



原子スケール触媒の設計と XAFS による活性点の構造解析

織田 晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：担持 Pt 触媒, 合金, エタン選択酸化

1. 背景と研究目的

埋蔵量が豊富かつ安価なエタンを高付加価値な化合物へ変換するプロセス, 特にエタン選択酸化を介したエタノール合成プロセスの開拓が望まれている. しかし, 生物酵素を除くと, この反応を触媒できる物質はなかった. そのような背景に反して, ごく最近, 我々は TiO₂ 担持 Pt ナノ粒子がこの反応を触媒する事実を見出し, 報告した. また, 耐久性に課題があったが, 担持 Pt ナノ粒子を高温で (700°C) 水素還元することにより, 48 時間もの間, 失活することなくエタノールを一定の速度で合成することに成功した. 本研究では, 長時間安定に触媒として機能する担持 Pt ナノ粒子の構造を XAFS 分光により調べた.

2. 実験内容

Pt(NO₃)₂ をアナターゼ TiO₂ に担持し, 300°C または 700°C で水素還元することで, 担持 Pt 触媒を設計した. 前者は耐久性が低く, 後者は耐久性が高い触媒である. 以降, これら触媒を H300 及び H700 と称する. 得た触媒を 10mmΦ のディスクに成形し, ex situ 条件下で XAFS スペクトルを収集した. Pt L_{III}-edge を測定対象とし, Si(111) モノクロメーターを用いた. スペクトルの解析には Athena ソフトウェアを用いた. $k^2\chi(k)$ 関数を $3 < k < 12$ (Å) の範囲でフーリエ変換 (FT) 及びウェーブレット変換 (WT) し, EXAFS を解析した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に H300 と H700 の Pt L_{III}-edge XANES スペクトルを示す. 参照試料として Pt foil と PtO₂ の結果も示した. どちらの触媒も, Pt-foil と同程度の white line 強度を与えた. これは, 担持 Pt の電荷状態が 0 価に近いことを意味する.

Fig. 2 に H300 と H700 の FT/WT-EXAFS を示す. H300 では, Pt-O 及び Pt-Pt 後方散乱に由来する二つのローブが観測された. 一方, H700 では, Pt-Ti と Pt-Pt 後方散乱の重なりを表す一つのローブが $(k, R) = (8 \text{ Å}^{-1}, 2.4 \text{ Å})$ 域に観測された. これは, 担持後の水素還元温度を 700°C にまで高めることで, Pt と担体である TiO₂ との間で化学反応を誘起し, PtTi 合金ナノ粒子として担持 Pt 種を安定化できることを示唆する.

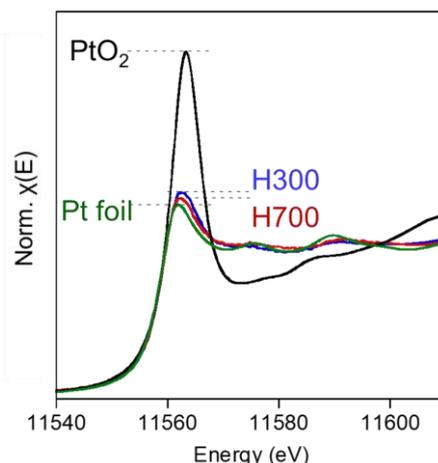


Fig. 1 Pt L_{III}-edge XANES spectra.

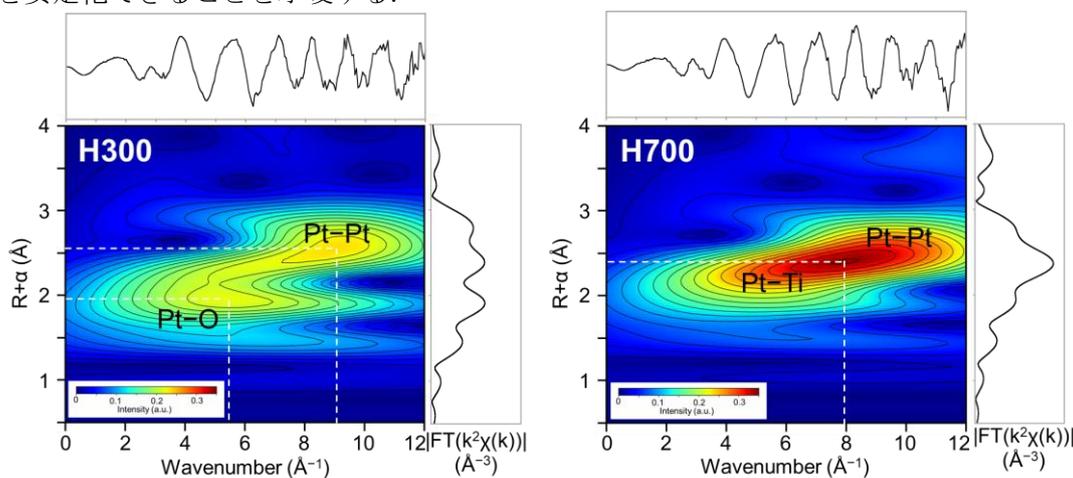


Fig. 2 Pt L_{III}-edge FT/WT-EXAFS.