



Pt 原子触媒の局所構造解析

織田晃, 永田武史

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード : Pt, MnO₂, 低温 CO 酸化

1. 背景と研究目的

自動車排ガス成分の一つである CO を低温で浄化する触媒開発が望まれている。希少で高価な貴金属を用いた触媒設計が主流であるが、貴金属サイトは CO 被毒されやすいため、室温近傍で CO 酸化活性を示す貴金属触媒設計は未だ挑戦的課題として残っている。当研究グループは、高表面積を有し、且つ酸素欠陥を豊富に有する β -MnO₂ 担体を用いることで、CO 被毒耐性が高く且つ 0°C でさえ高い CO 酸化反応頻度を示す Pt 単原子触媒の設計に成功している。本研究では、この触媒の活性点、原子状 Pt サイト、の局所構造を明らかにすることを目的として、operando Pt L_{III}-edge XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

既報に従い、高表面積 β -MnO₂ を合成した。これを Pt(NO₃)₂ 水溶液に分散、蒸発乾固、乾燥させた後に、300°C で大気焼成することにより、0.2 wt% Pt 担持 β -MnO₂ 触媒を得た (以下、Pt₁/ β -MnO₂ と称する)。これを 10 ϕ のディスクに成型し、BL5S1 保有の in situ 蛍光 XAFS セルにセットした。20% O₂/He フロー下、300°C で焼成したのちに、25°C に降温放冷し、温度が安定してから反応ガス (0.3% CO/ 20% O₂/ He) を導入した。反応前後の試料について蛍光 XAFS 測定を行い、XANES と EXAFS の解析を行った。

3. 結果および考察

図 1 (左) に、反応ガス導入前後における XANES を示す。反応過程で XANES 波形はほとんど変化しなかったことから、反応条件下で Pt は安定に β -MnO₂ 上に固定されていることがわかった。また、標準試料としての PtO₂ の XANES 波形と酷似していることから、Pt(IV) の酸化状態であることもわかった。

図 1 (右) に FT-EXAFS を示す。第一配位圏に Pt-O 後方散乱に由来するローブが、第二配位圏には Pt-O と Pt-Mn 後方散乱に由来するローブが観測された。Pt-Pt 後方散乱に由来するローブは全く観測されなかった。これらの結果から、反応条件下で Pt は原子状 Pt^{IV} 種として β -MnO₂ 表面に固定されていることが明らかとなった。

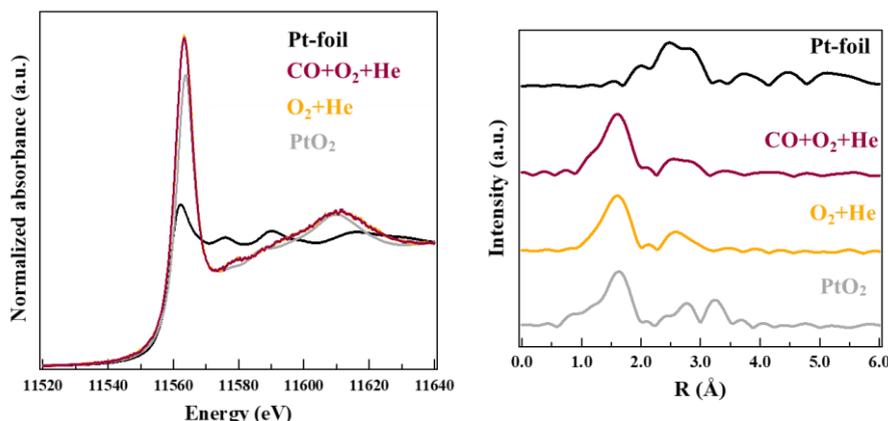


図 1. 20% O₂/He または 0.3% CO/ 20% O₂/ He 混合ガス下での Pt₁/ β -MnO₂ の(左) XANES および (右) FT-EXAFS スペクトル。比較のため標準試料としての Pt-foil および PtO₂ の結果も示している。