



# 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. 金属含有ゼオライトは古くからメタン選択酸化へ高い活性を示すことから注目されてきた. 我々は Pt 及び Cu 元素をゼオライトの細孔内に PtCu 合金サブ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 Pt の局所構造を調べ, 反応場の構造情報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. これを水素焼成し, ゼオライト細孔内で PtCu 合金を調製した. 以降, PtCu@S-1 と称する. 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 Pt が部分的に酸化されてしまう. これを再還元するために, 反応後, 引き続き水素還元を行った. 上記三つの状態の触媒 (反応前, 反応後, 水素還元後の PtCu@S-1) を 10Φ のディスクに成形し, *ex situ* 条件下で XAFS スペクトルを収集した. Pt L<sub>III</sub>-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.  $k^3\chi(k)$ 関数を  $3 < k < 12$  (Å) 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 PtCu@S-1 の Pt L<sub>III</sub>-edge XANES スペクトルを示す. 参照試料として Pt foil の結果も示した. 反応前では, PtCu@S-1 の white line 強度は Pt-foil と同程度であり, Pt は 0 価に近い状態であった. 反応後では, Pt foil よりも大きい強度の white line が観測された. これは, PtCu 合金の Pt サイトが反応中に部分的に酸化されたことを意味する. 反応後, 引き続き水素還元を行うと, 反応前と同程度の white line 強度が観測された. 従って, PtCu 合金は反応下で酸化されるが, 還元処理によって復元する.

Fig. 1b に FT-EXAFS スペクトルを示す. 反応前では, Pt-Cu 後方散乱が支配的であった. メタン選択酸化試験を行うと, Pt-Cu 後方散乱強度は減少し, 代わりに, Pt-O 後方散乱強度が増加した. 水素還元を引き続き行うと, 反応前の PtCu@S-1 に対応するスペクトル波形が復元した. これは, 反応下で Pt 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.

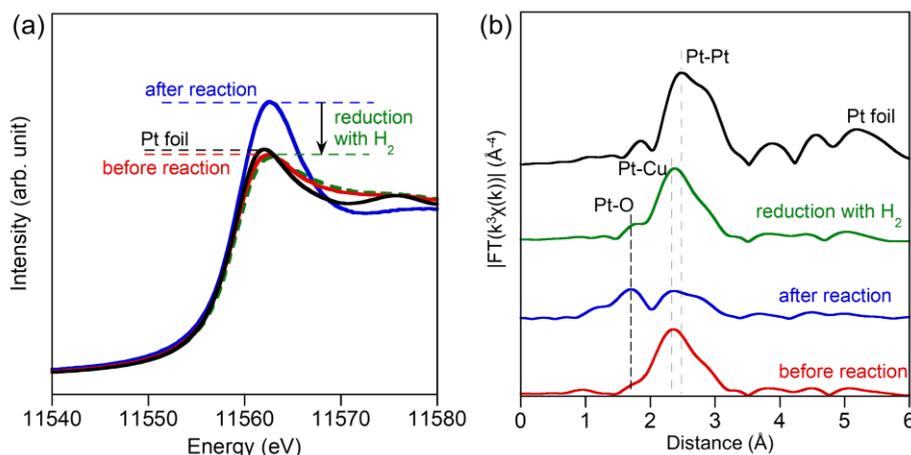


Fig. 1 Pt L<sub>III</sub>-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS.