



# アルミナ担持金属ナノ粒子触媒の化学状態及び局所構造解析

薩摩 篤, 織田 晃, 村田 和優, 小野田 純也  
名古屋大学

キーワード：ナノ粒子, スズ-白金触媒, メチルシクロヘキサン脱水素, XAFS

## 1. 背景と研究目的

近年, 新しいエネルギー源水素の需要が高まる中, 水素キャリアとしてメチルシクロヘキサン (MCH) - トルエン (TOL) が注目されている<sup>[1]</sup>. 水素生成する反応である MCH 脱水素において, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高活性を示す触媒の一つである. しかし, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反応中のコーク生成に伴って, 容易に失活する. 耐久性の向上を図るために, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> へのスズ (Sn) 等の異種の金属の添加が行われてきた. 我々はこれまでに Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Sn と Pt の最適な比を探索したところ, Sn/Pt 比 = 1 と 2 で高い活性と耐久性を両立できることを見出した. しかしながら, Sn/Pt 比の異なる Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の構造は未だ明らかでない. そこで, 本研究では XAFS 分光法を用いて Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pt 化学状態及び, 局所構造の解析を行った.

## 2. 実験内容

Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は含浸法によって調製した. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Pt loading: 2 wt%) と SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Sn loading: 0.24–3.7 wt%) を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に含浸担持し, 80 °C で一晚乾燥させ, その後, 大気下で 500 °C, 3 h 焼成した. 調製した Sn/Pt 比 = x/y のサンプルは Sn-Pt(x/y)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と表記した. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O を加えずに上記の方法で調製した. XAFS サンプルは触媒粉末をプレス機でディスク成型した後に, 600 °C で 30 min H<sub>2</sub> 還元を行った. H<sub>2</sub> 還元後, 大気に曝さずに N<sub>2</sub> 下でポリエチレンシートに密閉した. Pt L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS 測定はあいちシンクロトロン光センター BL5S1 で Si(111) 分光結晶を用いて透過法で行った.

## 3. 結果および考察

Fig. 1a に Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pt L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルを示す. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XANES スペクトルは Pt foil と類似しており, これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の Pt はほとんど金属状態で存在していることを示した. Sn/Pt 比 > 1 では, Sn/Pt 比が増加するにつれて 11567 eV 付近の White line 強度が減少した. これは Pt の電子密度の増加を表しており, Pt-Sn 合金での Sn から Pt への電子供与を示唆した. Figure 1b と 1c にそれぞれ Pt L<sub>3</sub>-edge EXAFS とフーリエ変換後の EXAFS スペクトルを示す. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には 1.6 と 2.5 Å 付近に散乱ピークが観察された. EXAFS フィッティングによると, Pt-O と Pt-Pt 配位数はそれぞれ 1.2 と 5.7 であり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に小さな Pt クラスタとして存在していることが示唆された. 一方で, Sn-Pt(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Pt-O, Pt-Pt, Pt-Sn の 3 つの shell を仮定することで良くフィッティングされ, それぞれの配位数は 0.7 と 2.6, 1.8 であった. したがって, Sn-Pt(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において Sn と Pt の合金ナノ粒子が主として存在していることが示唆された. 今後, 電子顕微鏡 (TEM) 等を用いて Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の更なる構造解析を進めて予定である.

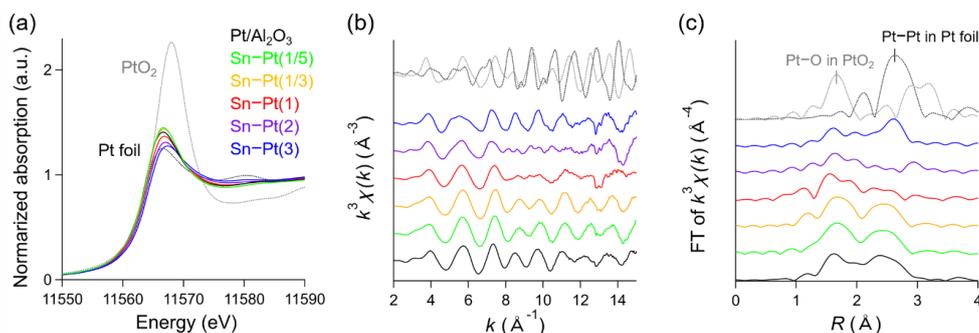


Fig.1 Pt L<sub>3</sub>-edge (a) XANES, (b) EXAFS, and (c) FTs of EXAFS spectra for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sn-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The black and gray dot lines indicate the Pt foil and PtO<sub>2</sub> references, respectively.