

## Pt サブナノ粒子によって駆動する低温 RWGS 反応の機構解明

(科学大化生研<sup>1</sup>, 東大院理<sup>2</sup>, 名大院工<sup>3</sup>, 名大 IMaSS<sup>4</sup>) ○中条隼<sup>1</sup>・ATQA Augie<sup>2</sup>・吉田将隆<sup>1</sup>・森合達也<sup>1</sup>・織田晃<sup>3</sup>・熊谷純<sup>4</sup>・今岡享稔<sup>1</sup>・山元公寿<sup>1</sup>

Elucidation of the mechanism of low-temperature RWGS reaction driven by Pt subnanoparticles (<sup>1</sup>Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo, <sup>2</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>3</sup>Graduate school of Engineering, Nagoya University, <sup>4</sup>IMaSS, Nagoya University) ○Hayato Nakajo<sup>1</sup>, Augie Atqa<sup>2</sup>, Masataka Yoshida<sup>1</sup>, Tatsuya Moriai<sup>1</sup>, Akira Oda<sup>3</sup>, Jun Kumagai<sup>4</sup>, Takane Imaoka<sup>1</sup>, Kimihisa Yamamoto<sup>1</sup>

We recently discovered that Pt sub-nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> in the reverse water gas shift (RWGS) reaction exhibit catalytic activity at low temperatures, which is not observed for nanoparticles. In this study, Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts consisting of a wide range of particle sizes in the sub-nano- to nano-region were synthesized, and the size effect on RWGS activity was examined using the synthesized catalysts. The catalytic activity was highest at sub-nanometer sizes, and the reaction initiation temperature was about 40°C. An increase in the reaction initiation temperature and a decrease in activity with increasing particle size were observed. Furthermore, CO-DRIFTS measurements confirmed that Pt particles supported on TiO<sub>2</sub> exhibit different CO desorption capacities depending on the particle size. We observed that sub-nanoparticles have a high CO desorption capacity and desorb CO at the lowest temperature. The oxygen vacancies (Ov) on the TiO<sub>2</sub> surface, which serve as the active sites for CO<sub>2</sub>, were characterized by ESR measurements, and a signal around  $g=2.003$ , attributed to Ov, was observed. This indicates that TiO<sub>2</sub> loaded with Pt sub-nanoparticles contains the highest density of Ov on the surface. These findings suggest that the high activation and low temperature driving force of the RWGS reaction is a mechanism specifically associated with Pt subnanoparticles.

**Keywords** : subnanoparticle, platinum, titanium oxide, RWGS reaction, oxygen vacancy

我々は逆水性ガスシフト(RWGS)反応において TiO<sub>2</sub> 上に担持された Pt サブナノ粒子が、ナノ粒子には見られない低温での触媒活性の発現を最近発見した<sup>1)</sup>。本研究では Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒の合成を行い合成した触媒を用いて、サブナノからナノ領域の幅広い粒径からなる Pt 粒子/TiO<sub>2</sub> 触媒の RWGS 活性におけるサイズ効果を検証した。触媒活性はサブナノサイズで最も高く、反応開始温度は約 40°C であった。また、粒径の増大に伴い、反応開始温度の上昇・活性低下が確認された。さらに、CO-DRIFTS 測定により、TiO<sub>2</sub> 上に担持させた Pt 粒子は粒径によって CO 脱離能が異なるという結果を確認した。特にサブナノ粒子では高い CO 脱離能を有しており、最も低温で CO が脱離することを発見した。また、ESR 測定によって CO<sub>2</sub> の活性サイトである TiO<sub>2</sub> 表面上の酸素欠損(Ov)の定量を行った。Ov に由来する  $g=2.003$  付近のシグナルを観測し、Pt サブナノ粒子を担持した TiO<sub>2</sub> は表面上に最も多くの Ov を有していることを発見した。以上の結果から、RWGS 反応の高活性化と低温駆動は Pt サブナノ粒子によって特異的に発現する機構であることを初めて解明した。

1) A.Atqa *et al.*, *Chem Comm*, **2023**, 59, 11947