



原子スケール触媒の設計と XAFS による活性点の構造解析

織田晃

名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：ゼオライト, 合金, メタン選択酸化

1. 背景と研究目的

埋蔵量が豊富かつ安価なメタンを高付加価値な化合物へ変換するプロセス, 特にメタン選択酸化を介したメタノール合成プロセスの開拓が望まれている. 我々は Pt 及び Cu 元素をゼオライトの細孔内に PtCu 合金ナノ粒子として閉じ込め, これを反応場として利用することで, メタンを高選択的かつ高効率にメタノールへ変換できることを最近見出した. 本研究では, XAFS 分光により, 反応前後の Cu の局所構造を調べ, 触媒サイトの構造的知見を得ることを目指した.

2. 実験内容

Pt と Cu の錯体をゼオライト原料と混合し, 水熱合成し, Pt と Cu が内包されたゼオライトを合成した. これを水素還元し, ゼオライト細孔内で PtCu 合金を調製した. これに対して, メタン選択酸化活性試験を行い, 触媒を回収した. 反応後の触媒では, 反応物質である酸素との作用によって Cu が部分的に酸化される. 反応後, 引き続き水素還元を行ない, 再還元を施し, 触媒構造の可逆性 (安定性) を検証した. 上記三つの状態の触媒 (反応前, 反応後, 水素還元後の触媒) を 10Φ のディスクに成形し, これらに対して ex situ 条件下で XAFS 測定を行った. Cu K-edge を測定対象とし, Si(111) モノクロメーターを用いた. スペクトルの解析には Athena ソフトウェアを用いた. $k^2\chi(k)$ 関数を $3 < k < 12 (\text{\AA}^{-1})$ の範囲でフーリエ変換し, FT-EXAFS を得た.

3. 結果および考察

Fig. 1a に反応前後, 及び水素還元後の触媒の Cu K-edge XANES スペクトルを示す. 反応前では, PtCu 合金に特有の XANES 波形が観測された. 反応後では, white line 強度が増加し, PtCu 合金の Cu サイトが反応中に酸化されることが示された. しかし, 反応後, 水素還元を行うと, 反応前と類似したスペクトルが観測された. 従って, PtCu 合金は反応下で酸化されるが, 還元処理によって再生できる. FT-EXAFS においても同様の結果が得られた (Fig. 1b). これらの結果は, 反応下で Cu サイトが不可逆的な状態変化をせず, 触媒活性点として構造を保てることを示している.

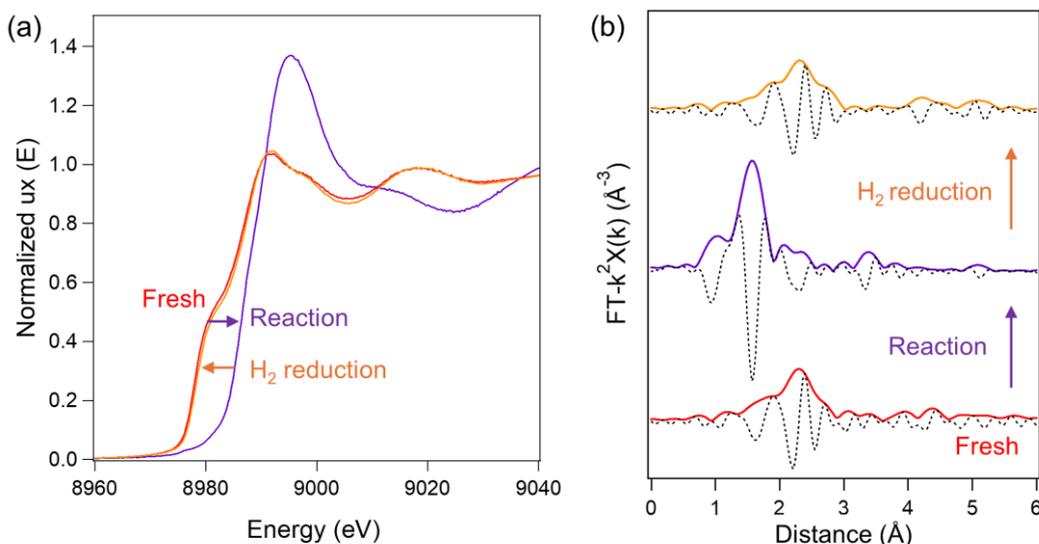


Fig. 1 Cu K-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS spectra.