



原子スケールで制御された活性サイトの局所構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：Pt 内包ゼオライト, 脱水素触媒

1. 背景と研究目的

水素社会の実現には水素キャリア技術の革新が必要不可欠である。近年脚光を浴びている水素キャリアとしてトルエン/メチルシクロヘキサン系がある。これら化合物は常温常圧で液体であるため、水素と比べて輸送のコスト及びリスクが極めて低い。更に、既存のインフラを用いて利用できるというメリットももつ。この水素輸送システムを駆動するうえで触媒の利用が不可避である。安定な芳香族環に水素をため込む工程（水素貯蔵）とそこから水素を引き抜く工程（水素放出）の速度論的障壁が高いためである。障壁を革新的に下げ、触媒として安定に機能する高機能性触媒の設計には、これまで、高価な貴金属を多く必要としていた。日本はもたざる国であるため、省貴金属化に資する新たな設計概念が必要である。当研究グループはメチルシクロヘキサンから水素を引き抜く工程（水素放出）において、PtSn 内包ゼオライトの利用が省貴金属化に資する有効なアプローチであることを最近見出した。本研究ではこれら触媒に含まれる Pt の局所構造を XAFS により調べた。

2. 実験内容

水熱合成法により、PtSn 内包 Silicalite-1 ゼオライトを得た。Pt と Sn のモル比(x)は 1, 4, 6, または 8 とした。各触媒を $Pt_1Sn_x@S-1$ と称する。比較のため、Pt のみゼオライトに内包させた触媒も合成した。これは $Pt@S-1$ と称する。ゼオライト外表面に PtSn を共担持させた触媒も得た (x=6)。これは $Pt_1Sn_6/S-1$ と称する。水素焼成を行った後に、大気非暴露条件下でフィルムに密閉し、*ex situ* 条件下で測定を行った。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。XAFS スペクトルの解析には Athena を用いた。EXAFS のフーリエ変換には $3 < k < 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ 域の $k^3\chi(k)$ 関数を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各触媒の Pt L_{III}-edge XANES スペクトルを示す。すべての $Pt_1Sn_x@S-1$ は Pt foil と同程度の whiteline 強度を示した。これは Pt が金属状態であることを意味する。一方、Sn フリーの触媒 ($Pt@S-1$) は比較的高い whiteline 強度を示した。Sn の共存によって、Pt の低酸化状態が特異に生み出されていることを意味する。即ち、Pt と Sn はゼオライト細孔内で相互作用している。

Fig. 2 に FT-EXAFS の結果を示す。 $Pt_1Sn_x@S-1$ において、1.8~3.0 Å 域に後方散乱が観測された。それらの波形は極めて複雑であり、Pt-Pt 後方散乱には帰属されない。Pt-Sn 後方散乱に特有の波形である。^[1] この帰属は、ウェーブレット変換 EXAFS によっても支持された (スペースの都合上割愛)。従って、 $Pt_1Sn_x@S-1$ では Pt と Sn から成る合金がゼオライトに内包されていることが示唆された。

4. 参考文献

[1] K. Murata et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 4532 (2021).

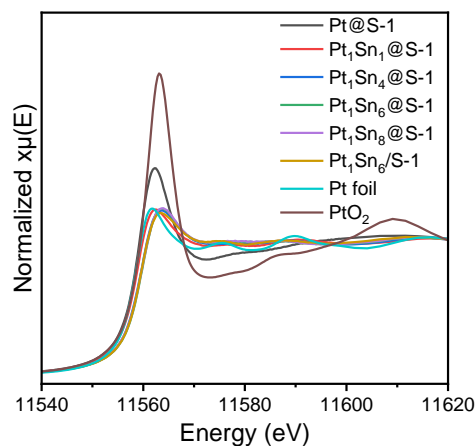


Fig. 1 Pt L_{III}-edge XANES.

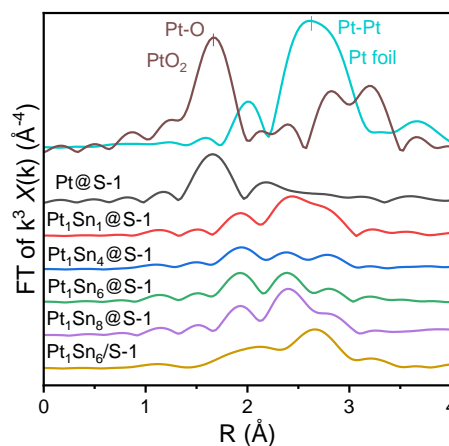


Fig. 2 Pt L_{III}-edge FT-EXAFS.