

(様式第5号)

メタン選択酸化用担持白金触媒の XAFS 測定 XAFS measurement of supported platinum catalyst for selective methane oxidation

高垣敦・山崎達也

Atsushi Takagaki, Tatsuya Yamasaki

九州大学大学院工学研究院
School of Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

メタンを直接有用化合物へ変換する触媒の開発が望まれている。適切な酸化剤と担持白金触媒を用いると、メタンが酸化され二酸化炭素以外にも生成物が得られる。本課題では、Pt L3 吸収端 XAFS を測定し、反応前後の変化を調査した。反応試験後の試料について、ex situ 測定をしたところ、ほぼ金属の状態ではあるが若干酸化されていることが XANES よりわかった。

(English)

The development of catalysts that directly convert methane into useful chemicals is desired. Using appropriate oxidants and supported platinum catalyst, methane is oxidized to give products in addition to carbon dioxide. Here, the Pt L3-edge XAFS was measured and the change before and after the reaction were investigated. When the sample after the reaction rest was measured ex situ, it was found from XANES that the sample was almost in a metallic state but slightly oxidized.

2. 背景と目的

天然ガスの主成分であるメタンの有効利用は重要である。その中で、メタンから合成ガスを生成する従来のプロセスではなく、直接有用化合物へ変換する反応プロセスやそれを促進する触媒の開発が求められている。例えば、Cu ゼオライトでは、酸素を酸化剤としたメタンとの反応において、メタノールが選択的に生成することが報告されている[1]。また、IrO₂ は室温以下にてメタンの C-H 結合を活性化できることが報告されている[2]。

担持白金触媒と適切な酸化剤を用いると、メタンが酸化され二酸化炭素以外にも生成物が得られる。例えば NO-NO₂ 系 (NO/NO₂ 酸素シャトル) にて担持白金触媒を用いると、メタンからジメチルエーテルが直接合成できる [3-5]。触媒反応前後あるいは反応中における金属種の状態、局所構造を明らかにすることは反応機構を解明する上で重要である。

本課題では、担持白金触媒を用いたメタン変換反応における白金の状態について、ex situ XAFS 測定を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

種々の担体に担持した白金触媒を用いた。測定に用いた代表的な担持Pt触媒の平均粒子径は4.3 nm

であり、メタン反応後においてもほとんど変化はなかった。必要な試料量をソフトウェアSample4Mにより計算し、 $\Delta\mu T$ を1付近になるように錠剤成型器にてペレットを作製した。

XAFS測定はBL11にて、Pt L3-edgeエネルギー領域について行った。試料濃度は十分であったので、基本となる透過法により測定した（ステップスキャン）。今回の測定はすべてex situで行い、測定雰囲気も大気中、室温にて行った。また、標準試料としてPt箔、PtO₂/BNを用いた。

4. 実験結果と考察

メタン反応前には水素に還元処理をしており、その試料の XANES スペクトルは Pt 箔のスペクトルと一致した。メタンの連続反応試験を行った後の試料の XANES スペクトルを図1に示す。ほとんど還元されてはいるが、若干酸化された状態であることがわかった。連続反応試験では、触媒活性の低下は見られなかったことから、この Pt の酸化還元状態が定常的な活性に寄与していると考えられる。EXAFS スペクトルでは、Pt-Pt と Pt-O に帰属できる成分が見られた（図2）。REX2000にてFEFF8を使用して解析すると、Pt-Pt の配位数は 4.1、Pt-O の配位数は 1.1 となった。

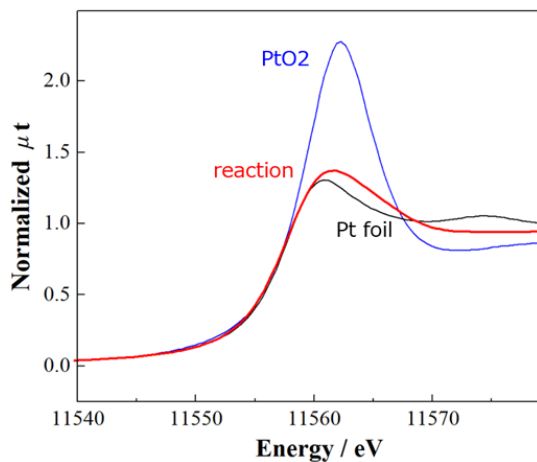


図1.担持 Pt 触媒の Pt L3 端 XANES スペクトル

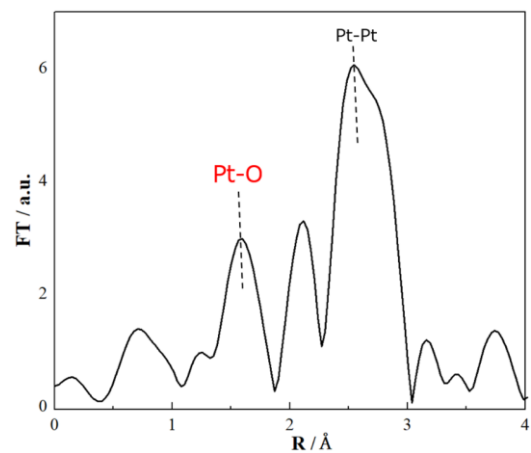


図2.動径分布関数

5. 今後の課題

今後は、担持量の少ない担持 Pt 触媒について蛍光法等により分析を行い、局所構造を明らかにする必要がある。また、メタン反応において活性の高い試料、低い試料の XAFS 測定を行い、その比較を行うことで反応活性との相関を検討する必要がある。さらに、in situ 測定にて直接観測することが望まれる。

6. 参考文献

- [1] M.J. Wulfers, S. Teketel, N. Ipek, R.F. Lobo, *Chem. Commun.*, 51, 4447 (2015)
- [2] Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, J.F. Weaver, *Science*, 356, 299 (2017).
- [3] V. Vargheese, J. Murakami, K.K. Bando, I.T. Ghampson, G.-N. Yun, Y. Kobayashi, S.T. Oyama, *J. Catal.*, 389, 352 (2020).
- [4] V. Vargheese, Y. Kobayashi, S.T. Oyama, *Angew. Chem., Int. Ed.* 59, 16644 (2020).
- [5] I.T. Ghampson, S.T. B. Lundin, T. Shishido, S.T. Oyama, *Catal. Sci. Technol.*, doi.org/10.1039/D1CY00253H

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）
なし

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）
担持白金触媒、XAFS、メタン

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2023年 3月）