

## CO 酸化反応における Pt/FeOx 触媒の構造変化の追跡

中浦良太・重信 咲季・杉山武晴・北條元・永長久寛  
九州大学総合理工学府・シンクロトロン光利用研究センター

貴金属触媒の高機能化手法の一つとして遷移金属酸化物との複合化が有効であり、当研究室では Pt-FeOx 共担持触媒が Pt 担持触媒に比べて高い CO 酸化活性を示すことを見出している。本研究では相互作用に影響を与える因子として FeOx 担体に着目し、FeOx 担体の構造が触媒特性に及ぼす効果について検討した。

XAFS 測定は九州大学シンクロトロン光利用研究センタービームライン (SAGA-LA-BL06) にて行い、Fe-K 端 XAFS スペクトルは透過法にて、Pt-L3 吸収端スペクトルは SDD 検出器を用いた蛍光法により測定した。

1wt% Pt/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して 200°C で H<sub>2</sub> 還元処理を施した後、200°C での CO 酸化反応を経験することで 1wt% Pt/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒特性が向上した。この際の FeOx 担体構造の変化を XRD, XAFS 測定により追跡したところ、水素還元処理により Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>の還元反応に伴いコランダム型からスピネル型に変化し、CO 酸化反応後に Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>の再酸化反応が進行し、担体構造が $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (欠陥スピネル型) に変化したことがわかった。一方、Pt 価数は 4 価であり、H<sub>2</sub> 還元時に還元され、CO 酸化反応時には還元された。H<sub>2</sub>-TPR 測定および酸素濃度を切り替えた際の CO 酸化特性の変化と比較検討し、反応性の高い格子酸素を有する $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化することで CO 酸化特性が向上したと考えられる。

---

# CO酸化反応におけるPt/FeO<sub>x</sub>触媒の構造変化の追跡

(九州大) 中浦 良太・○重信 咲季・杉山 武晴・北條 元・永長 久寛

## 緒言

### 貴金属触媒の高機能化

#### ・異種金属との複合化

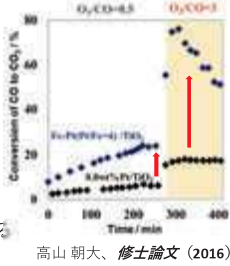
#### ✓リガンド効果

電子状態の変化による活性の向上

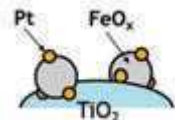
#### ✓アンサンブル効果

アンサンブル数の減少による反応選択率の変化

### <先行研究>



高山 朝大, 修士論文 (2016)

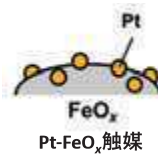


PtとFeO<sub>x</sub>の複合が高活性化に有効

✓CO酸化反応機構解明に向け反応時の触媒構造に関する詳細な検討が必要

### <本研究>

Pt, FeO<sub>x</sub>の構造を透過法, 蛍光法XAFSにより追跡し, CO酸化特性と触媒構造の関係を明らかにする



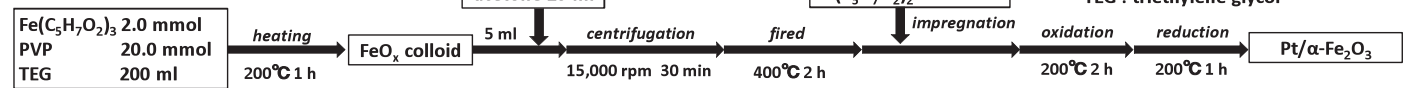
Pt, FeO<sub>x</sub>構造に注目するためPt-FeO<sub>x</sub>触媒 (TiO<sub>2</sub>未使用) を調製

反応前後の触媒構造をXAFS等により追跡

- ✓ FeO<sub>x</sub>: 透過法 (Fe-K端)
- ✓ Pt: 蛍光法 (Pt-L<sub>3</sub>端)

## 実験方法

### ● Pt/FeO<sub>x</sub>触媒の調製



### ● キャラクターゼーション

#### ・ XAFS (SAGA-LS BL06)

##### ✓ 透過法 (Fe-K端)

##### ✓ 蛍光法 (Pt-L<sub>3</sub>端)

Fe-K端の蛍光 (約6.4 keV) の影響を緩和するため検出器前方にAlフィルタを設置

#### ・ STEM-EDS (JEM-ARM200F)

✓ 加速電圧: 200 kV

#### ・ XRD (RINT2200)

✓ 管電圧: 40 mV

✓ 管電流: 40 mA

### ● CO酸化活性試験 (GC-8A1T)

固定床流通式

反応ガス: 0.5% CO-0.25% O<sub>2</sub>-He(balance) 20 ml/min

反応温度: 90, 120, 150, 180, 200°C

触媒重量: 20 mg

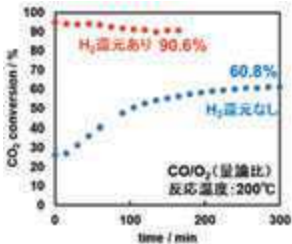
検出器: TCD

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{[\text{CO}_2 \text{ 濃度}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2 \text{ 濃度}]_{\text{max}}} \times 100$$

## 結果・考察

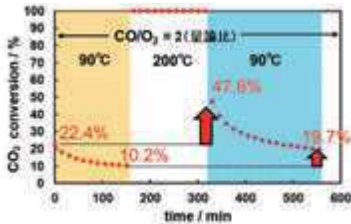
### ● CO酸化活性試験

#### ・ H<sub>2</sub>還元による効果



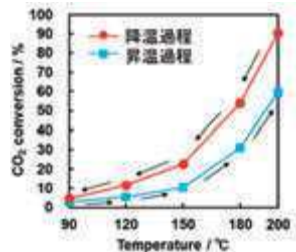
✓ H<sub>2</sub>還元処理により高活性化

#### ・ CO/O<sub>2</sub> = 2 (量論比) 200°Cの効果



✓ CO/O<sub>2</sub> = 2 (量論比) 200°Cでの処理が触媒の高活性化に有効

#### ・ 反応経路による影響



降温過程: 高温での反応後に低温で反応  
昇温過程: H<sub>2</sub>還元後、直ちに低温で反応

✓ CO/O<sub>2</sub> = 2 (量論比) 200°Cの有効性を確認

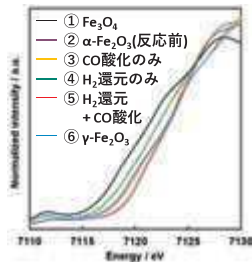
### 【前処理条件】

H<sub>2</sub>還元 + CO/O<sub>2</sub> = 2 (量論比) 200°C  
→ 高活性化に有効

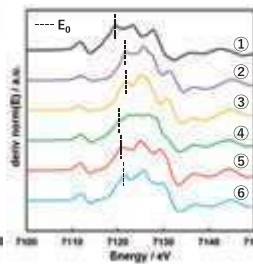
### ● XAFS等による触媒構造の追跡

#### ・ FeO<sub>x</sub>構造の変化

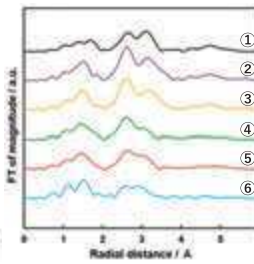
##### ✓ XANES Fe-K端



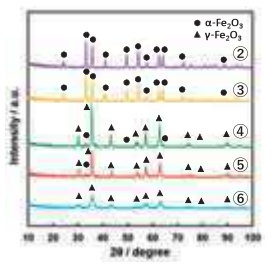
##### ✓ XANES Fe-K端 (微分形)



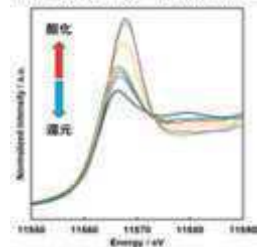
##### ✓ EXAFS Fe-K端



##### ✓ XRD



#### ・ Pt価数の推移 (white line強度による評価)



【標準試料】

— Pt foil

— PtO<sub>2</sub>

【Pt/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>】

— 焼成直後

— CO酸化のみ

— H<sub>2</sub>還元のみ

— H<sub>2</sub>還元 + CO酸化200°C

— H<sub>2</sub>還元 + CO酸化200°C + CO酸化90°C

#### ・ FeO<sub>x</sub>

✓ H<sub>2</sub>還元: E<sub>0</sub>が低エネルギーにシフト

↓

✓ CO酸化: E<sub>0</sub>が高エネルギーにシフト

再酸化によりXANESがγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近い形状に変化

※CO酸化のみ: α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構造を維持

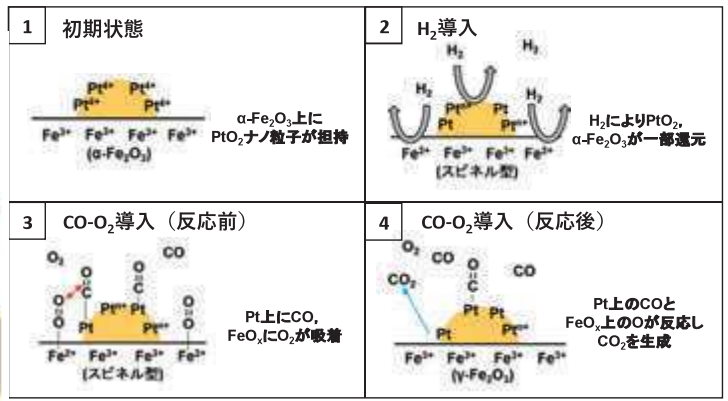
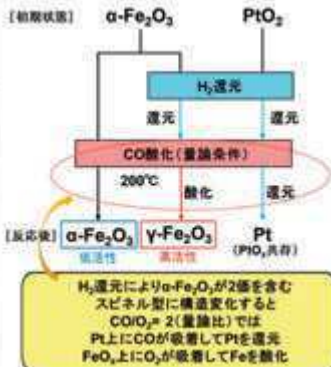
#### ・ Pt

✓ 反応前: 4価のPtO<sub>2</sub>

✓ H<sub>2</sub>還元: white line強度の低下

✓ CO酸化: white line強度がわずかに低下

### ● CO酸化反応機構



## 結論

・ Pt/FeO<sub>x</sub>触媒では, H<sub>2</sub>還元およびCO/O<sub>2</sub> = 2 (量論比) 200°Cでの処理が高活性化に有効であると示唆された.

・ XAFSによる構造解析の結果, H<sub>2</sub>還元およびCO/O<sub>2</sub> = 2 (量論比) 200°Cでの処理によりFeO<sub>x</sub>担体がα型からγ型に構造変化したことが明らかとなった.

・ 反応機構としては, H<sub>2</sub>還元後にCO-O<sub>2</sub>ガスを導入するとPt上にCO, FeO<sub>x</sub>上にO<sub>2</sub>が吸着し, Pt-FeO<sub>x</sub>界面で反応してCO<sub>2</sub>が生成することが考えられる.