



配位不飽和 Pt 単原子合金触媒の局所構造解析

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：単原子合金, エタン選択酸化

1. 背景と研究目的

埋蔵量が豊富で安価なエタンを付加価値の高い含酸素化合物へ直接酸化する触媒プロセスの開拓が望まれている。しかし、この反応は高難度分子転換として認識されており、高い反応頻度を示す触媒の設計は挑戦的課題として残っている。そのような背景に反して、我々は、Pt 単原子を Cu ナノ粒子上に固定して得られる Pt 単原子局所合金触媒がエタンからアセトアルデヒドあるいは酢酸への選択酸化に対して高い活性を示すことを見出した。この触媒性能は Pt 担持量に強く依存し、Cu ナノ粒子表面上にごく少量 (0.05 wt% 程度) の Pt 原子を配置することが高活性を創出するうえで重要であった。本研究では、Pt 単原子局所合金触媒の高活性要因を特定することを目的として、Pt 担持量が異なる Pt 単原子局所合金触媒について Pt L_{III} 端 XAFS 解析を行った。

2. 実験内容

r-TiO₂ に 6.0 wt% 担持された Cu ナノ粒子の表面に Pt(NO₃)₂ 水溶液を滴下し、ガルバニック置換することで Pt 単原子局所合金触媒を得た。Pt の担持量は 0.05 wt% あるいは 0.5 wt% とした。前処理として 300 °C における水素焼成を行った (以後、Pt_{0.05}Cu_{6.0} または Pt_{0.5}Cu_{6.0} と称する)。これらを 10 φ のディスクに成形し、BL5S1 のビームラインで Pt L_{III}-edge XAFS 測定を行った。XAFS スペクトルは蛍光法で収集し、モノクロメーターには Si(111)を用いた。XAFS スペクトルの解析には Athena ソフトウェアを用いた。

3. 結果および考察

当研究室では Pt_{0.05}Cu_{6.0} が Pt_{0.5}Cu_{6.0} よりも 6 倍以上の反応速度でエタンからアセトアルデヒドまたは酢酸へ選択酸化することを見出している。この活性の差が Pt 原子の状態の違いによって発現していると仮説を立て、Pt_{0.05}Cu_{6.0} および Pt_{0.5}Cu_{6.0} の Pt L_{III}-edge XANES およびフーリエ変換 EXAFS (FT-EXAFS) を収集し、比較した (Fig. 1)。Pt_{0.05}Cu_{6.0} および Pt_{0.5}Cu_{6.0} はどちらも Pt-foil と同程度のホワイトライン強度を与えた。このことから、担持された Pt の電子状態は金属状態に近いと言える。一方、FT-EXAFS では Pt_{0.05}Cu_{6.0} および Pt_{0.5}Cu_{6.0} に違いが観測された。Pt_{0.05}Cu_{6.0} では Pt-Cu 後方散乱のみが観測されたが、Pt_{0.5}Cu_{6.0} は Pt-Cu 後方散乱に加え、Pt-Pt 後方散乱も与えた。これは Pt 隣接サイトが Pt_{0.5}Cu_{6.0} 上に存在することを示している。これら局所構造の違いは HAADF-STEM 直接観察からも支持された。これらの結果に基づき、Pt を隣接させずに Pt 単原子を Cu ナノ粒子表面に配置することがエタン選択酸化速度を向上させるうえで重要であると解釈できる。

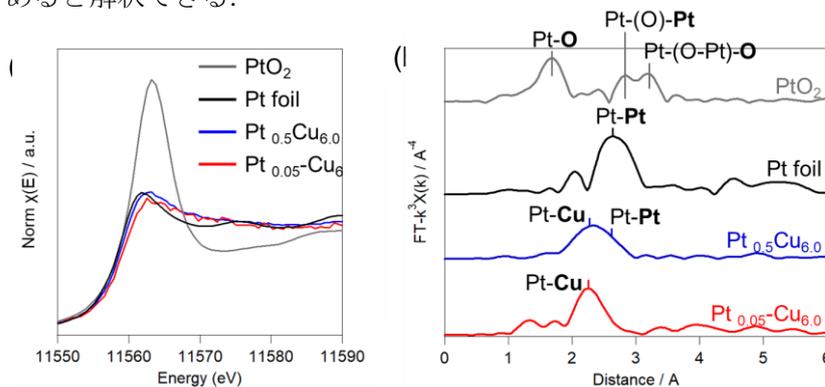


Fig. 1. Pt L_{III}-edge K-edge (a) XANES および (b) FT-EXAFS.