

2009A 期 萌芽的研究支援課題研究報告書

課題番号 2009A1670
課題名 時間分解 XAFS 法による Pt 種の酸化還元挙動に対する担体の影響に関する検討

課題責任者 京都大学大学院 工学研究科博士後期課程
古川 森也

利用ビームライン BL28B2

利用期間 2009/6/02 10:00 – 2009/6/05 10:00 9 シフト

共同実験者 京都大学大学院工学研究科
大山順也、常岡秀雄、寺村謙太郎、宍戸哲也、田中庸裕

概要

本研究では、担持した金属微粒子との相互作用の程度の異なると考えられる担体（シリカ、チタニア(ルチル,アナタ-ス, ルチルとアナタ-スの混合物)、シリカアルミナ、ニオブア）について白金金属微粒子の還元および酸化雰囲気における酸化還元挙動について検討を行った。シリカおよびシリカアルミナでは、還元処理、酸化処理のいずれにおいても XANES スペクトルに大きな変化が観測されなかった。一方、チタニアおよびニオブア担体では、水素の導入直後に水素の消費およびホワイトライン強度の低下が観測された。即ち還元が室温で速やかに進行したと考えられる。チタニアでは、その結晶型の違いによらずいずれの場合においても同様に速やかに還元が進行した。チタニアおよびニオブアは、高温で水素還元すると白金の粒子径は保持されているにも関わらず水素吸着能が著しく低下する SMSI(Strong-Metal Supported Interaction)現象が観測される担体として知られており、上記の結果は、SMSI 現象を進行させる担体上における白金と担体との相互作用が、白金の還元および酸化挙動に強く影響することを明確に示している。また、シリカやアルミナなどの一般的な担体と比較してその還元機構が異なることを示唆している。今後、さらに検討を進め担体の諸化学的、物理的性質が担持された白金の酸化還元挙動に及ぼす影響について統一的な知見を得ることを予定している。

1. 目的および背景

我々はこれまで、Pt/TiO₂ 触媒および Pt/Al₂O₃ 触媒について、その還元挙動が大きく異なることを QXAFS および DXAFS 法により示し (2005A0491,2005A00492) ,次に示すいくつかの知見を得るとともにガス処理装置や実験条件等について有用なノウハウを蓄積することができた[1]. 1) チタニア上の白金酸化物種は、アルミナ上のそれよりも還元されやすく室温でも容易に還元される. 2) チタニア上の白金の還元には誘導期が観測される (Fig. 1, 2) . 3) アルミナ上の白金酸化物種は、473K において緩やかに進行し誘導期は観測されない.これらの結果は、アルミナ上の白金酸化物種とチタニア上の白金酸化物種の還元速度が大きく異なることを示すと同時に両者の還元の機構が異なることを示唆していると考えられる. しかし、その詳細に解明にはさらなる検討が必要である.そこで、本研究では、担持した金属微粒子との相互作用の程度の異なると考えられる担体 (シリカ、チタニア(ルチル,アナターズ、ルチルとアナターズの混合物)、シリカアルミナ、ニオブ) について白金金属微粒子の還元および酸化雰囲気における酸化還元挙動について in-situ XAFS 法 (DXAFS 法) により検討を行った.

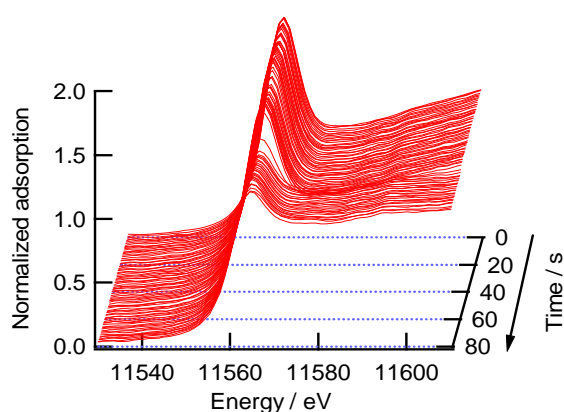


Fig.1 Pt L₃-edge XANES spectra for 5 wt.% PtO_x/TiO₂ during the reduction with H₂ pulse at room temperature.

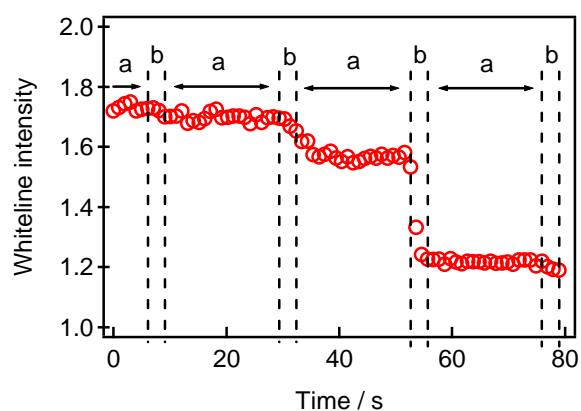


Fig.2 Time dependence of white line intensity of 5wt% PtO_x/TiO₂ during the reduction with H₂ pulses.

2. 実験方法

各種白金触媒は、シリカ (TEOS を加水分解して調製), チタニア (ルチル (JRC-TIO-11), アナタ-ス (JRC-TIO-8), ルチルとアナタ-スの混合物 (JRC-TIO-4)), シリカアルミナ (JRC-SAL-2), ニオブア (含水ニオブ酸を空气中 773 K で焼成したもの) を担体とし, 塩化白金酸を白金源とする含浸法により調製した. 白金の担時量は 5wt% とした. Pt L3 殻 XAFS スペクトル (11.6 keV) の測定は, BL28B2 にて DXAFS 法により行った. 露光時間は, 318 ms あるいは 635 ms とした. ガスの導入はマスフローコントローラーを用いて還元処理では, 5 vol% H_2/He 混合ガスを全流量 50 cc/分で流通させ, 酸化処理の場合には 5 vol% O_2/He の混合ガスを全流量 50 cc/分で流通させた. 出口ガスを質量分析計でモニターし水素の消費量, 水の生成量の変化をモニターした. 反応セルには株式会社京和真空製の時間分解 XAFS フローセル (ASPF-20-03 (Fig.3)) を用いた.

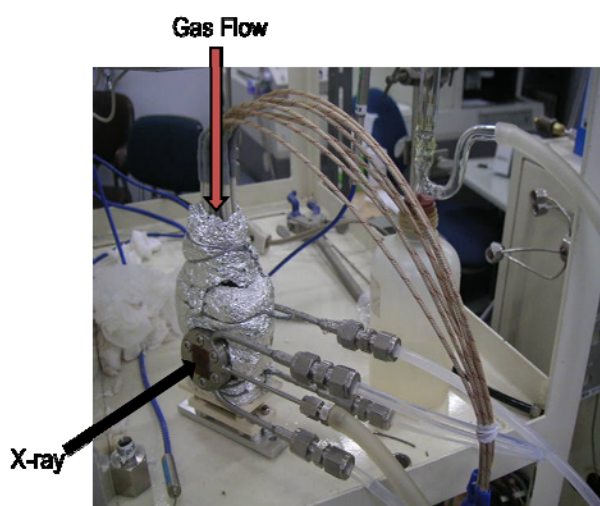


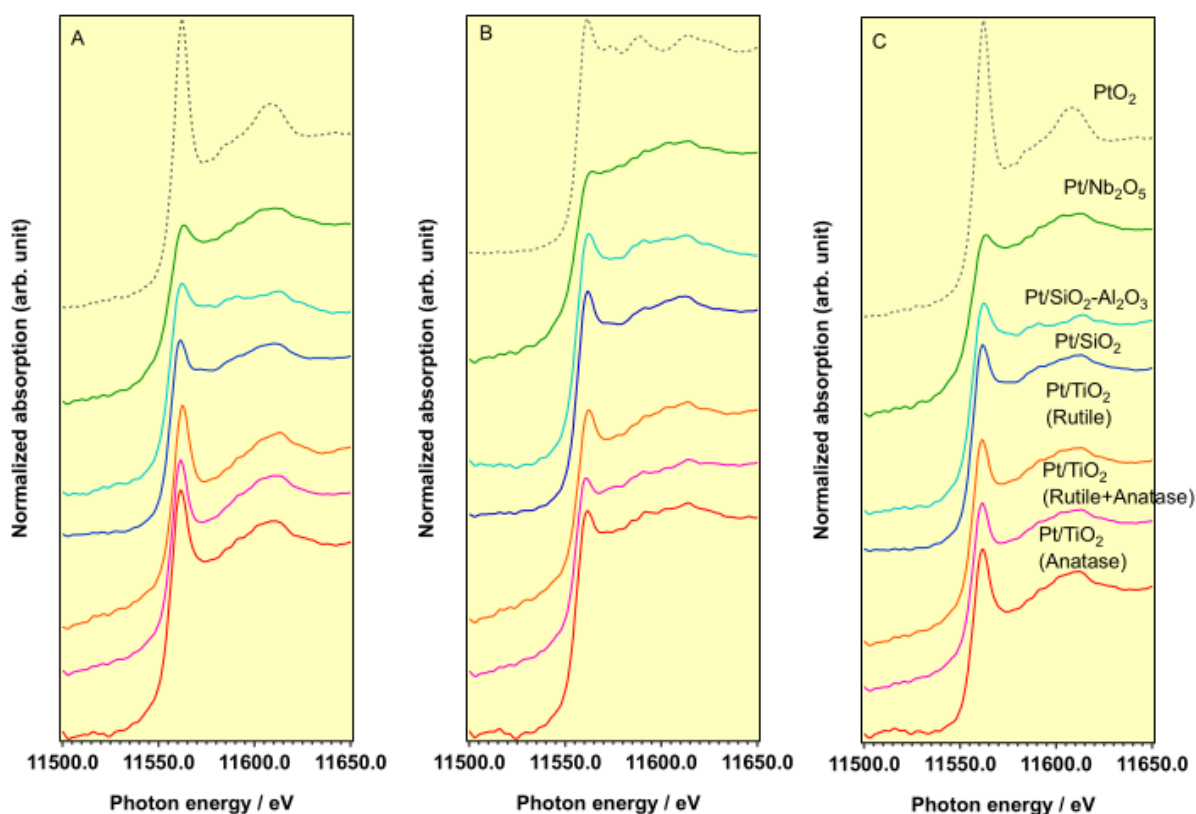
Fig.3 in-situ cell

3. 結果、考察

Fig. 4 に還元処理前(A)および還元処理(B), 酸化処理(C)を行った後の各試料の XANES スペクトルを PtO_2 の XANES スペクトルとともに示す. シリカおよびシリカアルミナでは, 還元処理, 酸化処理のいずれにおいても XANES スペクトルに大きな変化が観測されなかった. 焼成後 (還元処理前) の段階で既にホワイトラインの強度が PtO_2 と比較して低くかなりの部分の白金が酸化されていたためであると考えられる. 一方, チタニアおよびニオブア担体では, 水素の導入直後に水素の消費およびホワイトライン強度の低下が観測された. 即ち還元が室温で速やかに進行したと考えられる. また, チタニアでは, その結晶型の違い (アナタ-ス, ルチル, アナタ-スルチル混合型) によらずいずれの場合においても同様に速やかに還元が進行した. これら

の試料のスペクトルの変化は、3 スペクトル測定後（数秒以内）までにほとんど終了したことから、今後の検討の際には、水素濃度を低下させるあるいはパルス状に導入するなどスペクトルの時間変化を測定する工夫が必要である。

チタニアおよびニオブニアは、高温で水素還元すると白金の粒子径は保持されているにも関わらず水素吸着能が著しく低下する SMSI(Strong-Metal Supported Interaction)現象が観測される担体として知られている。従ってこれらの結果は、SMSI 現象を進行させる担体上における白金と担体との相互作用が、白金の還元、酸化挙動に強く影響することを明確に示しており、シリカやアルミナなどの一般的な担体と比較してその還元機構が異なることを示唆している。その機構の詳細は不明であり、今後より低温での還元過程の追跡などさらなる検討が必要である。また、低級アルカンの燃焼反応など Pt 粒子表面の電子状態および粒子径が活性に強く影響するモデル反応中の *in-situ* 時間分解測定を行うことによって、耐酸化性やシンタリング挙動に酸化物担体が与える影響を検討する必要がある。



n

Fig.4 Pt L3-edge XANES spectra of supported Pt catalysts.
(A) before reduction, (B) after reduction, (C) after oxidation

<今後の展望>

今回の検討で、チタニアだけでなくニオブアを担体に用いた場合にも白金の還元が室温で速やかに進行することを見いだした。チタニアおよびニオブアは、高温で水素還元すると白金の粒子径は保持されているにも関わらず水素吸着能が著しく低下する SMSI(Strong-Metal Supported Interaction)現象が観測される担体として知られており、上記の結果は、SMSI 現象を進行させる担体上における白金と担体との相互作用が、白金の還元および酸化挙動に強く影響することを明確に示している。また、シリカやアルミナなどの一般的な担体と比較してその還元機構が異なることを示唆している。今後、さらに検討を進め担体の諸化学的、物理的性質が担持された白金の酸化還元挙動に及ぼす影響について統一的な知見を得ることを予定している。

4. 参考文献

(成果番号 ; 11442)

[1] Tetsuya SHISHIDO, Fumiaki Amano, Takayoshi SONE, Seiji YAMAZOE, Kazuo KATO, Kentaro TERAMURA, and Tsunehiro TANAKA,
“Energy-Dispersive XAFS Study on Reduction Behavior of Pt supported on TiO₂ and Al₂O₃”
AIP Conference Proceedings, **2007**, 882, 690-692.