



配位不飽和 Pt 単原子合金触媒の局所構造解析

織田晃, 藤田堯久, 木村友哉
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

カーボンニュートラルの実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーとしての水素に変換し輸送する工程、即ち水素キャリア製造プロセス、の効率化更には低コスト化に関心が集まっている。その水素キャリアとして社会実装されている物質にメチルシクロヘキサン (MCH) がある。1 L の MCH で 500 L の水素を貯蔵・輸送できるのである。MCH はトルエン (TOL) の水素化により得られるが、このプロセスは高価な Pt 担持触媒を要する。我々は、Pt 使用量を面的に減らし、且つ触媒効率を飛躍的に向上させる触媒設計指針を示すことを目的として高活性 Pt 単原子合金触媒の開発に挑戦している。その過程で、水素化能が高い Co ナノ粒子の表面に Pt 単原子をごく少量 (0.1 wt% 程度) 埋め込むことで、Pt ナノ粒子触媒の 30 倍以上の Pt 質量比活性を創出することに成功した。本研究では、その触媒性能の起源を解明することを目的として Pt L_{III}-edge XAFS 測定を *in situ* 条件下で行った。

2. 実験内容

r-TiO₂ に 6.0 wt% 担持された Co ナノ粒子の表面に 0.1 wt% 相当の 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 (以後、Pt_{0.1}Co_{6.0} と称する)。10 φ のディスクに成形し、200 °C における水素焼成を *in situ* セル内で行った。この条件下で、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

Fig. 1 に Pt_{0.1}Co_{6.0} の Pt L_{III}-edge XANES, フーリエ変換 EXAFS (FT-EXAFS), ウェーブレット変換 EXAFS (WT-EXAFS) を示す。Pt_{0.1}Co_{6.0} は Pt-foil と同程度のホワイトライン強度を与え、担持された Pt の電子状態は金属状態に近いと言える。FT-EXAFS では Pt-Co 後方散乱のみが観測された。その帰属の妥当性は WT-EXAFS によっても支持された。更に、反応条件下での XAFS 測定も行ったが、前処理直後の XAFS データに対応する結果が得られ、触媒反応下であっても Pt が原子状態で Co ナノ粒子表面上に安定に存在することが示された。従って、トルエン水素化に対して高い触媒活性を示す反応場を設計するうえで Pt 単原子を Co ナノ粒子表面に配置することが重要であると言える。

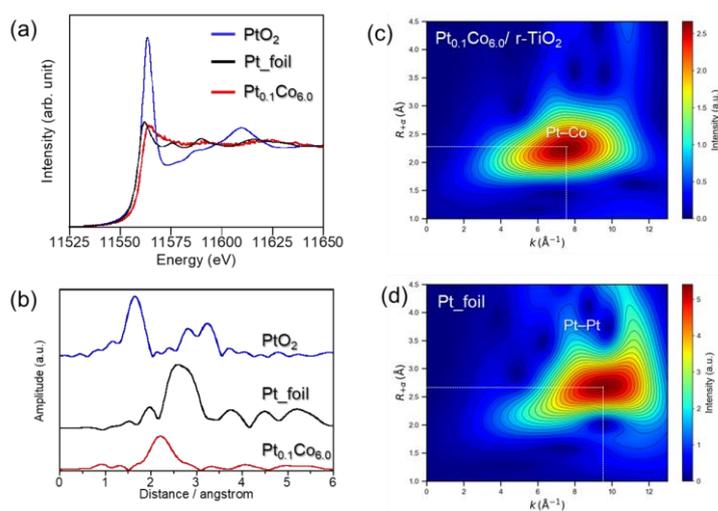


Fig. 1. Pt L_{III}-edge K-edge (a) XANES, (b) FT-EXAFS, (c-d) WT-EXAFS.