でありPdOで観測される値と一致したのに対し、Pd/モルデナイトでは131~169 kJ mol⁻¹であり、金属Pdで報告されている結果に対応している。したがって、メタン燃焼反応下においてはPd/モル

デナイトでは金属Pdが安定に存在していることが強く示唆される。したがって、これらの結果はメタン燃焼反応中に生じる金属Pdが、Pd/モルデナイトの高活性の原因となることを示しているものと推察される。実際にPdOからPdへ相転移する際、あるいはメタンをPdOにパルスすることでわずかな金属Pdが生じた時にメタン燃焼活性が急激に高まることが報告されている。Pdの金属と酸化物が反応中では混在したことがモルデナイト上でPdが高い燃焼活性を示したものと考えられる。またこの結果はPd/ZrO₂がトルエン燃焼活性において高い活性を示す原因と類似している。

3.5 Pdに対するゼオライトの酸点の役割とNOの吸着・脱離に伴うPdの局所構造変化¹³⁾

パラジウムはNOを還元剤とした酸素雰囲気下でのメタンによる選択的還元(SCR)反応に高い活性を示す。この反応にPdが高い活性を示すためには、既に述べたように酸性質を持った担体を使用することが必須である¹⁴⁾。そこでXAFSによってパラジウムに対する酸点の役割を検討し、さらにNOや反応ガス雰囲気下におけるZSM-5の酸点上でのパラジウムの構造変化を調べた。まず酸型、および酸点のないNa型ZSM-5(Si/Al₂ = 23.8)に0.2 wt%のパラジウムを担持し、酸化処理を773 Kで行ったのちにXAFSを測定すると、既に図1(b)に示したように両者で全く異なった結果が得られた。すなわち

Pd/HZSM-5ではPd-O結合は見られるものの、Pd-Pd結合が現れておらず高分散したPdOが生成していた。それに対し、酸点をもたないNa型のZSM-5を担体とした場合にはバルクPdOと同程度の強度でPd-Pd結合が観測されており、凝集したPdOが生成していることが分かる。したがって、酸点はPdOを高分散させる働きがあることがわかる。

さらにZSM-5の酸点上に高分散したPdOへのNOの吸着・脱離、および反応ガス雰囲気下でのパラジウムの構造変化を調べ、Na型と酸型ZSM-5を比較した。図7に酸素処理後のPd/HZSM-5にNO(1000 ppm)を室温で吸着させ、さらに昇温した後に測定

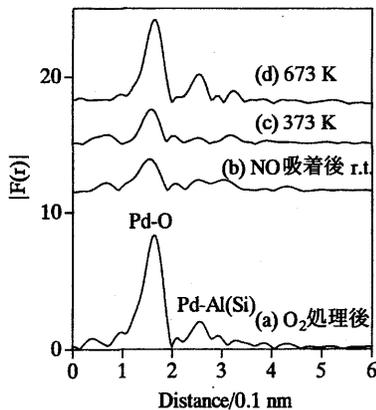


図7 NOを吸着・昇温して測定したPd/HZSM-5 (Si/Al₂ = 23.8)のEXAFS フーリエ変換スペクトル；(a) 酸化前処理後、(b)-(d) NO吸着・昇温後

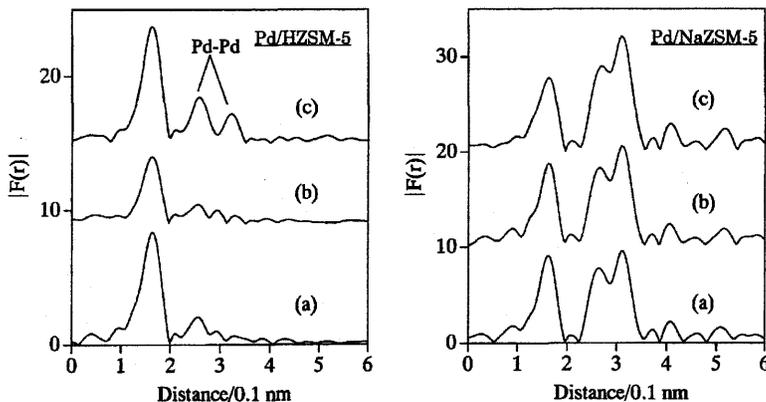


図8 Pd担持Na-およびHZSM-5 (Si/Al₂ = 23.8)でのNOの吸着・脱離に伴うPd周囲の構造変化；(a) 酸化後、(b) NO-CH₄-O₂反応後、(c) 10%水蒸気下でのNO-CH₄-O₂反応後；反応時間、4時間

したEXAFSスペクトルを示した。酸化処理後(図7(a))とNO吸着後(図7(b))のスペクトルを比較すると、NO吸着に伴い第一配位圏(Pd-O結合)の強度が約1/4に低下していることがわかる。NO吸着前後での吸収端近傍(XANES)領域を比較すると、NO吸着後では吸収端が約1 eV低エネルギー側にシフトしており、パラジウムが酸化後の2価からNOの吸着により1価に還元されていることが示唆される。さらにNOを吸着後、673 Kまで昇温したところ、再び前処理後に近いスペクトルが回復している様子が見られる。同時にTPDスペクトルを測定したところ、480~680 KにかけてNOの脱離が観測された。したがってEXAFSで観測された変化はPd上におけるNOの吸着・脱離によって引き起こされたものであることがわかる。

ゼオライト上に担持したパラジウム触媒ではNO-CH₄-O₂反応中に空気中に存在する水蒸気によって劣化するという問題点がある。水蒸気がPdに及ぼす影響を調べるために、10%水蒸気存在下でNO-CH₄-O₂反応をおこない、反応後にEXAFSスペクトルを測定したところ、Pd/HZSM-5では酸化パラジウムによるPd-Pdピークが成長していた(図8(c))。したがって水蒸気による劣化の要因の一つはパラジウムのシンタリングによることが確認される。

一方、Pd/NaZSM-5では酸型のZSM-5において見られたようなNO吸着に伴うPd周囲の構造や価数の変化はXAFSでは観測されず、凝集したPdOが生成していた。Pd/NaZSM-5上ではメタン燃焼反応が

選択的に起こり、NOのN₂への選択性は4%以下と低い。この結果は酸量の減少に伴ってHZSM-5上でのPdOの粒子成長とメタン燃焼活性の増大の傾向と一致する。このようにPdの分散状態は担体の酸量に強く依存し、高分散したHZSM-5上のPdOにNOを吸着させることで、Pdの局所構造や電子状態が著しく変化している様子がXAFSによって明確に捉えられている。

4. おわりに

本稿で述べた以外にも、XAFSはさまざまな試料・目的に使われているが、多くの研究ではXAFSと同時に他の分析法と組み合わせることにより、より明確なキャラクタリゼーションがなされている。また最近では従来の静的条件下での測定に加え、*in-situ* 下での測定やDXAFSといった新しい手法で測定が行われてきており、よりXAFSの可能性が広がりつつある。SPRING-8に関して述べると、筆者らもBL38において市販の石英製IRセルを使った測定を開始しており、現在のところ常圧下であれば簡便な測定が可能である。また2002年7月からBL28B2において時間分解XAFS実験を開始しており、金属元素をゼオライトに担持した試料についても、従来にはない動的な観察が可能になるものと期待している。

文 献

- 1) D. E. Ramaker, J. De Graaf, J. A. F. van Veen, and D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **203**, 7 (2001).
- 2) P. V. Menacherry, M. Fernandez-Garcia, and G. L. Haller, *J. Catal.*, **166**, 75 (1997).
- 3) A. Jentys, L. Simon, and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9411 (2000).
- 4) A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, and S. R. Bare, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1911 (2002).
- 5) M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, **80**, 37 (2002).
- 6) D. E. Ramaker, J. de Graaf, J. A. R. van Veen, and D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **203**, 7 (2001).
- 7) D. E. Ramaker, G. E. van Dorssen, B. L. Mojet, and D. C. Koningsberger, *Top. Catal.*, **10**, 157 (2000).
- 8) K. Okumura and M. Niwa, *Catal. Surv. Japan*, **5**, 121-126 (2002).
- 9) K. Okumura, J. Amano, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, 997 (1999).
- 10) K. Okumura and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9670-9675 (2000).
- 11) K. Okumura and M. Niwa, *Topics in Catalysis*, **18**, 85-89 (2002).
- 12) K. Okumura, S. Matsumoto, N. Nishiaki, and M. Niwa, *Appl. Catal. B* in press.
- 13) K. Okumura, J. Amano, N. Yasunobu, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1050-1057 (2000).
- 14) K. Okumura, T. Kusakabe, N. Yasunobu, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, 1018 (2001).

XAFS Analysis of the Metal Cluster Supported on Zeolites

Kazu Okumura

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University

XAFS has been used as a powerful tool for the characterization of structure and electronic properties of metals supported on zeolites. Valuable information such as diameter, shape of metals, genesis of metal particles in zeolite pore could be obtained from the XAFS measurement. The author has applied XAFS technique for the palladium catalyst supported on zeolite in order to reveal the influence of acidity of zeolites on the catalysis and structure of Pd. These studies revealed that the acid sites of zeolites affected profoundly on the generation of dispersed PdO, Pd metal and active species in the methane combustion and selective reduction of NO.

Keywords: XAFS, palladium, zeolite, catalysis