

12CaO·7Al₂O₃ 上の単原子白金触媒の XAFS による構造解析 Structural Analysis of single Pt atoms on 12CaO·7Al₂O₃ using XAFS

北野政明¹, Tian-Nan Ye¹, 阿部仁², 丹羽尉博², 細野秀雄¹

¹東京工業大学元素戦略研究センター, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Masaaki KITANO^{1,*}, Tian-Nan YE¹, Hitoshi ABE², Yasuhiro NIWA², and Hideo HOSONO¹

¹Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1, Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

担持金属触媒は、担持されている金属ナノ粒子の粒子径が小さくなるほど高い触媒活性を示すことが知られている。その中でも単原子触媒がユニークな触媒特性を示すことで注目されている。しかし、多くの単原子触媒は、高温で処理すると凝集しやすいという欠点がある。本研究では、12CaO·7Al₂O₃ (C12A7)の表面に露出したケージサイトを利用することで、Pt 単原子触媒を固定化でき、高温で処理しても単原子状態を維持できる安定な触媒となることを見いだした [1]。この C12A7 上の Pt の局所構造を XAFS により調べた。

2 実験

水熱合成で作成した表面積の高い C12A7 を単体として用い、Pt 源として K₂PtCl₄ を用い、含浸法により Pt が 0.1wt% となるように担持した。XAFS 測定は、BL-12C にて Si(111)分光結晶を用いて、Pt-K edge 領域の測定を行った。測定試料は、合成した粉体をそのままディスク状にしたものを準備した。

3 結果および考察

C12A7 のケージは、直径約 0.5 nm 程度であり、表面に露出しているケージサイトは、アニオンを取り込むことが可能である。[PtCl₄]²⁻イオンは直径 0.47 nm であり、ちょうどケージサイトに収まる程度の大きさを有している。含浸担持後に還元処理することによって Pt 単原子が C12A7 ケージサイトに安定化され、固定化される。HAADF-STEM により触媒表面の Pt を観察すると、単原子状に分散して担持されていることが観察された。

図 1 に、Pt/C12A7 および Al₂O₃ や CaO に 0.1wt% の Pt を担持した触媒の EXAFS スペクトルを示す。Pt/C12A7 のスペクトルには、Pt-Pt 結合に由来するピークは観察されず、Pt-O 結合に由来するピークのみ観察された。一方、Pt/Al₂O₃ や Pt/CaO では Pt-Pt 結合ピークがメインで観察され Pt ナノ粒子が形成されていることが示唆された。また、Pt/C12A7 の Pt-

O の配位数は 3 であり、PtO₂ の配位数 6 よりもかなり小さいことがわかった。このことから、C12A7 状の Pt は単原子状に分散し、C12A7 骨格の酸素と結合している状態にあることが明らかとなった。

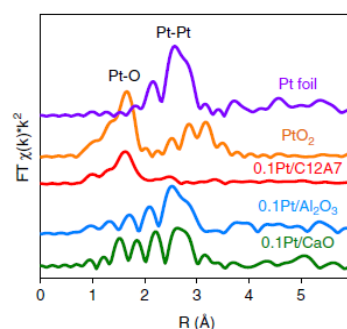


図 1 : 各種 Pt 触媒の Pt-K edge EXAFS スペクトル

さらに、Pt/C12A7 を 600°C で水素還元してもほとんど Pt-Pt 結合ピークは現れず、Pt(acac)₂ を用いた場合は、600°C 還元処理により Pt 粒子の成長が見られた(図 2)。以上のことから、C12A7 と [PtCl₄]²⁻イオンの静電的な相互作用を利用した担持方法が Pt 単原子触媒合成に有効であることが明らかとなった。

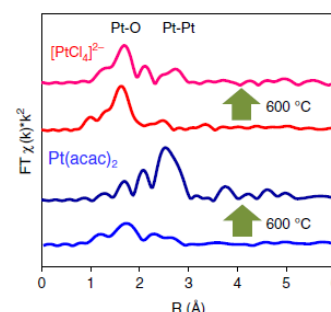


図 2 : 各種 Pt 触媒の Pt-K edge EXAFS スペクトル

参考文献

[1] T.N. Ye *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 1020 (2020).

* kitano.m.aa@m.titech.ac.jp