貴金属および酸化物系触媒を用いた新規触媒反応の開発と触媒構造解析（II）

本共同研究では、貴金属および酸化物系触媒についての触媒性能評価と触媒構造解析を通じた触媒性能発現機構の解明に関する研究を行うことを目的としている。共同研究の結果から見出された Pd/C および Te などで修飾した触媒の特異な触媒活性については昨年度報告した。ここでは、関連した触媒である Te で修飾した Pd/SiO_2（$Te\text{-}Pd/SiO_2$）において従来不明であった修飾元素 Te の状態に関する情報を蛍光法による EXAFS で分析したので、その結果について報告する。

測定に用いた $Te\text{-}Pd/SiO_2$ は共浸漬法および還元析出法で調製し、Pd の担持率は 10%、Te は Te/Pd=0.025～0.1 までの触媒である。Pd の EXAFS は通常の透過法で分析できるが、Te については濃度が薄いため分析できない。このため低濃度にも対応する蛍光法による EXAFS を測定した。まず、透過法と蛍光法との差異を検証すべく、標準物質として金属 Te を用いい、透過法と蛍光法の EXAFS で測定した。EXAFS シグナルをフーリエ変換すると双方とも同様な分布パターンを与え、カーブフィッティング解析からも全く同じ最近接距離が得られた。したがって、当研究室では経験の無い蛍光法 EXAFS であったが、問題なく測定できることが明らかになった。今回測定の $Te\text{-}Pd/SiO_2$ 中の Te は金属または酸化物の可能性もあるので、TeO_2 を測定した。透過法と蛍光法の EXAFS ども同様な結果を与えた。しかし、TeO_2 の結晶構造から予期されるフーリエ変換後の分布パターンを与えず、カーブフィティング解析も収束しなかった。EXAFS のサンプル調製の際には、長時間の粉砕後成形し、測定に供する。XRD 分析によると、粉砕後に TeO_2 の構造が一部変化し、カーブフィティング解析できないことが明らかとなった。解析対象の $Te\text{-}Pd/SiO_2$ の Te は金属に近く、酸化物の寄与は少ないと推察されるので、通常の粉砕で成形したサンプルを用いて、蛍光法 EXAFS を測定した。調製時の還元条件や Te/Pd 比によらず、XANES は金属のパターンを示さず、Te^{4+}の寄与を示すシグナルが得られた。フーリエ変換後の分布パターンを見ると、共浸漬法および還元析出法で調製した触媒とも、還元条件が厳しくなるにつれて Te 金属の寄与が大きくなることが明らかとなった。また Te/Pd 比が大きくなると Te 金属の寄与が大きくなり、さらに、Te/Pd 比によらず、複数の Te 化合物種が形成されている可能性が高くなった。したがって、触媒性能を考察する際には、複数の Te 化学種を考慮しなければならないことが明らかになった。