



AichiSR

## 卑金属ナノ粒子あるいは酸化物の表面に固定された 貴金属単原子サイトの局所構造解析

織田晃, 木村友哉, 藤田堯久  
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：貴金属単原子

### 1. 背景と研究目的

埋蔵量が豊富で安価な天然ガスを代替資源として活用する技術開発が望まれている。特に、様々な化学原料として利用でき、且つ輸送・貯蔵に適したアルコール、アルデヒド、カルボン酸への選択酸化プロセスの構築が望まれている。しかし、天然ガス中に含まれるメタン、エタンや大気中の酸素は高い安定性を有し、更には目的生成物が出発原料よりも酸化されやすいといった悪条件がそろうため、天然ガスを高効率に有用物質へ選択酸化する触媒の設計は今でも挑戦的課題として残っている。一方、我々は、極少量のPt原子をr-TiO<sub>2</sub>に固定することで、エタンからエタノールへの選択酸化に有効な反応場の設計に成功した。本研究ではそのPt原子の局所構造解析を目的としてPt L<sub>III</sub>-edge XAFS スペクトルの測定と解析を行った。

### 2. 実験内容

r-TiO<sub>2</sub>に0.01 wt%のPtを担持し、水素ガス流通下、300°Cで焼成し、大気暴露させずにN<sub>2</sub>ガス下で試料袋に封じた。この試料をPt<sub>1</sub>/r-TiO<sub>2</sub>と称する。Pt<sub>1</sub>/r-TiO<sub>2</sub>についてBL5S1でPt L<sub>III</sub>-edge XAFS測定を蛍光法で行った。解析にはAthenaとESRFで開発されたwavelet transform (WT) 解析ソフトを用いた。WTパラメーターとして $\kappa=7$ ,  $\sigma=1$ を用いた。

### 3. 結果および考察

Pt<sub>1</sub>/r-TiO<sub>2</sub>のPt L<sub>III</sub>-edge XAFS スペクトルのEXAFS領域から $k^3\chi(k)$ 関数を得た。これについてWT描写して得たWT-EXAFSをFigure 1aに示す。比較として、PtO<sub>2</sub>の結果もFigure 1bに示す。R=1.6 Å,  $k=6.5$  Å<sup>-1</sup>ではPt-O後方散乱のローブが観測された。R=2.5~3.0 Åでは $k=3.8, 7.5$ , および10.2 Å<sup>-1</sup>にローブが観測された。原子番号が高くなるにつれてローブ観測 $k$ 域が高くなることを考慮するとR=2.5 Å,  $k=7.5$  Å<sup>-1</sup>に観測されたローブはPt(O)-Ti後方散乱として帰属できる。一方、R=2.5 Å,  $k=7.5$  Å<sup>-1</sup>に観測されたローブはPt-Pt後方散乱として帰属できる。Pt(O)-Ti後方散乱のWT係数がPt-Pt後方散乱のそれよりも大きいことから明らかなように、担持Pt種はTiO<sub>2</sub>担体表面と強く相互作用している。TiO<sub>2</sub>上に高分散したPt原子がHAADF-STEMで直接観察された事実とよく合致する。従って、Pt単原子触媒の反応場モデルの妥当性が本研究により更に強化された。

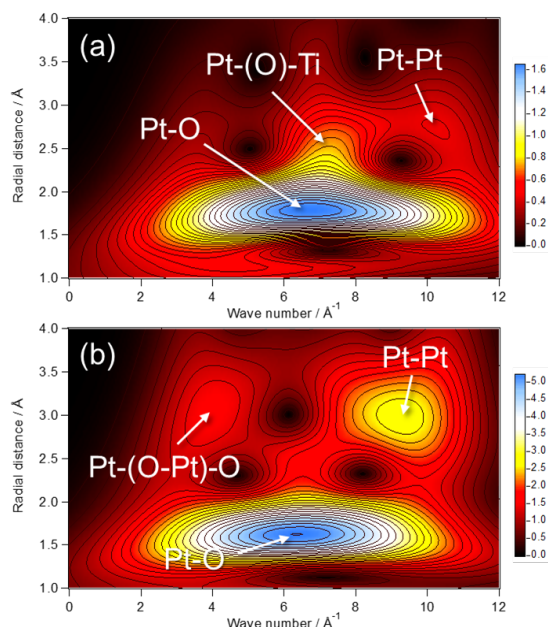


Figure 1. (a) Pt<sub>1</sub>/r-TiO<sub>2</sub> と (b) PtO<sub>2</sub> の WT-EXAFS.