

(様式第5号)

## XAFS測定によるメタン変換用酸化白金触媒のキャラクタリゼーション

### Characterization of platinum oxide catalysts for methane conversion by XAFS measurements

高垣敦・山崎達也・ソンジュンテ

Atsushi Takagaki, Tatsuya Yamasaki, Jun Tae Song

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

低温にてメタンを変換できれば、逐次酸化を抑えることができる可能性がある。我々は酸化処理した白金を用いると、低温でメタンを活性化し、メタノールやCO<sub>2</sub>を生成することを実験的に見いだした。本課題ではPt L<sub>3</sub>-edge XAFS測定を行い、得られたXANESスペクトルのwhite lineの結果より、調製したPtOx/SiO<sub>2</sub>触媒は十分に酸化されているが、参照試料のPtO<sub>2</sub>よりは酸化されていないことを確認した。

#### (English)

Low-temperature activation of methane might suppress the over-oxidation. We have experimentally found that oxidized platinum activates methane at low temperatures to produce methanol and CO<sub>2</sub>. Here, we carried out Pt L<sub>3</sub>-edge XAFS measurements and confirmed that the PtOx/SiO<sub>2</sub> catalyst was oxidized from the XANES white line results, but less oxidized than the reference sample PtO<sub>2</sub>.

#### 2. 背景と目的

メタンのメタノール等の含酸素化合物への直接合成が強く望まれている。しかしこの部分酸化反応は非常に困難でありほとんどは二酸化炭素まで完全酸化されてしまう。もし低温にてメタンを変換できれば、逐次酸化を抑えることができる可能性があり、低温におけるC-H活性化が注目されている。

我々は、これまであまり使われることのなかった一酸化窒素(NO)を酸化剤として使い、メタンとの反応を実施したところ、アルミナ担持白金触媒が400°C程度の比較的低温でHCNを合成することを見いだした[a]。このときのPt触媒は酸化されておらず、一方、他の貴金属酸化物では金属触媒が強く酸化されており、Ptの耐酸化性がNOを用いたときのメタン変換には有用であった。

近年、IrO<sub>2</sub>がメタンのC-H結合を低温で解離できることがLiangらによって報告された[1]。C-H切断の頻度は低温の方が高く、CH<sub>3</sub>-IrとH-Oのペアが表面に生成する。CH<sub>4</sub>吸着後の昇温反応スペクトルでは、約130°CからCOやCO<sub>2</sub>の脱離が水とともに観測されており、低温でメタンが活性化することが示されている。Tsuji, Yoshizawaは、IrO<sub>2</sub>と類似の結晶構造を有するβ-PtO<sub>2</sub>がよりメタンのC-H結合切断に高い活性を有することを計算により提案しており[2]、金属のPtよりも酸化白金の方がメタンの低温活性化に効果的だと推測された。

この計算結果に基づき、我々は種々の方法で担持酸化白金触媒を合成し、メタンとの反応を検討し

た。いくつかの試料について、CO<sub>2</sub>やメタノールがより低温(<100°C)より発生することがわかり、還元した白金とは明らかな差異が見られた。この低温メタン活性は触媒の合成条件に大きく依存しており、XPS測定やTEMによる観測に加えて、XAFSによる白金の局所構造の解析が必須である。本課題では、担持酸化白金の酸化還元状態をXAFSにより測定した。

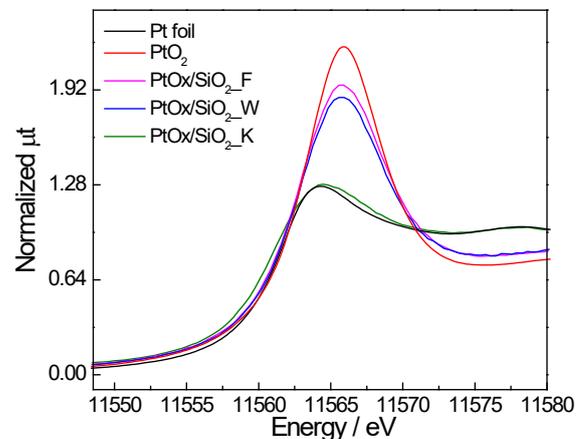
### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

3種類の表面積の異なるシリカ担体に白金を担持した。用いたシリカ担体を表に示す。Pt源にはPt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用い、1wt%になるように含浸担持した。空气中で乾燥後、酸素雰囲気下で300°C1時間焼成した。XAFS測定はBL15にて、Pt L<sub>3</sub>-edgeエネルギー領域について行った。透過法および蛍光法により測定した。蛍光法での検出器にはシリコンドリフト検出器を用いた。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、PtO<sub>2</sub>/BNを用いた。

サンプル名	メーカー
PtOx/SiO <sub>2</sub> -F	富士シリシア
PtOx/SiO <sub>2</sub> -W	Wako Fujifilm
PtOx/SiO <sub>2</sub> -K	キンダ化学

### 4. 実験結果と考察

本課題で用いた3種類の酸化処理したPtOx/SiO<sub>2</sub>はいずれも担持量が少ないため、XRD測定ではPtあるいはPtO<sub>2</sub>に帰属できる回折ピークは観測されなかった。また、PtOx/SiO<sub>2</sub>-Kのシリカはアモルファスではなく石英であった。メタンのみを流通させて昇温させたCH<sub>4</sub>-TPR測定では、PtOx/SiO<sub>2</sub>-F、PtOx/SiO<sub>2</sub>-Wは100°C付近からCO<sub>2</sub>が発生し、一方、PtOx/SiO<sub>2</sub>-Kではメタン転換に活性が見られなかった。これら3種PtOx/SiO<sub>2</sub>のPt L<sub>3</sub>-edge XANESスペクトルの結果を示す。メタン低温転換に活性が見られたPtOx/SiO<sub>2</sub>-FやPtOx/SiO<sub>2</sub>-Wはよく酸化されていることがわかった。平均価数は3程度であり、標準試料のPtO<sub>2</sub>よりwhite lineの強度は低かった。これより、例えば白金の構造として、酸素欠陥を含むPtO<sub>2</sub>が考えられるが、高分解能のTEM測定による検討がさらに必要である。一方で、メタン転換に活性が見られなかったPtOx/SiO<sub>2</sub>-KはPt箔とほぼ同様のスペクトルを示し、300°C酸素処理によっても還元されていることがわかった。



### 5. 今後の課題

今回はメタン転換反応に対する活性の有無についてPtの酸化還元状態を明らかにすることができた。ただし、それが最適な酸化還元状態かは現時点ではわからず、今後、触媒調製、触媒反応条件の最適化を実施していく上で、引き続き検討する必要がある。また、触媒反応実施条件下にて直接PtOxの状態を観測する(in situ測定)ことが望まれるため、検討していきたい。

### 6. 参考文献

- [1] “Low-temperature activation of methane on the IrO<sub>2</sub>(110) surface”, Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, J.F. Weaver, *Science*, **2017**, 356, 299-303
- [2] “Adsorption and Activation of Methane on the (110) Surface of Rutile-type Metal Dioxides”, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 15359-15381.

### 7. 論文発表・特許

- [a] ”Low-Temperature Activation of Methane with Nitric Oxide and Formation of Hydrogen Cyanide over an Alumina-Supported Platinum Catalyst”, T. Yamasaki, A. Nishida, N. Suganuma, Y. Song, X. Li, J. Murakami, T. Kodaira, K.K. Bando, T. Ishihara, T. Shishido, A. Takagaki, *ACS Catalysis*, **2021**, 11, 14660-14668.

### 8. キーワード

担持白金触媒、XAFS、メタン

### 9. 研究成果公開について

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2024年 3月）