

メタン酸化反応条件下での Pt/TiO₂ の in situ XAFS 測定 in situ XAFS Analysis of Pt/TiO₂ Under Methane Oxidation Conditions

阪東恭子¹, 村上純一¹, 久保利隆¹, 小平哲也¹, Vibin Vargheese², Shigeo Ted Oyama²

¹産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

²東京大学大学院, 〒113-8656 東京都文京区 7-3-1

Kyoko K. BANDO^{1,*}, Junichi MURAKAMI, Toshitaka KUBO, Tetsuya KODAIRA,
Vibin VARGHEESE², and Shigeo Ted OYAMA²

¹Natioanl Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

²The University of Tokyo, 7-3-1 Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

1 緒言

メタンは天然ガスの主成分であり、豊富な資源量を有している。メタンを化成品の原料として利用価値の高い含酸素可能物へ効率よく転換させるためには、温和な反応条件で、酸化反応を選択的に制御できる化学反応プロセスの開発が必要となる。本研究では、NO₂を酸化剤として、その温和な酸化力を利用したメタン選択酸化システムを検討してきた。その結果、Y₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CeO₂等を担体として調製した担持 Pt 触媒が、ジメチルエーテル生成活性を示すことが見いだされた[1]。そこで、これらの触媒上で Pt が反応条件下でのどのような電子状態、活性構造であるのか調べるため、in situ XAFS により検討した。

2 実験

in situ XAFS 測定は、PF BL-9C にて、Si(111)分光結晶を使用したモードで実施した。測定試料としては、含浸法により調製した 2wt%Pt/TiO₂ 触媒を用いた。この触媒約 60mg を 10mmΦ のディスクに成形したものを、PF-XAFS グループの in situ XAFS セルにセットし、イオンチャンバー (I₀: 100%N₂, I: 15%Ar + 85%N₂)を用いた透過法 Quick モードで Pt L_{III}-edge XAFS を連続測定した。反応ガスは 40%CH₄/He balance, 12%NO/He balance, 20%O₂/He balance, 100% He の 4 種類を BL9C のガス供給システムを利用して、プログラム制御しながら流した。反応済みのガスは QMS(Hiden Analytical)で成分分析したのち、洗气瓶を通し、排ガス燃焼器で無害化して有害排気ダクトへ排出した。

3 結果

図 1 に、触媒調製後焼成処理した触媒、還元活性化処理 (400°C, 100%H₂, 50ml/min, 2 時間)後、CH₄酸化反応条件下 (300°C, CH₄:NO:O₂:He = 20:1:1:78, 全流量 100ml/min)で測定された Pt L_{III}-edge XANES を示す。比較のために、Pt foil, PtO₂ に関して測定した Pt L_{III}-edge XANES も合わせて示してある。触媒調製後焼成した触媒(図 1 Pt/TiO₂ calcined)は、

の Pt は E₀ が 11562.45 eV で PtO₂ の E₀ と一致し、また、吸収端近傍の吸収の構造も両者ほぼ同等であることから、焼成後の触媒上の Pt は 4 価であることが確認された。また、還元した触媒は(図 1 Pt/TiO₂ reduced)、E₀ が 11561.4 eV であり、Pt foil に関して測定された E₀ と一致し、完全に還元されていることが確認できた。この触媒を反応条件に保つと、30 分で定常状態に達する。反応開始 110 分後測定されたスペクトル(図 1 Pt/TiO₂ under reaction)は、E₀ が 11562.1 eV で、Pt⁰ と Pt⁴⁺ の中間状態であること、また、XANES の構造も Pt⁰ と Pt⁴⁺ に関して測定された XANES の線形結合ではフィットできないことから、Pt⁰ と Pt⁴⁺ の中間状態である Pt²⁺ が生成しているものと推定された。

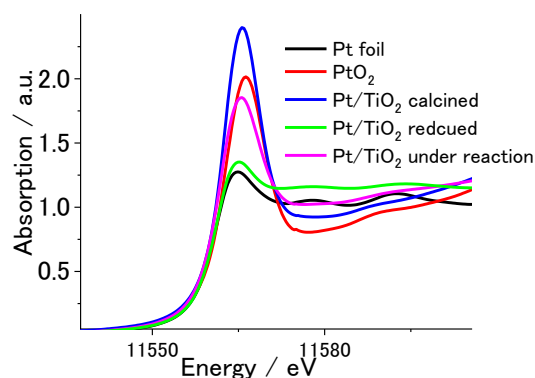


図 1 Pt/TiO₂ 触媒及び Pt foil, PtO₂ の Pt L_{III}-edge XANES スペクトル。

謝辞

本研究は JST CREST JPMJCR16P2 の支援を受けたものである。

参考文献

[1] V. Vargheese, J. Murakami, K.K. Bando, I.T. Ghampson, G.-N., Yun, Y. Kobayashi, S.T. Oyama, J. Catal., in press.

*kk.bando@aist.go.jp