

シリカ固定化白金ジシリケート錯体を前駆体とした担持 Pt ナノ粒子の調製

(産総研*・筑波大**) ○西鳥羽 俊貴*・石坂 悠介**・松本 和弘*
 ・竹内 勝彦*・崔 準 哲**

1. 緒言

担持 Pt ナノ粒子は、水素化反応、酸化反応などの触媒として幅広く利用されており、盛んに研究されている。金属担持触媒の調製では含浸法がよく用いられているが、非晶質担体上への担持を行う場合、担持金属種は多様な表面状態を取り、生成した Pt 種の均一化が困難だと言われている。¹⁾ 本研究では、白金ジシリケート錯体をシリカに固定化し、ここから担持白金ナノ粒子を調製することで、調製時の凝集や非晶質シリカ担体由来の不均一性の影響を取り除いた Pt ナノ粒子の調製を行い、その触媒特性を明らかにした。

2. 実験

白金ジシリケート錯体の合成、および担体であるフュームドシリカ Aerosil-200 への固定化は既報に従って行い、3wt%の白金を固定化したシリカ固定化白金ジシリケート錯体を調製した。²⁾ その後、酸素雰囲気下、所定温度で2時間処理し、シリカ担持 Pt ナノ粒子(3wt% Pt/Silica-A) を調製した。また、比較として 3wt%の $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 錯体を前駆体とし、含浸法により担持したシリカ担持 Pt ナノ粒子(3wt% Pt/Silica-B) の調製もおこなった。調製した Pt 粒子の粒子径、粒度分布を STEM 画像により、触媒活性をシクロオクテンの水素化反応により評価した。

3. 結果および考察

図1には300℃で焼成したときの各試料の STEM 画像および粒度分布を示しており、どちらの試料においても Pt 粒子の生成が確認された。試料の粒子径を比較したところ、3wt%Pt/Silica-A は 3wt%Pt/Silica-B よりも平均粒子径が小さいことがわかった。これは、白金ジシリケート錯体を固定化することにより、焼成前段階においてあらかじめ Pt 種が高分散化されていたためだと考えられる。³⁾ Fig. 2 には 150、300、450℃ で焼成・還元を行った試料のシクロオクテン

の水素化反応結果を示した。3wt% Pt/Silica-A は、焼成・還元温度にほとんど依存せず、90%以上の収率を示しており、3wt% Pt/Silica-B よりも高活性を示した。シクロオクテンの水素化活性は表面 Pt 粒子数に依存することが知られていることから、⁴⁾ 3wt% Pt/Silica-A の粒子径が小さいことが支持された。

これらの結果から、白金ジシリケート錯体固定化シリカを経由し、ナノ粒子担持シリカを調製することで、低温での Pt 種の粒子化や熱安定性の向上が実現されるものと期待される。当日発表では、これら高活性の要因についても報告する。

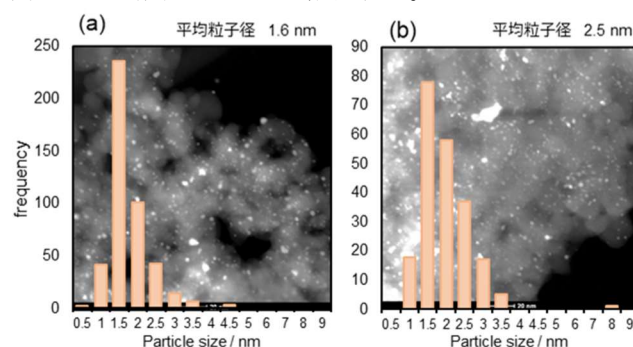


図1 Pt ナノ粒子担持シリカの STEM 像と粒度分布 (a) 3wt%Pt/Silica-A、(b) 3wt%Pt/Silica-B

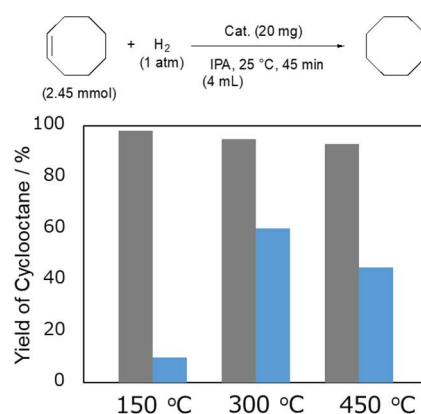


図2 シクロオクテン水素化活性と焼成・還元温度の関係
 ■: 3wt% Pt/Silica-A、■: 3wt% Pt/Silica-B

- 1) C. S. Ewing et al., *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 2503
- 2) Y. Ishizaka et al., *Chem. Eur. J.* 27 (2021) 12069
- 3) P. Laurent et al., *Dalton Trans.* 42 (2013) 238
- 4) M. Boudart et al., *J. Mol. Catal.* 30 (1985) 27