

CO₂をエタノールに転換する触媒の研究：担持 [Rh₁₀Se]クラスターの構造，電子状態の制御

泉 康雄・倉片 洋・秋鹿 研一

東京工業大学大学院総合理工学研究科 226 横浜市緑区長津田町 4259

(1995年12月13日受理)

Study of Catalyst for Ethanol Synthesis from CO₂: Structural and Electronic Controls of Supported [Rh₁₀Se] Cluster Catalyst

Yasuo IZUMI, Hiroshi KURAKATA and Ken-ichi AIKA

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226

(Received December 13, 1995)

Seを含んだ金属クラスターの構造，電子状態を制御し，効率よく選択的な触媒作用が進行する系を開発した。Se原子をRh原子10個の骨格内に包蔵した[Rh₁₀Se(CO)₂₂]²⁻クラスターをTiO₂に担持した触媒は，CO₂をエタノールに高活性(8.0 mol・cluster⁻¹ min⁻¹)かつ高選択的(～83%)に転換した。触媒反応前の真空処理温度とエタノール合成活性との関係を見ると，623Kで真空処理した場合に活性最大となった。Rh, Se K吸収端EXAFS解析より，Se-Rh結合距離は623K真空処理のとき2.41Åで極小値をとり，活性最大温度と対応した。包蔵Seを取り囲む[Rh₁₀]クラスター骨格は真空処理温度を上昇させていくに従って，目玉焼きの白味のように中心のSeを覆ったまま徐々にTiO₂表面に2次的に広がったと考えた。XPSおよびSe K吸収端XANES測定より，包蔵Seはelectron acceptorとして働いていることが分かった。以上から，バルク内部Seからのコントロールにより，Rh表面でのメタン生成が抑制された(ロジウム金属的からロジウムカルコゲナイド的になった)と考えられる。

一方，[Rh₁₀Se(CO)₂₂]²⁻の代わりに炭素を包蔵する[Rh₆C(CO)₁₅]²⁻や何も包蔵しないRh₆(CO)₁₆クラスターを用いた場合，あるいは[Rh₁₀Se(CO)₂₂]²⁻をSiO₂, Al₂O₃またはMgOに担持した場合はいずれもエタノールへの転換の効率が非常に悪いかゼロだった。エタノール合成に必要な因子として，上記の包蔵SeによるRh表面のコントロールのほかに，[Rh₁₀Se]とTiO₂との界面にCH₃O₂種ができる必要があると考えられる。このCH₃O₂種が，素早くRh上のCH₃と反応することにより，エタノールが選択的に合成されたものと推定した。[Rh₁₀Se]クラスターをTiO₂表面への吸着分子と考え，その構造変換，電子状態の変化と触媒作用との関わりについて述べる。

1. 吸着分子とクラスター

吸着分子と表面との関わりを追究することは，表面での不均一触媒反応をより自在に操ること(より有効なtarget productを，効率的，選択的に得る)に直接繋がっていくと思われる。表面科学の分野において，吸着分子の反応性は非常に大きなテーマであり，例えば，X線光電子分光(XPS)，低速電子線回折(LEED)，赤外・ラマン分光(IR, Raman)，走査型トンネル顕微鏡(STM)，電子エネルギー損失分光(EELS)，表面X線吸収分光(表面XAFS)等

を用いて，吸着分子と表面との関わりを明らかにしようとする研究がなされてきた。

今回筆者はモデル表面として金属クラスター([Rh₁₀Se(CO)₂₂]²⁻)を担持させた系を選んだ。XAFS(EXAFS, XANES)を駆使して，[Rh₁₀Se]を骨格とするクラスター構造を制御し，またSeという強いelectron acceptorとRhとの結合距離を制御することにより，反応表面である[Rh₁₀]の触媒作用を操ることを試みた。

担持クラスターと吸着分子との相互作用に関する研究例としては，筆者の総説^{1,2)}を参照されたい。今回取り上

げたいのは、モデル表面として担持させた金属クラスター自身を吸着分子として促えることができ、その反応制御を指向した研究である。 $[\text{Pd}_{13}(\text{CO})_x]$ 種についてゼオライト内壁プロトンとの $[\text{Pd}_0\text{-H}_x]^{+}$ のような電子欠損のクラスター形成が提案されており³⁾、EXAFSにより結合距離 $r_{\text{Pd-O(6)}}=2.11\text{--}2.76\text{\AA}$ に内壁表面の酸素原子($\text{O}_{(6)}$)とクラスターとのinteractionが示唆されている^{4,5)}。この担持クラスターは電子状態のmodificationを受けてゼオライト内壁表面に吸着した分子と考えることができ、ヒドロホルミル化、メチルシクロペンテン、ネオペンテンの水素化分解反応との関連が報告されている⁶⁻⁷⁾。

$[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_8]$ および $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-N})\text{H}_4]$ 種についても $[\text{Ru}_6]$ クラスター骨格内に包蔵されたCあるいはN原子による電子供与を受けた担持クラスター形成が報告されている⁸⁻¹⁰⁾。これらの場合、触媒反応中に反応ガスCOあるいは H_2 の吸着によりクラスター骨格サイズが伸張して、メタノール合成等の選択的触媒バスへの反応制御が実現されている。 $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_8]$ および $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-N})\text{H}_4]$ 種は、触媒反応進行に伴い自らの構造変換により選択的反應制御を行う、reactiveな吸着分子と捉えることができる。

2. エタノールを合成する環境触媒

ここで若干本題からずれるが、 CO_2 からエタノールを合成する触媒の開発に焦点を絞った背景を簡単に説明する。現在、環境と人間との「共存」という問題がクローズアップされてきており、環境問題に対処するためには、今後は廃棄物を減らす、といったようなネガティブな対応だけでなく、廃棄物を有用な物質に積極的に転換するような対応が強く求められている。積極的な対応のひとつとして触媒の利用による高効率転換が考えられようが、我々は新規な反応系により、上記でいうところの廃棄物である CO_2 を工業用溶剤、燃料、合成原料、また飲料等の原料であるエタノールに転換する触媒の研究を行うことにした¹¹⁾。

触媒を用いてアルコールを合成する例として、CuとZnOに Cr_2O_3 等の添加物を加えた固体触媒系による、工業的メタノール合成がある¹²⁾。しかし、エタノールについては、触媒による C_1 化合物からの合成は難しく、主として炭水化物から生物化学的に、または触媒的にエチレンを水和して製造されている。COガスを水素化する場合、CO結合が非解離的に水素化されればメタノールになるが、エタノールができるためにはCO解離を経て反応途中にできた $\text{CH}_x(x=1\text{--}3)$ 種が別のルートで生じた非解離的な $\text{CH}_y\text{O}_z(y=0\text{--}3, z=1\text{--}3)$ 種と反応する必要がある。そのためには、固体触媒の表面にCO解離的、非解離的、両方の反応性を併せもった反応サイトが存在するか、あるいはそ

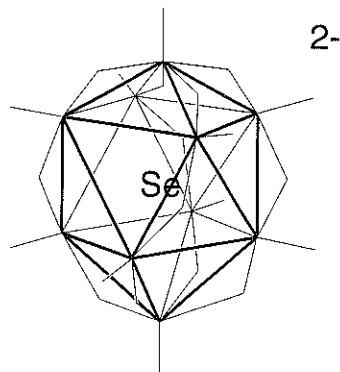


図1 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}(\text{CO})_{22}]^{2-}$ クラスターの構造

れぞれの性質をもった2つの反応サイトが化学結合レベルで隣接して存在する必要があることになる。このような事情から高選択的な触媒系の実現は難しく、通常は CH_4 種が CH_3O_2 種と結合することなく、金属上で単に水素化されてメタンが主に生成してしまう場合が多く、エタノールは少量しか(低選択的にしか)生成しない場合がほとんどである¹³⁻¹⁵⁾。 CO_2 からの生成はさらに難しい^{16,17)}。

3. エタノール合成反応

Rhは一般にCOや CO_2 を水素化して主としてメタンを合成することが知られている。我々はクラスター内の包蔵SeによりRhの電子状態の変化を与えた $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]$ クラスター触媒を用いて、 CO_2 水素化反応を行った¹¹⁾。

$[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]_2^+[\text{Rh}_{10}\text{Se}(\text{CO})_{22}]^{2-}$ (図1)を予め真空処理(573K)した TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 または MgO と精製したTHF中で反応(290K, 2h)させ、THFを留去した後、真空処理により脱カルボニルして触媒とした。Rhの担持量は TiO_2 と Al_2O_3 で1.3、 SiO_2 で2.8、 MgO で1.6wt%とした。同様の手順で $[\text{PhCH}_2\text{NMe}_3]_2^+[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ からも担持Rhクラスター触媒を調製した(Rh 1.3 wt%)。順に $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{oxide}$ 、 $[\text{Rh}_6\text{C}]/\text{oxide}$ 、 $[\text{Rh}_6]/\text{oxide}$ のように表記することにする。

623–653Kで真空処理した後、623Kで水素処理し、次いで623Kで触媒反応(全圧47kPa, $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/2$)を行ったところ、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]$ 触媒の活性は担体の種類に大きく依存することが分かった(表1)。 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{TiO}_2$ はエタノール($3.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$)と少量のメタンを生成(表1b)したが、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{MgO}$ ではメタンのみを生成し、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{SiO}_2$ ではまったく活性がなかった(表1g-i)。

次に、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{TiO}_2$ について反応条件、処理条件を変化させてみた。反応温度を523から723Kに上昇させていくと(真空処理、水素処理温度は623K)、エタノール合成活性は $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ まで上昇したが、選択率は83から

表1 担持[Rh₁₀Se]クラスター触媒の各処理条件, 反応条件における, CO₂からのエタノール合成反応

担体	真空処理 温度/K	触媒反応 温度/K	初期反応速度 / 10 ⁻³ molh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹		エタノール 選択率/mol%
			エタノール	メタン	
a TiO ₂	623	523	1.9	0.4	83
	623	623	3.7	1.4	71
	623	723	6.0	5.8	51
d	813	523	0.9	0.4	71
e	813	623	2.1	1.4	59
f	813	723	4.7	5.9	42
g Al ₂ O ₃	653	623	0	0.15	0
h MgO	623	623	0	0.04	0
i SiO ₂	623	623	0	0	0

触媒の前処理として上記真空処理の後, 水素処理 (623 K, 1 h) を行った。

51%に下がった(表1a-c)。次に真空処理温度を523-813Kの範囲で変化させてみた。反応温度623Kでの触媒反応について, エタノール合成速度比は真空処理温度523, 623, 823Kで0.26:1:0.57であり, 中間の623Kが最適の処理温度であることが分かる(表1b,e)。エタノール選択率についてみると, 反応温度523Kでの触媒反応でそれぞれ11, 83, 71%であり, やはり中間の623Kが最適の処理温度であった。質量分析法でも追跡してみたところ, [Rh₁₀Se]/TiO₂上での反応に従い, m/e=45, 31, 27およびm/e=16, 15のピークが増大していった。それぞれエタノール, メタンと考えられる。これに対し, m/e=44(CO₂), m/e=2(H₂)のピークは徐々に減少していった。

[Rh₁₀Se]/TiO₂ (623Kで真空処理, 水素処理, 触媒反応)についてCO-H₂反応(36kPa)も行ってみた。メタン(3.1×10⁻⁴mol・h⁻¹g_{cat}⁻¹)の他に少量のCO₂, C₂H₆を生成したが, 全体的な活性(4.6×10⁻⁴mol・h⁻¹g_{cat}⁻¹)は相当する反応条件のCO₂-H₂反応(表1b)より一桁以上, 低かった。

TiO₂が担体としてエタノール合成に有効であったことから, [Rh₆C]/TiO₂, [Rh₆]/TiO₂およびRh(NO₃)₃から調製したRh/TiO₂(Rh 0.5 wt%)についてのエタノール合成活性と比較してみることにした。[Rh₆C]/TiO₂はエタノールを生成するものの速度, 選択率とも[Rh₁₀Se]/TiO₂に大きく劣った(表2 a, b)。[Rh₆]/TiO₂およびRh/TiO₂ではメタンしか生成しなかった。ロジウムクラスター内の包蔵原子(Se, C)の存在は, Rh上でのエタノール合成の必要条件のひとつかもしれない。

表2 [Rh₁₀Se]/TiO₂クラスター触媒とほかのTiO₂担持ロジウム触媒とのCO₂からのエタノール合成反応性の比較

前駆体	真空処理 温度/K	初期反応速度 / 10 ⁻³ molh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹			エタノール 選択率 / mol%
		エタノール	メタン	C ₂ 以上の炭化水素	
a [Rh ₁₀ Se(CO) ₂₂] ²⁺	623	3.7	1.4	0	71
b [Rh ₆ C(CO) ₁₅] ²⁺	673	0.4	1.2	2.4	10
c Rh ₆ (CO) ₁₆	593	0	6.2	0	0
d Rh(NO ₃) ₃	—	0	1.8	0	0

触媒の前処理として上記真空処理後, 水素処理 (623 K, 1 h) を行った。ただしdについては623 Kで酸素/水素処理を行った。触媒反応温度は623 K

4. X線吸収スペクトルによる触媒のキャラクタリゼーション

4.1 XANES

担持[Rh₁₀Se]触媒およびクラスター触媒の原料として用いた[N(PPh₃)₃]₂[Rh₁₀Se(CO)₂₂]²⁻結晶, また参照として, [N(PPh₃)₃]₂[Rh₆Se₂(CO)₆]²⁻結晶, Rh₃Se₈合金粉末, Se粉末についてSe K吸収端XANESを高エネルギー放射光実験施設BL10B, 6Bで測定した(共同利用研究課題番号95G226)。
[Rh₁₀Se]/TiO₂以外のサンプルはBL10Bで透過法で測定した。[Rh₁₀Se]/TiO₂についてはBL6Bで集光したX線により蛍光法で測定した。Se粉末について, BL10Bと6Bそれぞれで測定した。これをもとに, 1s→4p電子遷移ピークの定量の際に, 両者の分解能の差(BL10BでSi(311), BL6BでSi(111)をモノクロメーターに使用した)を補正した。波数はSe粉末(12657.7eV, 吸収後ピーク最大)を基準に補正した。

1sから4pへの電子遷移に相当する第1ピーク(図2)の位置は[Rh₁₀Se(CO)₂₂]²⁻の担持前後で12656.8-12658.0eVであり, 概して, Se粉末やRh₃Se₈粉末(12658.6eV)よりもマイナス的であることが分かる(表3)。しかしここでモノクロメーターの分解能(9keV付近で, BL10B, 6Bでそれぞれ約1および2eV)等から考えて, Se K吸収端XANESでのケミカルシフトは有意な差かどうか, ぎりぎりの程度である。そこで1s→4p電子遷移ピーク強度から4pの非占有度を見積もって, Seの電子状態の指標とすることを試みた。図2Aで, ほぼneutralと考えられるSe(d)やRh₃Se₈(c)では, 多重散乱領域以降(約12670eV以降)の吸収に対して1s→4p電子遷移ピークが非常に強い。これに対し, マイナス的と考えられる(XPSによれば-2~-1価的, 後述)[Rh₁₀Se]/TiO₂の1s→4p電子遷移ピークはかなり弱くなっている(図2A (f))。[Rh₁₀Se]中のSeはelectron acceptor的なため4pがほぼ占有されてしまい, 1s→4p電子遷移が著しく弱まったと考えればうまく説明がつく。

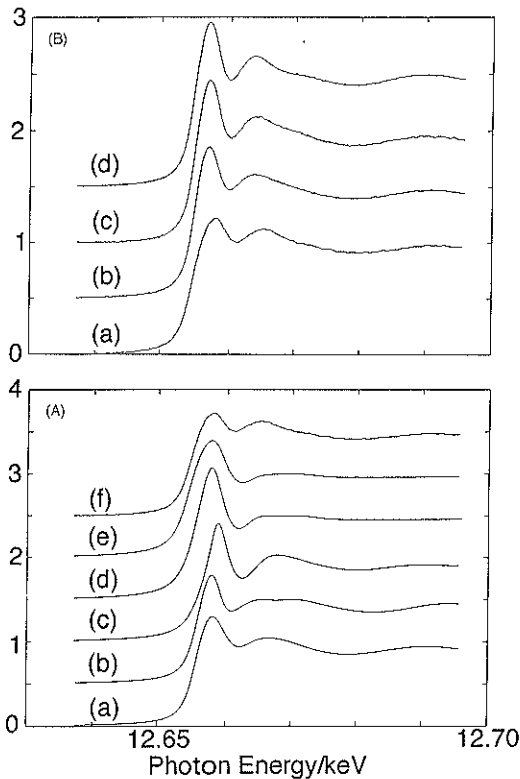


図2 Se K 吸収端 XANES。

(A) $[N(PPh_3)_2]_2[Rh_{10}Se(CO)_{22}]^{2-}$ 結晶 (a), $[N(PPh_3)_2]_2[Rh_{10}Se_2(CO)_6]$ 結晶 (b), Rh_3Se_8 合金 (c), Se 粉末 (d), (e), $[Rh_{10}Se]/TiO_2$ (真空処理 623 K) (f)。 (a)–(d): Si(311) モノクロメーター使用 (10B), (e), (f): Si(111) モノクロメーター使用 (6B)。
(B) 623 K で真空処理した $[Rh_{10}Se]/TiO_2$ (a), $[Rh_{10}Se]/MgO$ (b), $[Rh_{10}Se]/Al_2O_3$ (c), $[Rh_{10}Se]/SiO_2$ (d)。 (a): Si(111) モノクロメーター使用, (b)–(d): Si(311) モノクロメーター使用

$[Rh_{10}Se(CO)_{22}]^{2-}$ 結晶の Se を仮に XPS をもとに -2 価とし、さらに上記のように Se についてのスペクトルを基準にしてモノクロメーターの差による分解能の差を考慮に入れると、 $[Rh_{10}Se]/TiO_2$, $[Rh_{10}Se]/SiO_2$, $[Rh_{10}Se]/Al_2O_3$, $[Rh_{10}Se]/MgO$ の Se (図 2B) はそれぞれ約 -1.4 , -0.8 , -0.9 , -1.5 価に相当した。同じ $[Rh_{10}Se(CO)_{22}]^{2-}$ から調製しても担体の種類により $-0.8 \sim -1.5$ 価程度まで幅がある。いわゆる SMSI (strong metal-support interaction) 効果がよく報告されている TiO_2 について、包蔵 Se はよりマイナス的であったことから、 TiO_2 表面と強く相互作用した $[Rh_{10}Se]$ 種がエタノール合成の活性点であることが示唆される。

図 2 の各スペクトルとも 12662–12675 eV 付近にもよりブロードなピークが見られる。担持 $[Rh_{10}Se]$ (B) のピークは $[Rh_{10}Se(CO)_{22}]^{2-}$ 結晶 (A (a)) の波数、強度に似ているが、 -2 価と比べてプラス的なサンプル ($[Rh_{10}Se]/SiO_2$, $[Rh_{10}Se]/Al_2O_3$) ほど低エネルギー側にシフトしている (表 3)。これら包蔵型 Se と類似して、 Rh_3Se_8 ($[Se_6]$ 正八面体が頂点を共有しつつ連なる構造で、Rh は $[Se_6]$ の中心に入る) (図 2A (c)) も 12667.8 eV にピークをもったが、Se 金属 (A (d)) および Se が $[Rh_3]$ の三角形の両側にむき出しになっている $[Rh_3Se_2(CO)_6]$ 結晶 (A (b)) ではこの領域に弱いピークが 2 つ見られたのが特徴的であった。

4.2 EXAFS

XANES の場合と同様、 $[Rh_{10}Se]/TiO_2$ 触媒の Rh K 吸収端 EXAFS を BL10B で、Se K 吸収端 EXAFS を BL6B で測定した。

$[Rh_{10}Se]/TiO_2$ の真空処理温度を変化させていったときの Rh K 吸収端 EXAFS の解析結果を表 4 に示す。523 K 真空処理では配位数 $N_{Rh-Rh} = 4.8$ で担持前の $[Rh_{10}Se(CO)_{22}]^{2-}$ 結晶 (図 1) の場合と同じく 4.8 (表 4a) であり、また Se の edge jump が担持および加熱により変化しないことから、523 K 真空処理では単に脱カルボニルされただけで、図 1 の

表 3 Se K 吸収端 XANES の第一ピークエネルギーと相対強度

サンプル	サンプル状態	第一ピーク ($1s \rightarrow 4p$)		第二ピーク	
		モノクロ メーター	エネルギー/eV (ピーク頂上) 強度 ^a	エネルギー/eV (吸収最大)	
$[Rh_{10}Se]/TiO_2$	623 K 真空処理	Si(111)	12657.7	1.22	12665.2
$[Rh_{10}Se]/SiO_2$	623 K 真空処理	Si(311)	12656.8	1.46	12663.6
$[Rh_{10}Se]/Al_2O_3$	653 K 真空処理	Si(311)	12656.8	1.45	12664.1
$[Rh_{10}Se]/MgO$	623 K 真空処理	Si(311)	12657.0	1.36	12663.9
$[N(PPh_3)_2]_2[Rh_{10}Se(CO)_{22}]^{2-}$	結晶	Si(311)	12658.0	1.29	12666.4
$[N(PPh_3)_2]_2[Rh_3Se_2(CO)_6]$	結晶	Si(311)	12657.8	1.29	12665.6, 12670.4
Rh_3Se_8	粉末	Si(311)	12658.6	1.41	12667.8
Se	粉末	Si(111)	12657.7	1.40	—
		Si(311)	12657.7	1.57	12666.3, 12670.4

^a12670 eV での強度を 1 としたときの強度

[Rh₁₀Se]骨格形状はほぼ維持されたまま、Rh-O_(s)結合を介してTiO₂表面に固定されていると考えられる。

623K 真空処理により、 $N_{\text{Rh-Rh}}$ は4.8から4.0に減少し、 $N_{\text{Rh-O(s)}}$ は1.2 (523K処理) から1.5に増加した(表4b)。623K 処理により、[Rh₁₀Se]骨格の内側でTiO₂表面側に配位していると考えられる[Rh₃]面の3つのRh-Rh結合が完全に切断され、代わりにRh-O_(s)結合が増えたと考えればこの配位数の変化がほぼ説明できる。813K 処理では $N_{\text{Rh-Rh}}$ はさらに小さく(3.0)、 $N_{\text{Rh-O(s)}}$ はさらに大きくなった(1.7, 表4c)ことから、[Rh₁₀Se]骨格は真空処理温度を上昇させていくにつれて次第にTiO₂表面と反応し、Seを中心に据えた“目玉焼き”を作るかのようにTiO₂表面に広がってエタノール合成の活性点を形成した(図3)と推定できる。エタノール合成反応に最適の条件(623K 処理, 表1)があることと併せて考えると、目玉焼きの“焼き加減”がエタノール合成の効率を大きく左右するといえる。こうした真空処理による構造変化に対して、水素処理 (623K) では大きなクラスター構造変化は見られなかった。

TiO₂ 以外を担体として用いた場合についてみると、

表4 [Rh₁₀Se]クラスター触媒の真空処理条件を変えていったときのRh K 吸収端EXAFSのカーブフィッティング解析結果

担体	真空処理 温度/K	Rh-Rh ^a		Rh-Se ^a		Rh-O _(s) ^a		R_f / %
		N	$r/\text{\AA}$	N^b	$r/\text{\AA}$	N	$r/\text{\AA}$	
a TiO ₂	523	4.8	2.69	(1.0)	2.45	1.2	2.10	0.10
b	623	4.0	2.72	(1.0)	2.41	1.5	2.09	0.12
c	813	3.0	2.75	(1.0)	2.43	1.7	2.13	0.41
d SiO ₂	623	2.9	2.74	(1.0)	2.42	1.4	2.13	0.17
e Al ₂ O ₃	653	3.7	2.72	(1.0)	2.41	1.1	2.06	0.35
f MgO	623	2.7	2.70	(1.0)	2.39	2.0	2.18	0.69

^a Rh foil(Rh-Rh結合), Rh₃Se₈(Rh-Se結合), Rh₂O₃(Rh-O結合)のEXAFSから抽出したモデルパラメーター使用。^b 固定して解析した

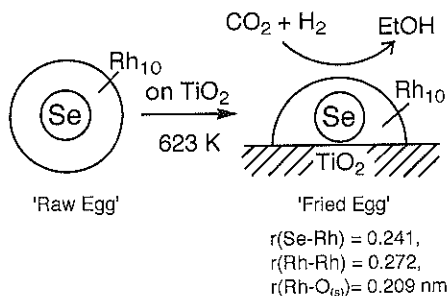


図3 “目玉焼き”型 [Rh₁₀Se]/TiO₂ 触媒の調製とエタノール合成活性点構造

623–653K 真空処理後, [Rh₁₀Se]/Al₂O₃, [Rh₁₀Se]/SiO₂, [Rh₁₀Se]/MgO について $N_{\text{Rh-Rh}} = 2.7\text{--}3.7$ (表4d–f) であった。[Rh₁₀Se]/TiO₂ の場合の813K の場合 (3.0) 程度までRh-Rh結合は破壊されており、焼きすぎた目玉焼きに相当する。一方、TiO₂ 担体で触媒原料を替えた [Rh₆C]/TiO₂, [Rh₆]/TiO₂, および含浸 Rh/TiO₂ については $N_{\text{Rh-Rh}} = 7\text{--}10$ であった。これらの場合は担持 [Rh₁₀Se] の場合と異なり、Rh クラスターが真空処理 (623K) により凝集してしまっていることが分かる。

623K で真空処理した [Rh₁₀Se]/TiO₂ について、Se K 吸収端側からもEXAFSスペクトルを図4に示す。Se-Rhの1波でカーブフィッティングすると $r_{\text{Se-Rh}} = 2.41\text{\AA}$ となったが、図4bをよく見ると主ピークの短距離側に弱い肩がある。それをTiO₂ 表面の酸素原子との結合を想定してSe-Rh, Se-Oの2波でカーブフィッティングを行うと、 $r_{\text{Se-Rh}} = 2.41$, $r_{\text{Se-O(s)}} = 1.97\text{\AA}$ となり(表5)、 R_f (収束因子) は1波の場合より向上した。 $r_{\text{Se-Rh}}$ の値はRh K 吸収端側からの $r_{\text{Rh-Se}}$ の値(表4b)と一致している。同様に[Rh₁₀Se]/SiO₂ についても、2波(Se-Rh, Se-O)でカーブフィッティングを行うと、 $r_{\text{Se-Rh}} = 2.42\text{\AA}$ となって(表5b)、やはり1波の場合より R_f は向上し、結合距離はRh K 吸収端側からの $r_{\text{Rh-Se}}$ (表4d) と一致した。Rh K および Se K 吸収端EXAFSを併用することで解析結果がより確からしくなったといえる。

5. XPS

623K で真空処理した [Rh₁₀Se]/TiO₂ についてXPS測定を行った(VG, ESCALAB202I)。Se 3d_{5/2} の binding energy は53.7eVに観測され、Se 金属(55.9eV)、ZnSe(53.5eV)と比較してTiO₂ 上で目玉焼き状態の[Rh₁₀Se]中のSeは-2~-1価的であったと考えられる。一方、Rh 3d_{5/2, 3/2} の主ピークはそれぞれ307.0, 311.7eVに観測された。ピークはいずれも高エネルギー側がややふくらみをもっていた。このRh 3d_{5/2, 3/2} の半値幅は1.1–1.5eVであったことを考え併せて、(i) -2価のSeの対カチオンとしてRhが平均して~+0.2価、(ii) TiO₂ のO_(s)に接したRhのみ cationic でほかはneutral的であった、(iii) Rhはほぼneutral的で表面付近のTiO₂も含めて電荷はバランスしていた、いずれの可能性も考えられる。623Kで真空処理した[Rh₁₀Se]/TiO₂について、EXAFSからSe-Rh結合はRh K, Se K 吸収端いずれからも2.41Åと文献例^{19–20)} およびRh₃Se₈($r_{\text{Se-Rh}} = 2.492\text{--}2.500\text{\AA}$)に比べて共有結合的に短い。図1の結晶の場合に比べてcontractしたクラスター内の10個のSe-Rh結合はほぼ等価であることが推測できる。したがって、(i) か (iii) の可能性が高い。

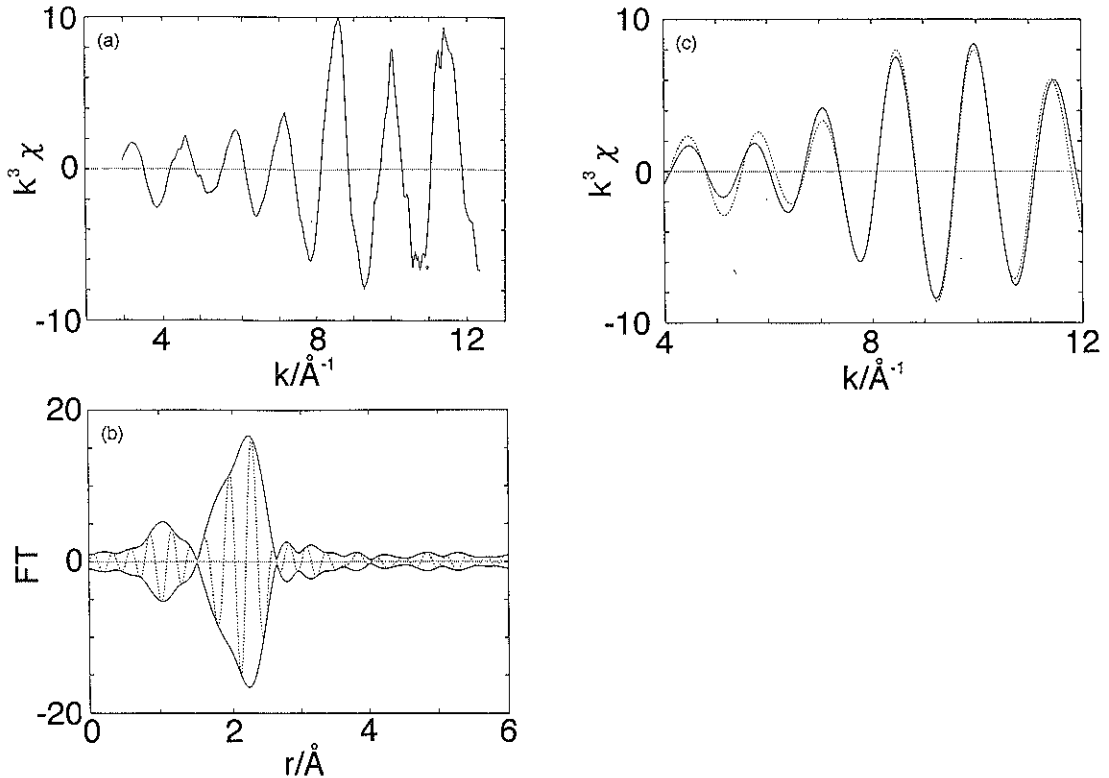


図4 [Rh₁₀Se]/TiO₂(623Kで真空処理後)についてのSe K吸収端EXAFS。
(a) $k^3\chi$, (b) そのフーリエ変換(点線は虚数部), (c) カーブフィッティング

表5 担持[Rh₁₀Se]触媒のSe K吸収端EXAFSのカーブフィッティング解析結果

担体	真空処理温度/K	Se-Rh ^a		Se-O ^a		$R_I / \%$
		N	$r/\text{\AA}$	N^b	$r/\text{\AA}$	
a TiO ₂	523	4.3	2.44	—	—	3.1 ^c
	623	3.7	2.41	(1.0)	1.97	3.0
	813	4.1	2.42	(1.0)	1.98	0.6
b SiO ₂	623	3.9	2.42	(1.0)	1.95	1.3

^a [N(PPh₃)₂]⁺[Rh₃Se₂(CO)₆]⁻結晶 (Se-Rh結合), SeO₂粉末 (Se-O結合)から抽出したモデルパラメーター使用。^b 固定して解析した。^c 2波では収束しなかった。

6. FT-IR

623Kで真空処理した[Rh₁₀Se]/TiO₂について, CO₂-H₂反応条件 (47kPa, 523K) でFT-IR 観察を行った。2965(w), 2883(w), 2919(w), 2853(w), 2174(m), 2108(m), 1614(m), 1243(m)cm⁻¹のピークは反応進行に従って徐々に強度が増加していった。3390(s), 3239(m, br)cm⁻¹のピークは反応ガス導入前から観測され, 反応進行にかかわらず一定の強

度だった。CO₂+D₂を用いて同位体置換した実験と合わせて, 増加していったピークは[Rh₁₀]上の吸着CH₃(2965, 2883), CH₂(2919, 2853), CO(2174, 2108)と, TiO₂あるいは[Rh₁₀]上のCO₃種(1614, 1243cm⁻¹)に帰属でき, 一定だったピーク(3390, 3239cm⁻¹)はTiO₂上のOH種と考えた。

上に述べたCO₂+D₂中での同位体置換で-OHから-ODへ置換する方がCO₂+H₂中で-ODから-OHへ置換する場合より23%程度, 置換速度が遅かった。これはエタノール生成がやはり同位体効果をもつ($r_{\text{CO}_2+\text{D}_2}/r_{\text{CO}_2+\text{H}_2}=0.2-0.3$)ことを考えると興味深い。

7. エタノール合成経路についての考察

FT-IRの測定結果より, CO₂は[Rh₁₀Se]上で解離され, やはり[Rh₁₀Se]上で解離されたH(a)によってCH₂(a), CH₃(a)種を生成すると考えられる。一方, CO₂はTiO₂上へCO₃(a)として吸着していることがわかる。エタノール生成に関して水素同位体効果がみられたことと, TiO₂表面でOH(a), OD(a)の置換速度に対しても同位体効果がみられたことより, エタノール生成過程にはTiO₂表面のOH基等の水素による水素化過程が含まれていると推定した

(例えば $\text{CO}_2(\text{a})$ が $\text{OH}(\text{a})$ により水素化され CH_3O_2 種が生成する等)。参照実験として、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]/\text{SiO}_2$ と TiO_2 を物理混合して $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 反応を行ったところ、エタノールは生成しなかった。これより、エタノール生成は $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]$ と TiO_2 の界面ごく近傍で起こっていると考えられる。623K真空処理後、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]$ は金属ロジウムの性質よりむしろ、Rh selenide的になり、 $\text{CH}_3(\text{a})$ を安定化させ CH_4 生成を抑制している。 $\text{H}(\text{a})$ と反応してメタンを生成する反応より、 TiO_2 との界面ごく近傍の CH_3O_2 種との反応へとスイッチしてエタノールが生成すると考えられる。

8. おわりに

$[\text{Rh}_{10}]$ 骨格の内部から、Seが間接的に触媒反応パスをメタン合成からエタノール合成にスイッチする例を示してきた。ここでSeはマイナス的であったが、包蔵原子としてややプラス的な炭素、窒素の例も報告されており^{8, 10)}、やはり炭素や窒素が $[\text{Ru}_6]$ や $[\text{Rh}_6]$ 骨格内部から触媒反応パスをアルコール合成等へとスイッチしている。これらの研究例は通常知られている、外部から助触媒を添加する場合と比べて、内部から間接的に作用する新たな助触媒系と考えることができる。微小合金クラスターがロジウム、ルテニウム金属とは極端に異なった触媒反応性を示している点からは、その電子状態について、今後より精密な研究が必要と考える。紙面の都合で詳しく書けなかったが、 $[\text{Rh}_{10}\text{Se}]$ と TiO_2 の組合せでのみ、エタノールを選択的に生成した理由についても、SeによるRhの電子状態およびクラスター構造のコントロールのみだけでは説明できず、別の機会に反応機構的な理由を報告する予定である²¹⁾。

文 献

- 1) 泉 康雄, 岩澤康裕: 現代化学 10月号, 16 (1995).
- 2) Y. Izumi and Y. Iwasawa: CHEMTECH **24** (July), 20 (1994).
- 3) L. Sheu, H. Knözinger and W. M. H. Sachtler: J. Am. Chem. Soc. **111**, 8125 (1989).
- 4) Z. Zhang, H. Chen and W. M. H. Sachtler, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**, 1413 (1991).
- 5) Z. Zhang, B. Lerner, G. Lei and W. M. H. Sachtler: J. Catal. **140**, 481 (1993).
- 6) Y. Yin, Z. Zhang and W. M. H. Sachtler: J. Catal. **139**, 444 (1993).
- 7) Z. Karpinski, S. N. Gandhi and W. M. H. Sachtler: J. Catal. **141**, 337 (1993).
- 8) Y. Izumi, T. Chihara, H. Yamazaki and Y. Iwasawa: J. Phys. Chem. **98**, 594 (1994).
- 9) Y. Izumi and K. Aika: J. Phys. Chem. **99**, 10336 (1995).
- 10) Y. Izumi and K. Aika: J. Phys. Chem. **99**, 10346 (1995).
- 11) H. Kurakata, Y. Izumi and K. Aika: Chem. Commun. 389 (1996).
- 12) K. Klier: Adv. Catal. **31**, 243 (1982).
- 13) T. Koerts, W. J. J. Welters and R. van Santen: J. Catal. **134**, 1 (1992).
- 14) T. J. Lee and B. C. Gates: J. Mol. Catal. **71**, 335 (1992).
- 15) T. Inoue, T. Iizuka and K. Tanabe: Appl. Catal. **46**, 1 (1989).
- 16) N. Ikehara, K. Hara, A. Satsuma, T. Hattori and Y. Murakami: Chem. Lett. **2**, 263 (1994).
- 17) T. Iizuka, Y. Tanaka and K. Tanabe: J. Mol. Catal. **17**, 381 (1982).
- 18) Y. Izumi and Y. Iwasawa: J. Phys. Chem. **96**, 10942 (1992).
- 19) Y. Izumi, K. Asakura and Y. Iwasawa: J. Catal. **127**, 631 (1991).
- 20) Y. Izumi, K. Asakura and Y. Iwasawa: J. Catal. **132**, 566 (1991).
- 21) Y. Izumi, H. Kurakata and K. Aika, to be published.