

(様式第4号)

サイズ制御金属ナノ粒子の反応性に関する研究 (2)  
XAFS study on the reactivity of size-controlled metal nanoparticles (2)

多井 豊、尾崎利彦  
Yutaka TAI, Toshihiko OSAKI

産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 概要

多孔質材料を担体として用いた、Au および Pt ナノ粒子担持触媒の XAFS 測定をおこなった。チタニア被覆シリカエアロゲル担持の Au 触媒においては、Ti K 吸収端の XANES 測定より、担体のチタニア部分は 4, 5 および 6 配位を含むアモルファス構造であることが分かった。また、Au L<sub>3</sub> 吸収端の EXAFS 測定から、Au は部分的に酸化されていることが明らかになった。一方、凍結乾燥法を用いて作製した Pt/アルミナクリオゲル触媒の Pt L<sub>3</sub> 吸収端の XANES 測定からは、800°C の空气中焼成においても、大部分の Pt がカチオンとして存在することが示唆された。

(English)

XAFS measurements have been performed for Au and Pt catalysts prepared using porous supports. For Au/Titania-coated silica aerogel catalysts, it was suggested from XANES at Ti K edge that four and five coordinated Ti ions existed as well as six coordinated ones, all of which formed amorphous structures. EXAFS measurements at Au L<sub>3</sub> edge indicated that a part of Au atoms in nanoparticles dispersed in the catalyst was oxidized. Pt L<sub>3</sub> XANES measurements for Pt / Alumina cryogel catalysts revealed that most of the Pt atoms in the catalyst calcined at 800°C are still in a cationic state.

2. 背景と研究目的：

酸化物上に担持された Au はナノサイズになると、非常に高い酸化活性を発現する。我々は、精密にサイズ制御した Au ナノ粒子のメソポーラス担体への吸着担持法を開発し、触媒中のナノ粒子のサイズ分散を従来法の 1/5~1/10 程度に狭めることに成功した。そのうちの代表的な Au/チタニア被覆シリカエアロゲル触媒においては、従来法によるものと異なり、高温での粒子の焼結が起こりにくい、との結果が得られている[1]。

また、Pt/アルミナ系の触媒は、自動車や工場排ガス浄化触媒などに広く用いられているが、さらなる触媒活性の向上と、寿命の改善が課題となっている。我々は、凍結乾燥を利用した、新しい触媒調製法を開発し、Pt 粒子をポーラスアルミナ担体 (アルミナクリオゲル) に担持することにより、活性と寿命を改善することに成功した[2]。

本研究においては、担体の構造、および金属と

担体表面との相互作用について、Au、Ti および Pt の XAFS 測定より知見を得ることを目的とする。

3. 実験内容：

Au/チタニア被覆シリカエアロゲル触媒試料 (熱処理温度 400°C (空气中、水素中)、Au 担持量 5~20 重量%)、および Pt/アルミナクリオゲル触媒試料 (Pt 担持量 1wt%) を乳鉢で粉碎し、必要に応じて BN 粉末と混合した後、油圧プレスを用いて、ペレットを作製した。BL15 (構造科学イメージングビームライン) において、作製したペレットの、Au L<sub>3</sub> 吸収端 (11.9 keV)、Ti K 吸収端 (4.96 keV) および Pt L<sub>3</sub> 吸収端 (11.5 keV) 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、Au および Pt foil (厚さ、7.5~10 ミクロン) と、PtO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> (ルチル型、アナターゼ型) を測定した。

EXAFS解析にはREX2000(リガク)を用い、 $k=3-15 \text{ \AA}^{-1}$ 程度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. 8.1 (Univ. of Washington)を用いて算出した。

#### 4. 結果、および、考察：

4-1. Au/チタニア被覆シリカエアロゲル (Au/Ti-Si AG)触媒の Au および Ti XAFS

図1に担体として用いた、チタニア被覆シリカエアロゲル (Ti-Si AG)、粒径2nmのAuナノ粒子を20wt%担持した触媒試料、アナターゼ型およびルチル型の酸化チタンのTi k吸収端近傍のXANESスペクトルを示す。酸化チタンの場合、プリエッジ部分(4965~4975eV)に酸素の配位数と関連した、特徴的な構造が現れる。この結果より、担体のTi-Oは、アナターゼルチル構造中のような6配位のものだけでなく、4および5配位(それぞれ、アナターゼ構造の中央ピークから、-1.9, -1.0 eVにピークを形成[3])のものを含むことが推定される。また、Auナノ粒子の担持の影響は、XANESスペクトルでは確認できなかった。

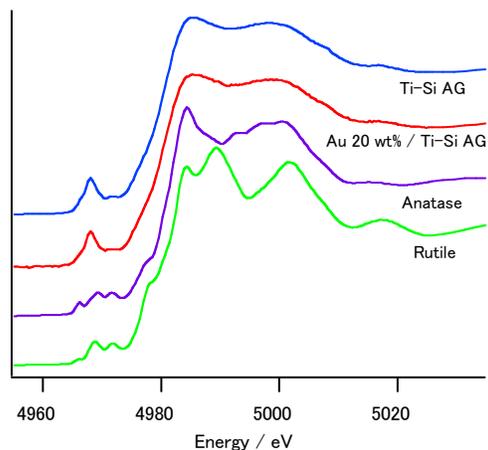


図1 触媒試料および担体の Ti k 吸収端における XANES スペクトル

図2に Au L<sub>3</sub>吸収端近傍のEXAFSより求めた、触媒試料の動径分布関数を示す。BackscatterとしてAuのみを仮定した場合には、1.2~1.8Å付近の形状をよく再現できなかった。このため、Au-Oの相互作用も仮定してフィッティングをおこなった。Au 担持量の異なる2種類の触媒試料につい

て、解析した結果を表1に示す。

Au-Auの距離は、Au foilに対するフィッティングパラメータ(2.85 Å)と比較して、短くなっている。Au-Oの距離は、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるそれ(1.93 Å)に比較して、かなり長くなっている。これらのサンプルのXANESスペクトルは、Au foilと類似のものであった。このことは、Au-Oの結合距離が長いこと、配位数が小さいことと矛盾しない。これらの結果は、析出沈殿法で作製したAu/TiO<sub>2</sub>触媒に対する、Au L<sub>3</sub> XAFSの結果と良く一致している[4]。

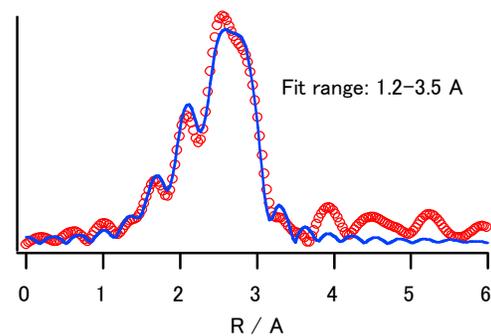


図2 Au/Ti-Si AG 触媒試料の Au L<sub>3</sub> 吸収端における EXAFS から得られた RDF (赤) とフィッティング曲線 (青)

表1 Au L<sub>3</sub> EXAFS フィッティングパラメータ

Au load	BS	N	R/Å	dE/eV	$\sigma^2/\text{\AA}^2$
3wt%	Au	7.469	2.797	1.056	0.0092
	O	0.487	2.044	-5.458	0.0092(F)
10wt%	Au	8.352	2.827	4.89	0.0094
	O	0.482	2.02	-15.193	0.0094(F)

#### 4-2. Pt/アルミナクリオゲル触媒の Pt XANES

Pt/アルミナクリオゲル触媒を800°Cで5時間、空気中にて耐久テストを実施したもの(触媒A)、さらにこの試料を引き続き500°Cで1時間水素還元したもの(触媒B)のPt L<sub>3</sub>吸収端近傍のXANESスペクトルを図3に示す。触媒AのXANESスペクトルでは、PtO<sub>2</sub>同様、White lineの強度が大きかった。触媒AおよびB中のPtイオンとPt原子の相対比を、PtO<sub>2</sub>およびPt foilのXANESスペクトルに基づいて算出した。その

結果、触媒 A では、耐久試験後にも 85%もの Pt<sup>4+</sup>が残存しているとの結果が得られた。一方の触媒 B では、Pt<sup>4+</sup>の残存率は 13%で、殆どが水素還元により Pt 原子に変換された。従来の Pt 触媒では、PtO<sub>2</sub> などの酸化白金は 600°C前後で熱分解が進行し、イオン状態 (IV 価) から金属状態 (ゼロ価) の Pt に変換されることが知られている。Pt 原子は Pt カチオンに比べて担体との相互作用が小さく、シンタリング (焼結) が進行しやすいことから、これまで助触媒などを添加したりして、こうした焼結を抑制していた[5]。しかしながら我々が開発した多孔質性アルミナ担持 Pt 触媒は、このような助触媒を添加せずとも、Pt がイオン状態を保持しうるということが分かった。

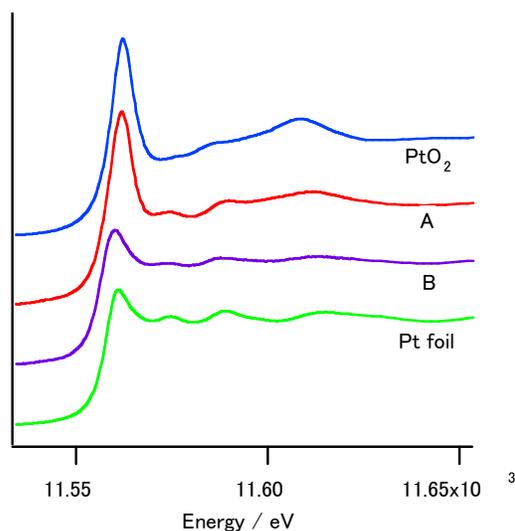


図 3 Pt/アルミナクリオゲル触媒の Pt L<sub>3</sub> 吸収端近傍の XANES スペクトル

##### 5. 今後の課題：

今回の測定では、触媒試料の Pt L<sub>3</sub> 吸収端における XANES スペクトルより、高温の熱処理においても、イオン状態が保持されることが明らかになった。しかしながら、試料調製の問題等から、EXAFS 解析に耐えうる X 線吸収スペクトルが得られなかった。このため、試料調製を改善した上での再測定が望まれる。

##### 6. 論文発表状況・特許状況

現在、計画中。

##### 7. 参考文献

- [1] Y. Tai and K. Tajiri, Appl. Catal. A-Gen. 342, 113 (2008).
- [2] T. Osaki, K. Nagashima, K. Watari, and K. Tajiri, J. Non-Crystalline Solids 353, 2436 (2007).
- [3] H. Yoshitake, T. Sugihara, and T. Tatsumi, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 767 (2003).
- [4] J. T. Miller, A. J. Kropf, Y. Zha, J. R. Regalbutto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, and J. A. van Bokhoven, J. Catal. 240, 222 (2006).
- [5] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, and S. Matsumoto, J. Catal. 242, 103 (2006).

##### 8. キーワード

- ・メソポーラス担体

数〜数十 nm の細孔を有する、触媒担持用セラミックス。

- ・エアロゲル

湿潤ゲルを超臨界乾燥によって溶媒を除去して得られる気孔率の極めて高い多孔質体。

- ・クリオゲル

湿潤ゲルを低温凍結乾燥によって溶媒を除去して得られる気孔率の極めて高い多孔質体。

- ・助触媒

活性中心となる金属粒子を安定化することにより、触媒が本来の機能を果たす、あるいは、触媒機能の向上等のために添加する物質。

