

# カーボン担持 PtRu ナノ合金触媒の構造解析 Structural Analysis of Carbon Supported PtRu Nanoalloy Catalyst

長谷川慎吾<sup>1</sup>, 本倉健<sup>1</sup>

<sup>1</sup>横浜国立大学, 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Shingo HASEGAWA<sup>1</sup> and Ken MOTOKURA<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

## 1 はじめに

複数の金属元素から成るナノ粒子・クラスター (ナノ合金) は特異な幾何・電子構造に由来して新奇な触媒作用を示すことが知られている。アレーンのアセトキシル化反応はC-H結合を一段階でC-O結合に変換する効率的な反応であり、分子状酸素を酸化剤とすれば副生成物は無害な H<sub>2</sub>O のみとなる。本反応に担持金属触媒を適用した報告は少なく、ナノ合金触媒の有効性は未だ知られていない。

我々は Pt と Ru のナノ粒子および PtRu ナノ合金が酸素雰囲気下においてベンゼンのアセトキシル化反応を進行させることを見出し、ナノ合金触媒が一元素触媒よりも非常に高い活性を示すことを明らかにした。本実験課題においては Pt L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS 測定によって、PtRu ナノ合金触媒の幾何・電子構造を解析した。

## 2 実験

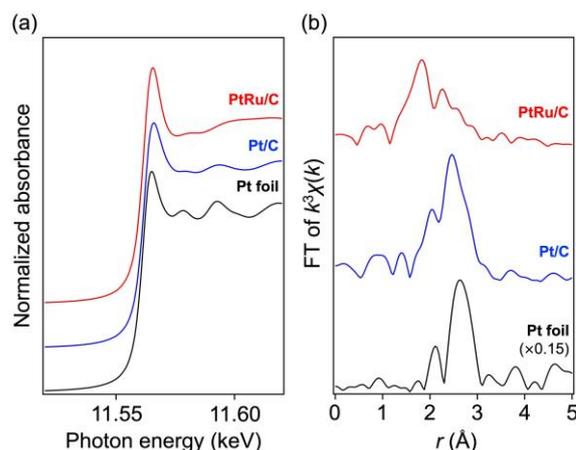
炭素担持 Pt・Ru・PtRu 触媒はそれぞれ H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・RuCl<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> と RuCl<sub>3</sub> の混合物 (Pt : Ru = 1 : 1) を還元することによって得た金属コロイドを炭素担体に吸着させることで調製した。XAFS 測定は PF の BL-9C にて透過法によって実施した。

## 3 結果および考察

PtRu/C を用いてベンゼンのアセトキシル化反応を実施した結果を **Table 1** に示す。PtRu/C は Pt/C および Ru/C と比較して倍以上の収量で酢酸フェニル (**2**) を与えた。ベンゼンのホモカップリングによって生じるビフェニル (**3**) の副生が確認されたが、

**Table 1.** Acetoxylation of benzene with Pt and Ru catalysts

Catalyst	Yield of <b>2</b> ( $\mu\text{mol}$ )	Yield of <b>3</b> ( $\mu\text{mol}$ )	Selectivity ( <b>2</b> : <b>3</b> )
PtRu/C	190	11	95:5
Pt/C	90	37	71:29
Ru/C	68	0.9	99:1



**Figure 1** Pt L<sub>3</sub>-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS spectra of PtRu/C, Pt/C, and Pt foil.

PtRu/C はアセトキシル化に対して高い選択性 (95%) を示した。

PtRu 触媒の構造を明らかにするため、透過電子顕微鏡観察および Pt L<sub>3</sub>-edge XAFS 測定を実施した。試料の電子顕微鏡像から、PtRu/C と Pt/C それぞれの平均粒径は  $1.1 \pm 0.3$  nm と  $1.3 \pm 0.3$  nm であることがわかり、いずれの試料においても微細かつ単分散なクラスターが炭素担体上に形成されていることが明らかとなった。XANES および FT-EXAFS スペクトルを **Figure 1** に示す。ホワイトラインの高さが PtRu/C > Pt/C > Pt foil であったことから、PtRu および Pt クラスターは正に帯電していることが示唆された。Pt/C の FT-EXAFS スペクトルにおいて Pt-C 結合が明確に観測されなかったのに対し、PtRu/C では Pt-C 結合と考えられるピークが確認された。これより PtRu クラスターの方が、より扁平な幾何構造で存在し、担体と強く相互作用しているということが示唆された。

## 4 まとめ

PtRu/C がベンゼンのアセトキシル化反応に対して Pt/C および Ru/C よりも高い触媒活性を示すことを見出した。PtRu 粒子の平均粒径は 1.1 nm であり、XAFS 測定の結果から、扁平な幾何構造をとって炭素担体と強く相互作用していることが示唆された。

\* motokura-ken-xw@ynu.ac.jp