



## 無機固体表面が創る特異な貴金属粒子構造の解析

織田 晃, 小野田 純也, 壺橋 里紗  
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：Pt, トルエン, 水素化

### 1. 背景と研究目的

水素の効率的な貯蔵法として水素キャリアであるトルエン(TOL)の水素化が注目されている。TOL 水素化には Pt ナノ粒子触媒が有効である。これまでに TOL 水素活性における Pt 粒子のサイズ効果が報告されてきたが,<sup>[1],[2]</sup> サイズ依存の活性因子は未だ明らかになっていない。

我々は、粒子サイズが制御された Pt ナノ粒子担持 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性-構造相関を研究してきた。その過程で、Pt 粒子サイズの増大と共に結晶性 Pt ナノ粒子存在確立が増加すること、それによって触媒活性が向上することを見出した。これは Pt ナノ粒子の結晶性が重要な活性因子であることを示唆する発見である。しかし、結晶性 Pt ナノ粒子の定量定性を STEM 観察でのみ行っている現状であり、多角的に担持 Pt ナノ粒子の結晶性を評価する必要がある。本研究では、モデルの妥当性の検証を目的として、放射光粉末 X 線回折実験により、粒子サイズの異なる担持 Pt ナノ粒子触媒の構造評価を行った。

### 2. 実験内容

担持 Pt 触媒は含浸法によって調製した。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体として用いた。含浸後、50 % H<sub>2</sub>/Ar 流通下 (100 mL min<sup>-1</sup>), 200 °C で 10 分間還元処理し、サイズ制御された担持 Pt ナノ粒子触媒 (1.4-6.9 nm) を調製した。Pt ナノ粒子サイズは STEM 観察によって評価した。調製した試料を内径 0.5 nm のリンデマンガラスチューブに充填し、測定に用いた。測定波長は 1.0 Å (12.4 keV) とした。測定範囲は 20-80° , サンプル幅は 0.05° , スキャン速度は 2° min<sup>-1</sup> とした。

### 3. 結果および考察

Fig. 1a, c に Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Pt/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XRD パターンと Fig. 1b, d にその拡大図を示す。担体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造に由来する回折線のほとんどは Pt fcc 構造のそれと重なるため、Pt fcc ナノ粒子構造の生成を確認することが難しい。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造の回折線が観測されない 2θ = 50° 付近に注目すると、Pt fcc 構造として帰属できる回折線が観測されていることがわかる。その強度は Pt 粒子サイズが大きくなるにつれ成長しており、結晶性 Pt 粒子の形成を強く支持する。得られた結果は STEM 観察結果とよく対応し、TOL 水素化反応における活性点モデル、即ち結晶性 Pt ナノ粒子、の妥当性が強化された。

### 4. 参考文献

- [1] Pushkarev, V. et. al., *J. Catal.* **2012**, 292, 64–72.  
[2] Lang, H. et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14832–14836

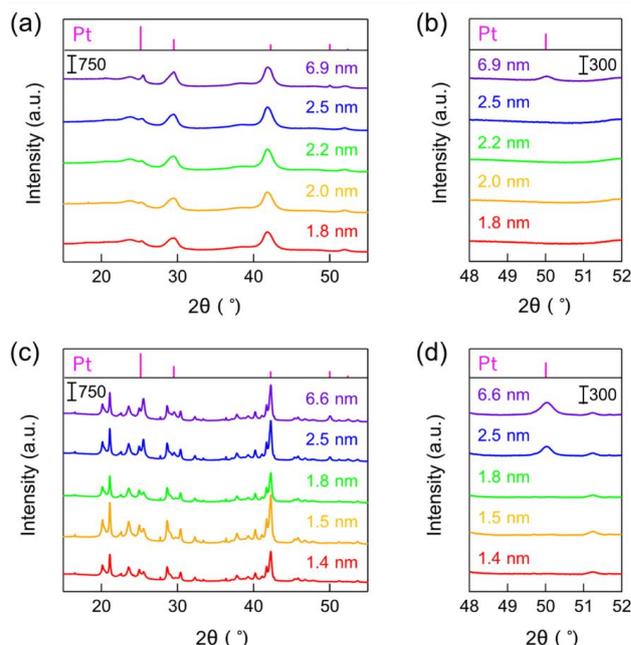


Fig. 1. X 線回折パターン：(a)と(b) Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c)と(d) Pt/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.