

高分子に保護された二元金属クラスターの  
EXAFSによる構造解析

東京大学 工学部 工業化学科

原 田 雅 史

平成4年度博士論文

高分子に保護された二元金属クラスターの  
EXAFSによる構造解析

東京大学大学院工学系研究科  
工業化学専攻  
戸嶋研究室

原田 雅史  
HARADA MASAFUMI

## 序文

10~20Åの粒径を持つ金属原子の集合体である金属クラスターはバルクの金属粒とも金属原子とも異なる構造を持ち、特異な性質を示すとされている。また、溶液中で金属イオンを還元して調製した金属クラスターは不安定で容易に凝集するが、これを金属と相互作用することのできる高分子の存在下で還元すると、高分子に保護された安定なクラスター分散液を調製することができる。

本研究では、高分子で保護された金属クラスター分散液、特に二種類の金属よりなるバイメトリッククラスター分散液を合成し、そのクラスターの構造と化学的、物理的機能について検討する。

本論文は、全8章からなる。第1章では、本研究に必要な基礎的事項および本研究の背景・目的について述べる。第2章では、パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の調製と、それを触媒として用いたジェンの水素化反応の活性と選択性、およびEXAFS（広域X線吸収微細構造）解析によりバイメトリッククラスターの構造決定をする。第3章では、第2章で構造決定したパラジウム・白金バイメトリッククラスターを、酸化あるいは還元条件下におき構造変化をEXAFSと分析電子顕微鏡観察で追跡する。第4章では、同時還元法により調製したパラジウム・金バイメトリッククラスターの構造決定をEXAFSを用いて行う。第5章では、種々の還元法により調製したパラジウム・金バイメトリッククラスター分散液の水素化反応活性とクラスターの表面構造との関係について考察するとともに、バイメトリッククラスターの構造の経時変化を電顕観察を中心に行う。第6章では、パラジウム・ロジウムバイメトリッククラスター分散液の構造について、第7章ではバイメトリッククラスター分散液として、ロジウム・白金およびルテニウム・白金バイメトリッククラスター分散液の構造について、第2章・第4章・第6章の結果を踏まえて検討する。第8章では、以上の結果をまとめ、本論文の結論を述べる。

1993年（平成5年）3月

東京大学工学部工業化学科

戸嶋研究室

原田雅史

# 目次

## 序文 目次 要旨

### 第1章 序論

1・1	緒言	2
1・2	金属クラスター触媒	3
1・3	アルコール還元法	4
1・4	光還元法	6
1・5	EXAFSとXANES —新しい局所構造解析—	7
1・6	二元系金属クラスター	9
1・7	EXAFSの触媒への応用	11
第1章参考文献		19

### 第2章 パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の機能と構造

2・1	要旨	23
2・2	緒言	23
2・3	実験	
2・3・1	試薬	24
2・3・2	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液の調製	24
2・3・3	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液のキャラクタリゼーション	25
2・3・4	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験	25
2・3・5	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液のEXAFSによる構造解析	26
2・4	結果	
2・4・1	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液の調製	30
2・4・2	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液のキャラクタリゼーション	30
2・4・3	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性	31
2・4・4	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の選択性	34
2・4・5	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液のEXAFSによる構造解析	36
2・5	考察	
2・5・1	金属組成比の違いによるクラスターの粒径と	



	分散状態	43
2・5・2	パラジウム・白金バイメタリッククラスター	
	分散液の構造モデル	43
2・5・3	アルコール還元法によるパラジウム(Ⅱ)イオン	
	および白金(Ⅳ)イオンの同時還元	47
2・5・4	クラスターの表面構造と触媒活性	49
第2章参考文献		50
第3章	パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の酸化・還元	
3・1	要旨	52
3・2	緒言	52
3・3	実験	
3・3・1	試薬	53
3・3・2	様々な還流条件下でのパラジウム・白金 バイメタリッククラスター分散液の調製	53
3・3・3	透過型電子顕微鏡観察	53
3・3・4	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験	54
3・3・5	パラジウム・白金バイメタリッククラスター 分散液のEXAFSによる構造解析	54
3・4	結果	
3・4・1	様々な条件下におかれたパラジウム・白金 バイメタリッククラスター分散液の調製	55
3・4・2	透過型電子顕微鏡を用いた酸化・還元条件下での クラスターの粒径変化	55
3・4・3	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性	58
3・4・4	様々な条件下におかれたパラジウム・白金 バイメタリッククラスター分散液のEXAFSによる 構造解析	59
3・4・5	酸化条件下におかれたパラジウム・白金 バイメタリッククラスターの構造変化	69
3・4・6	還元条件下におかれたパラジウム・白金 バイメタリッククラスターの構造変化	71
3・4・7	水酸化ナトリウムを添加したパラジウム・白金 バイメタリッククラスター分散液の構造	75
3・5	考察	
3・5・1	還流条件の違いによるクラスターの粒径と分散状態	78
3・5・2	酸化条件下におかれたパラジウム・白金 バイメタリッククラスターの構造変化	78
3・5・3	還元条件下におかれたパラジウム・白金 バイメタリッククラスターの構造変化	79

3・5・4	パラジウム・白金バイメタリッククラスターの 表面構造と触媒活性との関係	81
3・5・5	水酸化ナトリウム添加効果	83
第3章参考文献		84

#### 第4章 同時還元法により調製したパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液の機能と構造

4・1	要旨	87
4・2	緒言	87
4・3	実験	
4・3・1	試薬	88
4・3・2	同時還元法によるパラジウム・金バイメタリック クラスター分散液の調製	88
4・3・3	パラジウム・金バイメタリッククラスター 分散液のキャラクタリゼーション	90
4・3・4	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験	90
4・3・5	パラジウム・金バイメタリッククラスター 分散液のEXAFSによる構造解析	90
4・4	結果	
4・4・1	同時還元法によるパラジウム・金バイメタリック クラスター分散液の調製	91
4・4・2	同時還元法により調製したパラジウム・金バイメタリック クラスター分散液のキャラクタリゼーション	91
4・4・3	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性	92
4・4・4	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の選択性	96
4・4・5	パラジウム・金バイメタリッククラスター 分散液のEXAFSによる構造解析	97
4・5	考察	
4・5・1	金属組成比の違いによるクラスターの粒径と 分散状態	103
4・5・2	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性の 金属組成依存性	103
4・5・3	同時還元法により調製したパラジウム・金 バイメタリッククラスターの構造	104
4・5・4	クラスターの表面構造と触媒活性	106
第4章参考文献		109

#### 第5章 種々の還元法により調製したパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液の機能と構造

5・1	要旨	111
-----	----	-----

5・2	緒言	111
5・3	実験	
5・3・1	試薬	112
5・3・2	逐次還元法によるパラジウム・金バイメタリック クラスター分散液の調製	112
5・3・3	種々の還元法により調製したパラジウム・金 バイメタリッククラスター分散液の透過型電子顕微鏡に よる経時変化の追跡	112
5・3・4	個別還元後混合法により調製したパラジウム・金 バイメタリッククラスター分散液の電子スペクトルに よる経時変化の追跡	113
5・3・5	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験	113
5・3・6	EXAFSによる構造解析	114
5・4	結果	
5・4・1	逐次還元法によるパラジウム・金バイメタリック クラスター分散液の調製	114
5・4・2	種々の還元法により調製した直後のパラジウム・金 バイメタリッククラスター分散液の透過型電子顕微鏡に よる観察	114
5・4・3	1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性	116
5・4・4	種々の還元法により調製したパラジウム・金 バイメタリッククラスター分散液の透過型電子顕微鏡に よる経時変化の追跡	119
5・4・5	個別還元後混合法により調製したパラジウム・金 バイメタリッククラスター分散液の電子スペクトル による経時変化の追跡	133
5・4・6	EXAFSによる構造解析	133
5・5	考察	
5・5・1	還元方法の違いによるクラスターの粒径と分散状態	140
5・5・2	パラジウム・金バイメタリッククラスターの 経時変化	141
5・5・3	逐次還元法により調製したパラジウム・金 バイメタリッククラスターの構造モデル	142
5・5・4	還元方法の違いによる1,3-シクロオクタジエンの 水素化反応の触媒活性	146
5・5・5	パラジウム・金バイメタリッククラスターの 表面構造と触媒活性の関係	147
5・5・6	混合による効果	148
5・5・7	還元過程の機構解析	149
第5章	参考文献	151

第 6 章	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター分散液の機能と構造	
6・1	要旨	153
6・2	緒言	153
6・3	実験	
6・3・1	試薬	154
6・3・2	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液の調製	154
6・3・3	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液のキャラクタリゼーション	154
6・3・4	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液の EXAFS による構造解析	155
6・4	結果	
6・4・1	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液の調製	155
6・4・2	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液のキャラクタリゼーション	156
6・4・3	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液の EXAFS による構造解析	156
6・5	考察	
6・5・1	金属組成比の違いによるクラスターの粒径と 分散状態	169
6・5・2	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液の構造モデル	172
6・5・3	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液中に存在する合金クラスターの割合の見積り	173
第 6 章	参考文献	175
第 7 章	他のバイメタリッククラスターの機能と構造	
7・1	要旨	177
7・2	緒言	177
7・3	実験	
7・3・1	試薬	178
7・3・2	ロジウム・白金およびルテニウム・白金バイメタリック クラスター分散液の調製	178
7・3・3	ロジウム・白金およびルテニウム・白金バイメタリック クラスター分散液のキャラクタリゼーション	179
7・3・4	ロジウム・白金およびルテニウム・白金バイメタリック クラスター分散液の EXAFS による構造解析	179
7・4	結果	

7・4・1	ロジウム・白金およびルテニウム・白金バイメタリック クラスター分散液の調製	180
7・4・2	ロジウム・白金およびルテニウム・白金バイメタリック クラスター分散液のキャラクタリゼーション	180
7・4・3	ロジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の EXAFSによる構造解析	194
7・4・4	ロジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の 構造モデル	199
7・4・5	ルテニウム・白金バイメタリッククラスター分散液の EXAFSによる構造解析	202
7・4・6	ルテニウム・白金バイメタリッククラスター分散液の 構造モデル	210
7・5	考察	
7・5・1	金属組成比の違いによるクラスターの粒径と 分散状態	213
7・5・2	アルコール還元法によるルテニウム(Ⅲ)イオンの 還元	213
7・5・3	ルテニウムクラスターあるいは白金クラスター 表面の酸化状態	214
第7章	参考文献	215

## 第8章 結論

8・1	バイメタリッククラスターの構造決定因子	217
8・2	金属イオンの還元され易さの序列	217
8・3	金属間結合エネルギーの序列	218
8・4	保護高分子との相互作用の序列	219
8・5	構造決定因子間の相関	219
8・5・1	パラジウム・ロジウムバイメタリッククラスター 分散液	220
8・5・2	パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液	220
8・5・3	パラジウム・金バイメタリッククラスター分散液	221
8・5・4	ロジウム・白金バイメタリッククラスター分散液	223
8・5・5	ロジウム・金クラスター分散液	223
8・6	今後の展望	224
第8章	参考文献	226

口頭発表	227
関連発表	229
印刷公表	230
謝辞	232





〔緒言〕

水溶性高分子ポリビニルピロリドンに保護された金属クラスター分散液は、貴金属塩のアルコール/水混合溶液を加熱還流して還元することにより得られる。この分散液は室温で安定で、粒径が均一な粒子からなっており、ジェンのモノエンへの選択的部分水素化の触媒として、高活性かつ高選択性を示す。本研究では、合金構造の決定に優れているEXAFS（広域X線吸収微細構造）解析を、二元金属クラスター分散液の構造決定に適用し、同時に1,3-シクロオクタジェンの部分水素化反応触媒への応用および分析電子顕微鏡による粒径観察と各粒子の成分組成分析を行い、二元金属クラスターの構造と触媒活性の関係について考察した。

〔実験〕

各種金属塩（ $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ）のエタノール溶液あるいは水溶液を所定の割合で混合し（全金属濃度  $3.3 \times 10^{-5}$  mol）、ポリ（N-ビニル-2-ピロリドン）（PVP,  $k-30$ , 平均分子量40,000）を加え、窒素下あるいは空気下で2時間加熱還流すること（アルコール還元）により安定な分散液50 mlを調製した。得られた分散液の分析電子顕微鏡観察を行い、さらにこのクラスター分散液0.3 mlを予備水素化後、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$ の1,3-シクロオクタジェン溶液1 mlを加え、水素1気圧下、 $30^\circ\text{C}$ で反応させ、その水素吸収初期速度を測定した。EXAFS測定用試料は、窒素下あるいは空気下で調製して得られた分散液1500 mlを、溶媒留去により30~50 mlに濃縮して調製した。EXAFSは、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-10Bで測定した。解析では、得られた分散液の粒径は極めて均一であり、また金属-金属間結合の振幅・位相因子を極端に組成の偏った合金箔から抽出しパラメータとして用いたので、非常に信頼性の高い配位数・結合距離に関する情報が得られた。

〔結果と考察〕

1. 白金・パラジウム二元金属クラスター<sup>1)</sup>

白金・パラジウム二元金属クラスター分散液を選択的部分水素化の触媒として用いたところ、Pd分率80%の時、最も高活性であった。EXAFS解析から、Fig. 1に示すように、Pd分率80%の二元金属クラスターの構造として、Pt原子が核となり、その周りをPd原子が一層覆っているコア構造を、さらにPd分率50%のクラスターの構造として、Pt原子が核にはなっているものの、クラスターの表面にも露出した変形コア構造をとることが明らかとなった。

2. 白金・パラジウム二元金属クラスターの酸化・還元<sup>2)</sup>

白金・パラジウム二元金属クラスターの触媒活性は酸素処理により向上する。そこで酸化条件下、ついで還元条件下におかれた二元金属クラスターの構造変化をEXAFS測定で追跡した。酸化条件下におかれたクラスターでは、EX

A F S により P d 原子と酸素原子間の結合が見られた。P d 分率 80% のクラスターでは、P d 原子周りの酸素原子の配位数が、酸化の程度に応じて変化した。酸素原子との接触時間が増加すると、その結合距離が 1.96 Å から 2.17 Å へと増加した。これは酸化パラジウム中の結合距離 (2.03 Å) に比べ、0.15 Å も大きかった。この結果は、Fig. 1 に

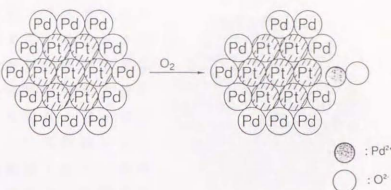


Fig. 1 Model for the structural change of the Pd/Pt(4/1) bimetallic clusters by oxidation process.

示すように、酸化されたクラスター中の P d 原子と酸素原子の結合が、イオン結合的であることを示唆している。これに対し、酸化の程度を高めても P t 原子と酸素原子間の結合は現れなかった。これは酸化されたクラスター中の P t 原子と酸素原子間の結合は、酸化白金中のそれほど強くなく、むしろ P d 原子のみが部分的酸化を受けていると考えられる。

次に、還元条件下におかれたクラスターの構造変化については、窒素下で調製したクラスターよりも空気下で調製したクラスターの方が変化が顕著であり、分析電顕で一個の粒子中の成分組成が変化することも確認された。

これらの結果から、空気下で調製された二元金属クラスター触媒が高活性を示すのは、空気中の酸素原子によってクラスター表面から P d 原子が離れ、表面に多数の欠陥が形成され、活性サイトが増加したためであると考えられる。

### 3. 同時還元法により調製した金・パラジウム二元金属クラスター<sup>3)</sup>

この二元金属クラスター分散液の水素化触媒活性を調べたところ、金属組成に依存し、P d 分率 80% の時、最高活性が得られた。成分金属クラスターの混合溶液でも、相互作用がないときに予想される活性よりも高活性となった。E X A F S 測定により、P d 分率 80% のクラスターの構造は、A u 原子が核となり、その周りを P d 原子が覆っているコア構造 (金単核構造) を、P d 分率 50% のクラスターでは、Fig. 2 に示すように、A u 原子からなる 7 個の核が存在し、多数の A u 原子が表面に露出した cluster-in-cluster 構造 (金多核構造) をとることが明らかとなった。

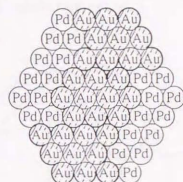


Fig. 2 Model for the Au/Pd(1/1) bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction.

### 4. 逐次還元法により調製した金・パラジウム二元金属クラスター<sup>4)</sup>

A u イオンの還元後 P d イオンの還元 (A u → P d 逐次還元法) または P d イオンの還元後 A u イオンの還元 (P d → A u 逐次還元法) により二元金属クラスター分散液を調製したところ、P d → A u 逐次還元法で調製したクラスター分散液では多数の合金クラスターが生成したが、A u → P d 逐次還元法で調

製したクラスター分散液では合金クラスターは生成しなかった。異なる還元方法で得られたPd分率80%のクラスター分散液を、選択的部分水素化触媒に用いたところ、その触媒活性は還元方法に依存した。EXAFS解析により異なる還元方法で調製したクラスターの構造について検討したところ、Pd→Au逐次還元法で調製したPd分率80%のクラスターは、Fig. 3に示すような構造をとり、水素化触媒活性はクラスター表面に存在する原子の種類と数に大きく依存することが明らかとなった。

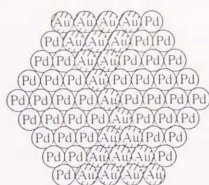


Fig. 3 Model for the Au/Pd(1/4) bimetallic clusters prepared by the successive (Pd → Au) reduction.

#### 5. パラジウム・ロジウム二元金属クラスター<sup>5, 6)</sup>

分析電子顕微鏡とEXAFSを併用してこの二元金属クラスター分散液の構造について解析した。各クラスター粒子の成分分析より、Pd分率50%のクラスター分散液では、粒径20Å以下の粒子はRh原子だけから、粒径20~35Åの粒子は大部分がRhとPdの両原子から、粒径35Å以上の粒子はPd原子だけから構成されていることが明らかになった。

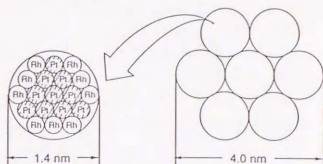


Fig. 4 Assembly model of the Rh/Pt(1/1) bimetallic clusters.

EXAFS解析からは、クラスター粒子中のPd-Pd結合間距離は2.76Å、Rh-Rh結合間距離は2.66Å、Pd-Rh結合間距離は2.70Åであり、配位数は、Pd-Pd結合では比較的大きく、Rh-Rh結合では比較的小さい値が得られた。これら配位数は、分析電顕から得られた粒径あるいは成分金属組成の結果とも一致していた。

#### 6. 他の二元金属クラスター<sup>7)</sup>

白金・ロジウム二元金属クラスター分散液では、分析電顕の結果から、1個のクラスター粒子中の金属組成比は均一で、仕込んだ金属比を保持しており、さらにEXAFS解析から、Fig. 4に示すように、マイクロクラスター内部で白金原子が核をつくっており、さらにこのマイクロクラスターが数個集まって1個のバイメタリッククラスター粒子を形成していることが明らかとなった。また白金・ルテニウム二元金属クラスター分散液では、大部分のクラスター粒子が合金化し難いことが明らかとなった。以上の各種二元金属クラスターで得られた知見から、クラスターの構造決定因子についても考察した。

[発表状況] 1) J. Phys. Chem., 95, 7448(1991). 2) J. Phys. Chem., 96, 9730(1992). 3) J. Phys. Chem., 96, 9927(1992). 4) J. Phys. Chem., submitted. 5) Jpn. J. Appl. Phys., in press. 6) J. Phys. Chem., to be submitted. 7) in preparation.

# 第1章 序 論

本書は、日本の経済史を、戦前、戦中、戦後の三つの時期に分けて、その発展の過程を追う。戦前は、明治維新から第二次世界大戦まで、戦中は、第二次世界大戦から戦後まで、戦後は、戦後から現在まで、その発展の過程を追う。戦前は、明治維新から第二次世界大戦まで、戦中は、第二次世界大戦から戦後まで、戦後は、戦後から現在まで、その発展の過程を追う。

## 第1章 序 論

本書は、日本の経済史を、戦前、戦中、戦後の三つの時期に分けて、その発展の過程を追う。戦前は、明治維新から第二次世界大戦まで、戦中は、第二次世界大戦から戦後まで、戦後は、戦後から現在まで、その発展の過程を追う。

戦前は、明治維新から第二次世界大戦まで、戦中は、第二次世界大戦から戦後まで、戦後は、戦後から現在まで、その発展の過程を追う。戦前は、明治維新から第二次世界大戦まで、戦中は、第二次世界大戦から戦後まで、戦後は、戦後から現在まで、その発展の過程を追う。



## 第1章 序論

### 1・1 緒言

高分子金属錯体触媒、特に高分子金属超微粒子触媒の研究は、触媒粒子の微細化を用いた単なる比表面積の増加による活性の向上を追求する開発研究から高分子や界面化学の考え方を導入して、新しい機能を触媒自身に付与した機能性触媒の探索へと発展してきた。例えば、酵素類似機能をもつ高分子触媒の研究は、汎用高分子の合成開発、あるいはポリマーと金属や無機材料との複合化の研究と共に将来に大きな期待がかけられている。また単なる触媒合成だけに限らず、その触媒構造の理解が飛躍的に進歩し、新規触媒設計のための指針が得られるようになり、さらに触媒活性発現のメカニズムにまで関心が持たれ始めてきている<sup>1)</sup>。

金属原子の集合体である金属クラスターは、金属原子とも、バルクの金属ともまったく異なった性質を示す<sup>2)</sup>。金属クラスターについて最も興味深くよく研究されている特性ないし機能はその触媒作用である<sup>3)</sup>。触媒としての金属クラスターには、大きく分けて二つのタイプがあり、その一つは粒径10Å〜数百Åの金属クラスターをそのまま液相媒質に懸濁して使用する「金属クラスター分散触媒」であり、もう一つは同様の金属クラスターを酸化物担体表面に分散させ、主に固気相不均一系で使用する「担持金属触媒」である。

貴金属クラスター分散触媒を高分子の特性を利用した独自の還元法を用いて調製することにすでに成功し、高分子に保護されたクラスター分散液を調製し、水素化反応の触媒として利用してきた<sup>4)</sup>。つまり、非常に温和な還元であるアルコール還元あるいは光還元法を用いて、水溶性高分子（ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなど）に保護された貴金属クラスター分散液を調製した。こうして調製した貴金属クラスターは粒子径がそろっており、その分散液は触媒として安定で再現性良く調製できるのみならず、高い反応活性と選択性を示す<sup>5,6)</sup>。例えばパラジウムクラスターは、ジェンのモノエンへの選択的部水素化反応触媒として、従来の活性炭担持触媒などと比べ、高活性かつ高選択性を示す<sup>7)</sup>。しかしこの選択性は、粒子径が小さいほど高くなるといった興味ある粒径依存性も見いだされている<sup>8,9)</sup>。本研究では、これらの高分子保護金属クラスター分散液、特に二元金属クラスター分散液の調製法（アルコール還元法および光還元法）とその特異な触媒作用およびクラスターの構造について検討する。触媒作用としては、ジェンのモノエンへの選択的部水素化の反応の活性を追跡し、構造解析手段としては、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、分析電子顕微鏡観察、広域X線吸収微細構造（EXAFS）解析を行う。

なお、粒径の大きさがだいたい1~100 nmの範囲の粒子は「超微粒子」と呼ばれ、それ以下の粒径のものは「クラスター」と呼ばれ、現在ではこの定義が一般的になっている。本論文中で研究対象としている金属超微粒子が、一般に考えられている超微粒子の意味するサイズより1~2桁小さいものであり、粒径がたかだか20~30Åであるので、本論文中においては「金属超微粒子」ではな

く、「金属クラスター」と表現する。

この章では、上記の詳しい説明にはいる前に、研究の背景について詳しく解説する。

### 1・2 金属クラスター触媒

触媒は、熱の供給を受けながら化学反応を定常的に進行させる、一種の機能素子である。したがって、触媒活性サイトにおける反応物質の受け入れと生成物質の離脱は、なるべく数多く、望みのとおりに、いつでもスムーズに起きることが望まれている。それらは、それぞれ触媒の活性、選択性、耐久性、作業性とよばれ、実用的にはどれも欠くことのできない触媒の属性となっている。

固体触媒の活性は、活性成分の表面積が大きいほど有利である。金属クラスターは粒径が小さいだけに比表面積が大きく、触媒重量当りの活性のサイトの数が多い。しかも、粒径が小さいほど表面に平滑でないところが増えるから、そのような部位が触媒機能を担う場合には、活性サイト当りの反応速度も大きい。また、粒径が小さいだけに反応容器に多量の触媒をつめることができ、反応装置としての空時収率が大きくなる。

固体の反応性には、構造敏感性及び構造不敏感性の二つがある<sup>10)</sup>。固体の触媒反応性は、構造敏感性の一つである。触媒分野では、触媒の比活性が触媒体の表面あるいは粒径などに敏感な反応を構造敏感性反応、そうでない反応を構造不敏感性反応と分類できる。金属クラスターを触媒に適用できるのは構造敏感性反応が期待できるからである。構造敏感性反応にも、粒子径の減少とともに比活性が増大するもの、減少するもの、ある粒径で極大値を示すもの、ほとんど粒径の影響を受けないものと四種のタイプがある。

さて、つぎに金属クラスター触媒の欠点は、粒径の小ささに深く関わり、表面反応性の高さが原因となって耐久性に欠けることである。化学反応を進行させるうえで熱の供給は欠かせないが、それがクラスター間の融着、焼結、担体との反応など、種々の表面反応を引き起こし、変質していく。それを避けるには、よい担体を選ぶこと、温和な反応条件で使用すること、液相反応ならば懸濁分散状態にし、吸熱反応に用いること、などの対策がある。

ガス中蒸発法<sup>11,12)</sup>、気相化学反応法<sup>13)</sup>、レーザー法<sup>14)</sup>などのいわゆる乾式法によって調製された金属クラスターは、いずれも挟雑物の混入が少なく、共通して高温処理の履歴があり、適切な条件で使用すれば触媒材料として必要な耐久性を発揮する可能性がある。これらはまた酸化物や窒化物などの金属化合物の超微粒子生成にも適しているものが多い<sup>15)</sup>。とりわけガス中蒸発法による金属クラスターは、ニッケル、コバルト、鉄などの触媒活性成分が球状の鋭い粒径分布をもつ粒子として市販供給されるので、触媒作用の検討は最も進んでいる。

一方、液相反応の触媒として、湿式法で金属イオンを還元することにより調製された貴金属クラスター分散液がある。金属イオンを液相中で還元する金属クラスターの調製においては、金属クラスターが一般に疎水性であるため、そ

のままでは金属の粗大粒子にまで成長して沈殿してしまうので、通常は適当な保護剤が添加される。保護剤には、天然または合成高分子や界面活性剤が用いられることが多い。ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンのような水溶性高分子を保護剤として共存させ、アルコール中で貴金属イオンを還流条件下で還元し生成させた金属クラスター触媒はその代表例であり、オレフィンの水素化<sup>5,6)</sup>、シクロオクタジエンの水素化における逐次反応選択性<sup>16,17)</sup>、メシチルオキシドの水素化における立体障害など、特徴のある触媒活性および選択性が得られている。この論文では後者の湿式法で金属イオンを還元することにより調製した貴金属クラスター分散液を取り扱うことにする。

### 1・3 アルコール還元法

超微粒子になると、元の固体とはまったく違った振舞いをする物質の新しい状態が作り出されると言われている。超微粒子を作る方法は、粗粒子を分散して超微粒子を得る方法（分散法）と非常に小さい原子、分子、イオンを集めて超微粒子とする方法（凝集法）とに分けられる。金属超微粒子が液体中に分散した分散液は分散法と凝集法の二つの方法で得ることができる<sup>18)</sup>。

分散法による超微粒子調製の方法には、金属粒塊を機械的に粉砕し超微粒子化する方法と、金属塊にエネルギーを与えて金属原子または金属クラスターの大きさにまでばらばらにしてからある程度凝集させてつくる方法がある。しかし、これらの方法では単分散の粒径分布を持つ粒子を調製することは非常に困難である。

凝集法による超微粒子調製の方法には、分散させたい物質を適当な溶媒に溶かして溶液とし、その溶媒または温度を変えることにより溶解度を下げ結晶を作る方法、および難溶性物質が生成するような化学反応による化学的方法がある。この方法の一つに金属イオンを還元して金属原子とし、これを凝集させて超微粒子を調製する方法がある。したがって、どのような還元剤を用いてどん

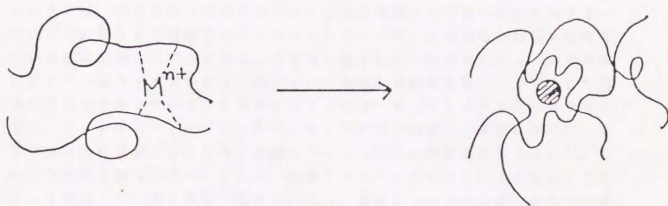


Fig. 1-1. Synthesis of ultrafine noble metal particle in the presence of water-soluble polymer.

な方法で還元するかにより、具体的還元方法はいろいろに分かれる。たとえば、アルコール還元法は、容易な貴金属クラスター分散液の合成法である<sup>4)</sup>。この方法では、Fig. 1-1に示すように、貴金属イオンのアルコール溶液を加熱還流するだけで、金属イオンを還元し金属とするが、この際に高分子の存在が不可欠であり、高分子保護剤なしでは、金属イオンは還元されても、還元された金属原子は凝集して、沈殿となって析出し、安定な分散液を作らない。

水溶性高分子（ポリビニルピロリドン）の存在下、貴金属塩のアルコール溶液を加熱還流すると金属イオンが還元され、反応条件に応じて金属原子が数十個から数百個集合した高分子保護貴金属クラスター分散液が調製できる。この反応では貴金属塩が水溶性高分子とまず錯体を形成し、その後金属イオンの還元へと進むため、高分子は金属クラスターと強く相互作用しており、サイズが小さくそろった金属クラスターが安定に合成できる。これら保護剤の吸着は一般に疎水結合やvan der Waals力によると考えられているが、ポリビニルピロリドン保護のパラジウムクラスターでは、ピロリドン残基中のカルボニル基がパラジウムクラスターに配位していることが赤外吸収観察により明らかとなっている<sup>8)</sup>。しかも、高分子保護金属クラスターを触媒として用いた場合には、無機担体などに影響されない、金属そのものの基本的な特性を生かした、従来にない新しい機能を持つ触媒を開発できると考えられる。

また金属イオンの還元でクラスターを調製する方法は、金属イオンの還元過程と保護・支持過程とのどちらを先に行うかで大きく2つに分けられる。金属イオンの還元についてはどちらでも大差はないと考えられるが、金属イオンと高分子や両親媒性分子を共存させて安定化して還元する方法（同時安定化法）では、金属の支持がイオンの状態で強く配位して始まるのに対し、金属原子にしてから保護剤を加える方法（後安定化法）では疎水結合などの弱い配位が主であると考えられ、この配位の強さの差が還元後の金属触媒の活性や保護剤の保護能に影響することが予想される<sup>19)</sup>。

このアルコール還元法により合成したポリビニルピロリドン保護ロジウムクラスターは、常温常圧下でのオレフィン水素化触媒として高い活性を有する。特に平均粒径9Åの微細なロジウムクラスターでは、従来知られた固体触媒を用いる接触水素化反応とは逆に、立体的に混み合った内部オレフィンの方が末端のビニル基よりも水素化され易いという興味ある結果を得ている<sup>6)</sup>。また同様の方法で合成したパラジウムクラスターでは、1, 3-シクロオクタジエンや1, 3-シクロペンタジエンのモノエンへの選択的部分水素化において、クラスターの粒径が小さくなると急激にモノエン生成の選択性が向上する<sup>7)</sup>。これらの特異な触媒活性はいずれも、金属クラスターが小さくなると金属クラスターを構成している金属原子間の力に比べ、金属クラスターを取り囲んでいる高分子と金属との相互作用が強くなり、クラスター内にいわゆる連続ポテンシャル場<sup>20)</sup>が形成され、クラスター表面に新たな活性点が生じたためと考えられる。



#### 1・4 光還元法

金属クラスター分散液中に存在する水溶性高分子には、同一分子内に主鎖により形成される疎水部と、側鎖の親水基により形成される親水部がある。水溶性高分子は、水溶液中で金属クラスターとの間に共有結合的な相互作用は見られないが、金属クラスターは疎水的であるため、ポリマー中の疎水部が金属クラスターに吸着し、他方ポリマーの親水部が水と相互作用することにより水溶液中で安定に分散された状態を保っている<sup>21)</sup>。

一方、Fig. 1-2 に示すように、界面活性剤も同一分子内に疎水部と親水部を有し、界面活性剤により形成されるミセルは、水溶性高分子と同じく、疎水的な金属クラスターを水溶液中に可溶化できる。したがって、界面活性剤存在下で金属クラスターの合成は可能だが、ほとんど報告された例がない。均一な界面活性剤保護金属クラスター分散液としては、クエン酸還元法を用いて高分子等の保護コロイドなしの状態でクラスターを調製した後に界面活性剤を加えて、白金クラスター分散液を調製した例があるのみである<sup>22)</sup>。

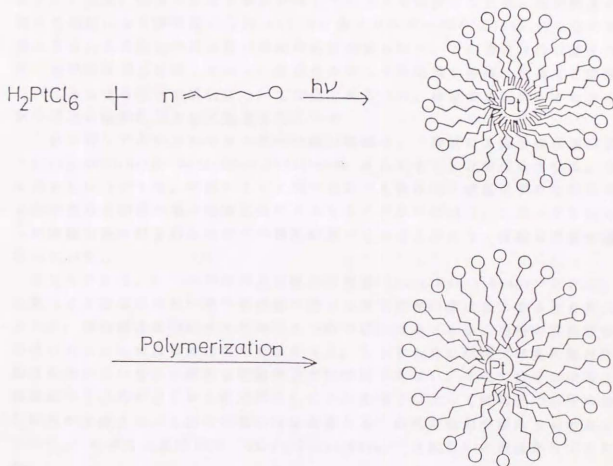


Fig. 1-2. Synthesis of platinum ultrafine particle protected by polymerized micelle.



そこで、界面活性剤ミセルに保護された金属クラスターの合成が重要となる。ミセルを破壊しないための条件として留意しなければならないこととして、第一に有機溶媒の混入していないこと、第二に加熱しないこと、があげられる。というのも、界面活性剤により形成されるミセルは、有機溶媒中では形成されず、また高温でも形成されにくいからである。1・3に述べたアルコール還元法は、アルコール中、しかも加熱還流により金属クラスター分散液を調製するので、簡単にミセルが破壊され、界面活性剤が保護剤として機能しなくなる。そこで、加熱操作の必要のない光還元法が用いられる<sup>23-25)</sup>。こうして、ヘキサクロロ白金(IV)酸水溶液のミセル存在下の光照射により、ミセルに保護された白金クラスター分散液を調製し、これが10~20Åというきわめて小さい粒径をもち、オレフィン水素化触媒としてきわめて高活性であることをすでに報告している<sup>26,27)</sup>。

#### 1・5 EXAFSとXANES -新しい局所構造解析-

広域X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)とは、物質によるX線の吸収スペクトルを観察したとき、内殻軌道の電子の励起による吸収端から30 eVくらい高エネルギー側から1000 eVくらいの間に見られる微細な吸収係数の増減の振動構造をいう。この構造は吸収原子の周りの局所構造を反映しており、結晶のみならず非晶質や液体、気体など原理的にはあらゆる状態の試料について応用できるため、着目する元素のまわりの局所構造の解析手段として注目されている。

これに対してそれよりエネルギーの低い領域は、一般的にX線近吸収端構造(X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES)と呼ばれている。XANESについては、物質によって同一元素でも吸収端の波長にずれを生じることを含めて物質の電子構造に依存するところが多い部分と、EXAFSのように物質から放射された光電子の散乱に基づく部分とがあり、複雑な現象が重なっている。

EXAFSは、はじめ固体の長距離秩序構造(Long Range Order, LRO)に基づくX線吸収励起の際の終状態の電子の状態密度の変化によるものと考えられた。微細構造を説明するためいくつかの修正はあったが、当時の実験技術のせいもあって明確な解は得られなかった。しかしLRO理論では長距離秩序構造を持たない分子に現れる微細構造の説明はできない。そこで分子の中のX線吸収原子以外の原子から後方散乱してきた光電子によって終状態の電子の波動関数に変調され、X線の吸収の確率が変わるため微細構造が現れるのであるという、いわゆる近距離秩序(Short Range Order, SRO)の理論がたてられた。

EXAFSが構造解析の手段として広く注目されるようになったのは、Sayers, Stern, およびLytleが1971年にEXAFSスペクトルの解析にフーリエ変換法を導入することによって、SRO理論によるデータ解釈を非常に容易にしたことに始まる。これによって試料としては結晶性のものも非晶質のものも、

液体でも気体でも、その中でX線を吸収した原子の周囲の局所構造に関する知見が得られることが明らかとなった。そしてこれに加えて、シンクロトロン放射によって得られる強力な連続X線を分光して利用できるようになり、精度のよいデータを短時間で得られるようになった。1974年頃から米国Stanford大学でストーレージ・リングからのシンクロトロン放射を利用してEXAFSの実験が行われるようになった。わが国では1982年から高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設(Photon Factory)のシンクロトロン放射を用いてEXAFSの測定ができるようになった<sup>28-31)</sup>。ここでは、本研究では取り扱っていないXANESについて解説する。

吸収端から高エネルギー側 20 eV以内のX線吸収スペクトルは不規則な構造を持っていて、さらに区分してみると全吸収端領域(pre-edge)、本吸収端領域(main edge)および境界域(intermediate region)となる。EXAFS領域では放出された光電子の運動エネルギーが十分大きいので散乱が弱く、理論的取り扱いでは1回散乱を仮定し解析を行っているが、このXANES領域では1回散乱を基礎に置いた解析では合わないいくつかの複雑な因子が重複している。そのひとつに、低いエネルギーの光電子波では多原子散乱の確率が増すことがある。第2の因子としては、この領域が試料の多電子効果が大きく現れてくる領域であって、これがスペクトルを複雑にしている。XANESの中の多重散乱を正しく解釈すれば、非晶質物質や液体中のX線吸収原子の周囲の散乱体の配置や電子状態についての重要な情報を得ることができよう。第3の因子としては、X線吸収における原子あるいは分子効果による1電子状態の共鳴あるいは励起連続状態の大きい状態密度によって現れる構造がある。これは前吸収端から本吸収端の近傍のスペクトルに大きな特徴を示し化学結合と密接な関係を持っている。すなわち、程度の差こそあれ、この効果は励起原子の局所的電子状態をすべて反映するものである。しかし、現状では、多重散乱と同様にEXAFSのように直接的に判断をくだせるようにはなっていない。Brownらは、これら本吸収端に見られる鋭い吸収極大(White Line)を数種の物質について観察した。この結果、Te, Sn, Sr, Inの $L_1$ 吸収端のピークは(s→p)遷移によるもので、その強度は大きな状態密度のp対称終状態への遷移に基づいており、TaおよびPtの $L_{2,3}$ 吸収端の場合(p→s, d)は状態密度の大きいd対称終状態への遷移によるものであるとした。しかし、Ge, SeのK吸収端のスペクトルは(s→p)励起に起因しているものと解釈されている。AsのK吸収端のピークはs→p共鳴によるものとされている。LytleらはIr, Pt, Auなどの $L_3$ 吸収端の遷移に対する化学環境の効果を系統的に調べ、このピークの領域はdバンドの空孔の数と関係が深いことから、これらの遷移がp→dであろうと考察している。Mullerらは4d遷移金属の吸収端構造を内殻の空孔は無視してバンド構造から解析しており、SzmulowiczとPeaseは、Augmented Plane Wave(APW)法をNi-Kおよび $L_3$ 吸収端の20 eVまでの微細構造の解析に適用している。現状では上に述べたような理論的解析によって、微視的に吸収端近傍の構造を明確にできる物質は限られる。応用的には経験則を用いて同種の既知のスペクトルと系統

的に比較することによって、未知試料中のX線吸収原子の化学構造に関する情報を求めることができる。

### 1・6 二元系金属クラスター

高分子の配位によるクラスター内のポテンシャル勾配は、クラスターを二種の原子で構成すればさらに増幅されると期待される。換言すると、二成分の金属から成るクラスターは、異種金属原子間の電子的相互作用により、一成分から成る貴金属クラスターとは異なる性質が付与され、反応の種類や方向、活性、選択性等の制御にも有用と考えられる。

クラスターは、表面に多数の原子が露出しているために、興味ある物性や触媒作用を示し、クラスターの物性や反応性を理解するためには、その構造について調べることは非常に重要である。単元系金属クラスターの場合、その構造は電子顕微鏡などにより直接調べられるようになったが、クラスターの成分が二成分以上になると、一成分と異なった物性の発現や触媒作用の改善が期待できる。また、多元系金属ではクラスターの構造とバルクの構造とは同じではなく、異なる金属が微粒子化したときの微視的構造を調べることも興味深い。

金属触媒に第二、第三の成分を加えて活性や選択性を改善する研究は古くから行われてきた。近年、Sinfeltら<sup>32-34)</sup>はRu-Cu<sup>35)</sup>、Pt-Ir<sup>36)</sup>などをSiO<sub>2</sub>上に担持させた触媒を調製し、これら二元系触媒が炭化水素の骨格変換反応や水素化反応に有効であることを見いだしている。さらにEXAFS分光法<sup>37)</sup>を用いてこれらの触媒が10~30Åぐらいの粒径の微粒子からできていることを明らかにし、合金成分が触媒活性、選択性と密接な関連をもつことを示している<sup>38)</sup>。

担体上に担持された二元金属クラスターの構造および触媒活性の研究例は数多く知られているが、コロイド状の二元金属クラスター分散液の構造を詳しく研究した報告は少ない。そこでコロイド分散液の研究例を以下に述べる。

劉ら<sup>39-41)</sup>は、アルコール還元法により、塩化パラジウムと塩化金酸を同時に還元して高分子に保護されたパラジウム・金バイメトリッククラスター分散液を調製した<sup>42)</sup>。電子顕微鏡観察の結果、パラジウム分率50%のクラスターでは粒径が30Å前後で、分散性も良好であった。ここで得られたバイメトリッククラスターを固定化(Si-PPh<sub>2</sub>-Pd/Au)し、XPS測定を行ったところ、Fig. 1-3に示す結果が得られた。この結果から、バイメトリッククラスター中では、クラスターの内部に金原子が、クラスターの表面にはパラジウム原子がより集まった構造をとることを明らかにしている。

またThomasら<sup>43,44)</sup>は、アルコール還元法を用いて高分子に保護されたルテニウム・白金バイメトリックコロイドを調製し、cinnamaldehyde(CAL)の水素化反応で、白金単独のコロイドよりもルテニウム・白金バイメトリックコロイドの方が、より選択的に部分水素化反応を起こし、COLを効率よく生成することを見いだしている。また活性については、白金単独のコロイドの方がカーボン上に担持された白金クラスターよりも高い活性を示すことも報告している。(Fig. 1-4)

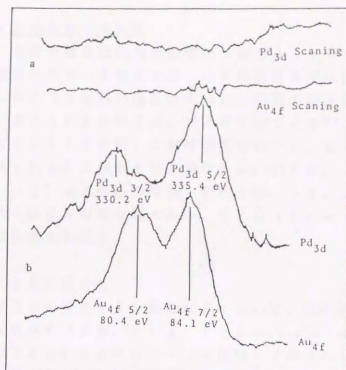


Fig. 1-3. XPS spectrograms for the bimetallic colloids. (a) PVP-Pd/Au bimetallic colloid sample prepared by ordinary evaporation, and (b) Si-PPh<sub>2</sub>-Pd/Au immobilized bimetallic colloid sample prepared via coordination capture.

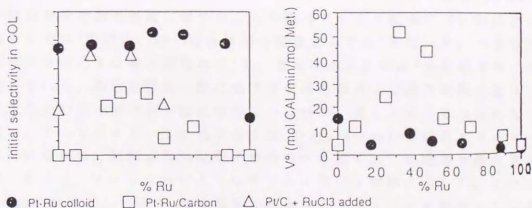


Fig. 1-4. The initial selectivity in COL and initial activity of cinnamaldehyde (CAL) hydrogenation over the Pt-Ru colloid and Pt-Ru/Carbon and Pt/C + RuCl<sub>3</sub> added.



### 1・7 EXAFSの触媒への応用

不均一触媒では、金属や金属酸化物の超微粒子がアルミナやシリカのような担体上に分散して担持されている場合が多く、X線回折法では構造決定が不可能な場合がある。このような触媒の構造研究には、物質の存在形態（結晶・非晶質等）によらないEXAFS分光法は、有力な手段である<sup>45-49</sup>。ここでは、いくつかの代表的なEXAFSを用いた触媒研究を紹介し、EXAFSによりどのような情報が得られるかを例をあげて説明する。例えば、（１）EXAFSによる状態分析、（２）金属触媒の粒径・形状分析、（３）二元系金属触媒への応用、（４）均一触媒への応用等である。これら（１）～（４）のそれぞれについて以下に具体例をあげる。

#### （１）EXAFSによる状態分析

EXAFSは、担体上に存在する金属微粒子について、化学的な平均構造や状態に関する有用な情報を与える。Fig. 1-5は、Lytleらにより測定されたSiO<sub>2</sub>担持Ru触媒のEXAFSとそのフーリエ変換して得られた結果<sup>50</sup>である。1 wt%のRuをSiO<sub>2</sub>上に担持し、in-situ cellを用いて還元したRu触媒とO<sub>2</sub>とを反応させ、Ru触媒の構造変化を追跡した。Ru金属と同じEXAFSパターンを与える還元後のRu/SiO<sub>2</sub>を室温でO<sub>2</sub>に触れさせると、Ru-Ru結合の他に、表面に吸着したRu-Oのピークが出現する。これを加熱するとRuO<sub>2</sub>とよく似たEXAFSパターンを示し、バルクのRuも完全に酸化されRuO<sub>2</sub>型で存在することが示される。このようにEXAFSは、触媒の状態分析に対し、非常に有力である。

最近の研究では、Koningsbergerら<sup>51</sup>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に担持されたRhクラスターを酸化処理し、EXAFS測定を行い、カーブフィッティングにより、Rh-Rh結合とRh-O結合の配位数を厳密に求めた。この際のフーリエ変換で、Rh-Rh結合は重み関数としてk<sup>3</sup>を用い、Rh-O結合は重み関数としてk<sup>1</sup>を用いた。つまり散乱原子が軽原子のときは重み関数はk<sup>1</sup>を、重原子のときはk<sup>3</sup>を利用する一般則を満足している。酸化処理前と酸化処理後の配位数および結合距離の変化から、担持されたRh原子の何割が酸化されているかが、詳しく分かるようになった。同時に、Table 1-1に示すように、Lennard-Jonesの結合エネルギーを考慮にいれながら、担持されたRh原子の内のどの原子がどの順番で酸化されるのかを、Fig. 1-6に示すようなモデルを用いて明確に示した。これ以外にも、MgOを担体として用い、貴金属カルボニルクラスターを前駆体として還元を行い、担持された金属原子と担体中の酸素原子の結合距離あるいはカルボニル基中の炭素原子あるいは酸素原子までの結合距離等を正確に決定し、担持触媒表面の構造を明らかにした。

Evansら<sup>52</sup>は、TiO<sub>2</sub>上に担持された[Rh<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]を蒸着して調製し、EXAFSを用いて、担体上に担持されたロジウム二核錯体がCO雰囲気下でどのように変化するかを、EXAFSを用いて追跡した。



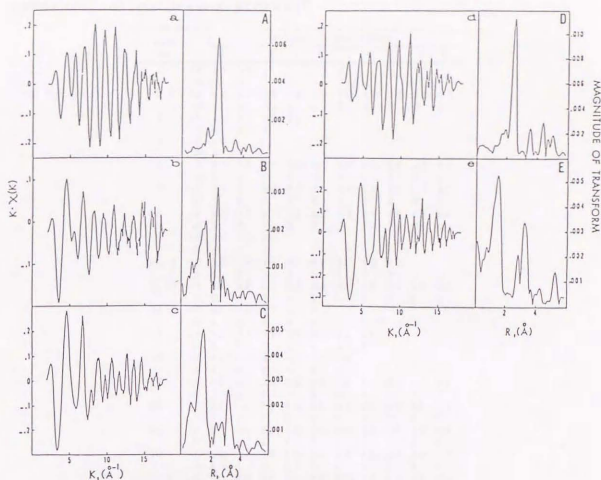


Fig. 1-5. EXAFS data and the associated Fourier transforms. (a,A) 1%Ru/SiO<sub>2</sub> ; (b,B) after exposure to 7.6mmO<sub>2</sub> at 25 °C ; (c,C) after exposure to O<sub>2</sub> at 400 °C ; (d,D) Ru metal ; (e,E) RuO<sub>2</sub>.

## (2) 微粒子の粒径・形状分析

Greggorらは、EXAFSで求まる配位数から、粒径・形状を推定する方法を提案した<sup>46)</sup>。粒子径が小さくなるに従い、表面原子の割合が増し、配位数は減少する。配位数と粒子径・粒子形状の間にはFig. 1-7に示す関係がある。Fig. 1-7の結果と水素吸着で求まった分散度からTable 1-2に示す結果を得た。この結果は電子顕微鏡からもとまる粒子径とよい一致を示した。

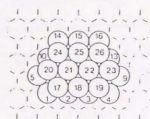
## (3) 二元系触媒への応用

二種類以上の金属を用い合金化することは、触媒作用を制御したり、新しい活性を導き出すのに重要なことである。EXAFSは、他に成分が存在しても、それに妨害されることなく構造が決定できるという特徴があり、このような合金触媒の構造決定に広く応用されている。SinfeltらはRu-Cu<sup>35)</sup>、Os-Cu<sup>53)</sup>、Pt-Ir<sup>36)</sup>、Rh-Cu<sup>54)</sup>、Ir-Rh<sup>55)</sup>、Pt-Re<sup>56)</sup>、Pt-Sn<sup>57)</sup>をSiO<sub>2</sub>上に担持させた触媒に関する研究を行っている。ここでは、Ru-Cu触媒に関する研究について述べる。

Table 1-1. Lennard-Jones binding energies and number of rhodium neighbors for each rhodium metal atom during a hypothetical oxidation process<sup>a</sup>

atom no.	number of atoms oxidized									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-E 4.1 3.2	N 4 3								
2, 3	-E 6.0 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0	N 6 6 5 5 5 5 5 5 5 5								
4	-E 4.1 4.1 4.0 3.2	N 4 4 4 4								
5	-E 4.0	N 4								
6	-E 8.7 7.8 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.8 6.0 5.9	N 9 8 7 7 7 7 7 7 6 6								
7	-E 9.1 9.1 9.0 9.0 9.0 8.9 8.9 8.8 8.8 8.7	N 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9								
8	-E 8.7 8.7 8.7 7.8 6.9 6.9 6.9 6.8 6.8 6.0	N 9 9 9 8 7 7 7 7 6 6								
9	-E 4.0 4.0 4.0	N 4 4 4								
10, 13	-E 5.9 5.0 4.9 4.9 4.9 4.0 4.0 4.0	N 6 5 5 5 5 4 4 4								
11, 12	-E 8.8 8.8 8.7 8.8 8.7 7.9 7.8 6.9 6.0 6.0	N 9 9 9 9 9 8 8 7 6 6								
14	-E 4.1 4.1 4.1 4.1 4.1	N 4 4 4 4 4								
15	-E 5.2 5.2 5.2 5.2 5.2 4.3 3.4	N 5 5 5 5 5 4 3								
16	-E 4.1 4.1 4.1 4.1 4.1 4.0	N 4 4 4 4 4 4								
17	-E 6.1 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 4.9 4.9	N 6 6 5 5 5 5 5 5 5 5								
18	-E 7.1 7.1 7.0 7.0 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9 6.9	N 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7								
19	-E 6.1 6.1 6.1 5.9 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 4.9	N 6 6 6 6 5 5 5 5 5 5								
20	-E 6.0 5.2 5.0 5.0 5.0 4.9 4.9 4.9 4.0 4.0	N 6 5 5 5 5 5 5 5 4 4								
21, 22	-E 9.0 9.0 8.9 8.9 8.9 8.8 8.8 8.8 8.6 8.6	N 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9								
23	-E 6.0 6.0 6.0 5.2 5.0 5.0 4.9 4.9 4.9 4.0	N 6 6 6 6 5 5 5 5 5 4								
24, 26	-E 6.1 6.0 6.0 6.0 6.0 5.1 5.1 4.9 4.0 4.0	N 6 6 6 6 6 5 5 5 4 4								
25	-E 7.2 7.2 7.2 7.2 7.2 7.0 6.8 6.0 5.9 5.8	N 7 7 7 7 7 7 7 6 6 6								

<sup>a</sup>E, Lennard-Jones binding energy in arbitrary units (see text); N, number of rhodium nearest neighbors.



○ Rh atom

○<sup>2-</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 1-6. Twenty-six atom rhodium metal particle (fcc structure) on a (111)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface.

Table 1-2. Summary of size and shape dependencies

Catalyst	Radius of metal particle ( $\text{\AA}$ )		
	Disks (minihedra)	Cubes (midihedra)	Spheres (maxihedra)
Os on $\text{SiO}_2$	$7 \pm 2$ (6)*		
Ru on $\text{SiO}_2$	$14 \pm 7$ (18)*		
Cu on $\text{SiO}_2$	$19 \pm 5$		
Pt on $\text{SiO}_2$ *	$7 \pm 3$	$6 \pm 2$	$5 \pm 2$
Pt on $\text{Al}_2\text{O}_3$ *	$5 \pm 2$	$5 \pm 2$	$4 \pm 3$
Ir on $\text{SiO}_2$			$6 \pm 2$
Ir on $\text{Al}_2\text{O}_3$			$6 \pm 3$

\* Value in parentheses indicates weighted average size taken from electron microscopy of Pressidge *et al.* (2).

\* Shape trend uncertain and may indicate distribution of shapes.

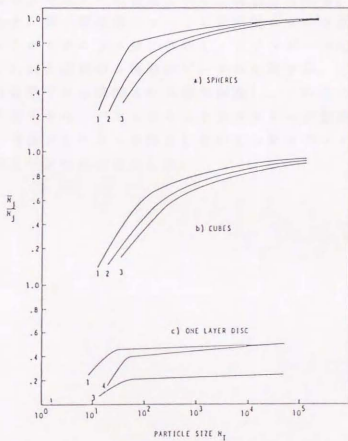


Fig. 1-7. The dependence of  $N_J/N_J$  on the particle size;  $N_J$ , the average coordination number determined from EXAFS;  $N_J$ , bulk coordination number.

Fig. 1-8 にRu-Cu/SiO<sub>2</sub>触媒および酸素に触れさせた触媒のフーリエ変換を示す。酸素による影響は、Ru-Cu触媒のCuによく現れる。このことは、CuがRu-Cu合金微粒子の表面に存在することを示唆している。さらに、メインピークを逆フーリエ変換して得られるEXAFSの振動構造に対しカーブフィッティングを行った。Table 1-3 に示すように、その結果はRuの周りにはRuがかなりの割合で存在するのに対し、Cuの周りにはCuとRuが、ほぼ半分ずつ存在していることが示された。

またDexpertら<sup>58)</sup>は、Pt-RhあるいはPt-Reのようなリフォーミング触媒の構造について詳細に検討している。クラスター形成時に、金属原子が集合して核ができるとき、金属-金属間距離がアルミナの(111)面距離に近くなり、金属間距離は金属の種類に依らないことを明らかにしている。Thomasら<sup>44)</sup>は、アルコール還元法によりルテニウム・白金バイメタリッククラスターを調製し、EXAFSによりクラスターの構造について報告している。(Fig. 1-9) その報告によると、第一配位圏のフーリエ変換後のピークの高さはバイメタリッククラスター中のルテニウム量に依存し、メインピークの高さが減少すると同時に2.30 Åと2.80 Åに別の2種類のピークが出現する。この結果より、クラスター中では白金原子から構成される核が存在し、この核の表面でルテニウムイオンが容易に還元され、バイメタリッククラスターが調製されると結論している。つまり、白金クラスターが存在しないとルテニウムイオンはアルコール還元法では還元されないことを示した。

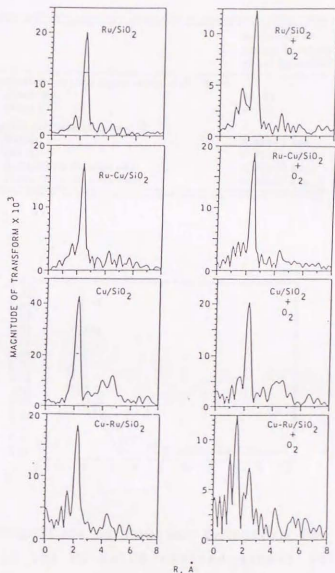


Fig. 1-8. Effect of exposure of SiO<sub>2</sub>-Supported Ru, Ru-Cu, Cu catalysts to oxygen at room temperature. The transforms on the left-hand side are for EXAFS data on the catalysts before exposure to oxygen while those on the right-hand side are for data obtained after exposure to oxygen.



Table 1-3. Determination of structural parameters of Ru-Cu clusters from EXAFS data

	Sensitivity of results to values of $\Delta\sigma^2$ quantities <sup>a</sup>
Composition of first coordination shell, % Ru	
about Ru	90-95
about Cu	41-56
Nearest neighbor distances, Å	
RuRu	2.653-2.655
CuCu	2.570-2.588
RuCu (from Ru edge data)	2.562-2.611
CuRu (from Cu edge data)	2.599-2.656

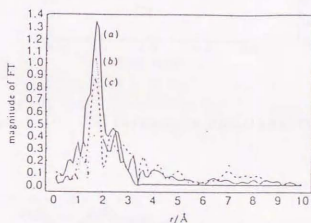


Fig. 1-9. Magnitude of Fourier transform for (a) Ru(1) (solid line); (b) Pt-Ru(3) (dotted line); (c) Pt-Ru(5) (dashed line).

#### (4) 均一触媒への応用

EXAFSを均一系触媒に応用した例は少ない。ここでは、ポリマーに固定化したウィルキンソン錯体について取り扱う。Reedら<sup>59)</sup>は、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ をポリマーに担持した触媒について、担持前後のEXAFSを測定した。担持前にPとClの配位数比が3:1であったのが、担持後はほぼ2:2になる結果(Fig. 1-10)を得て、二量体が生成(Fig. 1-11)していることを示した。

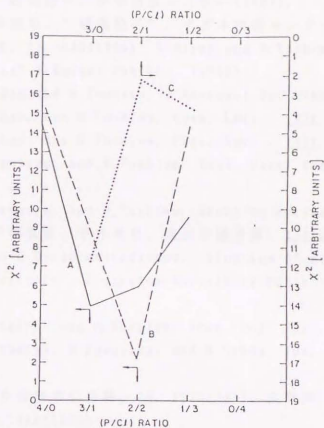


Fig. 1-10. Wilkinson's catalyst results.

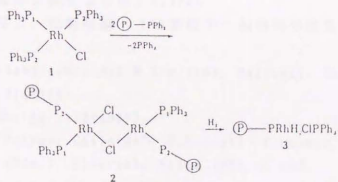


Fig. 1-11. Model for the Wilkinson's catalysts.

# 第1章参考文献

- 1) 日本化学会編：超微粒子、学会出版センター(1985)。
- 2) 固体物理別冊特集号、“超微粒子”、アグネ技術センター(1984)。
- 3) 戸嶋直樹、触媒、27, 488(1985); H. Hirai and N. Toshima, "Tailored Metal Catalysts" D. Reidel Pub. Co., (1986)。
- 4) H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, J. Macromol. Sci.-Chem., A13, 727(1979)。
- 5) H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, Chem. Lett., 1978, 905。
- 6) H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, Chem. Lett., 1978, 545。
- 7) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 682 (1985)。
- 8) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, Reactive Polymers, 3, 127(1985)。
- 9) 茶碗谷 仁、戸嶋直樹、平井英史、高分子論文集、43(7), 161(1986)。
- 10) M. Boudart and G. Diega-Mariadassou, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions"; Princeton University Press: Princeton, N. J., 1984。
- 11) O. Beek, A. E. Smith, and A. Wheeler, Proc. Roy. Soc., A177, 62(1940)。
- 12) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, and R. Uyeda, Jpn. J. Appl. Phys., 2, 702(1963)。
- 13) 宇田雅広、日本金属学会会報、22, 412(1983); 大野悟、宇田雅広、日本金属学会誌、48, 640(1984)。
- 14) C. W. Draper, Metallurgical Transaction A, 11A, 349(1980)。
- 15) 日本粉体工業技術協会編：超微粒子応用技術、日刊工業新聞社(1986)。
- 16) 茶碗谷 仁 東京大学工学部修士論文：「パラジウムコロイド触媒によるジェン類の選択的水素化」(1980)。
- 17) 茶碗谷 仁 東京大学工学部博士論文：「高分子に支持されたパラジウムコロイドの触媒機能に関する研究」(1983)。
- 18) 林主税、上田良二、田崎明編、「超微粒子—創造科学技術—」、三田出版会、1988。
- 19) H. Hirai, H. Wakabayashi, and M. Komiyama, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 381(1984)。
- 20) 戸嶋直樹、化学、44, 172(1989)。
- 21) T. F. Tadros, "Polymer Colloids", R. Buscall, T. Corner, and J. F. Stageman (Eds.), Elsevier, Essex 1985, p. 107。
- 22) J. H. Fendler and E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975。
- 23) N. Toshima, T. Takahashi, and H. Hirai, Chem. Lett., 1986, 35。
- 24) N. Toshima, T. Takahashi, and H. Hirai, Chem. Lett., 1987, 1031。
- 25) N. Toshima and T. Takahashi, Chem. Lett., 1988, 573。
- 26) N. Toshima, T. Takahashi, and H. Hirai, Chem. Lett., 1985, 1245。
- 27) N. Toshima, T. Takahashi, and H. Hirai, J. Macromol. Sci.-Chem., A25,

669 (1988).

- 28) P F - E X A F S 実験の手引、(財)高エネルギー加速器科学研究奨励会研修会編。
- 29) 放射光を利用した E X A F S、(財)高エネルギー加速器科学研究奨励会研修会編。
- 30) E X A F S 基本解析プログラム E X A F S 1 利用者マニュアル、  
東京大学理学部附属分光化学センター編(1985)。
- 31) M. Nomura, Documentation on the operation of BL7C at photon factory.
- 32) J. H. Sinfelt, J. Catal., 29, 308(1973).
- 33) G. H. Via, J. H. Sinfelt and F. W. Lytle, J. Chem. Phys., 71, 690(1979).
- 34) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt, J. Chem. Phys., 83, 4793(1985).
- 35) J. H. Sinfelt, G. H. Via, and F. W. Lytle, J. Chem. Phys., 72, 4832(1980).
- 36) J. H. Sinfelt, G. H. Via, and F. W. Lytle, J. Chem. Phys., 76, 2779(1982).
- 37) J. H. Sinfelt, G. H. Via, and F. W. Lytle, J. Chem. Phys., 68, 2009(1978).
- 38) J. H. Sinfelt, Acc. Chem. Res., 20, 134(1987).
- 39) X. Li, H. Liu, and Y. Jiang, J. Mol. Catal., 39, 55(1987).
- 40) Y. Wang, H. Liu, and Y. Jiang, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1878 (1989).
- 41) Y. Wang and H. Liu, Polymer Bull., 25, 139(1991).
- 42) to be published.
- 43) A. G. Fendler, D. Richard, and P. Gallezot, Faraday Discuss., 92, 69 (1991).
- 44) D. Richard, J. W. Couves, and J. M. Thomas, Faraday Discuss., 92, 109 (1991).
- 45) B. K. Teo, Acc. Chem. Res., 13, 412(1980).
- 46) R. B. Greegor and F. W. Lytle, J. Catal., 63, 476(1980).
- 47) R. K. Nandi, F. Molinaro, C. Tang, J. B. Cohen, J. B. Butt, and R. L. Burwell Jr., J. Catal., 78, 289(1982).
- 48) R. M. Friedman, J. J. Freeman, and F. W. Lytle, J. Catal., 55, 10(1978).
- 49) B. K. Teo, M. R. Antonio, D. Coucouvanis, E. D. Simhon, and P. P. Strempel, J. Am. Chem. Soc., 105, 5767(1983).
- 50) F. W. Lytle, G. H. Via, and J. H. Sinfelt, J. Chem. Phys., 67, 3831(1977).
- 51) J. H. A. Martens, R. Prins, and D. C. Koningsberger, J. Phys. Chem., 93, 3179(1989).
- 52) to be published.
- 53) J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, and R. B. Greegor, J. Chem. Phys., 75, 5527(1981).
- 54) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, J. Chem. Phys., 78, 882 (1983).



- 55) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, J. Chem. Phys., 78, 2533 (1983).
- 56) D. R. Short, S. M. Khalid, J. R. Katzer, and M. J. Kelley, J. Catal., 72, 288 (1981).
- 57) G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, S. C. Fung, and J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 92, 2925 (1988).
- 58) D. Bazin, H. Dexpert, J. P. Bournonville, and J. Lynch, J. Catal., 123, 86 (1990).
- 59) J. Reed, P. Eisenberger, B. K. Teo, and B. M. Kincaid, J. Am. Chem. Soc., 99, 5217 (1977).



## 第2章 パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の機能と構造

### 2・1 要旨

パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を窒素雰囲気下、アルコール還元、光還元を用いて調製することに成功し、室温で安定で、粒径が数十Åの黒褐色の分散液が得られた。この得られた分散液の電子スペクトルを測定したところ、成分金属単独のクラスター分散液とも成分金属クラスター分散液の混合物とも異なっていた。また透過型電子顕微鏡を用いて、調製したクラスター分散液を観察した。成分金属単独のクラスター分散液、あるいは金属組成比が極端に偏っているクラスター分散液は、凝集したり粒径にばらつきが見られたが、それ以外の金属組成のバイメタリッククラスター分散液は分散状態がよく、凝集は見られなかった。この分散液を用い、1,3-シクロオクタジエンのシクロオクテンへの選択的部分水素化触媒活性を調べたところ、金属組成に依存し、パラジウム分率80%の時、パラジウム単独のクラスター分散液に比べ活性は約1.2倍であった。さらにEXAFS（広域X線吸収微細構造）測定により、パラジウム分率80%のバイメタリッククラスターの構造として、白金原子が核となり、その周りをパラジウム原子が一層覆っているコア構造をとり、さらにパラジウム分率50%のバイメタリッククラスターの構造として、白金原子が核にはなっているが、クラスターの表面にも露出し、パラジウム原子が島状に分散している変形コア構造をとることを明らかにした。

### 2・2 緒言

水溶性高分子（ポリビニルアルコール・ポリビニルピロリドンなど）を含んだアルコールまたはアルコール／水（1/1）混合溶液中、貴金属塩を温和な条件下で加熱還元して還元することにより、高分子に保護された金属クラスター分散液を調製し、ジエンのモノエンへの選択的部分水素化の触媒として用いることができる<sup>1)</sup>。例えば、高分子に保護されたパラジウムクラスターを、1,3-シクロオクタジエンの部分水素化触媒として用いると、極めて高選択的にシクロオクテンを生成する<sup>2,3)</sup>。この場合はパラジウムクラスターが高分子マトリックス中に存在するため、パラジウムクラスターを構成する個々のパラジウム原子は異なる環境下に置かれ、クラスター全体として連続ポテンシャル場を構築すると考えられる。この連続ポテンシャル場の構築が、ジエンのモノエンへの部分的水素化の際に高い選択性をもたらすものだと考えられる。そこで本研究では、この連続ポテンシャル場の構築を促進するため、異種金属原子を一つの粒子中に含むバイメタリッククラスターを合成し、その触媒機能を検討する。まずこの2章では、異種金属原子として白金を選び<sup>4)</sup>、パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の調製とそれを用いたジエンの水素化反応における活性と選択性、およびEXAFS（広域X線吸収微細構造）測定により、窒素雰囲気下で調製したパラジウム分率80%および50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の構造と水素化触媒活性の関係について考察し、

触媒機能発現のメカニズムについても検討する。

## 2・3 実験

### 2・3・1 試薬

クラスター分散液調製・水素化反応実験の溶媒には、甘槽化学産業製特級エタノール(500 ml)もしくは、半井薬品工業製特級エタノール(3000 ml)をそのまま使用した。

ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)(PVP)は東京化成工業製(K-30, 平均分子量40,000)をそのまま使用した。

塩化パラジウム(II)( $\text{PdCl}_2$ , 分子量177.3)は小島化学薬品製特級を塩化白金(IV)酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 分子量517.9)は小島化学薬品製特級をそのまま使用した。

1,3-シクロオクタジエン、シクロオクテン、シクロオクタンは東京化成工業製をそのまま使用した。

水素ガスは、日本酸素製超高純度品(純度99.99999%)を用い、更にデオキシカラムで脱酸素した後、使用した。

E X A F S測定用標準試料には、パラジウム箔、白金箔およびパラジウムと白金の合金箔(パラジウム10at%, 50at%, 90at%) (田中貴金属工業製)を使用した。E X A F S測定用セルには、カプトンフィルム(カプトン500H, 東レ製, 厚み125 $\mu$ )を貼付し使用した。

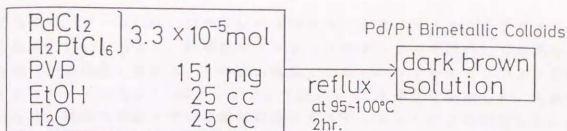
### 2・3・2 パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の調製 [アルコール還元法]

塩化パラジウム(II)(分子量177.3) 5.9 mg(0.033 mmol)をエタノール25 ml中で終夜攪拌して完全に溶解させ、黄色透明溶液とする。また塩化白金(IV)酸(ヘキサクロロ白金酸)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (分子量517.9) 17.09 mg(0.033 mmol)を水25 mlに溶解させる。塩化パラジウム(II)のエタノール溶液と塩化白金(IV)酸水溶液をいろいろな割合で混合し、それにポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)PVP(K-30, 平均分子量 40,000) 151 mgを加え、水/エタノール(1/1)溶液50 mlを調製する。ここで得られた溶液中の全金属量は $3.3 \times 10^{-5}$  molである。この混合溶液を窒素雰囲気下でオイルバス上でゆっくり加熱して、約90~100°Cで2時間還流して安定な黒色の分散液を調製した<sup>5)</sup>。Fig. 2-1は反応スキームを示す。

#### [光還元法]

溶液についてはアルコール還元法で用いたものを使用する。この混合溶液50 ml(溶液中の全金属量  $3.3 \times 10^{-5}$  mol)をシュレンク管に入れ、PVP(ポリビニルピロリドン) 151 mgを加え、2回凍結脱気する。それを、500W高圧水銀灯(ウシオ工業製)で2時間可視光照射を行い、安定な黒褐色の分散液を調製した。





PVP: Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)

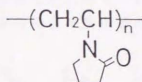


Fig. 2-1. Preparation of the colloidal dispersions of Pd/Pt bimetallic clusters.

### 2.3.3. パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のキャラクタリゼーション

#### 【電子スペクトル】

前述の方法で調製したパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を 1 mm の石英セルに入れ、溶液のまま室温で日立自記分光光度計 340 型（紫外、可視および近赤外用）により電子スペクトル（UV スペクトル）を測定した。波長領域は 200 nm ~ 850 nm である。

#### 【透過型電子顕微鏡による観察と粒径分布測定】

少量のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を、炭素で表面を補強されたメッシュ上で蒸発乾固し、これを日立 H-7000 型および H U-12 A 型透過型電子顕微鏡（最大出力 100 V）で、加速電圧 75 ~ 100 kV、倍率 100,000 倍で観察し、同時に写真撮影した<sup>6)</sup>。

ここで得られた写真を 2 ~ 3 倍に拡大し、写真内で無作為に範囲を定めて 300 個のクラスター粒子の粒径を実測し、これから粒径分布および平均粒径を求めた。

### 2.3.4. 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験

#### 【反応】

1,3-シクロオクタジエンの水素化反応スキームを、Fig. 2-2 に示す。ここでは、閉鎖系常圧水素化装置（Fig. 2-3）を用いて、30°C、1 atm の水素雰囲気下で反応を行った。具体的な操作は以下に示す通りである。

まず 50 cm<sup>3</sup> のフラスコを 30°C に保たれた恒温槽内に取り付け、フラスコ内を数回脱気した後、水素で置換する。このフラスコにシリンジを用いて、水素化

反応溶媒エタノール 18.7 ml およびパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液 0.3 ml を注入し、数時間マグネチックスターラーで攪拌して溶媒を水素飽和（予備吸着）させる。その後、基質である 1,3-シクロオクタジエンを溶解したエタノール溶液 1 ml をシリンジで注入して、水素化を開始した。水素化の進行は、随時大気圧下での水素吸収量をガスビュレットにより追跡した。また水素吸収量を時間に対してプロットした図から水素吸収初期速度を求めた。1,3-シクロオクタジエンのエタノール溶液は、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の濃度になるように調製したものを使用した。従って 1,3-シクロオクタジエンがシクロアルカンまで水素化された場合の水素吸収消費量は、1 atm、30°C で 24.9 ml である。

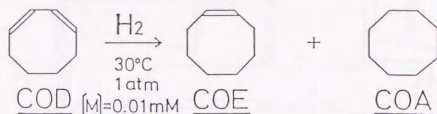


Fig. 2-2. Scheme of catalytic hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene.

#### 〔反応生成物の分析〕

1,3-シクロオクタジエンの水素化反応で得られる生成物として、シクロオクテン、シクロオクタン、それと未反応の 1,3-シクロオクタジエンが考えられる。そこで、90分の水素化反応終了後の溶液の少量（3 μl）をシリンジを用いて採取し、反応生成物をガスクロマトグラフにより定量した。その測定条件は以下に示す通りである。

装置：GC-9A/9AM

インジェクター温度：180°C

カラム温度：130°C

キャリアガス：水素、窒素

検出器：FID

#### 2.3.5. パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の EXAFS による構造解析

##### 〔EXAFS の原理〕

触媒調製上や設計上に必要な触媒表面の構造を得ることは、最近まで困難を伴うことが多かった。EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure: 広域 X 線吸収微細構造) は物質中における X 線吸収原子周辺の局所構造に関する情報を得ることができる手法である。X 線吸収スペクトルを測定するとあるエネルギーを越えると急激に X 線の吸収係数（μ で表現）が増加する現象が観

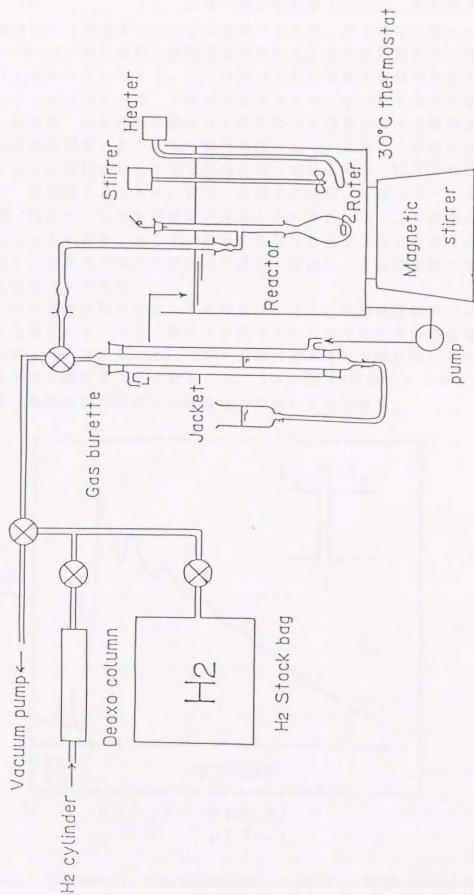


Fig. 2-3. Apparatus for catalytic hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene under atmospheric pressure.

測される。(Fig. 2-4)これは一般に吸収端と呼ばれ、内殻電子が光電子として飛び出す光電効果に由来する現象であるが、よく見ると高エネルギー側数百 eV~千 eVに吸収係数の振動構造が現れる。この振動構造がいわゆる EXAFS (エクサフス)である。これは放出された光電子が周辺にある原子により散乱され、始状態と干渉して現れる現象であり、中心原子と周辺原子との結合距離・配位数・結合距離の揺らぎ・配位原子の種類に関する情報を与える。EXAFSは物質科学において局所解析手段として、現在広く応用されているが、EXAFSを解析する上で最も問題となっているのが、原子間の結合に存在する熱的・静的揺らぎである。特に、二原子が近傍に存在していても、二原子間に直接の結合ないしは架橋構造が存在しない場合には、二原子間の結合距離が広い分布をとるため、少しずつ距離の異なる散乱原子からの寄与が互いに打ち消し合い、EXAFSのシグナルが著しく減少し、その原子間の結合を観測できなくなることがある。

EXAFSの構造決定手段としての特色は、(1) X線構造解析のように長距離秩序を必要としないので、担体上に担持されたような金属の超微粒子などの構造を知ることができること。(2) 透過力の大きいX線を用いるので、反応ガス共存下での測定も可能であること。(3) 固体(結晶性・アモルファス)、液体、溶液、気体状態の物質の微細構造がわかることである。

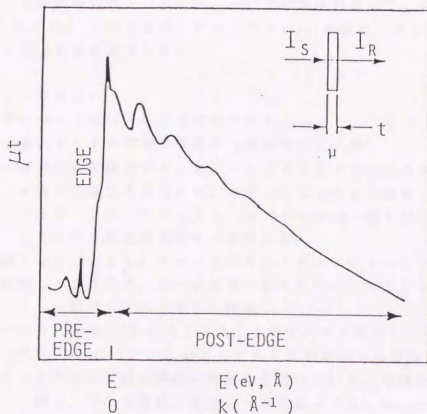


Fig. 2-4. Schematic representation of the transmission experiment and the resulting X-ray absorption spectrum(EXAFS).



【EXAFS測定用試料の調製】

EXAFS測定用試料は、窒素雰囲気下で、2・3・2に示したアルコール還元法を用い、約90～100℃で加熱還流により調製したバイメトリッククラスター分散液（含有PVP量 453 mg, 全金属モル量の4倍）1500 mlを溶媒留去して30～50 mlの濃縮溶液をつくり、10～50 mmのセルにつめる。

次に、セルの厚さの見積りについて述べる。セルの厚さが大きすぎると試料中にX線が透過しにくくなり、逆に薄すぎると吸収端での吸収係数の変化が小さくなり、解析が困難になる。そこで最適S/N比が得られるように、 $\Delta\mu t \sim 1$ で、 $\mu t < 4$ となるようにセルの厚さを調整する必要がある。

X線の吸収は次式で表される。

$$I/I_0 = \exp(-\mu \rho x) = \exp(-\mu t)$$

ただし、 $I_0$ ：入射X線強度、 $I$ ：透過X線強度、 $\rho$ ：試料の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $x$ ：試料の厚さ (cm)、 $\mu$ ：質量吸収係数 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) とする。

また混合物、化合物の場合は、

$$\mu = \sum \mu_i w_i$$

$\mu_i$ ：成分元素での質量吸収係数

$w_i$ ：成分元素での重量分率

また、正確な配位数を決定するためには、正しい位相、振幅、リダクションファクターを求めなければならない。そこで標準試料として、金属箔（Pd箔、Pt箔、Pd/Pt (1/9)合金箔、Pd/Pt (1/1)合金箔、Pd/Pt (9/1)合金箔）のEXAFSを測定した。

【EXAFS測定】

測定条件については以下に示す通りである。

装置：高エネルギー物理学研究所（茨城県つくば市）

放射光実験施設PF・BL-10Bブランチビームライン

セル：X線が透過する光路には、カプトンフィルムを使用

（東レ カプトンフィルム カプトン500H、厚み125 $\mu$ ）

EXAFS測定用特殊セルを用いる。

分光結晶：Si (311) チャンネルカットモノクロメーター

データ処理：SORD M-223 → FACOM-M360MP（大型計算機センターTSS端末）

吸収端：Pd-K端（50 mmのEXAFS測定用セル使用）

Pt-L<sub>3</sub>端（5～10 mmのEXAFS測定用セル使用）

検出ガス：PFではX線の検出に電離箱を用いている。電離箱による検出効率は、ガスの種類、圧力、パスの長さで決まる。PFではガスフロー型で用いるため圧力1 atmとなる。パラジウム端を測定する場合は、 $I_0$ 用の電離箱にはArガスを、I用の電離箱にはKrガスを用いる。白金端を測定する場合は、 $I_0$ 用の電離箱には窒素ガスを、I用電離箱にも窒素ガスを使用する。

S O R リングの電子エネルギー: 2.5 [ Ge V ]

リングの電流値: 100~300 [ mA ]

測定温度: 常温 (室温)

解析プログラム: EXAFS 4 (東京大学理学部分光化学センター)

## 2・4 結果

### 2・4・1 パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の調製

[ アルコール還元法によるバイメトリッククラスター分散液調製 ]

塩化パラジウム(II)のエタノール溶液と塩化白金(IV)酸水溶液をいろいろな割合で混合し、それに保護高分子として、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、PVP(K-30, 平均分子量40,000)151 mgを加えた混合溶液をオイルバス上で加熱し始めた。約30分経過した時点で溶液は黒色に変化し、均一で分散性の良好な安定な黒褐色のパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液を得た<sup>5)</sup>。

[ 光還元法によるバイメトリッククラスター分散液調製 ]

アルコール還元法と同様に、光還元法によっても黒褐色の分散液が得られた。安定性はアルコール還元で得られたクラスター分散液ほど良くはなかった。

### 2・4・2 パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液のキャラクタリゼーション

[ 電子スペクトル ]

2・3・2のアルコール還元法により得られたパラジウムと白金の組成比の異なるバイメトリッククラスター分散液の電子スペクトル(UVスペクトル)をFig. 2-5に示す。金や銀クラスター分散液に見られるような吸収の極大ピークは見られず、滑らかな右下がりの曲線が得られる。バイメトリッククラスター分散液の電子スペクトルが、パラジウムと白金の電子スペクトルの仕込比の平均のような曲線を示していない。このことは、パラジウムと白金のバイメトリッククラスター分散液がパラジウム単独の分散液と白金単独の分散液の混合溶液でないことを示唆している<sup>5)</sup>。

[ 透過型電子顕微鏡写真および粒径分布測定 ]

Fig. 2-6はパラジウムと白金の組成比の異なるクラスター分散液(パラジウム分率100%、80%、60%、40%、20%、0%)の電子顕微鏡写真とその粒径分布である<sup>7,8)</sup>。

電子顕微鏡観察によると、パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液系においては、パラジウム分率が50%~85%では粒径15Å前後の多数の粒子が観察される。粒子の分散状態は非常に良く、凝集はまったく見られない。このことは合金化を示唆していると考えられる。パラジウム分率が0%、つまり白金クラスター分散液の場合は粒径18.9Åである。パラジウム分率が極端に多いものについては、粒径が25Å程度になり、かなり粒径の大きなクラスターが存

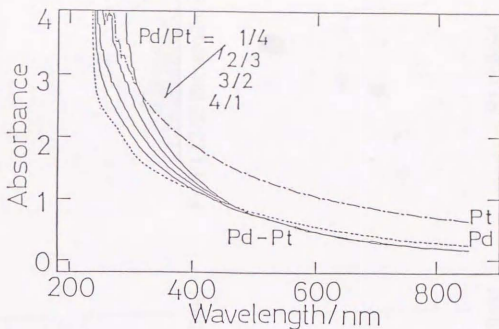


Fig. 2-5. A series of UV-vis spectra of bimetallic colloidal dispersions of Pd/Pt ratios = 4/1, 3/2, 2/3, and 1/4, and of monometallic Pd(----) and Pt(—).

在する。このことは二次粒子の存在を示唆するものである。

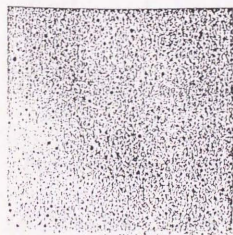
またパラジウム分率80%，白金分率20%のとき最も粒径が小さい。バイメタリッククラスター分散液が高い触媒活性を持つ原因の一つに、触媒活性が粒径に依存することが考えられる。

#### 2.1.4.1.3...1.3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性

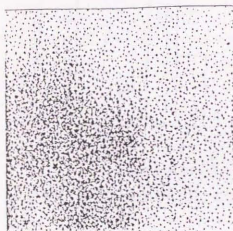
パラジウムクラスター分散液による1,3-シクロオクタジエンの水素化における水素吸収曲線の例をFig. 2-7に示す。基質と等モルの水素を吸収するまでは急速に反応が進むが、15分経過後はほとんど水素吸収せず、飽和してしまう。

〔窒素下調製のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液による1,3-シクロオクタジエンの水素化活性〕

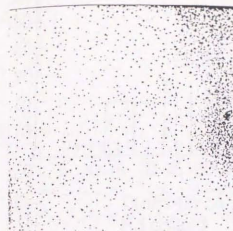
窒素雰囲気下で調製したパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液中のパラジウム分率と1,3-シクロオクタジエンの水素化活性（水素化初期速度）の関係を、Fig. 2-8に示す。白金単独のクラスター分散液の場合はほとんど活性が見られないが、パラジウム単独のクラスター分散液は、水素化活性を示す。バイメタリッククラスター分散液では、水素化反応の触媒活性は、クラスター分散液の金属組成に依存し、Fig. 2-8に示したように、Pd/Pt = 4/1（パラジウム分率80%）のとき水素化活性が最も大きく、パラジウム単独のものに比べ約1.2倍であった。このことは合金構造を示唆している



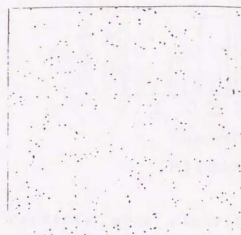
Pd colloid



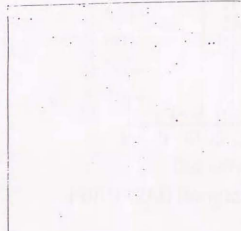
Pd/Pt (4/1) Bimetallic colloid



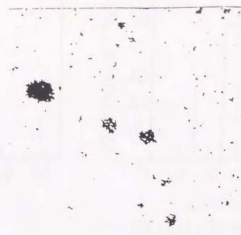
Pd/Pt (3/2) Bimetallic colloid



Pd/Pt (2/3) Bimetallic colloid



Pd/Pt (1/4) Bimetallic colloid



Pt colloid

500 Å

Fig. 2-6. Electron micrographs of Pd/Pt bimetallic colloidal dispersions of Pd/Pt ratios = 1/0, 4/1, 3/2, 2/3, 1/4, and 0/1.



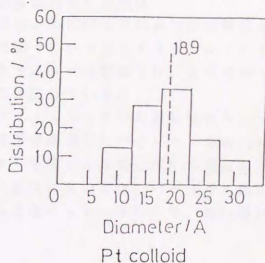
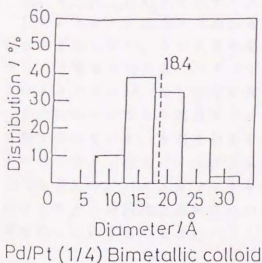
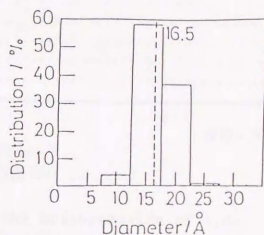
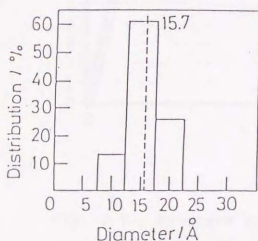
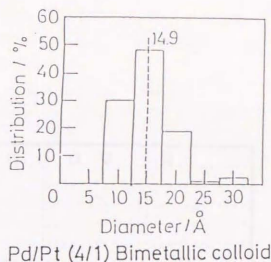
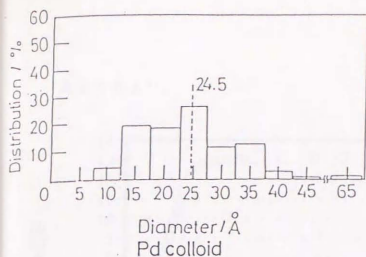


Fig. 2-6. (Continued) Particle size distribution histograms of Pd/Pt bimetallic colloidal dispersions of Pd/Pt ratios = 1/0, 4/1, 3/2, 2/3, 1/4, and 0/1.



と考えられる<sup>9)</sup>。

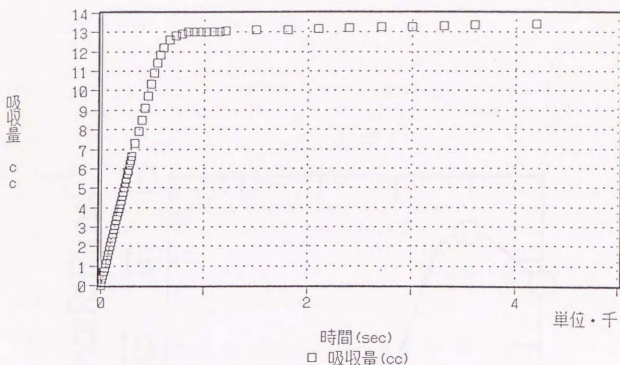


Fig. 2-7. Hydrogen uptake in the hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene by the colloidal dispersions of palladium clusters.

#### 2・4・4・1. 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の選択性

1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の場合、反応開始後90分で水素吸収はほとんどなくなり、そのとき水素吸収量は基質（1,3-シクロオクタジエン）とほとんど等モルである。パラジウム単独のクラスター分散液では、生成物はシクロオクテンが99.9%と非常に高い選択率で生成している。

すでにパラジウムと白金のバイメタリッククラスター系での選択性については測定されていて、それを引用すると、窒素下で調製したパラジウム分率80%のパラジウム・白金バイメタリッククラスターを用いた水素化反応の選択性は96.9%である。バイメタリッククラスター分散液においては、パラジウム単独のクラスター分散液と選択性についてほとんど変わっていないので、高い選択性を持っているといえる。

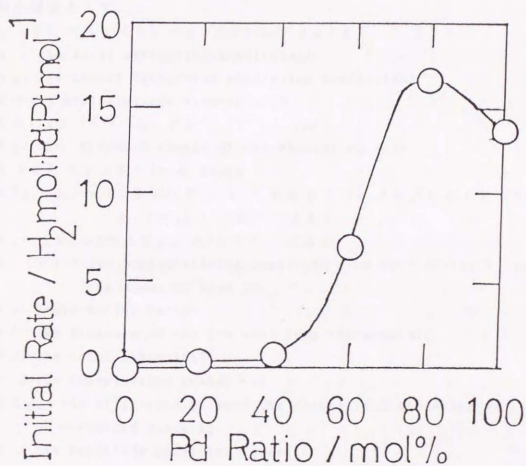


Fig. 2-8. Initial rate of catalytic hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene (25 mM) in ethanol at 30 °C under 1atm of hydrogen over Pd/Pt bimetallic clusters (0.01 mM) prepared under nitrogen.

## 2. 4. 5. パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のEXAFS

### Sによる構造解析

[ EXAFS 解析のプロセス ]

まず簡単に理論について記述しておく<sup>10)</sup>。

吸収係数に関して、

$$\mu x = \ln(I_0/I) \quad (1)$$

$I_0$ : 入射 X 線強度,  $I$ : 透過 X 線強度,  $x$ : 試料の厚さ (cm),

$\mu$ : 質量吸収係数 (cm<sup>2</sup>/g)

EXAFS は吸収端より 40~1000 eV 大きい範囲にある。

微小減衰として、

$$\chi(E) = \{\mu(E) - \mu_0(E)\} / \mu_0(E) \quad (2)$$

$\mu$ : the total absorption coefficient

$\mu_0$ : the smooth background absorption coefficient

$E$ : the photoelectron wavevector:  $k$

$$k = \{2m(E - E_0) / \hbar^2\}^{1/2} \quad (3)$$

$E_0$ : the threshold energy of the absorption edge

$\chi(E) \rightarrow \chi(k)$  in  $k$  space

$$k^3 \chi(k) = \sum_i S_i N_i F_i(k_i) \exp(-2\sigma_i^2 k_i^2) \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i)) / r_i^2 \quad (4)$$

$$k_i = (k^2 - 2m \Delta E_{0i} / \hbar^2)^{1/2} \quad (5)$$

$F_i(k)$ : the backscattering amplitude from each of the  $N_i$  neighboring atoms of type  $j$ .

$\sigma_i$ : Debye-Waller factor.

$r_i$ : the distance of the  $j$ th atom from the absorber.

$\phi_i$ : the total phase shift.

$N_i$ : the coordination number

$\Delta E_{0i}$ : the difference between the theoretical and experimental threshold energies

$S_i$ : the amplitude reduction factor

ここでの解析では、 $F_i(k)$ 、 $\phi_i(k)$  は Teo の理論パラメータを使用した<sup>11,12)</sup>。また  $S_i$  は  $k$  に対して独立であると考えた<sup>13)</sup>。パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の構造を解析するには、カーブフィッティングは 2 波で行わなければならない。ここで問題となるのは、フィッティングパラメータ間の相関 (correlation)、特に ( $r$ 、 $\Delta E$ ) と ( $\sigma$ 、 $N$ 、 $S$ ) の間の相関である。正確な  $r$  と  $N$  を求めるために、 $F_i(k)$ 、 $\phi_i(k)$  は Teo の理論パラメータを用い、適当な標準試料で  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  を決定する必要がある。そこで構造が未知の化合物の  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  が、標準試料のそれと同じであるという仮定をする。そうすることにより、標準試料から経験的に得られた  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  と共に、Teo の理論パラメータを用いてカーブフィッティングするこ

とで、未知化合物の  $r$  と  $N$  を決定することが可能となる。ここでは、 $k^2 \propto (k)$  のフーリエ変換の範囲は  $30 \sim 160 \text{ nm}^{-1}$  に、逆フーリエ変換する  $k$  空間は  $40 \sim 150 \text{ nm}^{-1}$  に統一してカーブフィッティングを行った<sup>14)</sup>。

#### 【標準試料の解析】

標準試料を解析した結果をまとめて Table 2-1 に示す<sup>15)</sup>。

まず、標準試料として、最初にパラジウム箔、白金箔を選ぶ。パラジウム箔と白金箔から得られた  $\text{Pd}-\text{Pd}$  結合距離および  $\text{Pt}-\text{Pt}$  結合距離が、結晶学的に得られる値に等しいので、 $\text{Teo}$  の理論パラメータの信頼性が確かめられた<sup>16)</sup>。このとき同時にパラジウム箔と白金箔の  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  の値も得られた。

ここで得られたパラジウム箔と白金箔の  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  をクラスター粒子にも適用可能かどうかを検討するために、パラジウムおよび白金単独のクラスターの EXAFS を 1 波でカーブフィッティングした。その結果、パラジウムおよび白金単独のクラスターの  $\text{Pd}-\text{Pd}$  結合および  $\text{Pt}-\text{Pt}$  結合の  $\Delta E$  値がそれぞれパラジウム箔あるいは白金箔の  $\Delta E$  値とほとんど同じであった。このときの結合距離も金属箔とクラスターとで同じであった。 $\sigma$  値については、クラスターの方が、金属箔よりも大きかった。このことは、バルクの金属原子よりも大きい  $\sigma$  値をもつと報告されている表面原子の寄与に依るところが大きいと考えられる。さらにクラスターが球形であると仮定すると、パラジウムクラスターおよび白金クラスターで予想される配位数は、電顕観察から得られた平均粒径から見積ると、それぞれ 7.9 となる。白金クラスターの場合は、EXAFS から得られた配位数は、予想される値とほとんど同じになるが、パラジウムクラスターの場合は、予想値よりも僅かに小さい値となる。これは恐らく、白金クラスターがパラジウムクラスターより空気中で酸化に対してより安定だからであろう。

次に、異種原子間の  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  値を決定するために、パラジウム・白金合金箔 ( $\text{Pd}/\text{Pt}$  (1/9)合金箔、 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (1/1)合金箔、 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (9/1)合金箔) で上記と同じ解析を行った。まず、 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (1/9)合金箔の場合、1 個のパラジウム原子は白金原子だけに囲まれているとし、 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (9/1)合金箔の場合、1 個の白金原子はパラジウム原子だけに囲まれていると仮定した。この仮定は、解析の最初の段階では妥当であると考えられる。というのも、 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (1/9)合金箔中の  $\text{Pd}-\text{Pt}$  結合距離は、白金箔中の  $\text{Pt}-\text{Pt}$  結合距離に等しいし、 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (9/1)合金箔中の  $\text{Pt}-\text{Pd}$  結合距離は、パラジウム箔中の  $\text{Pd}-\text{Pd}$  結合距離に等しいからである。さらに、合金箔の  $\Delta E$ 、 $\sigma$  値は、パラジウム箔および白金箔のそれから、それぞれ  $\pm 3 \text{ eV}$ 、 $\pm 0.004 \text{ \AA}$  の範囲内にあることが確かめられた。

次に、さらに精度良く  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  値を決定するために次のことを行った。 $\text{Pd}/\text{Pt}$  (1/9)合金箔中の  $\text{Pd}-\text{Pd}$  結合の寄与および  $\text{Pd}/\text{Pt}$  (9/1)合金箔中の  $\text{Pt}-\text{Pt}$  結合の寄与について検討した。ここで  $\text{Pd}/\text{Pt}$  (1/1)合金箔の解析をするのに、上記の仮定に基づいて導き出した  $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$  値を用いた。

TABLE 2-1: Curve Fitting Analyses of EXAFS Data for the Model Reference Compounds

Reference	Edge	Bond	N	r / Å	$\Delta E/\text{eV}$	$\sigma / \text{\AA}$
Pd foil	Pd-K	Pd-Pd	12	2.73	-10.28	0.066
Pt foil	Pt-L <sub>3</sub>	Pt-Pt	12	2.76	-2.09	0.059
Pd cluster	Pd-K	Pd-Pd	6.2	2.76	-12.73	0.074
Pt cluster	Pt-L <sub>3</sub>	Pt-Pt	8.0	2.75	0.80	0.065
Pd/Pt(1/9) foil	Pd-K	Pd-Pt	12	2.76	-9.18	0.066
Pd/Pt(9/1) foil	Pt-L <sub>3</sub>	Pd-Pt	12	2.73	0.85	0.062



その結果、妥当な配位数が得られたので、Pd/Pt (1/9)合金箔中のPd-Pd結合の寄与と、Pd/Pt (9/1)合金箔中のPt-Pt結合の寄与は無視できることが明らかとなった。

最後に、パラジウム・白金バイメタリッククラスターを解析するとき、パラジウム箔と白金箔とPd/Pt (1/9)合金箔とPd/Pt (9/1)合金箔の $\Delta E$ 、 $S$ 値を、また $\sigma$ 値は単独のクラスターのものを使用することとした。この解析では、特に $\sigma$ 値に注意を払う必要がある。というのも、 $\sigma$ 値は表面とバルクで異なるからである。この解析以前では、パラジウム・白金バイメタリッククラスター中のパラジウム原子と白金原子の分布状態を知ることはできない。従って、パラジウムクラスターあるいは白金クラスターの $\sigma$ 値を使うことに問題はない。

#### 【バイメタリッククラスターのフーリエ変換】

2・3・2のアルコール還元法により得られたパラジウムと白金の組成比の異なるバイメタリッククラスター分散液（パラジウム分率100%、80%、50%、0%）のPd-K吸収端およびPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルを、フ

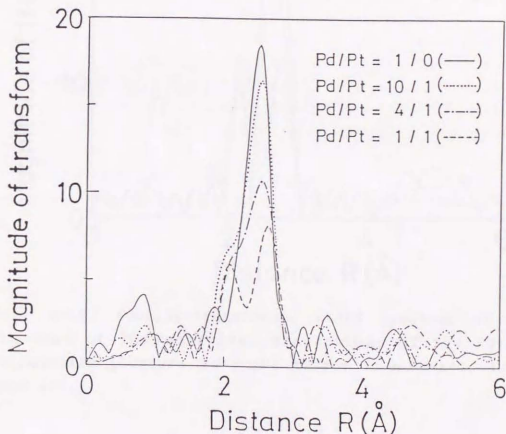


Fig. 2-9. Fourier-transformed EXAFS spectrum at Pd K-edge of the colloidal dispersions of the Pd/Pt bimetallic clusters at Pd/Pt ratios = 1/0, 10/1, 4/1, and 1/1.

ーリエ変換して得られた曲線を、それぞれFig. 2-9とFig. 2-10に示す。

Pd-K吸収端の場合、パラジウム単独のクラスター分散液では、メインピークはPd-Pd結合に帰属でき、その結合距離はカーブフィッティングにより0.275 nmとなる。パラジウム分率が減少すると、メインピークは二つに分裂する。このことは、パラジウム原子と白金原子間の干渉に由来する位相シフトが原因であり、Pd-Pd結合以外にPd-Pt結合が存在することを示唆するものである。

Pt-L<sub>3</sub>吸収端の場合、白金単独のクラスター分散液では、0.275 nm付近のメインピークはPt-Pt結合に帰属できる。パラジウム分率が増加すると、ピークの位置は変化しないが、ピーク高さが減少する。

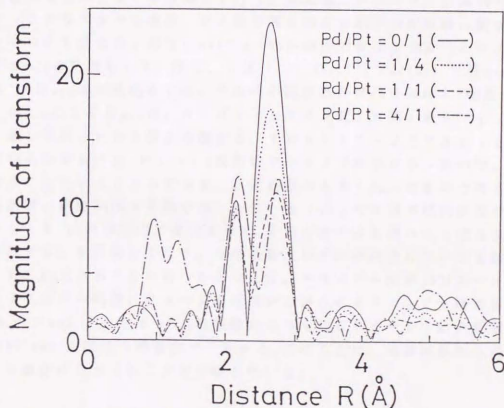


Fig. 2-10. Fourier-transformed EXAFS spectrum at Pt L<sub>3</sub>-edge of the colloidal dispersions of the Pd/Pt bimetallic clusters at Pd/Pt ratios = 0/1, 1/4, 1/1, and 4/1.

〔カーブフィッティング〕

Pd-K吸収端では、フーリエフィルタリングは0.15~0.30 nmで行い、カーブフィッティングは、4~k~15の範囲で行う。Pt-L<sub>3</sub>吸収端では、フーリエフィルタリングは0.20~0.30 nmで行い、カーブフィッティングは、4~k~15の範囲で行う。Fig. 2-9とFig. 2-10に示されたパラジウム分率80%、50%のパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の $k^3\chi$  (k)を逆フーリエ変換し、カーブフィッティングして得られた配位数と結合距離についてTable 2-2とTable 2-3にそれぞれまとめた。

ここで、配位数および結合距離の誤差範囲の見積り<sup>17)</sup>について詳しく解説する。まず最初に、配位数の誤差範囲の見積りは、 $\sigma'$  値（ここでは標準試料の値を意味する）から $\pm 0.01$ の範囲内で変化させて、そのときの $\sigma$  値（ここでは未知化合物を意味する）を評価して行う。例えば、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの場合、Pd原子周りのPd原子の配位数に関する誤差は、Pd-Pd結合の $\sigma$  値を0.065~0.085の範囲で変化させることにより、まず範囲を0.4と見積もった。次に、R値 (reliability factor) を最小値 $R_{min}$  から $2^{1/2}R_{min}$ まで変化させて、その時の配位数の変化を追跡し、範囲を1.0とした。但し、ここで $R_{min}$ は、カーブフィッティングした際、最もフィッティングが一致して得られたR値と定義する。Table 2-2とTable 2-3を見て明らかにように、Pt-L<sub>3</sub>吸収端でジャンプが小さかったので、配位数を精度良く決定することができず、誤差範囲が大きくなったものと考えられる。

結合距離の誤差範囲の見積りは、 $\Delta E'$  値（ここでは標準試料の値を意味する）から $\pm 5$  eVの範囲内で変化させて、そのときの $\Delta E$  値（ここでは未知化合物を意味する）を評価して行う。その結果、いずれの結合においても誤差範囲は $\pm 0.003$  nmであることが明らかとなった。パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの場合、Pd-K吸収端から得られるPt-Pd結合距離 ( $0.273 \pm 0.003$  nm) と、Pt-L<sub>3</sub>吸収端から得られるPd-Pt結合距離 ( $0.272 \pm 0.003$  nm) が誤差の範囲内で一致する、このことは、標準試料から得られた $\Delta E$ 、 $\sigma$  値が正しかったことを示唆している。

〔金属組成比と配位数の関係〕

Pd-K吸収端から得られるPd原子周りのPt原子の配位数 ( $N^{PtPd}$ ) とPt-L<sub>3</sub>吸収端から得られるPt原子周りのPd原子の配位数 ( $N^{PdPt}$ ) に関して満足しなければならない重要な関係式 (6式) がある<sup>18)</sup>。

$$N^{PdPt} = (X_{Pt}/X_{Pd}) N^{PtPd} \quad (6)$$

ここで、 $X_{Pt}$ 、 $X_{Pd}$ はそれぞれ分散液中の仕込のPtおよびPd原子のモル分率である。Table 2-2およびTable 2-3に示すように、配位数に関して誤差の範囲内で (6) 式の関係式を満たしている。

TABLE 2-2: Coordination Numbers around the Pd and Pt Atoms of the Pd/Pt = 4/1 Bimetallic Cluster Determined from EXAFS Data

Absorbing metal	Scattering metal	Interatomic distance r/Å	Coordination number N	
			Observed	Pt core <sup>a</sup> Random <sup>a</sup>
Pd	Pd	2.74±0.03	4.4±1.0	4.6
Pd	Pt	2.73±0.03	2.3±1.3	2.0
Pt	Pt	2.73±0.03	5.5±1.7	5.5
Pt	Pd	2.72±0.03	3.5±1.5	6.5

<sup>a</sup>See Figure 2-12 for the structures.

TABLE 2-3: Coordination Numbers around the Pd and Pt Atoms of the Pd/Pt = 1/1 Bimetallic Cluster Determined from EXAFS Data

Absorbing metal	Scattering metal	Interatomic distance r/Å	Coordination number N	
			Observed	Pt core <sup>a</sup> Random <sup>a</sup> Separated <sup>a</sup>
Pd	Pd	2.74±0.03	2.3±1.0	3.1
Pd	Pt	2.74±0.03	3.0±1.1	3.0
Pt	Pt	2.73±0.03	4.8±1.7	6.6
Pt	Pd	2.73±0.03	1.3±1.0	2.9

<sup>a</sup>See Figure 2-13 for the structures.

## 2・5 考察

### 2・5・1... 金属組成比の違いによるクラスターの粒径と分散状態

アルコール還元法によりクラスター分散液を調製すると、仕込の金属組成に依存して、クラスターの粒径および粒径分布に違いが認められる。パラジウム分率が極端に多いもの ( $\text{Pd}/\text{Pt}=10/1, 7/1$ ) あるいはパラジウム分率が少ないもの ( $\text{Pd}/\text{Pt}=1/4, 1/7$ ) については、粒径分布に広がりが生じ、分散状態が悪く、凝集が認められる。これは合金化されなかったパラジウムのみ、あるいは白金のみの原子が一成分からなるクラスターを形成していることを意味する。これに対し、パラジウム分率 ( $\text{Pd}/\text{Pt}=1/1, 4/1$ ) のバイメタリッククラスターについては、粒径が小さく、分散状態の良い分散液が得られる。この場合は、パラジウム原子と白金原子が合金化されたクラスターが形成されているものと考えられる。

### 2・5・2... パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の構造モデル【モデル化】

#### ◆ 仮定

- ① 合金化によっても単独の金属の結晶構造、すなわち面心立方構造は一定
- ② 合金化によってもそれぞれの金属原子の金属結合半径は変化しない。また  $\text{Pd}-\text{Pt}$  結合はおよそ  $2.73 \text{ \AA}$  となる。
- ③ モデルの粒径はTEM写真より平均粒径を求め、その値に近くなるように最大直径部の原子の個数を決定し、それを面心立方に組み、球に近い形に構成し、そのとき全体の原子の個数を決定する。
- ④ バイメタリッククラスターを構成する金属原子と、保護高分子との間には強い相互作用はないものとする。

【窒素下で調製したバイメタリッククラスター分散液の金属組成を変化させた時のモデルの変化】

#### ① $\text{Pd}/\text{Pt} (1/0)$ のモデル (Fig. 2-11)

バルクのパラジウム金属は、立方最密充填格子 (Face Centered Cubic Lattice: fcc; 面心立方格子) の構造をとることが知られている。パラジウムクラスターでは  $\text{Pd}-\text{Pd}$  結合距離は  $0.276 \pm 0.003 \text{ nm}$  であり、fcc構造をとるバルク金属の結合距離と同じ値をとる。電顕観察から、粒径は  $1.4 \text{ nm}$  なので、金属結合半径より、最大直径部は5個の原子からなる (3層からなる) fcc構造をとる。そのときの全原子数は55原子である。Fig. 2-11 (b) から見積られる配位数 (7.9) は、実際にパラジウムクラスターのEXAFS測定から得られる配位数 (6.2) よりも大きい、そこで Fig. 2-11 (a) に示すように、最大直径部が3個の原子からなる (2層からなる) fcc構造をとるモデル (マイクログラスタモデル) を考える。このモデルでは、全原子数は13原子であり、配位数は5.5である。以上を考慮に入れると、パラジウム単独のクラスターのモ



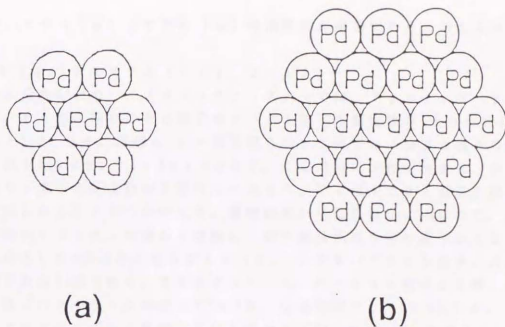


Fig. 2-11. Cross section of the monometallic Pd cluster model.

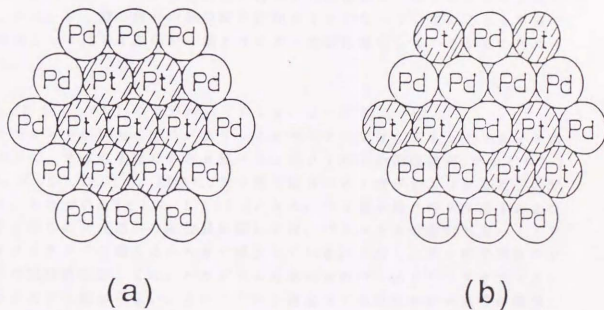


Fig. 2-12. Cross section of the Pd/Pt(4/1) bimetallic cluster models: (a) Pt core model and (b) random model.

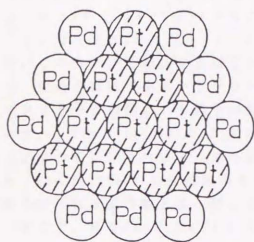
デルとして、モデル (a) とモデル (b) の混合物が適当であると考えられる。

### ② Pd/Pt (4/1) のモデル (Fig. 2-12)

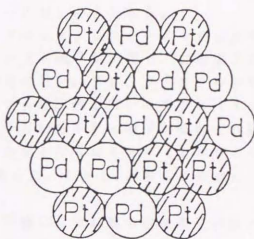
パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターでは、Table 2-2に示すように、Pd原子周りのPd原子およびPt原子の配位数が、それぞれ $4.4 \pm 1.0$ 、 $2.3 \pm 1.3$ となる。同様に、Pt原子周りのPt原子およびPd原子の配位数は、それぞれ $5.5 \pm 1.7$ 、 $3.5 \pm 1.5$ となる。ここで特に注目すべきは、Pt原子周りのPt原子の配位数が予想以上に大きく、Pt原子はPt原子と配位しやすい傾向にあることがうかがえる。電顕観察から粒径は1.4 nmなので、パラジウム単独のクラスターの場合と同様に、最大直径部は5個の原子からなる(3層からなる)fcc構造をとると考えられる。ここでもパラジウム原子と白金原子の全原子数は55個である。まずモデルとして、パラジウム原子42個、白金原子13個(パラジウム分率にして76.4%、白金分率にして23.6%)が、クラスター中で全くランダムに配列しているモデル(Fig. 2-12(b))を考えた。しかしこのモデルでは実際に測定で得られた配位数とは一致しない。次に、外側一層にパラジウム原子があり、その中全てが白金原子である構造を考えると、最も白金原子の効果が大で、パラジウム原子の活性も表面にパラジウム原子が存在することから失われない。モデルとしては、クラスター表面にパラジウム原子42個が、クラスター内部に白金原子13個が配列している白金コアモデル(Fig. 2-12(a))<sup>9,15)</sup>が最も測定で得られた配位数と一致することを見出した。しかし、Pt原子周りの配位数の総和が12になっていないことも事実で、この説明としてはPt原子が一部クラスター表面に露出しているからと考えられよう。

### ③ Pd/Pt (1/1) のモデル (Fig. 2-13)

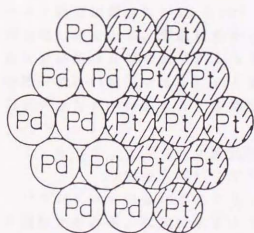
パラジウム分率50%のバイメトリッククラスターでは、Table 2-3に示すように、Pd原子周りのPd原子およびPt原子の配位数が、それぞれ $2.3 \pm 1.0$ 、 $3.0 \pm 1.1$ となる。同様に、Pt原子周りのPt原子およびPd原子の配位数は、それぞれ $4.8 \pm 1.7$ 、 $1.3 \pm 1.0$ となる。Pd原子周りのPd原子およびPt原子周りのPd原子の配位数に関しては、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの場合より大きく減少しているのに対し、Pt原子周りのPt原子の配位数に関しては、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの場合とあまり異ならない。このことは、白金コアの周りをPd原子が被覆していることを示唆する。一方、Pd原子周りのPt原子の配位数は、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの場合より大きくなっている。この配位数の増加は、クラスター表面上でPd-Pt結合がかなりの割合を占めていることを示唆している。電顕観察から、パラジウム分率50%のバイメトリッククラスターの粒径は、パラジウム分率80%のものとはほとんど変わらない。それゆえ、Pd/Pt (1/1) のバイメトリッククラスターのモデルをつくるには、Pd/Pt (4/1) モデルの表面上のPd原子をPt原子で置き換える必要が



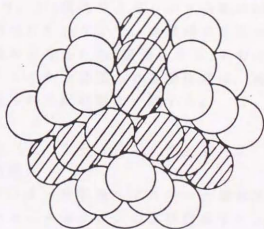
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2-13. Cross section of the Pd/Pt(1/1) bimetallic cluster models: (a) modified Pt core model, (b) random model, (c) separated model, and (d) the three-dimensional picture of the modified Pt core model.

ある。Pd/Pt (1/1) のバイメトリッククラスターでは、活性がPd/Pt (4/1) に比べ低いという事実と、このモデルはなんら矛盾していない。というのも、このモデルでは活性種とされている表面層に露出したパラジウム原子が、Pd/Pt (4/1) モデルのときより少ないからである。

ここで、Pd/Pt (1/1) のバイメトリッククラスターのモデルを考案した。このモデルを構成する原子は、パラジウム原子が27個で、白金原子が28個で、仕込の組成であるパラジウム分率50%に近い。まず、クラスター中で27個のPd原子と28個のPt原子が全くランダムに配列しているモデル(ランダムモデル; Fig. 2-13(b))と、27個のPd原子と28個のPt原子がそれぞれ別々にコアをつくり、それらのコアが隣接して合金となったモデル(セパレートモデル; Fig. 2-13(c))の二種類のモデルを考えた。しかし、どちらのモデルも測定から得られる配位数とは一致しなかった。

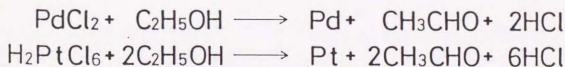
そこで、Pd/Pt (4/1) の場合と同様にして28個の白金原子が核となり、27個のパラジウム原子が9個ずつ組となり、白金核の周りに島状にくっついたようなモデル(変形コアモデル; Fig. 2-13(a), Fig. 2-13(d))を考案した<sup>15)</sup>。

#### ④ Pd/Pt (0/1)、すなわち白金クラスターのモデル (Fig. 2-14)

バルクの白金金属は、立方最密充填格子 (Face Centered Cubic Lattice; fcc; 面心立方格子) の構造をとることが知られている。白金クラスターではPt-Pt結合距離は $0.275 \pm 0.003$  nmであり、fcc構造をとるバルク金属の結合距離と同じ値をとる。電顕観察から、粒径は1.9 nmなので、金属結合半径より、最大直径部は5個の原子からなる(3層からなる)fcc構造をとる。そのときの全原子数は55原子である。Fig. 2-14から見積られる配位数は、実際に白金クラスターのEXAFS測定から得られる配位数と一致する。

#### 2. 5. 3. アルコール還元法によるパラジウム(II)イオンおよび白金(IV)イオンの同時還元

パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液をアルコール還元法により調製するとき、次式に示すように、パラジウムイオンおよび白金イオンの還元に対してエタノールが還元剤として働き、アルデヒドにまで酸化されると考えられる。



パラジウムイオンの還元と白金イオンの還元は速度論的には白金イオンが還元しやすいが、パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の調製の際には、上記の2つの反応はほとんど同時に進行していると考えられる。このように同時に還元が進行すると考えると、他のバイメトリッククラスター分散液

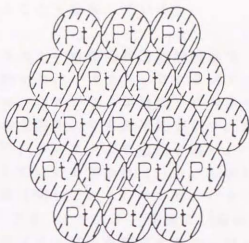
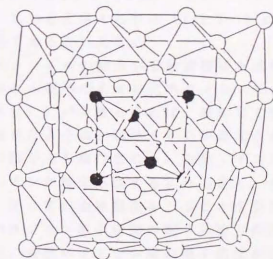


Fig. 2-14. Cross section of the monometallic Pt cluster model.



● = Pt

Fig. 2-15. Metallic skeleton of the  $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{Co})_{48}\text{H}]^{5-}$  cluster.



の調製が可能であることも意味している。

## 2・5・4 クラスターの表面構造と触媒活性

パラジウム分率80%のバイメトリッククラスター分散液は、選択的部分水素化反応の触媒として、パラジウム単独のクラスター分散液あるいはパラジウムと白金クラスターの混合物よりも高活性を示す。言い換えると、白金コア構造はパラジウム単独のクラスターより活性が高い。一般的に触媒活性はその触媒の表面構造に依存していると言われている。しかし、これら二種類のクラスターモデルの表面構造は同じである。つまり、パラジウム単独のクラスターモデル (Fig. 2-11(b)) では、クラスター表面に42個のパラジウム原子が、クラスター内部に13個のパラジウム原子が存在するのに対し、Pd/Pt (4/1) のクラスターモデル (コアモデル; Fig. 2-12(a)) では、クラスター表面に42個のパラジウム原子が、クラスター内部に13個の白金原子が存在する。この両者の相違点と言えば、クラスター内部の原子がパラジウムであるか、白金であるかということである。

上記の相違点から、クラスター内部の中心核がクラスター表面上に存在するパラジウム原子の電子状態を変化させ、ひいては触媒活性にまでも影響を及ぼしたものと考えられる。Pd/Pt (1/1) のクラスターでは、クラスター表面に白金原子が露出していると考えられる (Fig. 2-13(a)) ので、触媒活性が減少するのは当然の結果であるといえる。

次に、イオン化ポテンシャルの観点から触媒構造と活性の関係について触れることにする。パラジウム原子のイオン化ポテンシャルは8.34 eV、白金原子のイオン化ポテンシャルは9.0 eVであることは、既に良く知られている事実である。2・5・3でも触れたように、白金イオンが還元され易いという事実はイオン化ポテンシャルの値からも裏付けされる。白金イオンが還元され易いということは、パラジウムイオンが核を形成するよりも速く、白金イオンが核を形成することを意味する。従って白金核構造をとることを支持するものである。

さらに、白金核とパラジウム原子層間の電子的相互作用により、電子分布が非等価になる。つまり、表面パラジウム層の電子密度が白金核中のそれに比べ低下する。このためPd/Pt (4/1) のクラスターでは、クラスター表面で電子不足となり、二重結合を持つ電子過剰の反応基質に対して、パラジウム単独のクラスターよりも反応性が向上する。この効果は一種のリガンド効果であると考えられよう。

コア構造を支持する実験事実として、次に述べる金属カルボニルクラスター錯体が挙げられる。この錯体の構造はエネルギー学的に発見されたものである。経験的事実として、二元金属カルボニルクラスター錯体では重金属原子はクラスターの中心に位置し、軽金属原子は表面近くに位置することが報告されている。Fig. 2-15に示すように、白金原子は中心にニッケル原子は表面近くに位置している<sup>19)</sup>。

## 第2章参考文献

- 1) H. Hirai, N. Toshima, Polymer-Attached Catalysts, Y. Iwasawa (ed.), Tailored Metal Catalysts, 87-140, 1986 by D. Reidel.
- 2) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 682 (1985).
- 3) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, Reactive Polymer, 3, 127 (1985).
- 4) C. M. Grill, M. L. McLaughlin, J. M. Stevenson, and R. D. Gonzalez, J. Catal., 69, 454 (1981).
- 5) N. Toshima, K. Kushihashi, T. Yonezawa, and H. Hirai, Chem. Lett., 1989, 1769.
- 6) 日立電子顕微鏡実習テキスト (日立製作所那珂工場応用技術部); 安達公一他編, 「電子顕微鏡利用の基礎」, 共立出版, 1975.
- 7) 串橋 格太 東京大学工学部卒業論文: 「バイメタリックコロイドの合成と水素化触媒活性」 (1987).
- 8) 木沢 徹 東京大学工学部卒業論文: 「バイメタリック超微粒子の構造と触媒機能」 (1988).
- 9) N. Toshima, T. Yonezawa, M. Harada, K. Asakura, and Y. Iwasawa, Chem. Lett., 1990, 815.
- 10) Boon K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo).
- 11) B. K. Teo and P. A. Lee, J. Am. Chem. Soc., 101, 2815 (1979).
- 12) B. K. Teo, J. Am. Chem. Soc., 103, 3990 (1981).
- 13) B. K. Teo, M. R. Antonio, and B. A. Averill, J. Am. Chem. Soc., 105, 3751 (1983).
- 14) Photon Factory Activity Report, 1987, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba.
- 15) N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, and K. Asakura, J. Phys. Chem., 95, 7448 (1991).
- 16) International Tables for X-ray Crystallography (1968).
- 17) F. W. Lytle, D. E. Sayers, and E. A. Stern, "X-Ray Absorption Fine Structure-V; J. M. Leon, E. A. Stern, D. E. Sayers, Y. Ma, and J. J. Rehr Ed.; Elsevier/North-Holland: New York, 1988; pp 701-722.
- 18) G. H. Via, K. F. Drake, Jr., G. Meitzner, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt, Catal. Lett., 5, 25 (1990).
- 19) B. T. Heaton, P. Ingallina, R. Devenish, C. J. Humphreys, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Marchionna, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 765 (1987).

### 第3章 パラジウム・白金バイメタリック クラスター分散液の酸化・還元

### 第3章 パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の酸化・還元

#### 3・1 要旨

酸化条件下あるいは還元条件下におかれたパラジウム・白金バイメトリッククラスターの構造変化をEXAFS測定で追跡することに成功した。酸化条件下におかれたクラスターでは、EXAFSによりパラジウム原子と酸素原子間の結合が見られる。パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターでは、パラジウム原子周りの酸素原子の配位数が、酸化の程度に応じて0.21~2.3の範囲で大きく変化する。また酸素原子と接触する時間が増加すると、パラジウム原子と酸素原子間の結合距離が1.96Åから2.17Åへと増加する。この距離は酸化パラジウムから予想される結合距離(2.03Å)に比べ、0.15Åも大きい。このことは、酸化されたクラスター中のパラジウム原子と酸素原子間の結合は、酸化パラジウム中のそれよりもイオン結合的であると考えられる。これに対し、酸化の程度を変化させても白金原子と酸素原子間の結合はEXAFSでは見られない。これは酸化されたクラスター中の白金原子と酸素原子間の結合は、酸化白金中のそれほど強くはなく、むしろ部分的酸化を受けていると考えられる。次に、還元条件下におかれたクラスターの構造変化を調べたところ、窒素下で調製したクラスターよりも空気下で調製したクラスターの方が変化が顕著である。特に、パラジウム原子あるいは白金原子周りのパラジウム原子の配位数が、水素原子と接触する時間が増加すると大きく増加した。また分析電顕の結果から水素雰囲気下で一個の粒子中の成分組成が変化することも確認された。これらの結果から、空気下で調製されたバイメトリッククラスターが水素化反応の触媒として高活性を示すのは、空気中の酸素原子によってクラスター表面からパラジウム原子が離れ、表面に多数の欠陥が形成され、活性サイトが増加したからであろうと考えられる。

#### 3・2 緒言

水溶性高分子ポリビニルピロリドンを含んだアルコール/水(1/1)混合溶液中で窒素雰囲気下加熱還元して、パラジウムイオンあるいは白金イオンを還元することにより、高分子に保護されたパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液を調製することができる。この分散液を用い、1,3-シクロオクタジエンのシクロオクテンへの選択的部分水素化触媒活性を調べたところ、活性は金属組成に依存し、パラジウム分率80%の時、パラジウム単独のクラスター分散液に比べ約1.2倍になった。さらにEXAFS(広域X線吸収微細構造)測定により、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの構造として、13個の白金原子が核となり、その周りを42個のパラジウム原子が一層覆っているコア構造をとることが明らかとなった。さらにパラジウム分率50%のバイメトリッククラスターの構造としては、白金原子が核にはなっているが、クラスターの表面にも露出し、パラジウム原子が島状に分散している変形コア構造をとることを提案した<sup>1)</sup>。パラジウム・白金バイメトリッククラスターが高活性を示

す原因の一つとして、クラスター中の内部原子の役割が重要であると考えられる。この場合はクラスター表面に存在するパラジウム原子は、クラスター内部で核として存在する白金原子よりも電子不足となっている。このためジェンのように二重結合を持った基質が、電子不足の環境下にあるクラスター表面に接近し易くなり、ジェンのモノエンへの水素化の際に高い活性をもたらすのだと考えられる。そこでこの第3章では、様々な条件下（酸化条件下あるいは還元条件下）におかれたパラジウム分率80%および50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスターの構造変化を、EXAFS測定および分析電顕観察により追跡する。さらにこれらの結果から、空気下で調製されたパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液が水素化反応で高活性を示す構造的要因について考察する。

### 3・3 実験

#### 3・3・1 試薬

2・3・1の試薬以外に、EXAFS測定用の標準試料として、酸化パラジウム( $\text{PdO}$ , 分子量122.4)および酸化白金( $\text{PtO}_2$ , 分子量227.09)（小島化学薬品製特級）をそのまま使用した。

#### 3・3・2 様々な還元条件下でのパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の調製

##### [アルコール還元法]

塩化パラジウム(II)（分子量177.3）5.9 mg(0.033 mmol)をエタノール25 ml中で終夜攪拌して完全に溶解させ、黄色透明溶液とする。また塩化白金(IV)酸（ヘキサクロロ白金酸） $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ （分子量517.9）17.09 mg(0.033 mmol)を水25 mlに溶解させる。塩化パラジウム(II)のエタノール溶液と塩化白金(IV)酸水溶液を所定の割合で混合し、それにポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)（PVP, K-30, 平均分子量 40,000）151 mgを加え、水/エタノール（1/1）溶液50 mlを調製する。ここで得られた溶液中の全金属量は $3.3 \times 10^{-5}$  molである。この混合溶液を様々な還元条件下で、約90～100℃で2時間還元して安定な黒色の分散液を調製した。また水酸化ナトリウムを添加した系については、混合溶液を1時間還元後、水/エタノール（1/1）溶液50 mlとなるように還元中の溶液に水酸化ナトリウム6.6 mg(0.17 mmol)の溶液5 mlを滴下し、さらに1時間還元を続けて、安定な黒色の分散液を調製した。

#### 3・3・3 透過型電子顕微鏡観察

様々な条件下で調製したパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を、日立H-7000型およびHU-12A型透過型電子顕微鏡（最大出力100 V）で、加速電圧75～100 kV、倍率100,000倍で観察し、写真撮影した。ここで得られた写真を3倍に拡大し、写真内で無作為に範囲を定めて300個のクラスターの粒径を実測し、これから粒径分布および平均粒径を求めた。



さらにパラジウム・白金バイメタリッククラスター粒子1個中のパラジウム原子と白金原子の組成比を調べるために、日立HF-2000型電界放出透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧200 KV、直接倍率400,000倍（総合倍率1,200,000倍）で写真撮影すると同時に成分分析も行った。

### 3・3・4 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験

#### 【反応】

空気下で調製したパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を用い、2・3・4と同様にして、水素化反応を行った。

### 3・3・5 パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のEXAFSによる構造解析

#### 【EXAFS測定用試料の調製】

EXAFS測定用試料は、様々な還流条件下で、3・3・2に示したアルコール還元法を用い、約90～100℃で加熱還流により調製したパラジウム分率80%あるいは50%のバイメタリッククラスター分散液（含有PVP量453 mg、全金属モル量の4倍）1500 mlを溶媒留去して30～50 mlの濃縮溶液をつくり、10～50 mmのセルにつめる。EXAFS測定試料の条件（通常の触媒調製条件下、酸化条件下、還元条件下、水酸化ナトリウム添加系）として次のものを選んだ。

#### 触媒調製条件下

- (1) 窒素下で還流した分散液
- (2) 空気下で還流した分散液

#### 酸化条件下

- (3) 窒素下で還流した分散液をさらに空気下で還流した分散液
- (4) 窒素下で還流した分散液を、室温、空気下で3日間放置した分散液
- (5) 窒素下で還流した分散液を、室温、空気下で10日間放置した分散液
- (6) 酸素下で還流した分散液
- (7) 酸素下で還流した分散液を、室温、酸素下で3日間放置した分散液

#### 還元条件下

- (8) 窒素下で還流した分散液を、室温、水素下で3日間放置した分散液
- (9) 窒素下で還流した分散液を、室温、水素下で3日間放置した分散液
- (10) 空気下で還流した分散液を、室温、水素下で3日間放置した分散液
- (11) 空気下で還流した分散液を、室温、水素下で3日間放置した分散液

#### 水酸化ナトリウム添加系

- (12) 水酸化ナトリウムを添加して窒素下で還流した分散液

### (13) 水酸化ナトリウムを添加して空気下で還流した分散液

さらに酸化条件下で調製されたクラスターの表面の酸化状態を調べるために、酸化パラジウム粉末 ( $\text{PdO}$ ) と酸化白金 ( $\text{PtO}_2$ ) 粉末のペレットを作る。ペレットを作る際にも正確な厚さを見積らねばならない。酸化パラジウム粉末および酸化白金粉末の試料は  $\text{KBr}$  錠剤法を用いて作製する。この場合、 $\text{KBr}$  錠剤法の  $\text{KBr}$  をポリエチレン等に置き換えて錠剤成形する。酸化パラジウム粉末試料の場合は酸化パラジウム 29 mg、ポリエチレン 50 mg を乳鉢で粉碎し、最大加圧 5 トンの  $\text{KBr}$  錠剤成形器 (錠剤直径 10 mm) でペレット状の試料を調製する。同様に酸化白金粉末試料の場合は酸化白金 9 mg、ポリエチレン 50 mg からペレット状の試料を調製する。

ここでも正確な配位数を決定するために、標準試料として、金属箔 ( $\text{Pd}$  箔、 $\text{Pt}$  箔、 $\text{Pd/Pt}$  (1/9) 合金箔、 $\text{Pd/Pt}$  (1/1) 合金箔、 $\text{Pd/Pt}$  (9/1) 合金箔)、酸化パラジウム粉末 ( $\text{PdO}$ ) と酸化白金 ( $\text{PtO}_2$ ) 粉末を使用する。

#### [EXAFS 測定]

測定条件については第 2 章に示した通りである。

### 3・4 結果

#### 3・4・1 様々な条件下におかれたパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の調製

窒素下で調製したクラスター分散液も空気下で調製したクラスター分散液も水酸化ナトリウムを添加して調製したクラスター分散液もほとんど差異はなく、いずれも分散性の良い安定なクラスター分散液であった。また、酸化条件下、還元条件下におけるクラスター分散液も極めて分散性の良好な溶液であった。

#### 3・4・2 透過型電子顕微鏡を用いた酸化・還元条件下でのクラスターの粒径変化

担体上に担持された金属クラスターの酸化・還元条件下でのモルフォロジーの変化、特に電子顕微鏡を用いた粒径の変化についての報告例は数多く知られている<sup>2-12)</sup>。しかし金属クラスター分散液中での酸化・還元処理に伴うクラスターの粒径の変化に関する報告はほとんどない。ここでは 3・3・2 に示したアルコール還元法により調製したパラジウム分率 50% のパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の電子顕微鏡写真を Fig. 3-1 に示す。(a) は窒素下で調製したクラスター分散液、(b) は空気下で調製したクラスター分散液の電子顕微鏡写真である。両者の平均粒径を比較すると (a) では 23.3 Å、(b) では 17.2 Å であった。明らかに酸化条件下におくことにより平均粒径が減少したことがわかる。

次に、アルコール還元法で調製したパラジウム分率 80% のパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の電子顕微鏡写真を Fig. 3-2 に示す。

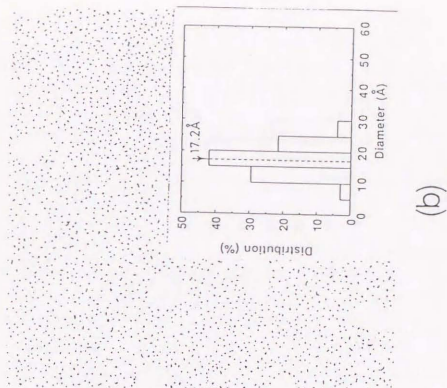
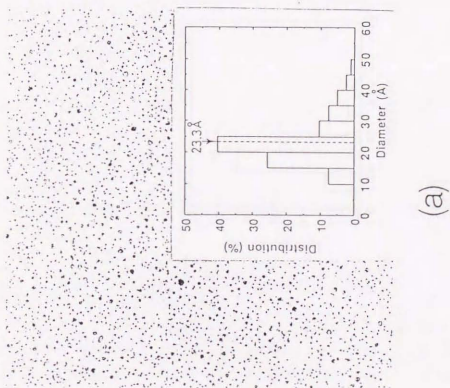


Fig. 3-1. Electron micrographs of the Pd/Pt(1/1) bimetallic clusters prepared (a) under nitrogen and (b) under air.

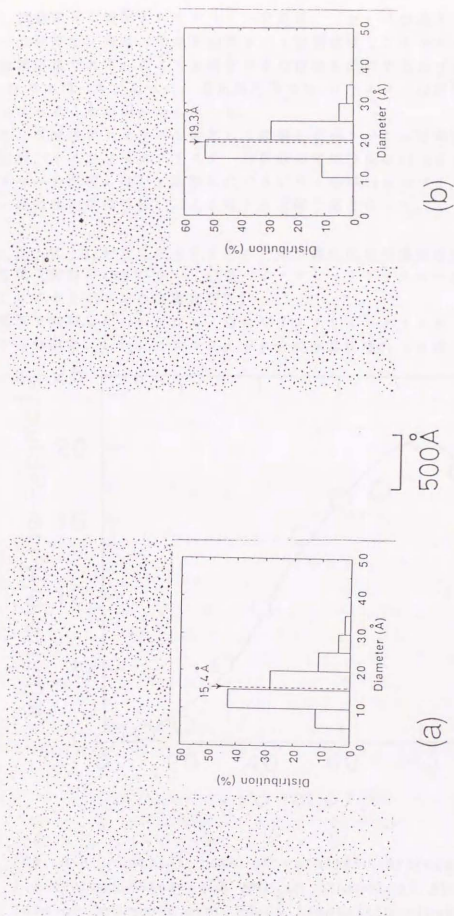


Fig. 3-2. Electron micrographs of the Pd/Pt(4/1) bimetallic clusters (a) prepared under nitrogen and (b) kept for three days under hydrogen after having been prepared under air.

(a) は窒素下で調製したクラスター分散液、(b) は空気下で調製したクラスター分散液を、室温、水素雰囲気下で3日間放置したクラスター分散液の電子顕微鏡写真である。ここでも両者の平均粒径を比較すると(a)では15.4Å、(b)では19.3Åであった。還元条件下では、クラスターの平均粒径が増加する傾向にあることが明らかになった。

また、水酸化ナトリウムを添加して調製したパラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の平均粒径は17.0Åであり、水酸化ナトリウムを添加しないで調製したパラジウム分率50%のバイメタリッククラスター分散液の平均粒径17.2Åとほとんど同じ値となった。

### 3.4.3 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性

【空気下調製のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液による1,3-シクロオクタジエンの水素化活性】

空気下で調製したパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液中のパラジウム分率と、1,3-シクロオクタジエンの水素化活性(水素化初期速度)の

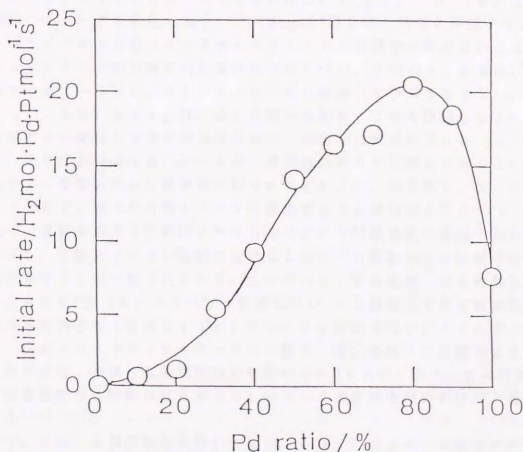


Fig. 3-3. Initial rate of catalytic hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene (25 mM) in ethanol at 30 °C under 1atm of hydrogen over Pd/Pt bimetallic clusters (0.01 mM) prepared under air.



関係を Fig. 3-3 に示す。窒素下で調製した場合と同様に、白金単独のクラスター分散液の場合はほとんど活性が見られないが、パラジウム単独のクラスター分散液は、水素化活性を示す。窒素下で調製したバイメタリッククラスター分散液では、水素化反応の触媒活性は、クラスター分散液の金属組成に依存し、Fig. 2-8 に示したように、パラジウム分率80%のとき水素化活性が最も大きかった。特に、空気下で調製したバイメタリッククラスター分散液ではこの傾向が顕著に見られ、パラジウム分率80%のとき水素化活性が最も大きく、パラジウム単独のものに比べ約3倍であった。空気下調製のもは、クラスター表面が酸化されているので窒素下調製のものより触媒活性が大きいと考えられる。これは、酸化されることによりクラスター表面に欠陥が生じ、活性点が増加したこと起因すると予想される<sup>13-15)</sup>。

### 3.4.4 様々な条件下におかれたパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のEXAFSによる構造解析

カーブフィッティングでは、第2章と同様に、 $F_i(k)$ 、 $\phi_i(k)$ はTeoの理論パラメータを使用する<sup>16,17)</sup>。 $S_i$ は、第2章と同様に評価する。この章でもパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の構造解析には、カーブフィッティングは2波で行わなければならない。すなわち、10個のフィッティングパラメータ( $r$ 、 $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $N$ 、 $S$ )を扱わなければならない。そのため、( $r$ 、 $\Delta E$ )と( $\sigma$ 、 $N$ 、 $S$ )の間の相関がここでも問題となる。

この章でも正確な $r$ と $N$ を求めるために、適当な標準試料で $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$ を決定し、未知化合物の $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$ が、標準試料のそれと同じであるという仮定のもとで、標準試料から経験的に得られた $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $S$ を用い、カーブフィッティングして、未知化合物の $r$ と $N$ を決定することが可能となる<sup>18)</sup>。

一般に、波数 $k$ の大きい範囲におけるEXAFS関数は主に重原子からの散乱に依存し、波数 $k$ の小さい範囲におけるEXAFS関数は主に軽原子からの散乱に依存することが知られている。したがって、重金属原子からの散乱を評価するときは $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換を行い、一方軽原子である酸素原子からの散乱を評価するときは $k\chi(k)$ のフーリエ変換を行う。すなわち、パラジウム・白金バイメタリッククラスターの酸化・還元条件下での構造変化を追跡するためには、金属-金属間結合の解析には $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換を、金属-酸素間結合の解析には $k\chi(k)$ のフーリエ変換を用いるのが、最も適当である<sup>19-21)</sup>。

そこで、金属-金属間結合の解析では、 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換の範囲は $30 \sim 160 \text{ nm}^{-1}$ に、逆フーリエ変換する $k$ 空間は $40 \sim 150 \text{ nm}^{-1}$ に統一して、Pd-K吸収端とPt-L<sub>3</sub>吸収端を同時にカーブフィッティングし、構造を決定した。他方、金属-酸素間結合の解析では、 $k\chi(k)$ のフーリエ変換の範囲は $30 \sim 110 \text{ nm}^{-1}$ に、逆フーリエ変換する $k$ 空間は $40 \sim 100 \text{ nm}^{-1}$ に統一して、Pd-K吸収端をPd-Oの1波でカーブフィッティングした。

### 〔標準試料の解析〕

この章では、クラスター表面の酸化状態をEXAFSにより分析するために、第2章で用いた標準試料以外に、酸化パラジウム粉末と酸化白金粉末を標準試料として追加した。標準試料を解析した結果をまとめてTable 3-1に示す。第2章で用いた標準試料の解析についてはこの章では触れず、酸化パラジウム粉末と酸化白金粉末の解析について詳しく説明する。

### 〔酸化パラジウムおよび酸化白金のフーリエ変換とカーブフィッティング〕

酸化パラジウム粉末と酸化白金粉末のPd-K吸収端、およびPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトル、フーリエ変換の結果をFig. 3-4, Fig. 3-5にそれぞれ示す。どちらの場合も1.0~2.0Åの、それぞれPd-O結合あるいはPt-O結合に帰属されるピークが存在する。

酸化パラジウム粉末のPd-O結合を解析するときは、特に細心の注意が要求される。というのも、Pd-O結合の振幅がkの小さい領域で急激に減衰するからである。そこでまずkの小さい範囲(3~k~11)でフーリエ変換をし、さらに逆フーリエ変換(4~k~10)後、カーブフィッティングで、だいたいのN, r, ΔE, σを決定する。次にフーリエ変換を3~k~16の範囲に拡大し、逆フーリエ変換(4~k~15)後、カーブフィッティングで、N, r, ΔE, σを決定する。ここで得られた値とkの小さい範囲で求められた値を比較したところ、どちらの場合もN, rに関して文献値とほとんど違いがなかった。ここで得られたΔE, σを標準試料の値と考え、酸化条件下で調製されたクラスター分散液のPd-O結合のN, rを決定するときに使用する。

酸化白金粉末のPt-O結合を解析するときにも、同様の方法をとった。ここで得られた酸化パラジウム粉末のPd-O結合と酸化白金粉末のPt-O結合のN, r, ΔE, σがTable 3-1にそれぞれ示されている。

### 〔酸化条件下におかれたバイメトリッククラスターのフーリエ変換〕

3・3・5に示したように、異なる酸化条件下におかれたパラジウム分率80%のパラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液のPd-K吸収端のEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られた曲線をFig. 3-6(a)およびFig. 3-6(b)に示す。(a)には、①窒素下で還流した分散液、②空気下で還流した分散液、③窒素下で還流した分散液を、室温、空気下で3日間放置した分散液、④窒素下で還流した分散液を、室温、空気下で10日間放置した分散液、からそれぞれ得られた4種類の曲線が描かれている。酸化の程度が大きくなるにつれて、2.0Å付近のピークの高さが増加している。

(b)には、①酸素下で還流した分散液、②酸素下で還流した分散液を、室温、酸素下で3日間放置した分散液から得られた2種類の曲線が描かれている。

(b)と酸化パラジウムのピーク位置の比較から、(a)の1.0~2.0Åにあるピークは酸化によって生じたPd-O結合に帰属できる。また(a)で2.0~3.0Åに見られるメインピークは、第2章で考えたように、クラスター中のPd

TABLE 3-1: Curve Fitting Analyses of EXAFS Data for Reference Compounds

Reference	Edge	Bond	N	r / Å	$\Delta E/\text{eV}$	$\sigma / \text{\AA}$
Pd foil	Pd-K	Pd-Pd	12	2.73	-10.28	0.066
Pt foil	Pt-L <sub>3</sub>	Pt-Pt	12	2.76	-2.09	0.059
Pd cluster	Pd-K	Pd-Pd	6.2	2.76	-12.73	0.074
Pt cluster	Pt-L <sub>3</sub>	Pt-Pt	8.0	2.75	0.80	0.065
Pd/Pt(1/9) foil	Pd-K	Pd-Pt	12	2.76	-9.18	0.066
Pd/Pt(9/1) foil	Pt-L <sub>3</sub>	Pd-Pt	12	2.73	0.85	0.062
PdO	Pd-K	Pd-O	4	2.03	8.32	0.042
PtO <sub>2</sub>	Pt-L <sub>3</sub>	Pt-O	6	2.03	19.32	0.041

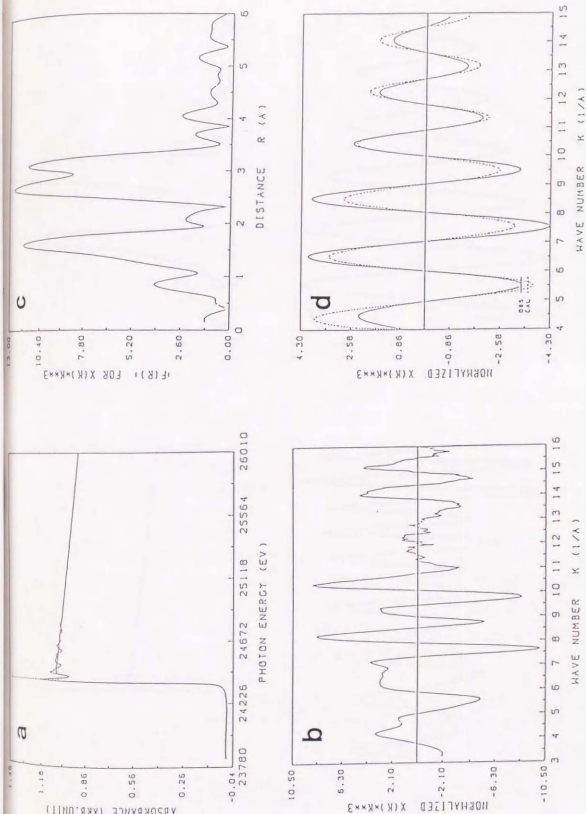


Fig. 3-4. Data analysis in EXAFS spectroscopy of palladium oxide: (a) raw EXAFS spectrum after background removal; (b) the solid curve is the normalized EXAFS spectrum; (c) Fourier transformation of the normalized EXAFS spectrum; (d) Fourier-filtered EXAFS spectrum of the major peak in (c). The dashed curve attempts to fit the filtered data.

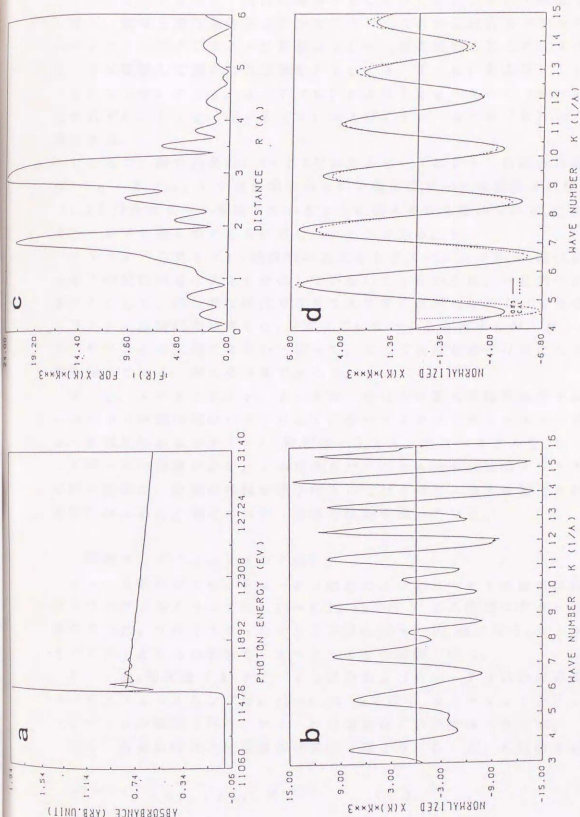


Fig. 3-5. Data analysis in EXAFS spectroscopy of platinum oxide: (a) raw EXAFS spectrum after background removal; (b) the solid curve is the normalized EXAFS spectrum; (c) Fourier-filtered EXAFS spectrum of the major peak in EXAFS spectrum; (d) Fourier-filtered EXAFS spectrum of the major peak in (c). The dashed curve attempts to fit the filtered data.



-Pd結合とPd-Pt結合に帰属することができ、合金化が確認される。

次に、異なる酸化条件下におかれたパラジウム分率80%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られた曲線をFig. 3-7(a)およびFig. 3-7(b)に示す。Fig. 3-7(a)およびFig. 3-7(b)の酸化条件はそれぞれ、Fig. 3-6(a)およびFig. 3-6(b)のそれと同条件である。

ところで、酸化白金の1.0~2.0ÅにあるピークはPt-O結合に帰属できるが、(a)と(b)いずれの場合もその位置にはピークは観察されなかった。

(1.0Å付近にピークを持っているように見えるかも知れないが、これはバックグラウンドを差し引くときに生じたノイズである。)

クラスターのPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルから、酸化によって白金原子の配位環境は大きく変化していないことがわかる。一般的に言われていることとして、部分的な酸化ではEXAFSには現れないことである。つまりクラスターの酸化ではPtO<sub>2</sub>ができていないことは言えるが、Ptδ<sup>+</sup>になっていないことは主張できない。従って、ここでも白金原子はほとんど金属の状態を保っていると考えるべきであろう。

Fig. 3-8とFig. 3-9は、それぞれ異なる酸化条件下におかれたパラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のPd-K吸収端およびPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルを、フーリエ変換して得られた曲線を示す。この場合もパラジウム分率80%のクラスター分散液の時と同様に、空気中の酸素原子によってパラジウム原子は酸化されるが、白金原子はほとんど酸化されず、金属の状態を保っている。

#### [同時カーブフィッティング法]

Pd-K吸収端では、Pd-Pd結合およびPd-Pt結合の帰属のために、フーリエフィルタリングは0.15~0.30 nmで行う。また同時にPd-O結合の帰属のために、フーリエフィルタリングは0.10~0.20 nmで行う。カーブフィッティングは、どちらの場合も、4~k~15の範囲で行う。

Pt-L<sub>3</sub>吸収端では、Pt-Pt結合およびPt-Pd結合の帰属のために、フーリエフィルタリングは0.20~0.30 nmで行い、カーブフィッティングは、4~k~15の範囲で行う。Pt-Oの帰属はこの場合はできない。

次に、金属組成比と配位数の関係式(第2章(6)式)を列挙する<sup>22)</sup>。

$$N^{PdPt} = (X_{Pt}/X_{Pd}) N^{PtPd} \quad (6)$$

この関係式は、如何なる条件下におかれたクラスターでも満たされなければならない関係である。したがって酸化条件下におかれたクラスターの配位数の変化を追跡するときも、還元条件下におかれたクラスターの配位数の変化を追跡するときもこの関係を満足しながら変化する。言い換えると、変化量の間にも

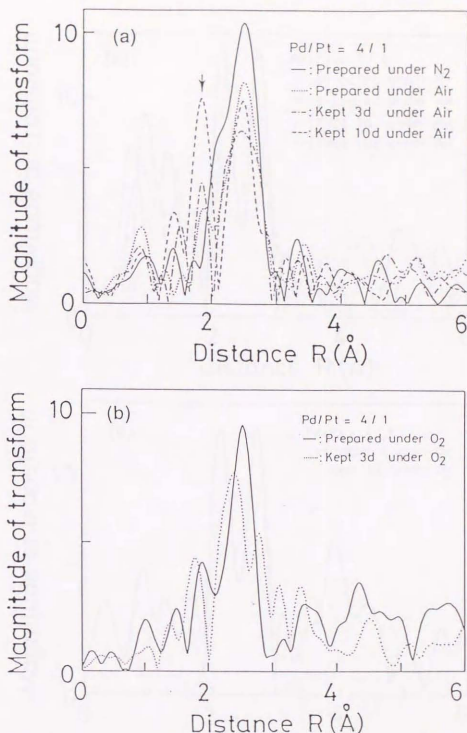


Fig. 3-6. The  $k^3$ -weighted Fourier-transformed EXAFS spectrum at Pd K-edge of (a) the colloidal dispersions of the Pd/Pt(4/1) bimetallic clusters prepared under nitrogen (—), prepared under air (.....), kept for three days under air after having been prepared under nitrogen (---), and kept for ten days under air after having been prepared under air (----); and (b) those prepared under oxygen (—) and kept for three days under oxygen after having been prepared under oxygen (.....). The peaks due to Pd-O bonds, shown by arrow marks, are increasing in height with increasing the degree of oxidation.

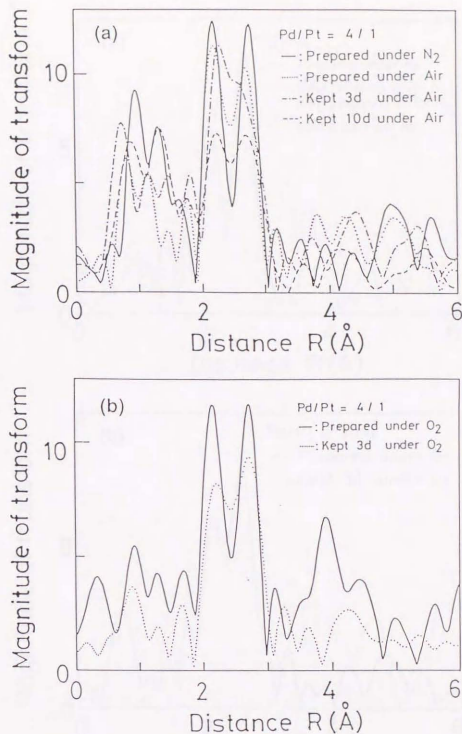


Fig. 3-7. The  $k^3$ -weighted Fourier-transformed EXAFS spectrum at Pt  $L_3$ -edge of (a) the colloidal dispersions of the Pd/Pt(4/1) bimetallic clusters prepared under nitrogen (—), prepared under air (.....), kept for three days under air after having been prepared under nitrogen (— · —), and kept for ten days under air after having been prepared under air (----); and (b) those prepared under oxygen (—) and kept for three days under oxygen after having been prepared under oxygen (.....).

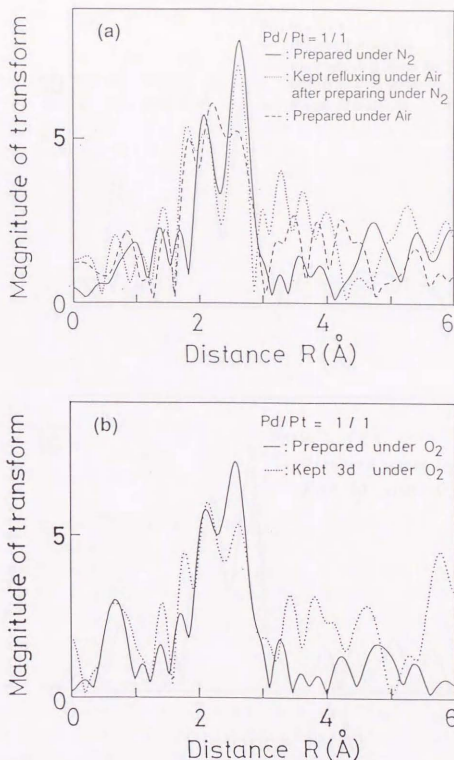


Fig. 3-8. The  $k^3$ -weighted Fourier-transformed EXAFS spectrum at Pd K-edge of (a) the colloidal dispersions of the Pd/Pt(1/1) bimetallic clusters prepared under nitrogen (—), kept refluxing under air after having been prepared under nitrogen (.....), and prepared under air (----); and (b) those prepared under oxygen (—) and kept for three days under oxygen after having been prepared under oxygen (.....).

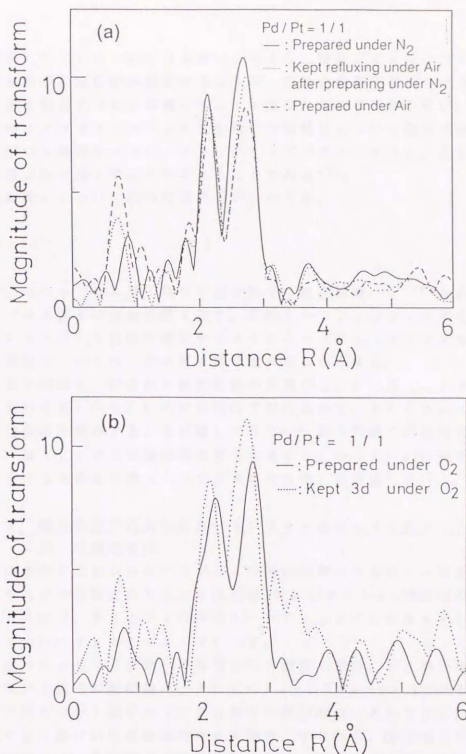


Fig. 3-9. The  $k^3$ -weighted Fourier-transformed EXAFS spectrum at Pt  $L_{3}$ -edge of (a) the colloidal dispersions of the Pd/Pt(1/1) bimetallic clusters prepared under nitrogen (—), kept refluxing under air after having been prepared under nitrogen (.....), and prepared under air (-----); and (b) those prepared under oxygen (—) and kept for three days under oxygen after having been prepared under oxygen (.....).



この関係を満たしていなければならない。つまり、酸化によってパラジウム原子周りの白金原子の配位数が減少するならば、当然白金原子周りのパラジウム原子の配位数も関係式(6)を満たすように減少しなければならない。

次に、同時カーブフィッティング法を用いた解析法について簡単に説明する。この方法を用いる長所の一つに、フィッティングパラメータ ( $r$ 、 $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、 $N$ 、 $S$ ) の幾つかを減らすことができることである<sup>23)</sup>。

まず結合距離  $r$  について次の関係式(7)がある。

$$r_{PdPt} = r_{PtPd} \quad (7)$$

ここで  $r_{PdPt}$  はパラジウム原子周りの白金原子の結合距離、 $r_{PtPd}$  は白金原子周りのパラジウム原子の結合距離を表す。同時カーブフィッティング法では、関係式(6)と(7)を同時に満足するようにカーブフィッティングを行う方法である。詳細については、次の第4章で述べることにする。

また第2章と同様に、配位数の誤差範囲の見積りは、 $\sigma'$  値(ここでは標準試料の値を意味する)から  $\pm 0.01$  の範囲内で変化させて、そのときの  $\sigma$  値(ここでは未知化合物を意味する)を評価して行う<sup>24)</sup>。結合距離の誤差範囲の見積りは、 $\Delta E'$  値(ここでは標準試料の値を意味する)から  $\pm 5$  eV の範囲内で変化させて、そのときの  $\Delta E$  値(ここでは未知化合物)を評価して行う。

### 3.4.5 酸化条件下におかれたパラジウム・白金バイメタリッククラスターの構造変化

異なる酸化条件下におかれたパラジウム分率80%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の  $Pd-K$  吸収端、および  $Pt-L_3$  吸収端の EXAFS スペクトルから、 $Pd$  と  $Pt$  の同時カーブフィッティング法を用いて得られた配位数について Table 3-2 に示す。

第2章に述べたように、窒素下で還流した分散液の場合、 $Pd$  原子周りの  $Pd$  原子および  $Pt$  原子の配位数は、それぞれ  $3.8 \pm 0.7$ 、 $0.9 \pm 0.2$  である。同様に、 $Pt$  原子周りの  $Pt$  原子および  $Pd$  原子の配位数は、それぞれ  $5.7 \pm 1.2$ 、 $3.8 \pm 0.4$  である。酸化の程度を制御させる操作、すなわち、②空気下で還流して分散液を調製する、③窒素下で還流した分散液を室温、空気下で3日間放置して分散液を調製する、さらに④窒素下で還流した分散液を室温、空気下で10日間放置して分散液を調製する、という一連の操作により、クラスター表面はより酸化されると期待される。結果は予想通り、酸化の程度が大きくなるにつれて、次第に配位数、結合距離も変化する。特に、Table 3-2 から明らかなように  $Pd$  原子周りの  $Pd$  原子の配位数は、酸化の程度が大きくなるにつれて、 $3.8 \pm 0.7$ 、 $3.1 \pm 0.5$ 、 $2.7 \pm 0.4$ 、 $2.3 \pm 0.4$ 、と減少している。けれども、 $Pt$  原子周りの  $Pt$  原子および  $Pd$  原子の配位数は、酸化によってほとんど変化していない。しかし、 $Pt$  原子周りの総配位数は減少している。

一方、酸化が進行するとパラジウム原子周りの酸素原子の配位数が増加する

TABLE 3-2: Change of the Coordination Number of the Pd/Pt(4/1) Bimetallic Clusters by Oxidation

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N			
		(a)	(b)	(c)	(d)
Pd	Pd	3.8±0.7	3.1±0.5	2.7±0.4	2.3±0.4
Pd	Pt	0.9±0.2	0.9±0.2	1.0±0.2	0.5±0.1
Pd	O	—	0.21±0.02	0.36±0.04	2.3±0.3
Pt	Pt	5.7±1.2	4.6±0.8	3.9±0.5	3.9±0.7
Pt	Pd	3.8±0.4	3.9±0.3	4.2±0.3	2.1±0.2

(a) Prepared under nitrogen.

(b) Prepared under air.

(c) Kept for three days under air after having been prepared under nitrogen.

(d) Kept for ten days under air after having been prepared under air.

TABLE 3-3: Change of the Coordination Number of the Pd/Pt(1/1) Bimetallic Clusters by Oxidation

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N		
		(a)	(b)	(c)
Pd	Pd	2.1±0.4	2.1±0.2	1.5±0.2
Pd	Pt	1.8±0.2	1.6±0.2	1.8±0.2
Pd	O	—	1.1±0.1	1.3±0.1
Pt	Pt	5.2±1.2	4.1±1.3	4.6±1.5
Pt	Pd	1.9±0.2	1.7±0.2	2.0±0.2

(a) Prepared under nitrogen.

(b) Kept refluxing under air after having been prepared under nitrogen.

(c) Prepared under air.

と考えられる。実際のところ、パラジウム原子周りの酸素原子の配位数が $2.3 \pm 0.3$ まで増加している。と同時に、Pd-O 結合距離が $1.96 \pm 0.03 \text{ \AA}$ から $2.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$ に変化している。配位数および結合距離の増加は、白金コア構造をとっているクラスターの表面を一層で覆っているパラジウム原子が、酸化によりクラスター表面から外れ、その結果として、クラスター表面上に欠陥構造が生じること示唆するものである<sup>25)</sup>。

次に、異なる酸化条件下におかれたパラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のPd-K吸収端、およびPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルから、PdとPtの同時カーブフィッティング法を用いて得られた配位数についてTable 3-3に示す。

第2章に述べたように、窒素下で還流した場合、Pd原子周りのPd原子およびPt原子の配位数は、それぞれ $2.1 \pm 0.4$ 、 $1.8 \pm 0.2$ である。同様に、Pt原子周りのPt原子およびPd原子の配位数は、それぞれ $5.2 \pm 1.2$ 、 $1.9 \pm 0.2$ である。このクラスターの場合も、Pd原子周りのPd原子の配位数は、酸化の程度が大きくなるにつれて、 $2.1 \pm 0.4$ 、 $2.1 \pm 0.2$ 、 $1.5 \pm 0.2$ と減少している。けれども、Pt原子周りのPt原子およびPd原子の配位数は、酸化によってほとんど変化していない。しかし、ここでもPt原子周りの総配位数は減少している。Pd-O結合距離は、 $2.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$ となり、酸化パラジウムのPd-O結合距離 $2.03 \text{ \AA}$ に比べかなり長くなっている。パラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスターの場合も、パラジウム分率80%のパラジウム・白金バイメタリッククラスターの場合と同様に、クラスター表面上に存在するパラジウム原子のクラスターからの離脱現象が起っていると考えられる。

### 3.4.6 還元条件下におかれたパラジウム・白金バイメタリッククラスターの構造変化

高分子に保護された金属クラスターがオレフィンやジェンの水素化反応の触媒として使われるとき、そのクラスターは水素によって前処理される。窒素下で調製されるよりも空気下で調製されたパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の触媒活性が高いことを理解するために、まず水素化反応中のパラジウム・白金バイメタリッククラスター表面の構造変化を追跡する必要がある<sup>26-28)</sup>。ここでは還元条件下として水素雰囲気下を選んだ。

異なる還元条件下におかれたパラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のPd-K吸収端、およびPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルから、PdとPtの同時カーブフィッティング法を用いて得られた配位数についてTable 3-4とTable 3-5に示す。Table 3-4は窒素下で調製したクラスターの変化を、Table 3-5は空気下で調製したクラスターの変化をそれぞれ示す。

窒素下で調製したクラスターの場合、Pd原子あるいはPt原子周りのPd原子の配位数は、それぞれ $2.1 \pm 0.4$ から $3.8 \pm 0.2$ へ、 $1.9 \pm 0.2$ から $3.1 \pm 0.3$ へ変化する。一方、空気下で調製したクラスターの場合は、同様に $1.5 \pm 0.2$ から

TABLE 3-4: Change of the Coordination Number of the Pd/Pt(1/1) Bimetallic Clusters Prepared under Nitrogen by Hydrogenation

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N		
		H <sub>2</sub> 0 h.	H <sub>2</sub> 3 h.	H <sub>2</sub> 3 days
Pd	Pd	2.1±0.4	3.5±0.4	3.8±0.2
Pd	Pt	1.8±0.2	2.5±0.2	2.9±0.2
Pt	Pt	5.2±1.2	4.7±1.3	4.8±1.3
Pt	Pd	1.9±0.2	2.7±0.2	3.1±0.3

TABLE 3-5: Change of the Coordination Number of the Pd/Pt(1/1) Bimetallic Clusters Prepared under Air by Hydrogenation

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N		
		H <sub>2</sub> 0 h.	H <sub>2</sub> 3 h.	H <sub>2</sub> 3 days
Pd	Pd	1.5±0.2	3.0±0.2	3.8±0.3
Pd	Pt	1.8±0.2	2.5±0.2	2.7±0.2
Pd	O	1.3±0.1		
Pt	Pt	4.6±1.5	4.2±1.2	5.0±1.4
Pt	Pd	2.0±0.2	2.6±0.2	2.9±0.2



$3.8 \pm 0.3$ へ、 $2.0 \pm 0.2$ から $2.9 \pm 0.2$ へそれぞれ変化する。明らかに空気下で調製したクラスターの方が、窒素下で調製したクラスターよりも配位数の変化が著しい。

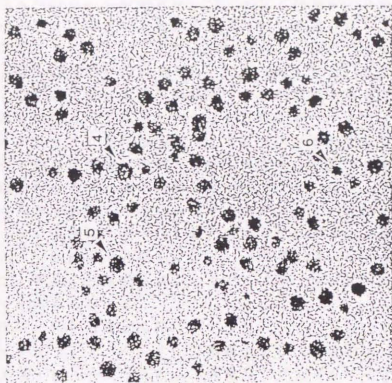
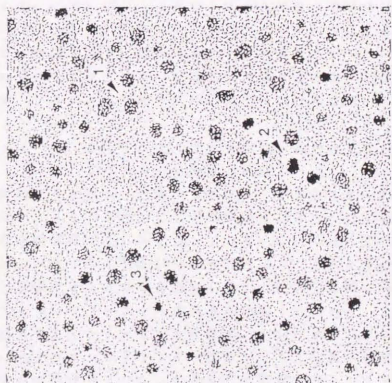
パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液が水素化反応の触媒として使われるとき、予備吸着として、溶媒が水素ガスを吸収しなくなるまで、約8時間ほど水素雰囲気下におくことがある。このとき同時にクラスターも水素雰囲気下におかれている。Table 3-4あるいはTable 3-5からわかるように、窒素下あるいは空気下で調製されたパラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスターを3時間水素雰囲気下で放置した後の構造は、窒素下で調製したそれとほとんど変わらない。言い換えると、バイメタリッククラスターは水素雰囲気下で放置されてもコア構造を保持していると考えられる。これらの事実は、酸化条件下、還元条件下を通じて、高分子はバイメタリッククラスターと強く相互作用しており、粒径の小さくそろったクラスターを安定化できることを示唆している。

Fig. 3-2に示したように、空気下で調製したバイメタリッククラスター分散液を水素雰囲気下で3日間放置しておく、と、クラスターの平均粒径が増加する事実はすでに知られている。もし、バイメタリッククラスターを水素雰囲気下で放置することで、その平均粒径が増加し、さらにそのバイメタリッククラスターのコア構造と金属組成が保持されるとするならば、水素雰囲気下での処理によってPt原子周りのPt原子の配位数が増加しなければならない。ところが、実際にはPt原子周りのPt原子の配位数は水素雰囲気下での処理によってほとんど変化していない。この実験結果は、1個のクラスター粒子中のパラジウム原子と白金原子の組成が水素雰囲気下で変化していることを示唆している。そこでこの問題を明らかにするために、それぞれのバイメタリッククラスター粒子の成分組成を分析電子顕微鏡を用いて測定した。

そこで、窒素下で調製したパラジウム分率50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液中の一個一個の粒子の成分組成を測定した結果をFig. 3-10に示す。ここで成分分析する粒子は、2枚の電子顕微鏡写真から無作為に6個選んだものである。またそれぞれの粒子の成分組成はTableに示している。仕込の金属組成がPd/Pt = 1/1であるにもかかわらず、窒素下で調製したバイメタリッククラスターのPd含有量は、Pt含有量よりも明らかに少ない。つまり、分析電顕の結果とEXAFSから得られた配位数の変化は、水素雰囲気下での放置によりバイメタリッククラスターの成分組成が変化することを示唆する。この結果は、水素雰囲気下で3日間放置するとクラスターの平均粒径が増加する電顕観察結果とも一致している。この現象は次のようにして説明することができる。

加熱還元による金属イオンの還元過程では、イオン化ポテンシャル値の比較から、Ptイオンの還元比べ、PdイオンはPd原子には還元され難いと考えられる。さらにPd原子は結晶成長がおこりにくいので、恐らく粒径が10Å以下のパラジウム単独のクラスター（マイクロクラスター）が生成しているも





100 Å

Element	Mol%				
	Particle1	Particle2	Particle3	Particle4	Particle5 Particle6
Pd	27.4	49.6	25.8	51.5	40.6 35.8
Pt	72.6	50.4	74.2	48.5	59.4 64.2

Fig. 3-10. The electron micrographs of the Pd/Pt(1/1) bimetallic clusters prepared under nitrogen and mole ratio of Pd to Pt of each particle, chosen at random in the photographs, measured by means of the electron microprobe analysis.

のと考えられる。この事実は、パラジウム単独のクラスターのEXAFS測定から得られた配位数がTable 3-1にも示したように、6.2であることから裏付けされる。というも、粒径が8Å、14Åのパラジウム単独のクラスターの配位数を理論的に算出すると、それぞれ5.5、7.9になるからである。

以上の考察から、水素雰囲気下で3日間放置されたクラスターで、分散液中に共存しているPd原子あるいはPd単独のマイクロクラスター（粒径10Å以下のクラスター）がバイメタリッククラスター表面に付着する。そのために窒素下あるいは空気下で調製したバイメタリッククラスターのPd原子あるいはPt原子周りのPd原子の配位数が増加する。特に、3・4・5で述べたように、空気下で調製したバイメタリッククラスターでは、粒子の表面上にあるパラジウム原子層に、種やかな酸化によってたくさんの欠陥構造が生成する。それゆえ、分散液中に共存しているPd原子あるいはPd単独のマイクロクラスターが、容易に欠陥構造をもったバイメタリッククラスター表面に付着しやすくなると考えられる。

同様に、異なる還元条件下におかれたパラジウム分率80%のパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液のPd-K吸収端、およびPt-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルから、同時カーブフィッティング法を用いて得られた配位数についてTable 3-6とTable 3-7に示す。Table 3-6は窒素下で調製したクラスターの変化を、Table 3-7は空気下で調製したクラスターの変化をそれぞれ示す。

窒素下で調製したクラスターの場合、Pd原子あるいはPt原子周りのPd原子の配位数は、それぞれ $3.8 \pm 0.7$ から $4.9 \pm 0.9$ へ、 $3.8 \pm 0.4$ から $4.3 \pm 0.4$ へ変化する。一方、空気下で調製したクラスターの場合は、同様に $3.1 \pm 0.5$ から $4.9 \pm 0.8$ へ、 $3.9 \pm 0.3$ から $5.8 \pm 0.8$ へそれぞれ変化する。この場合も、水素雰囲気下に放置すると、欠陥構造をもったクラスターは、Pd原子あるいはPd単独のマイクロクラスターを容易に付着させるが、白金コア構造には変化が見られず、クラスター表面上に白金原子はほとんど露出しなくなる。

### 3.4.7. 水酸化ナトリウムを添加したパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の構造

一般にパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を調製するとき、水酸化ナトリウムを添加しても平均粒径がほとんど変化しないことは、すでに電子顕微鏡観察で明らかとなっている。ここでは水酸化ナトリウムを添加して調製したパラジウム分率80%と50%のパラジウム・白金バイメタリッククラスターと水酸化ナトリウムを添加しないで調製した同じ分率のパラジウム・白金バイメタリッククラスターの構造を比較するために、EXAFS測定を行った。その結果をTable 3-8に示す。水酸化ナトリウムを添加したいずれの組成のバイメタリッククラスターにおいても、金属-酸素間結合は見られなかった。また水酸化ナトリウムを添加して調製したクラスターは、添加しないで調製したクラスターと構造が類似しており、パラジウム分率80%のパラジウム・

TABLE 3-6: Change of the Coordination Number of the Pd/Pt(4/1)  
Bimetallic Clusters Prepared under Nitrogen by Hydrogenation

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N		
		H <sub>2</sub> 0 h.	H <sub>2</sub> 3 h.	H <sub>2</sub> 3 days
Pd	Pd	3.8±0.7	4.4±0.9	4.9±0.9
Pd	Pt	0.9±0.2	0.9±0.2	1.0±0.2
Pt	Pt	5.7±1.2	4.6±0.8	4.7±0.9
Pt	Pd	3.8±0.4	3.9±0.6	4.3±0.4

TABLE 3-7: Change of the Coordination Number of the Pd/Pt(4/1)  
Bimetallic Clusters Prepared under Air by Hydrogenation

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N		
		H <sub>2</sub> 0 h.	H <sub>2</sub> 3 h.	H <sub>2</sub> 3 days
Pd	Pd	3.1±0.5	4.5±0.7	4.9±0.8
Pd	Pt	0.9±0.2	1.0±0.2	1.3±0.2
Pd	O	0.21±0.02	—	—
Pt	Pt	4.6±0.8	3.8±0.7	4.3±0.8
Pt	Pd	3.9±0.3	4.3±0.5	5.8±0.8

TABLE 3-8: Coordination Numbers of the Pd/Pt Bimetallic Clusters Prepared with and without NaOH under Nitrogen

Absorbing metal	Scattering metal	Coordination number N			
		Pd/Pt=4/1		Pd/Pt=1/1	
		without NaOH	with NaOH	without NaOH	with NaOH
Pd	Pd	3.8±0.7	4.4±0.8	2.1±0.4	2.7±0.2
Pd	Pt	0.9±0.2	0.9±0.2	1.8±0.2	1.8±0.2
Pt	Pt	5.7±1.2	4.3±0.5	5.2±1.2	4.5±1.4
Pt	Pd	3.8±0.4	3.9±0.4	1.9±0.2	2.0±0.2



白金バイメトリッククラスターの場合、白金原子がクラスターの表面に露出していないコア構造をとることを示唆している。つまり水酸化ナトリウムを添加しても白金原子から構成されるコア構造が保持されることが示唆された。

### 3・5 考察

#### 3・5・1 還流条件の違いによるクラスターの粒径と分散状態

3・4・2でパラジウム分率50%のバイメトリッククラスターでは、窒素下で調製した場合は平均粒径が28.3Å、空気下で調製した場合は17.2Åとなり、空気下で調製したクラスターの方が平均粒径が小さかった。また窒素下で調製したときは、部分的に凝集がみられかなり粒径の大きいものも存在し、粒径分布も広がった。これに対して、空気下で調製したときは、粒径が均一で分散性の良好なクラスターが得られ、粒径分布も狭かった。

一方、パラジウム分率50%のバイメトリッククラスターを、水素化反応の触媒として用いたところ、その触媒活性は調製条件によって異なっていた。具体的には、空気下で調製したクラスター分散液の水素化触媒活性が、窒素下で調製したものより高活性であった。パラジウム単独あるいは白金単独のクラスター分散液では、窒素下で調製した場合も空気下で調製した場合も活性にはほとんど差異はないが、最も活性の高いパラジウム分率80%のクラスターでは、空気下で調製したものが窒素下で調製したものより活性が1.5倍高かった。またパラジウム分率50%のクラスターでも同じ傾向が見られ、活性は空気下調製の方が2倍高かった。

以上のことから、水素化触媒活性とクラスターの平均粒径とは深いつながりがあると考えられる。つまり空気下で調製したクラスターでは、平均粒径が小さいのでクラスター中の原子当りの表面積が大きくなる。そのため水素化反応に用いることができる活性サイトが増加し、活性が向上したものと考えられる。

#### 3・5・2 酸化条件下におかれたパラジウム・白金バイメトリッククラスターの構造変化

【窒素下調製のバイメトリッククラスターの酸化による構造変化のモデル化】

##### ① Pd/Pt (4/1) の構造変化のモデル化

酸化条件下におかれたパラジウム分率80%のバイメトリッククラスターでは、Table 3-2に示すように、酸化の程度に応じて配位数が変化する。特徴的な変化として、Pd原子周りのPd原子の配位数は、酸化の程度が大きくなるにつれて、 $3.8 \pm 0.7$ から $2.3 \pm 0.4$ まで減少している。けれども、Pt原子周りのPt原子およびPd原子の配位数は、酸化によって変化していない。しかし、Pt原子周りの総配位数は減少している。

3・4・2で空気下で調製したクラスターは、窒素下で調製したクラスターより平均粒径が小さかった。また3・4・4で述べたように、酸化によって白金原子の配位環境は大きく変化していない。ということは、酸化条件下にクラスターをおいても、クラスター中のコア構造は保たれるということを意味する。



そこで酸化条件下でもコア構造が保持されると仮定して、Table 3-2 に示された配位数の変化を検討する。

まず Pt 原子周りの Pt 原子および Pd 原子の配位数について検討する。今までの議論では、これらの配位数は酸化によっても変化しないと考えた。しかし詳細にみると前者は減少し、後者は増加している。ここで著者は、この現象を EXAFS 測定データからバックグラウンドを差し引く時に生じたノイズあるいは Teo の理論パラメータの精度に由来する問題であると考えた。この点に問題があるとしても、明らかに言えることは、Pt 原子周りの総配位数は減少していることである。コア構造をとる Pt 原子の総配位数が減少していることは、粒径が減少していることと極めて良い一致をしている。またこのことは酸化によってクラスター中の成分組成が変化していることを示唆するものである。次に、Pd 原子周りの Pd 原子の配位数について検討する。この場合は、酸化によって配位数が減少している。そこで成分組成の変化している事実と配位数が減少している事実をどちらも満足できる説明が必要となってくる。

その説明として、3・4・6 の還元条件下でおこっている現象と逆の現象がおこっていると考えた。還元条件下でおこる現象が、酸化条件下でもおこると考えるのはもっともなことであろう。つまり酸化によってクラスター表面から Pd 原子が離脱すると考えると、Pd 原子周りの Pd 原子の配位数が減少していることを理解することが可能となる。そこでこの現象を Fig. 3-11 にモデル化して表した。

このモデルでは、酸化された後の Pd-O 結合距離も考慮にいった。空気下で調製されたバイメタリッククラスターの場合、Pd 原子と O 原子の結合距離が酸化パラジウム粉末から得られた結合距離より長くなっている（約 2.17 Å）ので、かなりイオン結合的だと考えられる。そこで離脱した後の Pd 原子はまわりの O 原子とイオン結合で結合しているとした。

#### ② Pd/Pt (1/1) の構造変化のモデル化

酸化条件下におかれたパラジウム分率 50% のバイメタリッククラスターの場合、配位数あるいは結合距離に関して、パラジウム分率 80% のバイメタリッククラスターの場合と同じ傾向が得られている。ここでもパラジウム分率 80% のバイメタリッククラスターの場合と同様に、パラジウム原子の離脱現象がおこっていると考えられる。そこでこの現象を Fig. 3-12 にモデル化して表した。

#### 3.5.3 還元条件下におかれたパラジウム・白金バイメタリッククラスターの構造変化

3・4・2 でパラジウム分率 80% のバイメタリッククラスターを水素雰囲気下に放置した場合の平均粒径の変化を電子顕微鏡観察で追跡した。その結果、窒素下で調製したクラスター分散液では平均粒径は 15.4 Å になった。これに対し、空気下で調製したクラスター分散液を、室温、水素雰囲気下で 3 日間放置

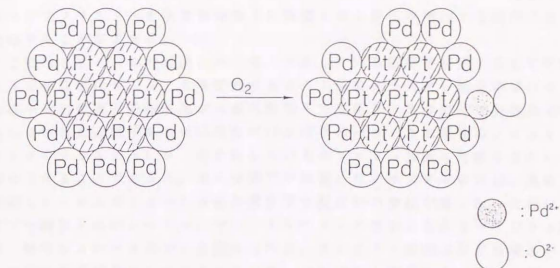


Fig. 3-11. Model for the structural change of the Pd/Pt(4/1) bimetallic clusters by oxidation process.

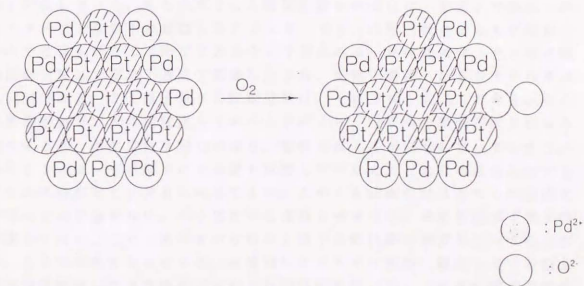


Fig. 3-12. Model for the structural change of the Pd/Pt(1/1) bimetallic clusters by oxidation process.

したクラスターでは平均粒径は19.3Åになった。つまりパラジウム・白金バイメタリッククラスターを水素雰囲気下で放置すると粒径が増加する傾向にあると結論することができる。

ここでは3・4・6の記述において、不足している箇所を補足する形で考察する。まず簡単に3・4・6を要約すると、1個のクラスター粒子中のパラジウム原子と白金原子の組成比が水素雰囲気下で変化し、その変化は分散液中に存在しているPd原子あるいは粒径が10Å以下のパラジウム単独のクラスター（マイクロクラスター）が、合金化しているクラスター表面に付着するという理解ができることであった。また空気下で調製したクラスターの方が、窒素下で調製したクラスターよりも水素雰囲気下で配位数の変化が著しかったのは、空気下で調製されたクラスターでは、クラスターの表面上にあるパラジウム原子が、酸化によりクラスター表面から外れ、クラスター表面上に欠陥構造が生じ、その欠陥構造をもったクラスターは、パラジウム原子あるいはパラジウム単独のマイクロクラスターを容易に吸着させる性質を持っているからだと理解することであった。

まずTable 3-7に示した、空気下で調製したパラジウム分率80%のバイメタリッククラスターを水素雰囲気下で放置したときの配位数の変化に注目しよう。Pt原子周りの総配位数は $8.5 \pm 1.1$ から $10.1 \pm 1.6$ へ変化している。水素雰囲気下でもコア構造は保持されると仮定すると、この配位数の変化は粒径の変化と対応している。また水素下に3時間放置した場合は、窒素下で調製したクラスターでも空気下で調製したクラスターでも、総配位数はほとんど変わらないので粒径もほとんど同じであろうと予想される。具体的には、Pd原子周りの総配位数は、窒素下逕流で調製したもので、空気下逕流したものでそれぞれ5.3、5.5である。Pt原子周りの総配位数は、それぞれ8.5、8.1である。そこで水素雰囲気下で3時間放置しておくことにより、粒子中の組成が同じになると仮定すると、総配位数は同じになり、粒径もほとんど同じになってしまう。同様にクラスターを水素下に3日間も放置しておく、どちらの逕流方法でも粒子中の組成が同じになると考えてよい。このとき総配位数はどちらの逕流方法でもほとんど変わらない。ここでさらに注目すべき点は、水素雰囲気下で3時間放置しておく、Pt原子まわりのPt原子の配位数が減少していることである。ここで示唆されることは、部分的にクラスター表面に露出している白金原子が解離吸着した水素原子となんらかの反応を起こし、ミクロに構造が変化したということであろう。同様の現象がパラジウム分率50%のバイメタリッククラスター分散液の場合にも見られていると考えられる。

### 3.5.4. パラジウム・白金バイメタリッククラスターの表面構造と触媒活性との関係

この章では、パラジウム分率80%および50%のバイメタリッククラスターいずれの場合も、窒素下で調製するよりも空気下で調製した方が、1,3-シクロオクタジエンのシクロオクテンへの選択的部分水素化触媒活性が高いことに注目

し、クラスター表面の構造がどのように触媒活性向上に反映しているのかを明らかにすることを目的として、クラスター表面を酸化条件下あるいは還元条件下におくことにより、意図的にクラスター表面を変化させる一連の操作を行った。これらの操作から、次の結論を得ることができた。

Fig. 3-11あるいはFig. 3-12に示すように、酸素分子との接触によって表面が酸化された( $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ の生成)クラスターが、触媒作用において高活性を発現した要因として、次の2つのことを仮定した。

仮定(1)：水素雰囲気下、酸化されたクラスターが水素分子と接触している過程で生成すると考えられるOH基によるリガンド効果

仮定(2)：クラスターの酸化・還元過程で形成されるクラスター表面の欠陥構造による効果

金属錯体の場合によく知られているように、仮定(1)により高活性が発現したと考えることができる<sup>29)</sup>。しかし、パラジウム・白金バイメトリッククラスターの場合、Table 3-5あるいはTable 3-7に示したEXAFS測定結果から、空気下で調製したパラジウム分率80%と50%のパラジウム・白金バイメトリッククラスターを、水素雰囲気下で3時間放置したとき、クラスター中にPd-O結合は見られなかった。このことは、一度酸化されたクラスターを水素雰囲気下に放置しておいても、クラスター表面にはOH基は形成されないことを示唆している。当然のことながら、同様の結果が窒素下で調製したパラジウム分率80%と50%のパラジウム・白金バイメトリッククラスターでも得られた。

これらの実験事実から、OH基は水素化反応の初期の段階で直ちにクラスター表面に形成されるが、そのOH基は水素雰囲気下では非常に不安定で、僅か3時間の水素分子との接触で水分子に変わってしまうと考えられる。したがって、上記の考察に基づき仮定(1)は否定されてしまう。

次に、仮定(2)により酸化されたクラスターが高活性発現の要因であると考えよう。言い換えると、仮定(2)はクラスター表面の欠陥構造が触媒活性向上に影響を与えるとする考え方である。

触媒活性は活性サイトの構造に依存し、またバイメトリック系の場合、その活性サイトは金属原子のアンサンブルに関係していることはよく知られた事実である。酸化されたパラジウム・白金バイメトリッククラスター表面に部分的に形成される構造欠陥部分では、パラジウム原子と白金原子がお互いに隣接して存在する。水素化反応中、基質と水素原子は容易に構造欠陥部分に接近し、そこが反応に関与する活性サイトになると考えられる。すなわち、空気下で調製したパラジウム・白金バイメトリッククラスターの場合は、水素化反応の前段階の酸化によって多数の活性サイトが形成される。ここでもアンサンブル効果は活性サイトを形成するのに重要な役割を演じていると考えられる。さらに



水素化反応が進行するにつれ、活性サイトは触媒作用において効果的に働くと考えられる。したがって、窒素下で調製したバイメタリッククラスターよりも空気下で調製したものの方が水素化反応において高活性を示す要因として、假定(2)が適当であることを示唆している。

しかし、水素化反応を3時間以上続けると、触媒活性は徐々に低下するかも知れない。Fig. 3-2に示すように、このとき同時にクラスターの平均粒径も増加している。したがって、水素雰囲気下で放置する時間が増えるにつれて水素化反応の活性が低下するのは当然のことである。このことは、水素化反応前に予備吸着に要する時間が長すぎるとかえって活性低下を招くことも示唆している。

以上の結果から、バイメタリッククラスターの触媒活性の調製条件による相違は、クラスターの表面構造に大きく依存する。水素化反応の前段階で、酸化によって活性サイトの数は一時的に増加し、水素化反応の活性は向上する。言い換えると、酸化によってクラスター粒子表面のパラジウム原子層に部分的な欠陥が生じ、活性サイトの数が増加する。しかし、酸化・還元過程を通じて白金原子から構成されるコア構造は保持されたままである。

### 3.5.5 水酸化ナトリウム添加効果

3.5.4で述べたように、酸化されたクラスターの触媒活性が酸化されていないクラスターの触媒活性よりも高いことを説明するために、2つの効果について考えた。1つはOH基のような酸素原子を含んだ官能基のリガンド効果、もう1つはクラスター粒子表面の構造欠陥による効果である。これらの効果についてさらに明らかにするために、水酸化ナトリウムを添加してパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を調製した。電子顕微鏡観察から、水酸化ナトリウムを添加して調製したバイメタリッククラスター分散液の平均粒径は、水酸化ナトリウムを添加しないで調製したものとはほとんど変わらなかった。

調製段階で水酸化ナトリウムを添加することにより、OH基をクラスター表面に意図的に形成することが可能であるとするならば、水酸化ナトリウム存在下で調製されたクラスターはOH基のリガンド効果が顕著に発現される標準試料にすることができる。この仮定を明らかにするために、水酸化ナトリウムを添加してパラジウム・白金バイメタリッククラスターのEXAFS測定を行った。3.4.7に述べたように、水酸化ナトリウムを添加して調製したバイメタリッククラスターは、添加しないで調製したバイメタリッククラスターと構造が類似していることが明らかとなった。

パラジウム単独のクラスター分散液の水素化触媒活性は、一般的に水酸化ナトリウムを添加すると向上することが知られている<sup>32)</sup>。したがって、金属クラスターへの水酸化ナトリウムの添加は、クラスター表面へのOH基の吸着を促進させることが可能であると期待できる。そしてクラスター表面に吸着したOH基のリガンド効果により触媒活性が向上すると考えられる。しかし、ここで取り扱ったパラジウム・白金バイメタリッククラスターの場合には当てはまら



ない。恐らくクラスター表面への吸着により形成されたOH基は非常に不安定であり、リガンド効果により触媒活性を向上させることはできないものと考えられるからである。

これらの考察から、クラスター表面に吸着した酸素原子の水素化により形成されたOH基に基づくリガンド効果が、窒素下で調製したクラスターの触媒活性が空気下で調製したものよりも高活性を示した主要因ではないことが示唆された。

したがって、酸化されたパラジウム・白金バイメタリッククラスターの場合、リガンド効果ではなくクラスター表面の欠陥構造が、高活性発現の主要因であると考えられる。つまり、クラスターが酸化される過程で形成される欠陥構造が、クラスター表面に吸着した酸素原子のリガンド効果よりも触媒活性向上に有効に作用していることが明らかとなった。この観点からも、仮定(2)は高活性発現の要因として極めて重要な位置を占めていると考えられる。

### 第3章参考文献

- 1) N. Toshiya, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, and K. Asakura, J. Phys. Chem., 95, 7448 (1991).
- 2) R. Gomez, S. Fuentes, F. J. F. del Valle, A. Campero, and J. M. Ferreira, J. Catal., 38, 47 (1975).
- 3) M. Chen and L. D. Schmidt, J. Catal., 55, 348 (1978).
- 4) M. Chen and L. D. Schmidt, J. Catal., 56, 198 (1979).
- 5) M. Chen, T. Wang, and L. D. Schmidt, J. Catal., 60, 356 (1979).
- 6) T. Wang and L. D. Schmidt, J. Catal., 66, 301 (1980).
- 7) T. Wang and L. D. Schmidt, J. Catal., 70, 187 (1981).
- 8) T. Wang and L. D. Schmidt, J. Catal., 71, 411 (1981).
- 9) C. Lee and L. D. Schmidt, J. Catal., 101, 123 (1986).
- 10) R. Lamber and W. Romanowski, J. Catal., 105, 213 (1987).
- 11) C. Wong and R. W. McCabe, J. Catal., 107, 535 (1987).
- 12) R. W. McCabe, C. Wong, and H. S. Woo, J. Catal., 114, 354 (1988).
- 13) H. Bonnemenn, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, R. Fretzen, T. Jousen, and B. Korall, J. Mol. Catal., 74, 323 (1992).
- 14) M. Skoglundh, L. O. Lowendahl, and J. E. Ottersted, Appl. Catal., 77, 9 (1991).
- 15) M. G. Jones, T. G. Nevell, R. J. Ewen, and C. L. Honeybourne, Appl. Catal., 70, 277 (1991).
- 16) B. K. Teo, J. Am. Chem. Soc., 103, 3990 (1981).
- 17) B. K. Teo and P. A. Lee, J. Am. Chem. Soc., 101, 2815 (1979).
- 18) G. Renaud, N. Motta, F. Lancon, and M. Belakhovsky, Phys. Rev. B, 38, 5944 (1988).

- 19) F. W. H. Kampers and D. C. Koningsberger, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 89, 137 (1990).
- 20) H. F. J. van Blik, J. B. A. D. van Zon, T. Huizinga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger, and R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3139 (1985).
- 21) F. B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, Y. S. Uh, and B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6254 (1986).
- 22) G. H. Via, K. F. Drake Jr., G. Meitzner, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt, *Catal. Lett.*, 5, 25 (1990).
- 23) 山崎 好直 東京大学理学部修士論文: 「EXAFSによる二元系担持金属微粒子の構造解析」(1992).
- 24) N. Binsted, J. Evans, G. N. Greaves, and R. J. Prince, *Organometallics*, 8, 613 (1989).
- 25) H. Conrad, G. Ertl, J. Kupperts, and E. E. Latta, *Surface Sci.*, 65, 245 (1977).
- 26) A. Noordermeer, G. A. Kok, and B. E. Nieuwenhuys, *Surface Sci.*, 165, 375 (1986).
- 27) Z. Zhang, H. Chen, L. L. Sheu, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 127, 213 (1991).
- 28) M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, D. I. Kochubey, V. A. Likhonobov, A. L. Chuvilin, and I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.*, 53, 315 (1989).
- 29) J. E. Lyons, *J. Org. Chem.*, 36, 2497 (1971).
- 30) H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, *Reactive Polymer*, 3, 127 (1985).

# 第 4 章

## 同時還元法により調製した パラジウム・金バイメタリック クラスター分散液の機能と構造

#### 第4章 同時還元法により調製したパラジウム・金バイメトリッククラスター分散液の機能と構造

##### 4・1 要旨

パラジウム・金バイメトリッククラスター分散液をアルコール還元、光還元を用いて同時に還元し、室温で安定で、粒径が数十Åの黒褐色の分散液を得ることに成功した。この得られた分散液の電子スペクトルを測定すると、バイメトリッククラスター分散液の場合、パラジウム分率が60%以上では、パラジウム単独のクラスター分散液とほとんど一致した吸収曲線が得られ、パラジウム分率が60%以下になると順次560 nm付近の吸収ピークが増加した。これに対し、成分金属クラスター分散液の混合物の場合は、パラジウム分率が減少するにつれて、順次560 nm付近の吸収ピークの大きさが増加する。また透過型電子顕微鏡を用いて、上記の方法で調製したクラスター分散液を観察した。バイメトリッククラスター分散液では分散状態が良く粒径が10~30 Åであった。これに対し、成分金属クラスターの混合溶液ではある程度大きな金粒子の周りに比較的小さなパラジウム粒子が付着している様な状態をとった。バイメトリッククラスター分散液を用い、1,3-シクロオクタジエンのシクロオクテンへの選択的部分水素化触媒活性を調べたところ、金属組成に依存し、パラジウム分率60~80%の時、パラジウム単独のクラスター分散液に比べ活性は約1.5倍となった。また、成分金属クラスターの混合溶液では、相互作用がないときに予想される活性よりも高活性となった。さらにEXAFS測定により、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの構造は、金原子が核となり、その周りをパラジウム原子が覆っているコア構造(金単核構造)をとり、パラジウム分率50%のバイメトリッククラスターの構造は、金原子からなる7個の核が存在し、多数の金原子が表面に露出したcluster-in-cluster構造(金多核構造)をとることが明らかとなった。

##### 4・2 緒言

すでに第2章に述べたように、パラジウム・白金バイメトリッククラスター分散液の調製に成功し、さらにこのクラスター分散液を触媒として用い、1,3-シクロオクタジエンのシクロオクテンへの水素化活性を調べ、パラジウム分率が80%の時、水素化初期活性が最も高くなることを見いだした。またEXAFS測定によりパラジウム・白金バイメトリッククラスターの構造と水素化触媒活性の関係についても検討し、白金原子が核となったコアモデルを提案した<sup>1)</sup>。そこでこの章では、白金の代わりに金を用い<sup>2)</sup>、パラジウム・金バイメトリッククラスター分散液を調製し、それを用いた1,3-シクロオクタジエンの水素化反応における活性および選択性を調べ、EXAFS測定により構造についても検討する。

#### 4・3 実験

##### 4・3・1 試薬

クラスター分散液調製・水素化反応実験の溶媒には、甘糟化学産業製特級エタノール(500 ml)もしくは、半井薬品工業製特級エタノール(3000 ml)をそのまま使用した。

ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)(PVP)は東京化成工業製(K-30, 平均分子量40,000)をそのまま使用した。

塩化パラジウム(II)( $\text{PdCl}_2$ , 分子量177.3)は小島化学薬品製特級を、塩化金(III)酸( $\text{HAuCl}_4$ , 分子量411.9)は小島化学薬品製特級をそのまま使用した。

1,3-シクロオクタジエン、シクロオクテン、シクロオクタンは東京化成工業製をそのまま使用した。

水素ガスは、日本酸素製超高純度品(純度99.99999%)を用い、更にデオキシカラムで脱酸素した後、使用した。

EXAFS測定用標準試料には、パラジウム箔、金箔、およびパラジウムと金の合金箔(パラジウム10at%、50at%、90at%)(田中貴金属工業製)を使用した。また酸化パラジウム( $\text{PdO}$ , 分子量122.4)と酸化金( $\text{Au}_2\text{O}_3$ , 分子量442.40)は小島化学薬品製特級をそのまま使用した。

EXAFS測定用セルには、カプトンフィルム(カプトン500H, 東レ製, 厚み125 $\mu$ )を貼付し使用した。

##### 4・3・2 同時還元法によるパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液の調製

###### [アルコール還元法]

塩化パラジウム(II)(分子量177.3) 5.9 mg(0.033 mmol)をエタノール25 ml中で終夜攪拌して完全に溶解させ、黄色透明溶液とする。また塩化金(III)酸(テトラクロロ金酸)  $\text{HAuCl}_4$  (分子量411.9) 13.59 mg(0.033 mmol)を水25 mlに溶解させる。塩化パラジウム(II)のエタノール溶液と塩化金(III)酸水溶液をいろいろな割合で混合し、それにポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)(PVP, K-30, 平均分子量40,000)151 mgを加え、水/エタノール(1/1)溶液50 mlを調製する。ここで得られた溶液中の全金属量は $3.3 \times 10^{-5}$  molである。この混合溶液を窒素下でオイルバス上でゆっくり加熱して、約90~100°Cで2時間還流して安定な黒色の分散液を調製した。Fig. 4-1は反応スキームを示す。

###### [光還元法]

溶液についてはアルコール還元法で用いたものを使用する。この混合溶液50 ml(溶液中の全金属量  $3.3 \times 10^{-5}$  mol)をシュレンク管に入れ、PVP(ポリビニルピロリドン) 151 mgを加え、2回凍結脱気する。それを、500W高圧水銀灯(ウシオ工業製)で2時間可視光照射を行い、安定な黒褐色の分散液を調製した。Fig. 4-2は反応スキームを示す。



## Alcohol-reduction

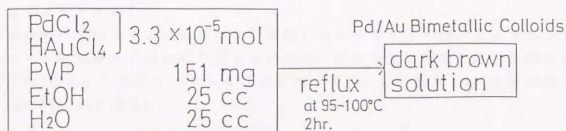


Fig. 4-1. Preparation of the colloidal dispersions of Au/Pd bimetallic clusters prepared by alcohol-reduction.

## Photoreduction

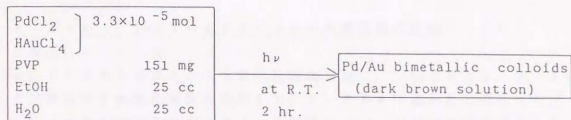


Fig. 4-2. Preparation of the colloidal dispersions of Au/Pd bimetallic clusters prepared by photoreduction.

## 〔混合溶液の調製〕

上記のアルコール還元法あるいは光還元法でパラジウムクラスター分散液と金クラスター分散液を別々に調製し、所定の割合で混合することにより調製する。Fig. 4-3は反応スキームを示す。

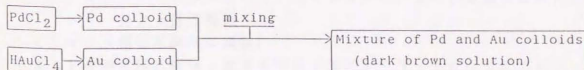


Fig. 4-3. Preparation of the mixtures of monometallic Au and Pd colloidal dispersions prepared by alcohol-reduction and photoreduction.

#### 4.3.3 パラジウム・金バイメタリッククラスター分散液のキャラクタリゼーション

##### 【電子スペクトル】

前述の同時還元法および混合により調製したパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液を1 mmの石英セルに入れ、溶液のまま室温で日立自記分光光度計340型により電子スペクトル(UVスペクトル)を測定した。波長領域は200 nm～850 nmである。

##### 【透過型電子顕微鏡による観察と粒径分布測定】

少量の同時還元法、混合により得たパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液を、2・3・3に述べた方法により、透過型電子顕微鏡で観察し、写真撮影した。ここで得られた写真を拡大し、写真内で無作為に範囲を定めて300個のクラスター粒子の粒径を実測し、これから粒径分布および平均粒径を求めた。

#### 4.3.4 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応実験

##### 【反応】

1,3-シクロオクタジエンの水素化反応は、30℃, 1 atmでFig. 2-3に示した閉鎖系常圧水素化装置を使用して、2・3・4に述べた方法により行った。1,3-シクロオクタジエンのエタノール溶液は、0.5 mol/dm<sup>3</sup>の濃度になるように調製したものを使用した。触媒として、同時還元法により調製したものと混合物とを使用した。

##### 【反応生成物の分析】

1,3-シクロオクタジエンの水素化反応で得られる生成物として、シクロオクテン、シクロオクタノ、それと未反応の1,3-シクロオクタジエンが考えられる。こでも2・3・4に述べた方法に従い、反応生成物をガスクロマトグラフにより定量した。

#### 4.3.5 パラジウム・金バイメタリッククラスター分散液のEXAFSによる構造解析

##### 【EXAFS測定用試料の調製】

EXAFS測定用試料は、窒素雰囲気下で、4・3・2に示したアルコール還元法を用い、約90～100℃で加熱還元により調製したバイメタリッククラスター分散液(含有PVP量453 mg, 全金属モル量の4倍)1500 mlを溶媒留去して30～50 mlの濃縮溶液をつくり、10～50 mmのセルにつめる。また、正確な配位数を決定するために、フォイル(Pd, Au, Pd/Au(1/9)合金, Pd/Au(1/1)合金, Pd/Au(9/1)合金)をEXAFS解析の標準試料とした。さらに酸化パラジウム粉末(PdO)および酸化金(Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末のペレットをKBr錠剤法を用いて作製する。酸化金粉末試料を作製する場合は、酸化金

8 mg、ポリエチレン 20 mg から調製する。

#### [EXAFS 測定]

測定条件については、パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液を測定したときと異なる点についてだけ示す。

吸収端: Pd-K 端 (50 mm の EXAFS 測定用セル使用)

Au-L<sub>3</sub> 端 (5~10 mm の EXAFS 測定用セル使用)

検出ガス: パラジウム端を測定する場合は、I<sub>g</sub> 用の電離箱には Ar ガスを、I<sub>g</sub> 用の電離箱には Kr ガスを用いる。金端を測定する場合は、I<sub>g</sub> 用の電離箱には窒素ガスを、I 用電離箱にも窒素ガスを使用する。

### 4・4 結果

#### 4・4・1 同時還元法によるパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液の調製

[アルコール還元法によるバイメタリッククラスター分散液調製]

窒素雰囲気下で、塩化パラジウム(II)のエタノール溶液と塩化金(III)酸水溶液をいろいろな割合で混合し、それに保護高分子として、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン) (PVP, k-30、平均分子量 40,000) 151 mg を加えた混合溶液をオイルバス上で加熱し始めた。約 30 分経過した時点で溶液は黒色に変化し、均一で安定な黒褐色のパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液を得た。金単独のクラスター分散液の場合は沈澱が生じ、安定なクラスター分散液は得ることができなかった。それ以外の金属組成のバイメタリッククラスター分散液については、いずれも分散状態の良い安定なクラスター分散液が得られた。

[混合溶液の調製]

混合溶液の場合も、均一で長期間安定なクラスター分散液が得られた。

[光還元法によるバイメタリッククラスター分散液調製]

アルコール還元法と同様に、光還元法によっても黒褐色の分散液が得られたが、安定性はアルコール還元で得られたクラスター分散液ほど良くはなかった。この方法では金単独のクラスター分散液を調製することに成功したが、10日間も放置しておくと、金が凝集して赤茶色の沈澱が生じていた。

#### 4・4・2 同時還元法により調製したパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液のキャラクタリゼーション

[電子スペクトル]

4・3・2 のアルコール還元法により得られたパラジウムと金の組成比の異なるバイメタリッククラスター分散液の電子スペクトル (UV スペクトル) を Fig. 4-4 (a) に示す。パラジウム・金バイメタリッククラスター分散

液では、図にみられるように、吸収の極大（ピーク）が、520～560 nm付近に現れている。バイメタリッククラスター分散液の場合はパラジウム分率が80%以上ではパラジウム単独のクラスター分散液とほとんど一致した吸収曲線が得られ、パラジウム分率が80%以下になると、順次560 nm付近の吸収ピークが増加する傾向がみられる。これに対し、Fig. 4-4 (b) に示したパラジウムクラスター分散液と金クラスター分散液の混合溶液の系の電子スペクトルでは、パラジウム分率が減少するにつれて、順次560 nm付近の金特有のピークが増加する。

#### [透過型電子顕微鏡写真および粒径分布測定]

Fig. 4-5 および Fig. 4-6 は、それぞれパラジウム分率80%のパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液と単独のクラスターの混合溶液の電子顕微鏡写真およびその粒径分布を比較したものである。電子顕微鏡観察によると、パラジウム・金のバイメタリッククラスター分散液系においては、粒径16 Å前後の粒径の揃った多数の粒が観察される。粒子の分散状態は非常に良く、凝集はまったく見られない。これに対し、混合溶液系では、ある程度大きな金粒子の周りに比較的小さなパラジウムクラスターが付着しているような状態をとっていることが観察される。このことは同時還元法により調製したクラスターが合金化していることを示唆する。またパラジウム分率が0%、つまり金クラスター分散液の場合は粒径150～800 Åで、粒径分布に広がりがある。

さらにパラジウムと金の組成比の異なるクラスター分散液を詳細に観察すると、パラジウム分率80%、金分率20%のとき最も粒径が小さかった。パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の場合と同様に、パラジウム・金バイメタリッククラスター分散液が高い触媒活性を持つ理由の一つは、触媒活性が粒径に依存するためだと考えられる。また空気下で調製したのも窒素下で調製したのも粒径分布にほとんど差異はなかった。

#### 4.4.4.3 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性

[同時還元法により窒素下でアルコール還元で調製したパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液および混合溶液による1,3-シクロオクタジエンの水素化活性]

窒素下でアルコール還元法により調製したパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液中のパラジウム分率と、1,3-シクロオクタジエンの水素化活性（水素化初期速度）の関係を Fig. 4-7 に示す。金単独のクラスター分散液の場合はほとんど活性が見られないが、パラジウム単独のクラスター分散液では、高い水素化活性を示す。バイメタリッククラスター分散液では、水素化反応の触媒活性は、クラスター分散液の金属組成に依存し、Fig. 4-7 に示すように、 $Pd/Au = 4/1$ （パラジウム分率80%）のとき水素化活性が最も大きく、パラジウム単独のものに比べ約1.5倍であった。このことは合金構造を強く示唆している。またこれに対して、金単独のクラスター分散液とパラ

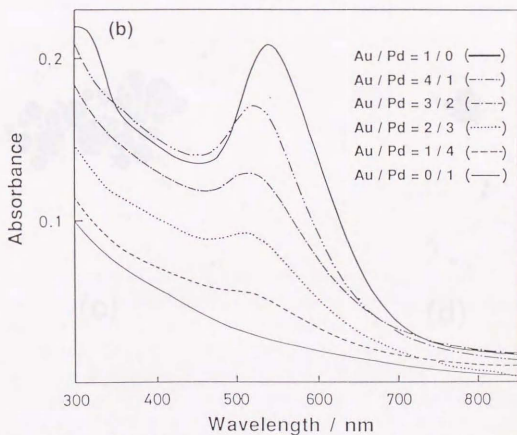
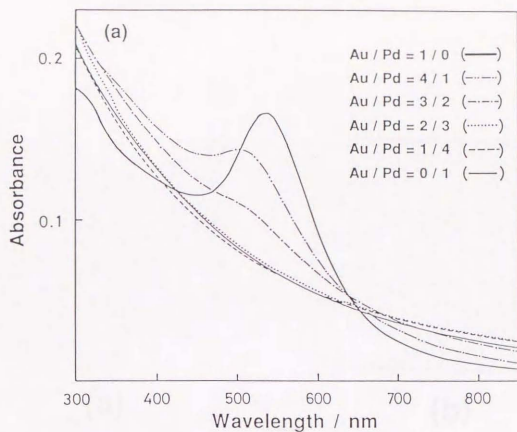
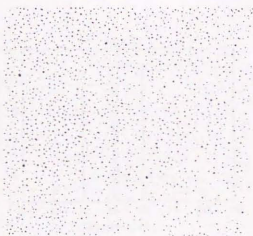
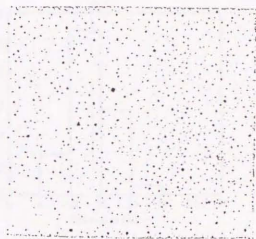


Fig. 4-4. A series of UV spectra of (a) Au/Pd bimetallic colloidal dispersions and (b) mixtures of monometallic Au and Pd colloidal dispersions at Au/Pd ratios = 1/0, 4/1, 3/2, 2/3, 1/4, and 0/1.



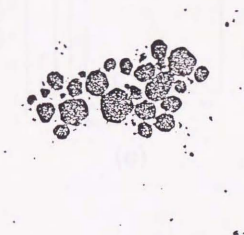


(a)

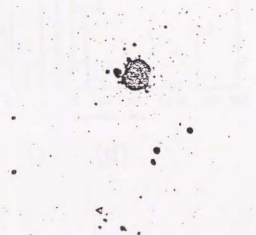


(b)

500 Å

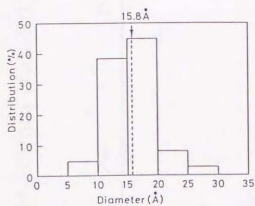


(c)

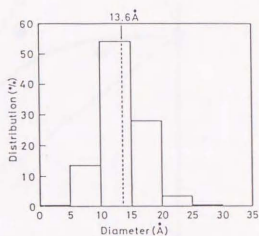


(d)

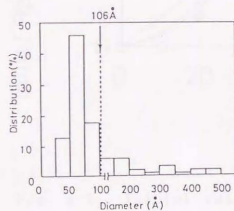
Fig. 4-5. Electron micrographs of (a) Au/Pd(1/4) bimetallic, (b) Pd monometallic, (c) Au monometallic, and (d) mixtures of Au and Pd monometallic clusters.



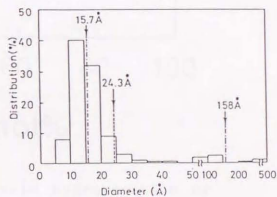
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4-6. Particle size distribution histograms of (a) Au/Pd(1/4) bimetallic, (b) Pd monometallic, (c) Au monometallic, and (d) mixtures of Au and Pd monometallic clusters. The dashed lines indicate the average diameters of all the particles and the dashed-and-dotted lines indicate the average diameters of more than and less than 5 nm particles, respectively.

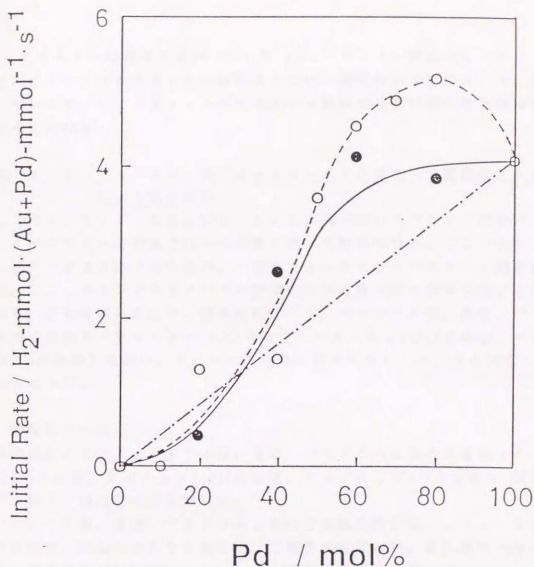


Fig. 4-7. Initial rate of catalytic hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene over the bimetallic Au/Pd clusters (O), and the mixtures of Au and Pd clusters (●). The rate estimated for the mixtures of Au and Pd clusters without reciprocal actions is shown (---).

ジウム単独のクラスター分散液の混合溶液の場合は、水素化反応の触媒活性は、パラジウムクラスター分散液の水素化活性より大きくならなかった。しかし相互作用がない場合に予想される活性よりは大きかった。

#### 4.4.4. 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の選択性

1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の場合、反応開始後90分で水素吸収はほとんどなくなり、そのとき水素吸収量は基質(1,3-シクロオクタジエン)とほとんど等モルである。ここで、パラジウムと金のバイメタリッククラスター分散液系での選択性について測定した結果を示す。窒素下で同時還元法により調製したPd/Au (4/1) バイメタリッククラスターの選択性は99.0%、Pd/Au (3/2) バイメタリッククラスターの選択性は99.1%、Pd/Au (1

10) クラスターの選択性は99.0%となった。パラジウム単独のクラスター分散液とバイメタリッククラスター分散液とでは、選択性についてほとんど変わっていないので、バイメタリッククラスター分散液でも高い選択性を維持していると考えられる。

#### 4・4・5 パラジウム・金バイメタリッククラスター分散液のEXAFSによる構造解析

ここでは、2・4・5および3・4・4に述べたパラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液で行った手順に従って解析を行う。ここでもカーブフィッティングは2波で行うので、10個のフィッティングパラメータ間の相関があり、フィッティングパラメータが物理的に不可能な値に収束することが考えられる。これを避けるには、標準試料として、パラジウム箔、金箔、パラジウムと金の合金箔(Pd/Au(1/9)合金箔、Pd/Au(1/1)合金箔、Pd/Au(9/1)合金箔)を用い、それぞれの結合に固有な $\Delta E$ 、 $\sigma$ 、Sを決定しなければならない<sup>3)</sup>。

##### 【標準試料の解析】

標準試料として、パラジウム箔、金箔、パラジウムと金の合金箔(Pd/Au(1/9)合金箔、Pd/Au(1/1)合金箔、Pd/Au(9/1)合金箔)、酸化パラジウム粉末、酸化金粉末を用いた。

パラジウム箔、金箔、パラジウムと金の合金箔の解析は、2・4・5に記述した方法で、白金のかわりに金を用いて解析すればよい。また酸化パラジウム粉末、酸化金粉末の解析は、3・4・4の方法を用いればよい。

標準試料を解析した結果をまとめてTable 4-1に示す。

##### 【バイメタリッククラスターのフーリエ変換】

4・3・2の同時還元法により調製したパラジウム分率の異なるパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液の、Pd-K吸収端およびAu-L<sub>3</sub>吸収端のEXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られた曲線を、Fig. 4-8(a)とFig. 4-8(b)にそれぞれ示す。

Pd-K吸収端の場合、パラジウム分率が減少するとメインピークは2つに分裂する。Pd-Pd結合とPd-Au結合で、結合距離はほとんど同じであると予想されるが、両者の位相シフトが $\pi$  rad異なるので、Pd-Pd結合の振動とPd-Au結合のそれとが干渉をおこすために、この分裂が生じたものと考えられる。またここでのクラスター調製は、窒素雰囲気下で行ったのでPd-O結合に帰属されるピークは存在しない。そこでPd-Pd結合とPd-Au結合の結合距離および配位数についての詳しい情報を得るために、0.15~0.30 nmでフィルタリングを行い、カーブフィッティングをする。

Au-L<sub>3</sub>吸収端では、パラジウム分率が増加すると、フーリエ変換後のメインピークのR空間での位置は変化しないが、その高さは次第に減少する。こ

TABLE 4-1: Curve Fitting Analyses of EXAFS Data for the Reference Compounds

Reference	Edge	Bond	N	r / Å	$\Delta E / \text{eV}$	$\sigma / \text{\AA}$
Pd foil	Pd-K	Pd-Pd	12	2.73	-10.28	0.066
Au foil	Au-L <sub>3</sub>	Au-Au	12	2.85	-3.21	0.073
Pd cluster	Pd-K	Pd-Pd	6.2	2.76	-12.73	0.074
Au cluster	Au-L <sub>3</sub>	Au-Au	12	2.86	2.78	0.072
Au/Pd(9/1) foil	Pd-K	Au-Pd	12	2.83	-8.11	0.072
Au/Pd(1/9) foil	Au-L <sub>3</sub>	Au-Pd	12	2.75	-1.21	0.060



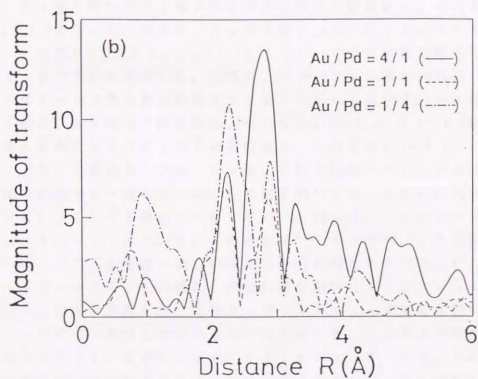
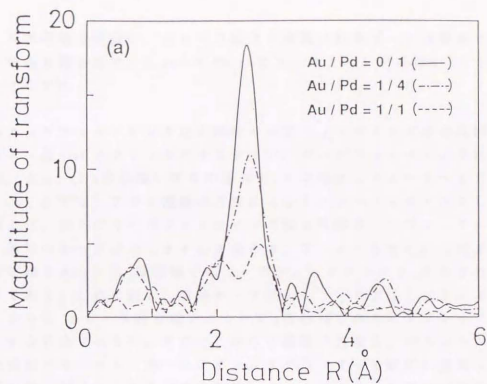


Fig. 4-8. Fourier-transformed EXAFS spectrum at (a) Pd K-edge of the colloidal dispersions of the Au/Pd bimetallic clusters at Au/Pd ratios = 0/1, 1/4, and 1/1, and (b) Au  $L_3$ -edge of the same dispersions at Au/Pd ratios = 4/1, 1/1, and 1/4.

でもPd-K吸収端と同様に、Au-O結合に帰属されるピークは観測されない。詳しい情報を得るため、0.20~0.30 nmでフィルタリングを行い、カーブフィッティングをする。

【通常のカーブフィッティング法と同時カーブフィッティング法の比較】

パラジウム・金バイメタリッククラスターで、カーブフィッティングはPd-K吸収端、Au-L<sub>3</sub>吸収端いずれの場合も、k空間にして4~k~15の範囲で行った。ここでは、次の2種類の方法によりカーブフィッティングした。その2種類とは、通常のカーブフィッティング法と同時カーブフィッティング法である。通常のカーブフィッティング法とは、2・4・5でも行ったようにPd-K吸収端とAu-L<sub>3</sub>吸収端でのカーブフィッティングを、それぞれ別々にする方法である。これに対し、同時カーブフィッティング法とは3・4・4でも行ったように、Pd-K吸収端とAu-L<sub>3</sub>吸収端でのカーブフィッティングを同時にする方法である<sup>4)</sup>。そこでこれら2種類の方法を、パラジウム分率が80%と50%のパラジウム・金バイメタリッククラスターの解析に適用した。

まず通常のカーブフィッティング法を用いて、パラジウム分率が80%のバイメタリッククラスターの配位数と結合距離を求めた。その結果をTable 4-2に示す。Pd原子周りのPd原子およびAu原子の配位数が、それぞれ4.1±1.2、3.1±1.7となった。同様に、Au原子周りのAu原子およびPd原子の配位数は、それぞれ6.2±2.7、4.4±1.7となった。ここでの誤差範囲の見積りは、2・4・5の方法を適用した。同様に、パラジウム分率が50%のバイメタリッククラスターから得られた結果をTable 4-3に示す。Pd原子周りのPd原子およびAu原子の配位数は、それぞれ1.8±1.1、2.9±1.6に、Au原子周りのAu原子およびPd原子の配位数は、それぞれ6.1±2.1、1.9±1.3になった。どちらの場合も、Pd-Au結合の結合距離とAu-Pd結合のそれとは誤差の範囲内で一致していた。配位数に関しては、どちらの場合も2・4・5に示した(6)式を満足していなかった。例えば、パラジウム分率が80%では $X_{Au}/X_{Pd} = 1/4$ であり、そのとき $N_{PdAu} = N_{AuPd}/4$ を満足しなければならない。ところが実際にはこの関係は十分に満たされていない。

そこでカーブフィッティングの際に、両吸収端を同時にカーブフィッティングさせる方法をこの系に適用した。同時カーブフィッティング法の詳細については3・4・4ですでに説明したのでここでは省略する。この方法で解析した結果を次にまとめて示す。Table 4-4とTable 4-5は、それぞれパラジウム分率が80%と50%のバイメタリッククラスターから得られた結果である。

パラジウム分率が80%のバイメタリッククラスターの結合距離に関して、Table 4-2とTable 4-4を比較したところ、0.03Åの誤差範囲内で一致していた。けれども2種類のカーブフィッティング法で顕著な相違が得られたのは、Pd原子周りのAu原子の配位数に関してであった。通常のカーブフィッティング法では配位数は3.1±1.7となり、同時カーブフィッティング法

TABLE 4-2: Coordination Numbers around the Pd and Au Atoms of the Au/Pd = 1/4 Bimetallic Cluster Determined by the Separate Fitting

Absorbing metal	Scattering metal	Interatomic distance		Coordination number N
			r/Å	
Pd	Pd		2.76±0.03	4.1±1.2
Pd	Au		2.75±0.03	3.1±1.7
Au	Au		2.81±0.03	6.2±2.7
Au	Pd		2.77±0.03	4.4±1.7

TABLE 4-3: Coordination Numbers around the Pd and Au Atoms of the Au/Pd = 1/1 Bimetallic Cluster Determined by the Separate Fitting

Absorbing metal	Scattering metal	Interatomic distance		Coordination number N
			r/Å	
Pd	Pd		2.78±0.03	1.8±1.1
Pd	Au		2.78±0.03	2.9±1.6
Au	Au		2.82±0.03	6.1±2.1
Au	Pd		2.77±0.03	1.9±1.3

TABLE 4-4: Coordination Numbers around the Pd and Au Atoms of the Au/Pd = 1/4 Bimetallic Cluster Determined by the Simultaneous Fitting, and Those Calculated for the Models

Absorbing metal	Scattering metal	Interatomic distance r/Å	Coordination number N		
			Observed	Au core a)	Random b)
Pd	Pd	2.77±0.03	4.2±0.8	6.4	6.9
Pd	Au	2.78±0.03	1.2±0.3	1.4	1.7
Au	Au	2.82±0.03	6.2±1.9	6.3	1.7
Au	Pd	2.78±0.03	4.5±1.1	5.7	6.9

a)See Figure 4-9(a), b)See Figure 4-9(b)

TABLE 4-5: Coordination Numbers around the Pd and Au Atoms of the Au/Pd = 1/1 Bimetallic Cluster Determined by the Simultaneous Fitting, and Those Calculated for the Models

Absorbing metal	Scattering metal	Interatomic distance r/Å	Coordination number N				
			Observed	Au core <sup>a)</sup>	7 Au cor <sup>b)</sup>	Random <sup>c)</sup>	
Pd	Pd	2.78±0.03	1.5±0.3	4.1	6.3	4.7	
Pd	Au	2.78±0.03	2.5±0.4	3.2	2.6	4.7	
Au	Au	2.82±0.03	6.5±1.5	8.4	7.3	4.7	
Au	Pd	2.78±0.03	2.3±0.4	3.1	2.6	4.7	

a)See Figure 4-10(a), b)See Figure 4-10(b), c)See Figure 4-10(c)

では $1.2 \pm 0.3$ となった。同時カーブフィッティング法で得られた配位数は、Pd原子とAu原子がクラスター中でかなりの程度セグリゲイトしていることを強く示唆している。

一般的には、パラジウムと白金の合金系では成分原子どちらしもセグリゲイトしやすく、パラジウムと金の合金系では成分原子どちらしも相溶化しやすいといわれている<sup>5-8)</sup>。ところが著者が合成したパラジウム・金バイメタリッククラスターではむしろ、成分原子どちらしもセグリゲイトしていると考えられる。Au原子周りのAu原子の配位数が大きく、Au原子周りの総配位数が12にちかいことから、パラジウム・白金バイメタリッククラスターと同様に、パラジウム・金バイメタリッククラスターでも、Pd原子がクラスターの表面に存在し、Au原子はクラスター内部に位置している、いわゆるコア構造をとっていると考えられる。この傾向はパラジウム分率50%のバイメタリッククラスターでも見られた。具体的なモデルについては次の考察の項で述べることにする。

#### 4・5 考察

##### 4・5・1 金属組成比の違いによるクラスターの粒径と分散状態

アルコール還元法によりパラジウム・金バイメタリッククラスター分散液を調製すると、パラジウム・白金バイメタリッククラスター分散液の場合と同様に、仕込の金属組成に依存して、クラスターの粒径および粒径分布に違いが認められる。パラジウム単独のクラスター分散液あるいはパラジウム分率が少ないもの（パラジウム分率40%あるいは20%）については、粒径分布に広がりが生じ、分散状態が悪く、凝集が認められる。これは合金化されなかったパラジウム原子のみ、あるいは金原子のみで成分からなるクラスターが分散液中に存在することを示唆している。これに対し、パラジウム分率80%あるいは60%のバイメタリッククラスター分散液では、粒径が小さく、分散状態が良好であった。これはパラジウムクラスターと金クラスターを混合したときに得られる平均粒径あるいは粒径分布とは明らかに異なり、強く合金化を示唆する結果であると考えられる。

##### 4・5・2 1,3-シクロオクタジエンの水素化反応の触媒活性の金属組成依存性

4・4・3にも示したように水素化反応の触媒活性はクラスター分散液の仕込の金属組成に依存し、パラジウム分率80%のとき最大となった。この活性はパラジウム単独のクラスター分散液の約1.5倍、パラジウム分率50%のクラスターの約2倍である。

この高活性発現の要因として、クラスターの粒径とクラスターの微細構造が挙げられる。パラジウム単独のクラスター、パラジウム分率80%のクラスター、パラジウム分率50%のクラスターの平均粒径はそれぞれ14Å（1次粒子）、16Å、22Åである。但し、パラジウム単独のクラスターではクラスター粒子同士が凝集して、2次粒子を形成してクラスターの平均粒径が25Åになった例もあ



る。ここで粒径だけに注目すると、粒径が小さいものほど活性が高くなる傾向にあることが理解される。しかし、この理解だけではパラジウム単独のクラスターとパラジウム分率50%のクラスターの活性の違いを説明することができない。この両者をパラジウム原子1個当りの活性で比較すると、パラジウム単独のクラスター：パラジウム分率50%のクラスター=1:1.5となる。粒径がほぼ同じなのにこの様に活性が異なるのは、クラスター表面の微細構造の違いを反映しているものと考えられる。そこで次にそれぞれのクラスターの表面構造を詳細に決定する。

#### 4・5・3 同時還元法により調製したパラジウム・金バイメトリッククラスターの構造

##### 【モデル化に必要な仮定】

- ①合金化によっても単独の金属の結晶構造（面心立方構造）は変化しない。
- ②合金化によってもそれぞれの金属原子の金属結合半径はあまり変化しない。またPd-Au結合はおよそ2.82Å（化学便覧より）となる。
- ③クラスター粒子は球形であるとし、クラスター内部の原子の結晶成長は面心立方格子面上で規則正しくおこる。
- ④バイメトリッククラスターを構成する金属と保護高分子の間には相互作用はない。

【空素下で同時還元により調製したバイメトリッククラスター分散液の金属組成を変化させた時のモデルの変化】

空素下で4・3・2のアルコール還元法で調製したパラジウム分率80%と50%のパラジウム・金バイメトリッククラスターのモデルについて比較検討する。

##### ①Pd/Au(4/1)のモデル(Fig. 4-9)

パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターでは、Table 4-4に示すような配位数、結合距離が得られた。ここで特に注目すべき点は、Au原子周りのAu原子の配位数が予想以上に大きく、さらにAu原子周りの総配位数が12近くにもなっていることである。このことは先ほど述べたようにAu原子がコア構造をとりうることを示唆する結果である。電顕観察から平均粒径は16Åで、パラジウム・白金バイメトリッククラスターのそれより少し大きくなっている。したがってこの場合は、最大直径部は6個の原子からなるfcc構造をとると考えられる。そのときのパラジウム原子と金原子の全原子数は110個である。まずモデルとして、Fig. 4-9(b)に示すように、パラジウム原子88個、金原子22個が、クラスター中で全くランダムに配列しているモデルを考えた。しかしこのモデルでは実際に測定で得られた配位数とは一致しない。次に、外側1〜2層にパラジウム原子があり、その中全てが金原子である構造を考えた。そうすると、最も金原子の効果が大きく、パラジウム原子の活性も表面にパラジウム原子が存在することから失われない。モデルとしては、Fig.

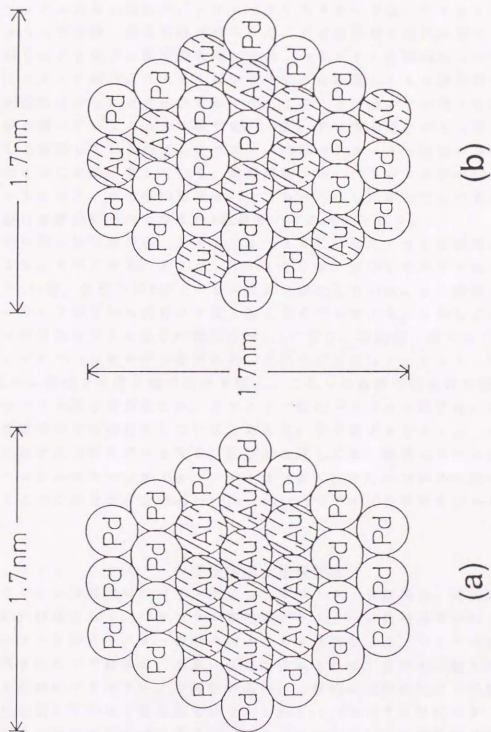


Fig. 4-9. Cross-section of models for the Au/Pd(1/4) bimetallic cluster:  
 (a) Au core model and (b) random model.

4-9 (a) に示すように、クラスター内部に22個の金原子が核として、表面には88個のパラジウム原子がその核を覆うように配列したコアモデル(金単核モデル)が最も測定で得られた配位数と一致することを見いだした<sup>9)</sup>。

#### ② Pd/Au (1/1) のモデル (Fig. 4-10)

パラジウム分率50%のバイメトリッククラスターでは、Table 4-5 に示すような配位数、結合距離が得られた。Pd原子周りのPd原子およびAu原子周りのPd原子の配位数に関しては、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターの場合より大きく減少しているのに対し、Au原子周りのAu原子の配位数はほとんど変化がなかった。このことは金コアの周りを部分的にPd原子が覆っていることを示唆する。一方、Pd原子周りのAu原子の配位数はむしろ増加しているので、クラスター内部でPd-Au結合がかなりの割合で存在することを示唆している。電顕観察から、パラジウム分率50%のバイメトリッククラスターの平均粒径は22Åであった。したがってこの場合は、最大直径部は8個の原子からなるfcc構造をとると考えられる。

平均粒径と配位数から、Fig. 4-10 に示したような2種類のモデルを考察することができる。Fig. 4-10 (a) に示したモデルは、パラジウム原子122個、金原子126個(パラジウム分率にして49%)から構成され、クラスター中に金原子から成るコアを1個とるモデルである。しかしこのモデルではAu原子周りのAu原子の配位数が8.4になり、実測値とは大きく異なる。

そこでもう一つのモデルを考えた。このモデルでは、クラスター中に金原子124個から構成される7個の金原子核と、これらの金原子核を取り囲んだ124個のパラジウム原子が存在する。クラスター中のパラジウム原子はこれらの金原子核を結びつける役目をしていると考える。そう考えるとFig. 4-10 (b) に示すようなモデルとなる。配位数に関しては、後者のモデルは前者あるいはランダムモデル(Fig. 4-10 (c)) に比べきわめて良い一致を示す。ここでこのモデルをcluster-in-clusterモデル(金多核モデル)と名付ける<sup>9)</sup>。

#### 4.5.4. クラスターの表面構造と触媒活性

パラジウム分率80%のバイメトリッククラスター分散液は、選択的部分水素化反応の触媒として、パラジウム単独のクラスター分散液あるいはパラジウムクラスターと金クラスターの混合物よりも高活性を示す。つまり合金化によって形成されたコア構造は、水素化反応活性にきわめて重要な影響を与え、パラジウム単独のクラスターより活性が高い。一般的に触媒活性はその触媒の表面構造に依存していると言われている。しかし、パラジウム単独のクラスターとパラジウム分率80%のバイメトリッククラスターモデルの表面構造は同じである。つまり、パラジウム単独のクラスターモデルでは、クラスター表面に42個のパラジウム原子が存在するのに対し、パラジウム分率80%のバイメトリッククラスターモデル(金単核モデル)では、クラスター表面に74個のパラジウム

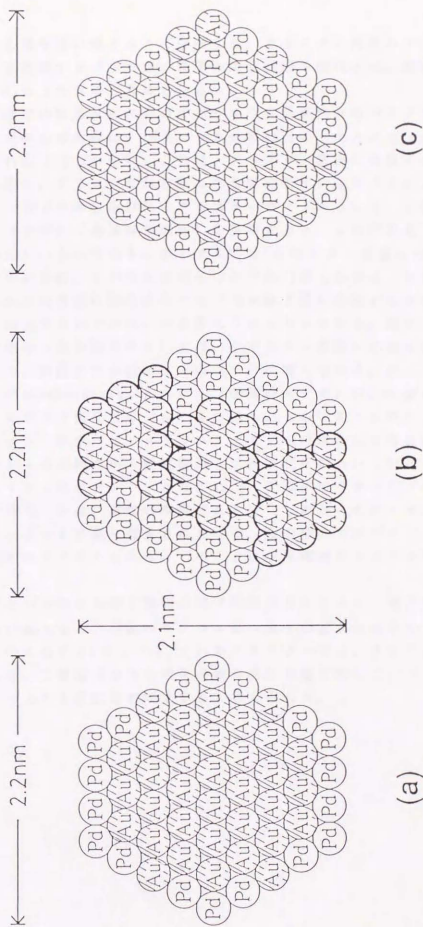


Fig. 4-10. Cross-section of models for the Au/Pd(1/1) bimetallic cluster:  
 (a) Au single core model, (b) cluster-in-cluster model, and (c) random model.



μ原子が金の中心核を覆い隠すように存在する。クラスター内部の中心核が、クラスター表面に存在するパラジウム原子の電子状態を変化させ、触媒活性までも向上させてしまったものと考えられる。

これに対し、水素化触媒反応においてパラジウム分率50%のバイメタリッククラスター分散液の触媒活性は、パラジウム分率80%のバイメタリッククラスター分散液のその半分しかない。これは、クラスター表面に金原子が露出していることを示唆し、EXAFSから得られた配位数が12より小さいこととも一致している。パラジウム分率50%のクラスターのモデルとして、1個の核から構成されるコアモデル（金単核モデル）を採用すると、この活性低下を説明することができない。というのもこのモデルでは、クラスター表面は138個の原子から構成されているが、そのうち金原子はわずか16個しか存在しない。もし、触媒活性がクラスター表面に存在するパラジウム原子数に比例するとしたならば、逆に活性は向上するのではないかと考えられるからである。他方、cluster-in-clusterモデル（金多核モデル）では、クラスター表面に52個も金原子が露出しているので、触媒活性が低下するのは十分に考えられる。ゆえに触媒活性の点からも、cluster-in-clusterモデル（金多核モデル）が、1個の核から構成されるコアモデル（金単核モデル）より適したものであると考えられる。

次に、パラジウム・白金バイメタリッククラスターの場合にも考えたように、イオン化ポテンシャルの観点から触媒構造と活性の関係について記述する。パラジウム原子のイオン化ポテンシャルは8.33 eV、金原子のイオン化ポテンシャルは9.223 eVであることは、既知の事実である<sup>18)</sup>。したがって金イオンの方が、パラジウムイオンよりも容易に還元されるので、金の核の方がパラジウムの核よりも早く形成されると考えられる。このことは金核構造をとることを支持するものである。

さらに、金核とパラジウム原子層間の電子的相互作用により、電子分布が非等価になる。言い換えると、表面パラジウム層の電子密度が金核中のそれに比べ低下する。このためPd/Au(4/1)のクラスターでは、クラスター表面で電子不足となり、二重結合を持つ電子過剰の反応基質に対して、パラジウム単独のクラスターよりも反応性が向上すると考えられる。



#### 第4章参考文献

- 1) N. Tushima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, and K. Asakura, J. Phys. Chem., 95, 7448(1991).
- 2) I. W. Bassi, F. W. Lytle, and G. Paaravano, J. Catal., 42, 139(1976).
- 3) G. Renaud, N. Motta, F. Lancon, and M. Belakhovsky, Phys. Rev. B, 38, 5944(1988).
- 4) G. H. Via, K. F. Drake Jr., G. Meitzner, F. W. Lytle, and J. H. Sinfelt, Catal. Lett., 5, 25(1990).
- 5) J. Schwank, Gold Bull., 18(1), 1985.
- 6) A. Sachdev and J. Schwank, J. Catal., 120, 353(1989).
- 7) Y. L. Lam and M. Boudart, J. Catal., 50, 530(1977).
- 8) K. Foger, "Catalysis", J. R. Anderson and M. Boudart, Ed.; Springer-Verlag: New York, 1984; pp 227-305.
- 9) N. Tushima, M. Harada, Y. Yamazaki and K. Asakura, J. Phys. Chem., 96, 9927(1992).
- 10) N. A. Lange, "Handbook of Chemistry", McGraw-Hill Book Company, Inc.: New York, 1961.