

担持 Pt 触媒における CH₄-NO 反応機構解明のための in situ XAFS 測定 In situ XAFS Measurement for Elucidating CH₄-NO Reaction Using Supported Pt Catalysts

高垣敦^{1,*}, 山下笑佳¹, 久保利隆², 阪東恭子³

¹横浜国立大学, 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

²産業技術総合研究所, 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Atsushi TAKAGAKI^{1,*}, Emika Yamashita¹, Toshitaka Kubo², and Kyoko BANDO³

¹Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

³Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

炭素および窒素の資源循環は今世紀の人類がなすべき課題であり、触媒がその解決に大きく貢献できる。メタン(CH₄)の低温活性化は学術的にも重要であり、また窒素酸化物(NO_x)からアンモニア(NH₃)への変換も注目されている。我々は、NOを酸化剤としてCH₄選択酸化反応により、HCNを低温(400°C以下)で合成することに成功し、またその逐次反応により容易にNH₃を合成することを報告してきた[1-3]。特に、アルミナ担持白金触媒(Pt/Al₂O₃)が優れた触媒活性を示すことを見いだした。本反応では、反応の開始温度によって反応活性が大きく異なる。また、昇温と降温を繰り返す、温度スウィングを行うことで、反応活性が大きく向上することがわかった。そこで、本研究では、担持 Pt 触媒を用いた CH₄-NO 反応における温度スウィング条件下での、in situ DXAFS 測定を行い、Pt-L₃ edge の XANES スペクトルの変化を追跡した[4]。

2 実験

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所のフォトンファクトリー (KEK-IMSS-PF) の NW2A ビームラインにおいて、in situ DXAFS 測定を行った。合計 100 mg の 5 wt% Pt/Al₂O₃ 粉末を直径 10 mm のディスクに成形し、循環水によって冷却されるポリイミドフィルム (Kapton®) 製の窓を備えた in situ 反応器内に設置した。Pt L₃-edge の XAFS スペクトルは、YAG 蛍光体 (P46, Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, 厚さ 50 μm) を備えたフォトダイオードアレイ (PDA) 検出器を用いて、透過モードで取得した。In situ DXAFS 測定は、11,440 ~ 11,727 eV のエネルギー範囲で、スペクトル 1 つあたり 800 ms の露光時間で行った。反応ガスの組成と流量および触媒の前処理と反応中の温度は、固定床反応器での活性試験で使用

したものと同じとした。エネルギーの校正には、Pt 箔のスペクトルを用いた。データ処理は、Athena ソフトウェア (バージョン 0.9.26) を用いて行った。

3 結果および考察

はじめに実験室で行った触媒反応活性の結果を図 1 および 2 に示す。反応は固定床流通系反応装置を用いて行った。図 1 には温度プロファイルを示す。水素流通下で室温より昇温し、400°C で 1 時間還元処理を行った。その後、3 つの温度パターンにて試験を行った。1 つめは 400°C のまま He パージした後に CH₄ と NO ガスを導入して反応活性を評価した。2 つめは He 気流中 300°C まで降温し、その後 300°C にて反応活性を評価した。3 つめは CH₄ と NO ガスを 400°C から 300°C まで降温、昇温を繰り返しながら (温度スウィング) 反応活性を評価した。

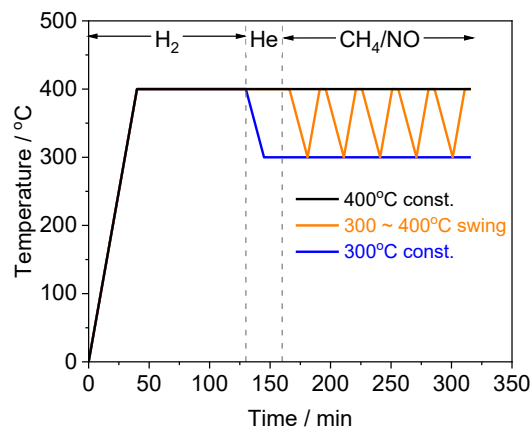


図 1 : 反応温度プロファイル (反応条件: 5 wt% Pt/Al₂O₃ (100 mg), CH₄ / NO / He = 10.0: 1.5: 88.5, and 0.1 MPa) Reproduced from E. Yamashita et al., Chem. Eur. J. (2026), DOI: 10.1002/chem.71024, under CC BY-NC-ND 4.0 license.

触媒反応活性結果を図2に示す。ここでは主生成物である HCN と NH₃ の結果を示した。分析はガスセルを用いた FTIR により行った。詳細については文献[4]を参考にされたい。300°Cよりも400°Cの方が HCN, NH₃ いずれにおいても高い収率を得た。これに対して、300°Cから400°Cへの温度スウィングを行った場合、HCN, NH₃ どちらも収率が著しく向上した。HCN 収率は温度が高い(400°C)の時間において最も高くなるが、低い温度(300°C)の時間においても、400°C一定のときの収率と同じであった。NH₃ の収率に関しても平均値は400°C一定のときの収率を明らかに超えていた。

(a) HCN yield

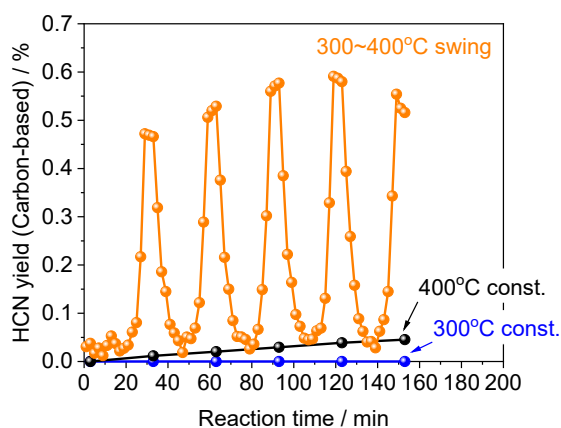
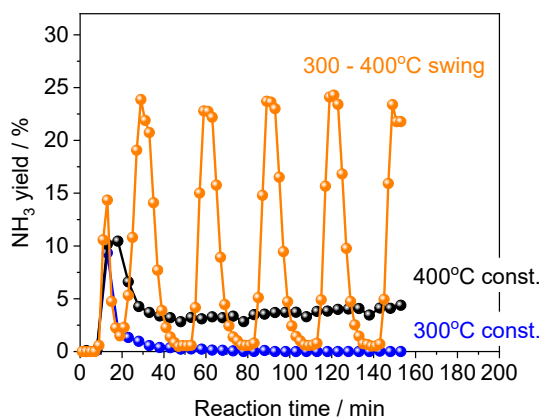
(b) NH₃ yield

図2：温度スウィング条件、定温条件における(a) HCNおよび(b)NH₃生成の経時変化 (反応条件: 5 wt% Pt/Al₂O₃ (100 mg), CH₄ / NO / He = 10.0: 1.5: 88.5, and 0.1 MPa) Reproduced from E. Yamashita et al., Chem. Eur. J. (2026), DOI: 10.1002/chem.71024, under CC BY-NC-ND 4.0 license.

このような特異な挙動が見られたため、Pt 触媒表面上の吸着種の挙動について in situ DXAFS 測定を行った。本研究では、図3のような温度プロファイ

ルを用いて、反応活性試験と同じ反応条件にて、in situ XAFS 測定を行った。

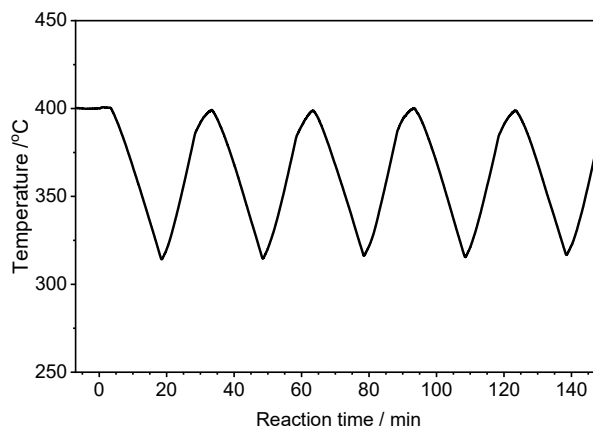
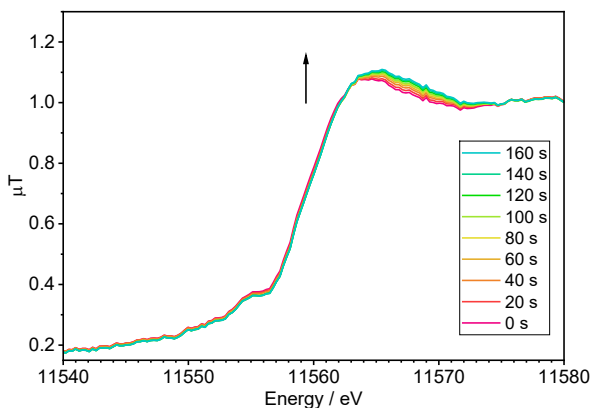


図3：In situ DXAFS 測定時の温度プロファイル

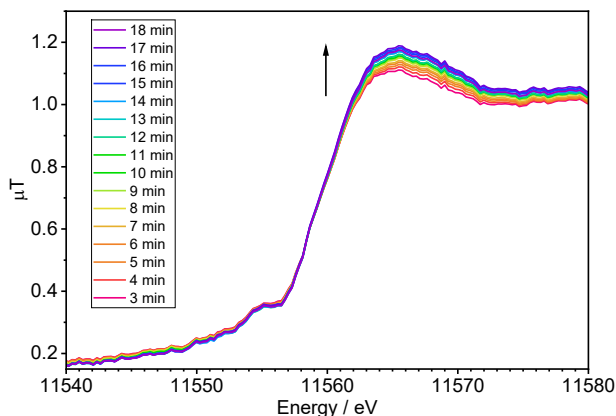
水素還元から1時間後およびその後のヘリウムページ中も、XANES スペクトルに顕著な変化は認められず、CH₄-NO 反応の前に Pt が還元状態を維持していたことが確認された。図4は、温度スウィング運転中に得られた in situ XANES スペクトルを示す。400°Cで反応ガスを導入した直後に、約 11,562 eV 以上の吸収の増加を特徴とする顕著なスペクトル変化が観察された。この吸収は、400°Cでの最初の3分間、ほぼ直線的に増加し続けた(図4(a))。このような XANES スペクトルの変化は、我々の以前の in situ XAFS 観測結果と一致しており、Pt サイトの酸化ではなく、触媒表面への Pt-CO および Pt-CN 種の吸着によるものと推定される[1,3]。その後、15分かけて温度を300°Cまで下げた(図4(b))。この冷却期間中、XANES スペクトルは吸収の増加を示し続け、吸収強度は300°Cで最大値に達した。その後、10分かけて温度を再び400°Cまで上昇させたところ(図4(c))、吸収は当初減少した。これは表面種の脱離を示唆している。しかし、加熱開始から約7分後、すなわち温度が約370°Cに達した時点で、吸収は再び増加し始めた。

こうした吸収の連続的な増減は、Pt 表面の吸着種の動的な挙動を反映している。具体的には、400°Cで CH₄-NO 混合ガスに最初に曝露すると、中間体(主に Pt-CN および Pt-CO)の生成が着実に増加した。その後、温度が低下しても、これらの吸着種は表面に残留し、さらに蓄積し続けた。再加熱に伴い、吸収の減少と一致して、吸着種は Pt サイトから部分的に除去された。しかし、温度が約370°Cを超えると、新たな吸着種の生成速度が再び脱離速度を上回り、吸収ピークが再び増加した。したがって、XANES の経時変化は、温度スウィング運転下における強い結合の Pt-CN/CO 種の蓄積と脱離の相互作用を捉えていると考えられる。

(a) Initial stage of reaction at 400°C for 3 min



(b) Lowering temperature to 300°C for 15 min



(c) Raising temperature to 400°C for 10 min

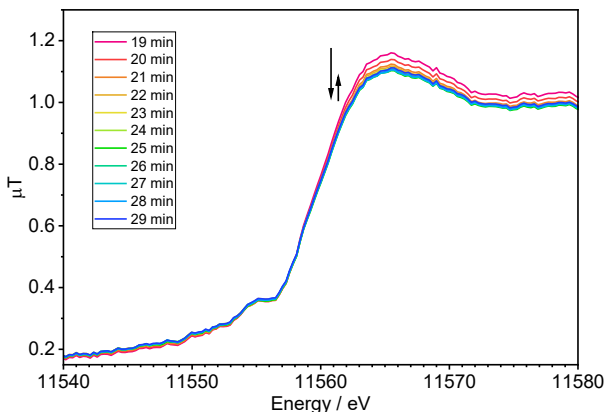


図4 : Pt L_{3} -edge XANES スペクトル(a) 反応開始初期 (400°C 3 分間) (b) 300°C までの降温時(15 分間) (c) 400°C までの昇温時(10 分間) 反応条件は図2と同じ
 Reproduced from E. Yamashita et al., Chem. Eur. J. (2026), DOI: 10.1002/chem.71024, under CC BY-NC-ND 4.0 license.

これまでの研究では、11,569 eV における吸収の増加は、Pt-CN 種の蓄積に起因すると考えられてきた [1,3]。この解釈に基づき、図5には、20 秒平均スペクトルから得られた 11,569 eV における吸収の経時変化と、それに対応する測定された温度プロファイル (図3と同様) を示す。前述のように、冷却期間

中、吸収は増加し続けた。加熱段階に移行すると、吸収は当初減少した。これは Pt 表面に結合した吸着種が部分的に除去されたことを示唆しており、その後、温度が約 370°C を超えると再び増加した。温度スウィング操作が、Pt 表面上の強固に吸着した中間体の蓄積と脱離のバランスを調節したということがわかる。特に、加熱初期段階における吸収の減少は、Pt-CN 種が脱離していることを示唆しており、観測された HCN および NH_3 の生成と一致していた。結果、温度スウィング法は、これらの表面種の周期的な除去とその後の反応的変換を促進し、定温反応と比較して、HCN および NH_3 の全体収率を著しく高めることにつながったと考えられる。

なお、約 75 分および 85 分に見られた μT の一過性の低下、ならびに 50 分および 110 分付近のデータにおける不連続性は、検出器固有の特性に起因している。50 分および 110 分付近の不連続性については、単にそれらの時間帯に測定が行われていなかったためである。本研究ではフォトダイオード検出器を用いた。DXAFS は本来、ミリ秒オーダーの測定を想定して設計されているが、本実験では数十分オーダーの長時間露光が必要であり、これは検出器にかなりの負荷をかけることになる。その結果、検出器の劣化を緩和するために、X 線照射を定期的に中断する必要があった。図5に示すように、検出器を回復させるため、45 分頃から約 5 分間、および 110 分頃から約 10 分間、X 線照射を中断した。このような回復間隔を設けることで、検出器の性能が明らかに向上し、スペクトルの品質が回復することが確認されている。

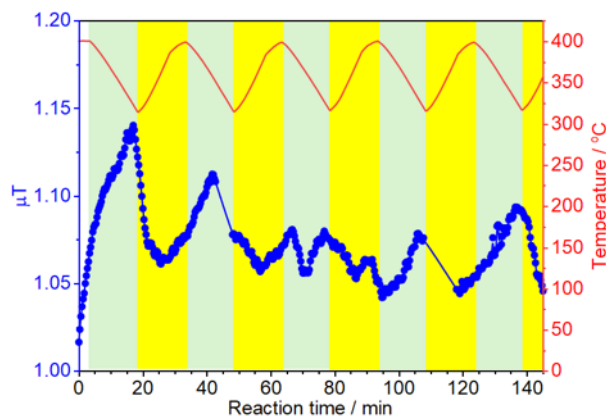


図5 : 反応温度を 300 °C から 400 °C まで変化した際の 11,569 eV における XAFS 強度の変化
 Reproduced from E. Yamashita et al., Chem. Eur. J. (2026), DOI: 10.1002/chem.71024, under CC BY-NC-ND 4.0 license.

4 まとめ

In situ DXAFS 測定により、Pt は反応前に還元状態を維持しつつ、温度スウィング下で Pt-CO や Pt-CN などの吸着種が動的に生成・蓄積・脱離することが

確認された。温度変化により吸着種の蓄積と除去のバランスが制御され、これが HCN や NH₃ 生成の促進と収率向上に寄与することがわかった。

謝辞

DXAFS 測定にあたり、物質構造科学研究所丹羽尉博博士に大変お世話になりました。

参考文献

- [1] T. Yamasaki, A. Nishida, N. Suganuma, Y. Song, X. Li, J. Murakami, T. Kodaira, K.K. Bando, T. Ishihara, T. Shishido and A. Takagaki, *ACS Catal.*, **11**, 14660 (2021).
- [2] T. Yamasaki, A. Takagaki, T. Shishido, K.K. Bando, T. Kodaira, J. Murakami, J.T. Song, E. Niwa, M. Watanabe and T. Ishihara, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 184 (2022).
- [3] A. Takagaki, K.K. Bando, T. Yamasaki, J. Murakami, N. Suganuma, I.T. Ghampson, T. Kodaira, T. Ishihara and T. Shishido, *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 5017 (2023).
- [4] E. Yamashita, K.K. Bando, T. Kubo and A. Takagaki, *Chem. Eur. J.*, in press. doi.org/10.1002/chem.71024.

* takagaki-atsushi-gw@ynu.ac.jp