

# オートサーマル改質 Pt 触媒の XAFS 解析

## XAFS Analysis of Pt Catalyst for Autothermal Reforming

高垣敦<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科、〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

### 1 はじめに

天然ガスや液体炭化水素から水素や合成ガスを製造するプロセスは、来るべき水素社会の普及期には欠かすことのできないキーテクノロジーである。メタン等からの合成ガスの製造方法のうち、オートサーマル改質(ATR)は、水蒸気改質と部分酸化の両方の利点を合わせた反応であり、現在、精力的に触媒開発が進められている。

ATR において触媒には Rh や Ni が用いられており、これらの担体によっても大きくその触媒活性が影響することが示されている。近年、担体としてセリア・ジルコニア固溶体を用いた、Pt/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> 触媒が ATR において高活性、高寿命を有することが報告されている[1]。

本研究では、Pt について XAFS 測定を行うことで、本触媒の反応メカニズムを理解することを目的とした。本年度は、Ce/Zr の異なるセリア・ジルコニア固溶体を用いた Ce-Zr-Ox/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体とし、還元した Pt 試料の EXAFS を測定した。

### 2 実験

各種 Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(x = 0.25, 0.50, 0.75, 1)は、含浸法にて調製した[2]。まず、アルミナに硝酸セリウム(IV)アンモニウムと硝酸ジルコニウムからなる水溶液を浸し、20wt%Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製した。その後 1.5wt% の Pt を含浸担持した。得られた Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を所定量ペレットにしたのち、773 K にて 1 時間水素雰囲気にて還元処理した。

このようにして調製した Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pt L<sub>III</sub>-edge XAFS を透過法にて測定した。測定は室温にて行い、ビームラインは BL-7C を利用した。

### 3 結果および考察

昇温還元(TPR)測定では、453 K 付近に大きなピークが観測されたことから、773K の水素還元処理では十分に Pt が還元されていることが示唆された。

図 1 に各種 Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のフーリエ変換後の Pt L<sub>III</sub>-edge EXAFS を示す。担体により、そのスペクトルの形状は大きく異なった。Zr 導入量の多い試料(Pt/Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Pt/Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) では、Pt-Pt に Pt-O を加えてカーブフィッティングを行った。Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> 担体では全体として、Pt-Pt 配位数が比較的低いことがわかった。Pt-O の原因につい

ては、種々の可能性が想定されるため今後さらに検討する。

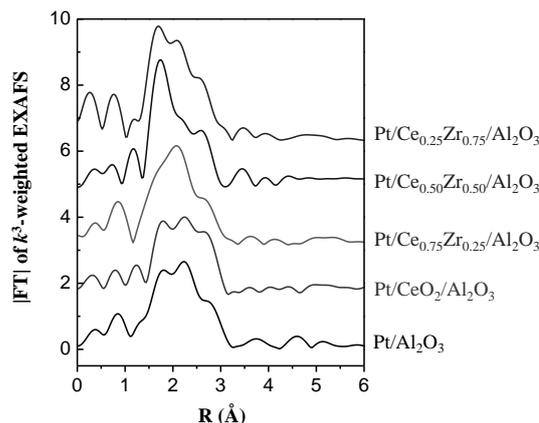


図 1 : Pt L<sub>III</sub>-edge EXAFS of Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

表 1: EXAFS parameters for Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sample		CN	R / Å
Pt/Ce <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Pt	5.1	2.57
	Pt-O	1.4	2.03
Pt/Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Pt	5.4	2.60
	Pt-O	1.6	2.07
Pt/Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Pt	5.9	2.57
	Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Pt	3.9
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Pt	6.8	2.66

### 4 まとめ

Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pt L<sub>III</sub>-edge EXAFS 測定を行った。いずれも Pt-Pt の配位数は小さく、Ce/Zr 比率によりスペクトルの形状が大きく異なった。

### 参考文献

- [1] J.A.C. Ruiz, F.B. Passos, J.M.C. Bueno, E.F. Souza-Aguiar, L.V. Mattos, F.B. Noronha, Appl. Catal. A, **334** (2008) 259.
- [2] F.A. Silva, K.A. Resende, A.M. de Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, M. Montes, E.F. Souza-Aguiar, F.B. Noronha, C.E. Hori, Catal. Today, **180** (2012) 111.

\* atakagak@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp