

(様式第4号)

酸化物担体上における金属マイクロクラスターのキャラクタリゼーション Characterization of metal microclusters on oxide supports.

多井 豊、富田 衷子
Yutaka TAI, Atsuko Tomita

産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 概要

低温でのCO酸化活性に優れたPt/Alumina触媒のPt L_{III}吸収端近傍のXAFS測定をおこなった。CO酸化活性を高めるための賦活処理を施す前後の触媒試料について測定したところ、Ptの原子価はいずれの場合もほぼ2価であった。EXAFSの解析から、賦活前にはPt-Oおよび極端に距離の短いPt-Pt結合が、また、賦活後にはこれらに加えてバルクPtと同程度のPt-Pt結合の存在が示唆された。

(English)

Pt L_{III} XAFS measurements have been performed for a Pt/Alumina catalyst having high CO oxidation activity at low temperatures. The averaged valence of Pt was ≈2 regardless of an activation treatment. From EXAFS analysis, a Pt-O bond and a Pt-Pt bond with very short length were deduced for the sample before the activation treatment, whereas in addition to those, a Pt-Pt bond with normal length was suggested for the sample after the treatment.

2. 背景と研究目的：

金属マイクロクラスターを酸化物に担持した系の特異的な触媒活性がこれまでにいくつか報告されている[1, 2]。我々はPt/Amumina触媒について、触媒調製法の検討をおこない、1nm前後のPt粒子を高分散させた系のCO酸化活性を格段に高めることに成功した[3]。本研究では、この触媒系における、Pt粒子の構造と電子状態を明らかにするため、Pt L_{III}吸収端近傍のXAFS測定をおこない、他の測定手段により得られた結果と比較検討する。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

担体のアルミナに触媒学会提供のJRC-ALO-5を用い、Pt(NO₂)₂(NH₃)₃硝酸溶液を含浸した。これを種々の温度ならびに流量条件で焼成および還元処理した。また、低温酸化活性の賦活処理として、触媒を水で湿らせた後に水素ガスを導入して熱処理をおこなった[3]。XAFS測定用のため、触媒試料を乳鉢で粉砕し、油圧プレスを用いて、ペレットを作製した。これらについて、BL11 (局所構造ビームライン) において、Pt L_{III}吸収端(11.5keV)のXAFSを透過法および蛍光法により測定した。また、比較対象として、Pt foil (厚さ、7.5ミクロン) と、PtO₂を測定した。

EXAFS解析にはREX2000 (リガク) を用い、k=3-14 Å⁻¹の範囲のデータを使用した。後方散乱強度、および、位相シフトはFEFF ver. 8.4 (Univ. of Washington)を用いて算出した。



スキーム1 試料調製の手順

4. 実験結果と考察

担持量 0.25-1wt% の触媒試料を用いて、 N_2 (98.5%)、 CO (1%)、 O_2 (0.5%) の当量比条件下、空間速度 20000ml/(g-cat · h) の流量で CO 酸化試験をおこなったところ、賦活処理を施した Pt/Alumina 触媒は、 $0^\circ C$ 以下において、 CO 低温酸化触媒として知られる、 Au/TiO_2 触媒 (World Gold Council 提供 Au#02-6, Au 担持量 0.5wt%) や市販 Pt/Alumina 触媒 (Johnson Matthey Type 94, Pt 担持量 5wt%) に比較して高い CO 酸化活性を示した [3]。

Pt 担持量 2.5wt% の試料の high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) 観察 (図 1) から、賦活処理前後の Pt 平均粒径はそれぞれ、 $0.8 \pm 0.22nm$ 、 $1.3 \pm 0.33nm$ であることが分かった。但し、 CO 吸着による Pt 表面積測定では、これらの粒径から予想されるものより大幅に小さい値が得られており、Pt が金属状態で存在するかどうかについては疑問が残った。

図 2 に $200^\circ C$ での賦活処理前後の Pt/Alumina 触媒 (Pt 担持量 2.5wt%) における $Pt_{L_{III}}$ 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。これらのスペクトルを Pt foil および PtO_2 のスペクトルの重ね合わせとしてフィットしたところ、賦活処理の有無にかかわらず、Pt は平均 2 価程度であることが分かった。これより、HAADF-STEM 観察で得られた粒子像は、少なくとも純粋な Pt 金属粒子によるものではないと考えられる。

図 3 に Pt L_{III} EXAFS より求めた、触媒試料における Pt 周りの動径分布関数を示す。賦活処理前後とも、Pt-O の結合が顕著に現れており、XANES の結果と符合する。Pt-Pt に関しては、極めて結合距離の短いものが観測され、部分的に Pt の数量体のドメインが形成されていると推察される。賦活処理後には、これらに加えて、バルクの Pt に近い Pt-Pt 結合の存在が示唆されることから、賦活処理後にはナノサイズの Pt 粒子が形成されると考えられる。この結果は、HAADF-STEM 観察において、賦活処理後に粒成長が見られたことと合致す

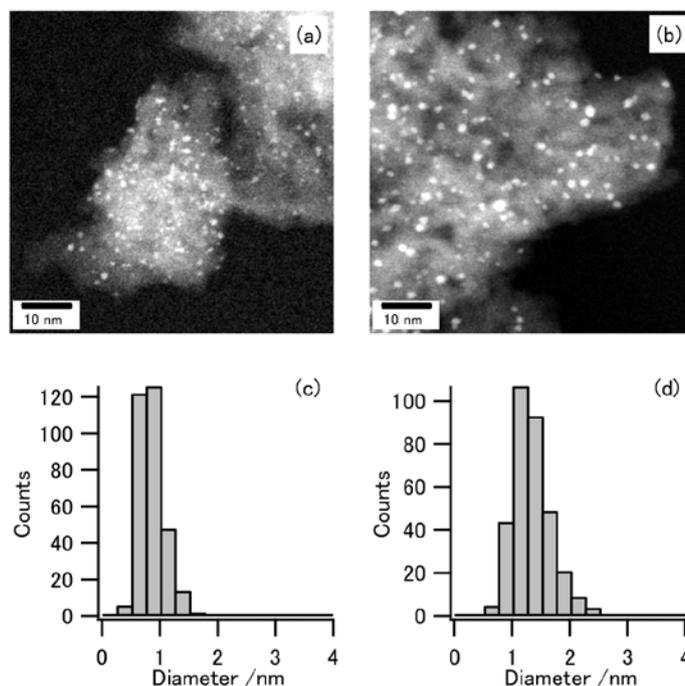


図 1. 触媒試料の HAADF-STEM 像と Pt 粒径分布
賦活処理前 (a, c)、後 (b, d)

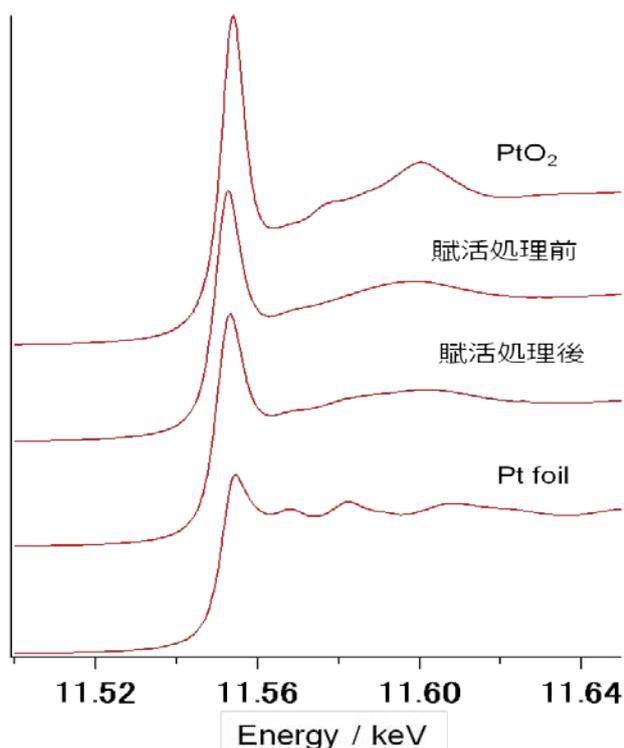


図 2 $Pt_{L_{III}}$ 吸収端近傍の XANES 比較

る。

以上をまとめると、今回の結果から、触媒中には Pt 酸化物、Pt 数量体クラスター、また、微細なナノ粒子が含まれており、平均原子価は 2 程度であることが示唆された。

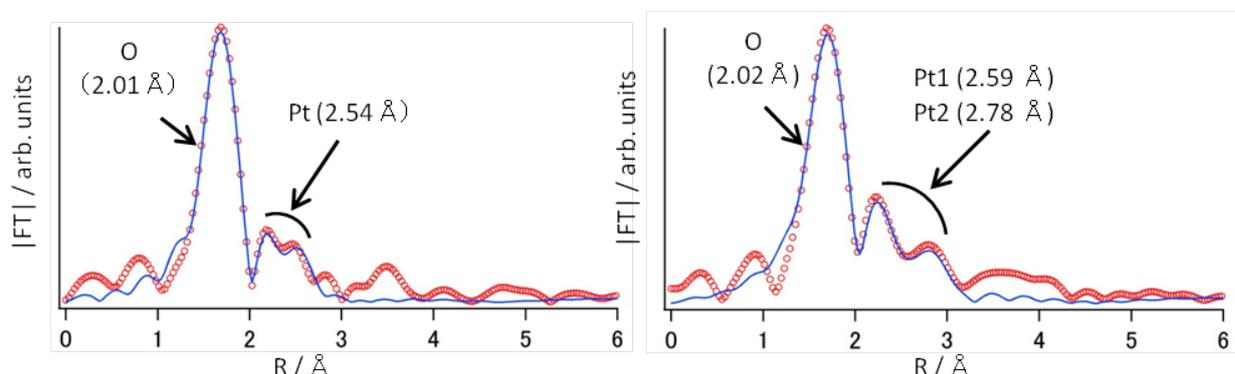


図 3. PtL_{III} 吸収端近傍の EXAFS より求めた動径分布関数 (○は実験値、実線はフィッティング曲線)

5. 今後の課題：

今回の測定では、Pt L_{III} 吸収端における XAFS から、触媒試料には Pt 酸化物、Pt 数量体クラスター、また、微細なナノ粒子が含まれると推定した。これらのうちでどれが活性種であるかが最も興味深い点であるが、そのためには、反応条件下での測定が必要である。今後、operando-XAFS 測定等をおこない、この点を明らかにしてゆく予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

1) 多井 豊、富田 衷子、特願 2010-201168 「低温酸化触媒とその製造方法およびその触媒を用いた酸化方法」

7. 参考文献

[1] J. Shibata, K. Shimizu, Y. Takada, A. Shichi, H. Yoshida, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, J. Catal. 227, 367 (2004).

[2] S. Vajda, M. J. Pellin, J. P. Greeley, C. L. Marshall, L. A. Curtiss, G. A. Ballentine, J. W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P. C. Redfern, F. Mehmood, P. Zapol, Nature Mater. 8, 213 (2009).

[3] 富田、白石、蔭山、清水、薩摩、多井、第 106 回触媒討論会 3I16 (2010).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

• HAADF-STEM 観察

電子線を細く絞り、試料上を走査しながら、大きく散乱された透過電子を検出する観察方法。散原子番号の 2 乗に比例したコントラストが得られることから、ナノ粒子のような散乱強度の小さい物質の観察に適している。