

1. 序

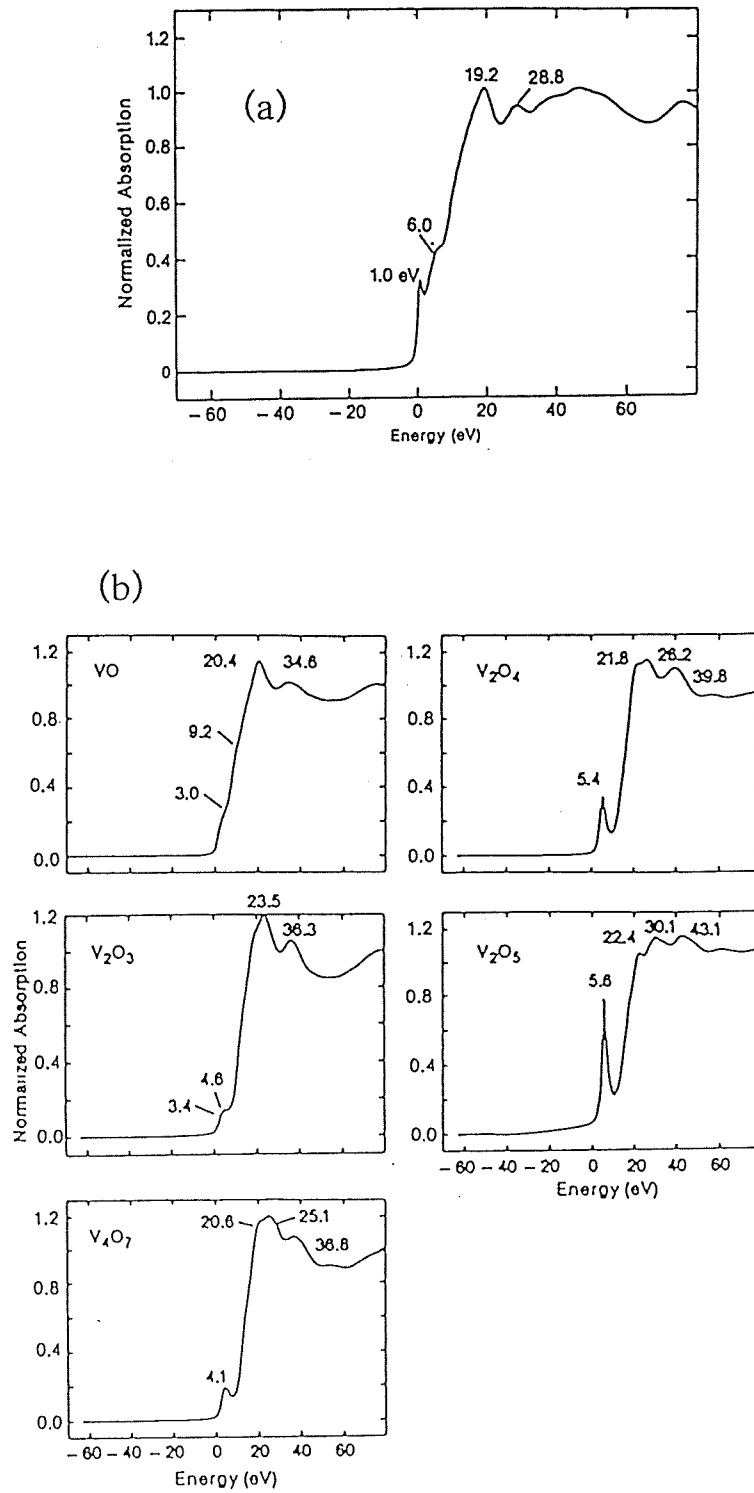


図1-1 V金属 (a) とV酸化物 (b) のV K-edge XANESスペクトル。(J. Wong, et. al, Phys. Rev. B, 30 (1984) 5596.)

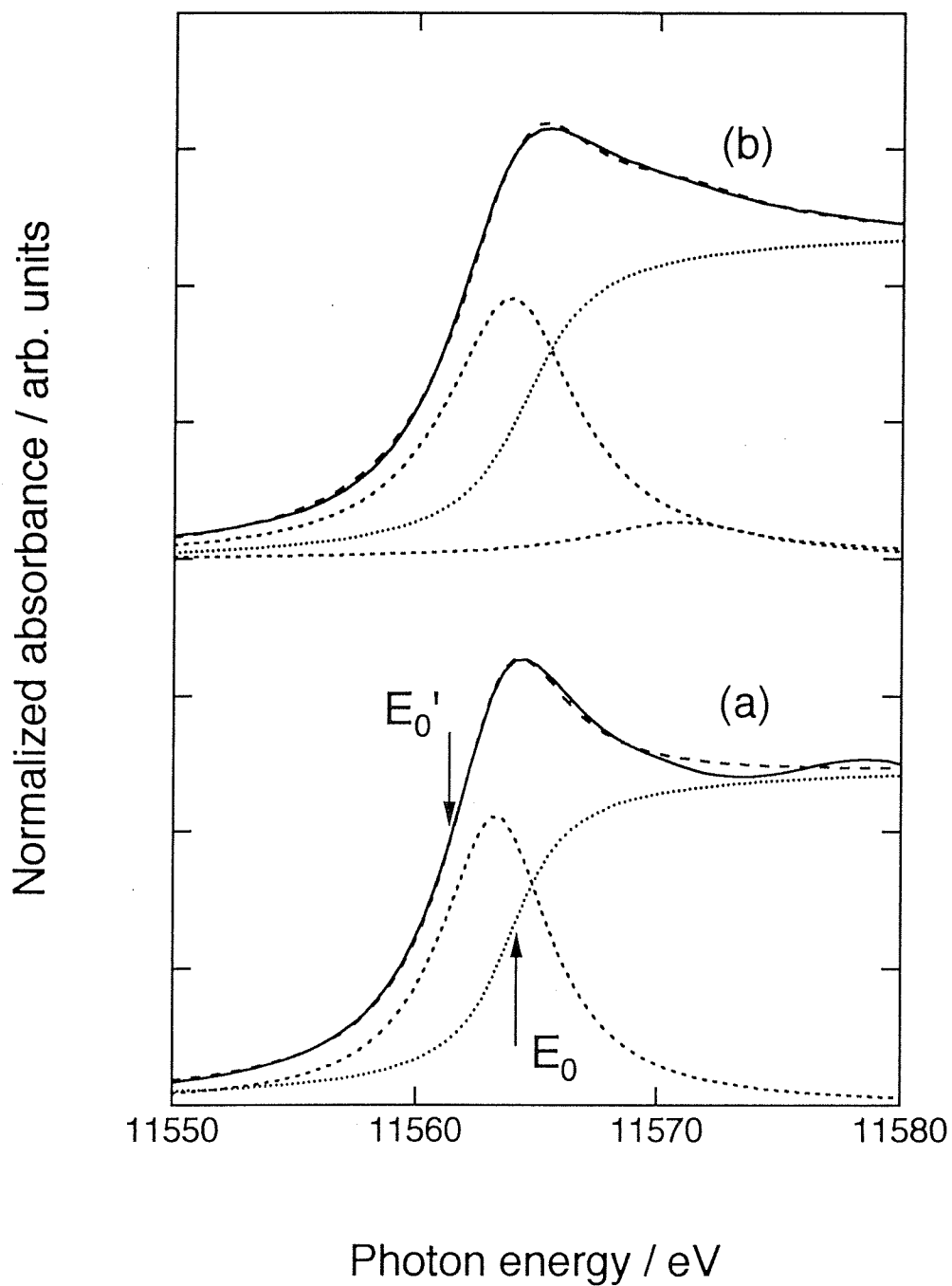


図1-2. Lorentz関数とarctangent関数によるXANESスペクトルのcurve fitting。

- (a) Pt foil (E_0 : 連続帯の変曲点, E_0' : スペクトルの変曲点)
- (b) 水素存在下でのPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.2) のPt L₃-edge XANES

2. 実験

3. 結果

4. 考察

5. 結論

表3-1. 担持Pt触媒の処理条件と分散度。

	担体	担持量 / wt%	調整法	焼成温度 / K	前処理温度 / K	分散度 (H/Pt)
Pt/SiO ₂	Aerosil 300	1.0	イオン交換	573	573	1.3
	Aerosil 300	1.5	イオン交換	573	573	1.2
	Aerosil 300	1.5	イオン交換	573	573	1.1
	Aerosil 200	1.5	イオン交換	573	573	0.83
	Aerosil 200	1.5	含浸	673	673	0.36
	Aerosil 200	1.5	含浸	673	773	0.18
Pt/Al ₂ O ₃	Aluminium Oxide C	1.5	含浸	573	573	0.74
	Aluminium Oxide C	1.5	含浸	573	673	0.62
	Aluminium Oxide C	3.1	含浸	773	773	0.52
	Aluminium Oxide C	3.2	含浸	923	773	0.10
Pt/MgO	surface area 50 m ² /g	0.5	含浸	573	573	0.57
	200 m ² /g	1.0	含浸	573	573	0.42
	50 m ² /g	1.1	含浸	573	673	0.22
	50 m ² /g	1.1	含浸	573	773	0.11
Pt/TiO ₂	Titanium Oxide P25	2.0	含浸	573	473	0.20
	Titanium Oxide P25	2.0	含浸	573	773	0.01

表3-2. 差スペクトルに現れるピーク的位置 (Pt foilのedge位置からの値)。

		H ₂	air	エチレン	ベンゼン	CO	NO
ピーク 位置/eV	L ₃ -edge	8	6	4	6	5	3
	L ₂ -edge	6	7	3	4	4	3

図3-3. CO-H共吸着系でのCOの被覆率と水素の吸着量。

θ_{CO}	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.2
排気温度 /K	/	375	425	457	492	579
CO/Pt	0.65	0.52	0.39	0.33	0.26	0.13
H/Pt	/	0.36	0.29	0.37	0.35	0.57

表3-4. Pt-H系のMulliken population。

	Pt			H
	5d	6s	6p	1s
orbital population	9.3365	0.5188	0.0144	1.1349
atomic population	9.8697			1.1349

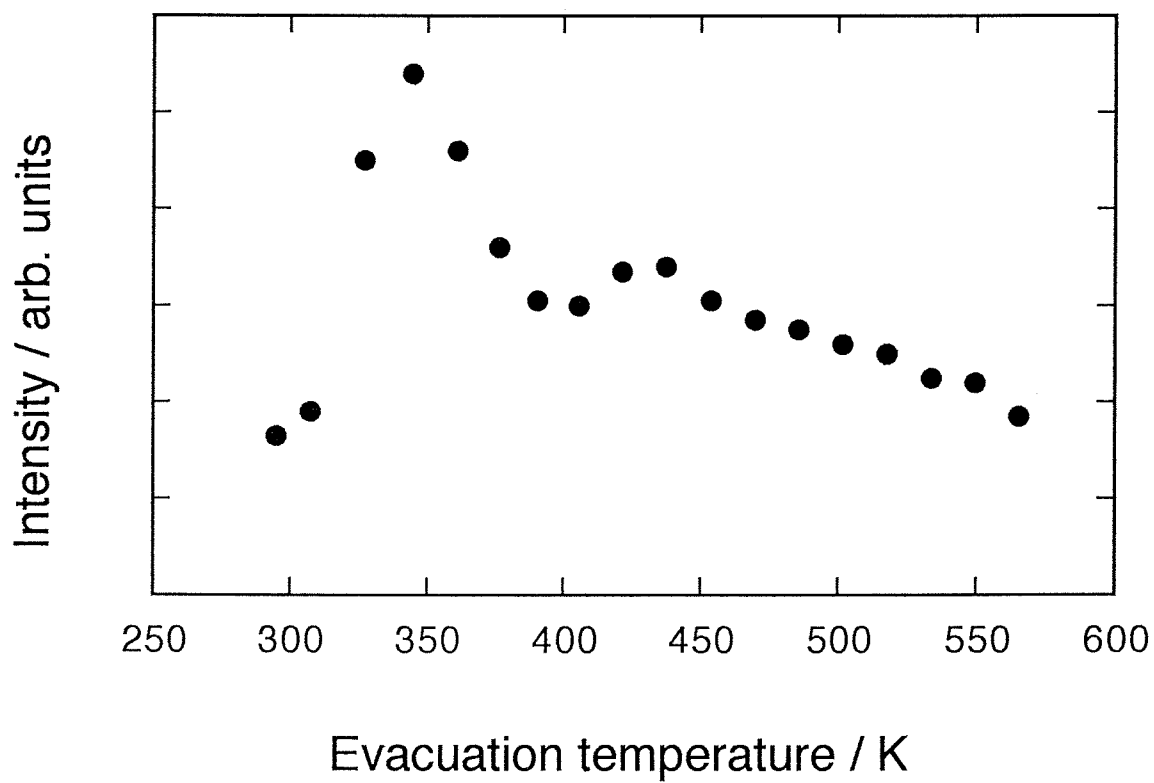


図3-1. 水素吸着後のPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のTPDスペクトル。

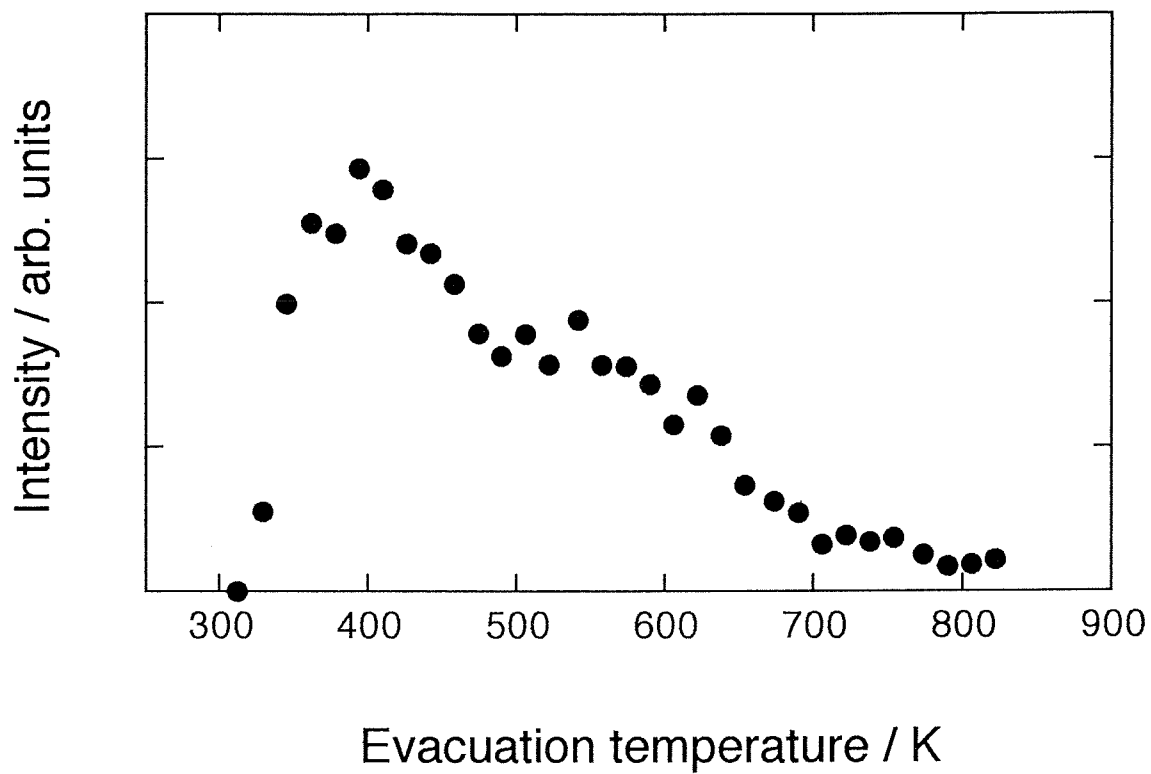


図3-2. CO吸着後のPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のTPDスペクトル。

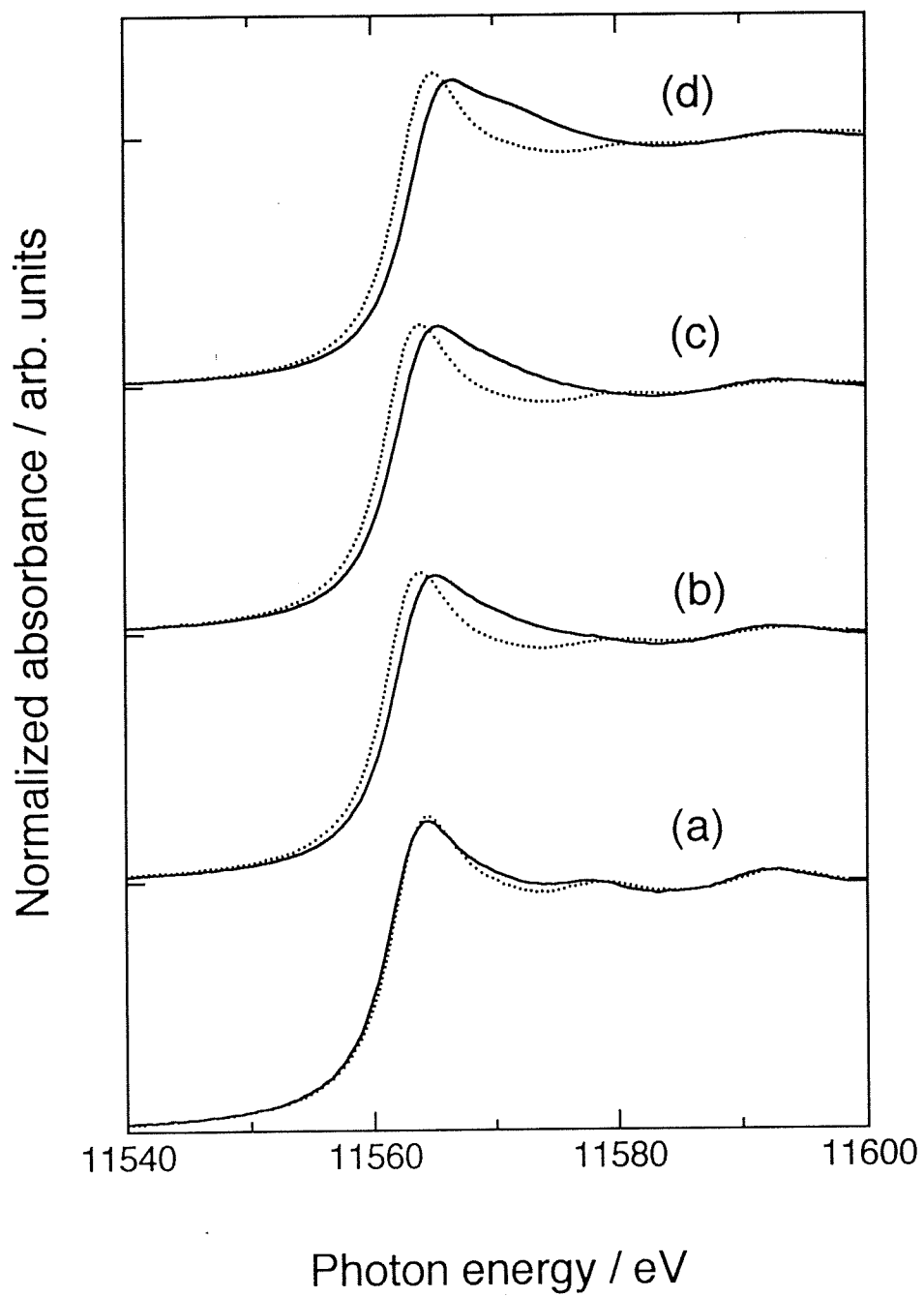


図3-3. Pt/SiO₂触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₃-edge XANESスペクトル。
 (a) : H/Pt=0.18 , (b) : H/Pt=0.83 , (c) : H/Pt=1.2 ,
 (d) : H/Pt=1.3。

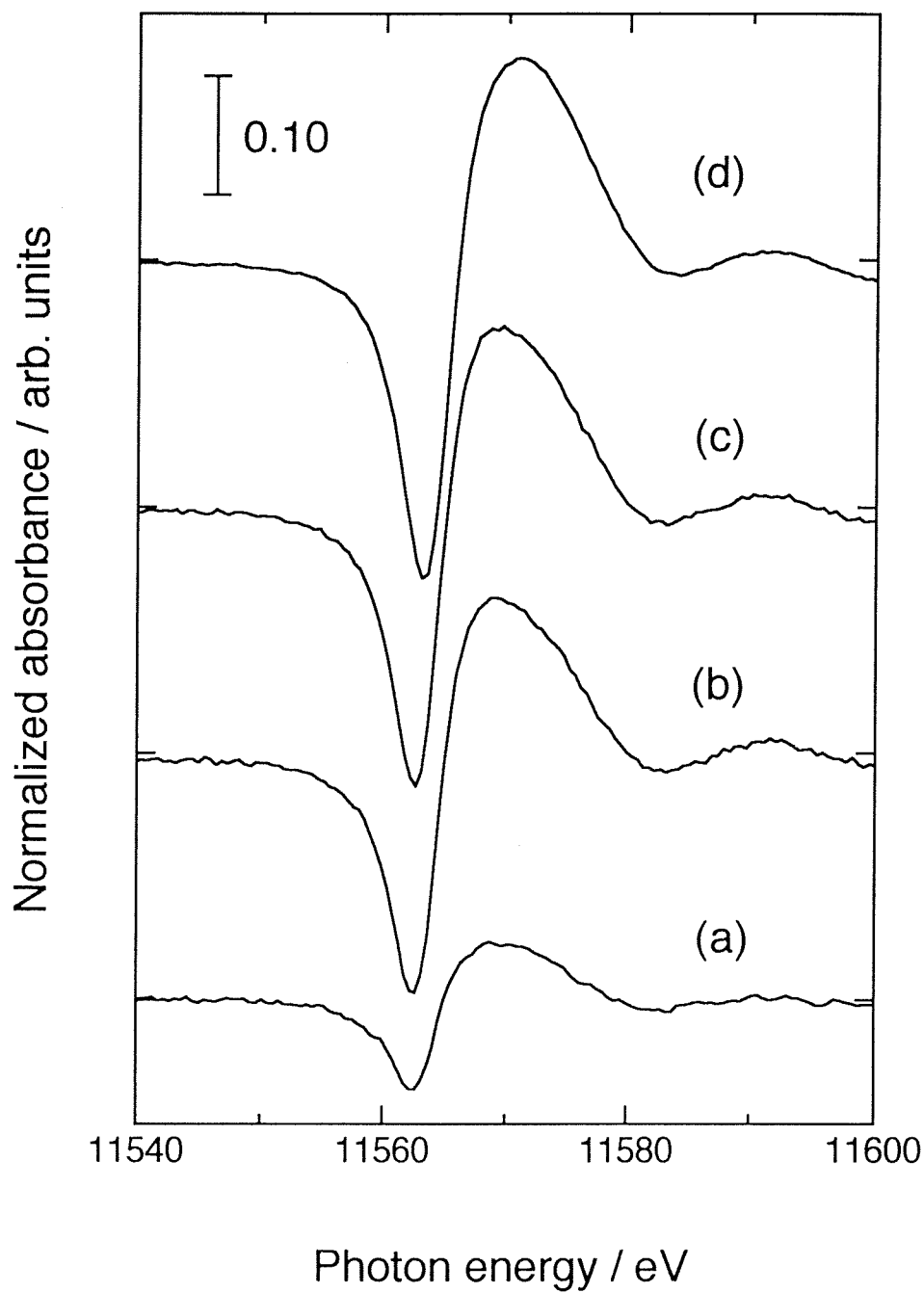


図3-4. Pt/SiO₂触媒のPt L₃-edge XANES差スペクトル。
(a) : H/Pt=0.18 , (b) : H/Pt=0.83 , (c) : H/Pt=1.2 ,
(d) : H/Pt=1.3。

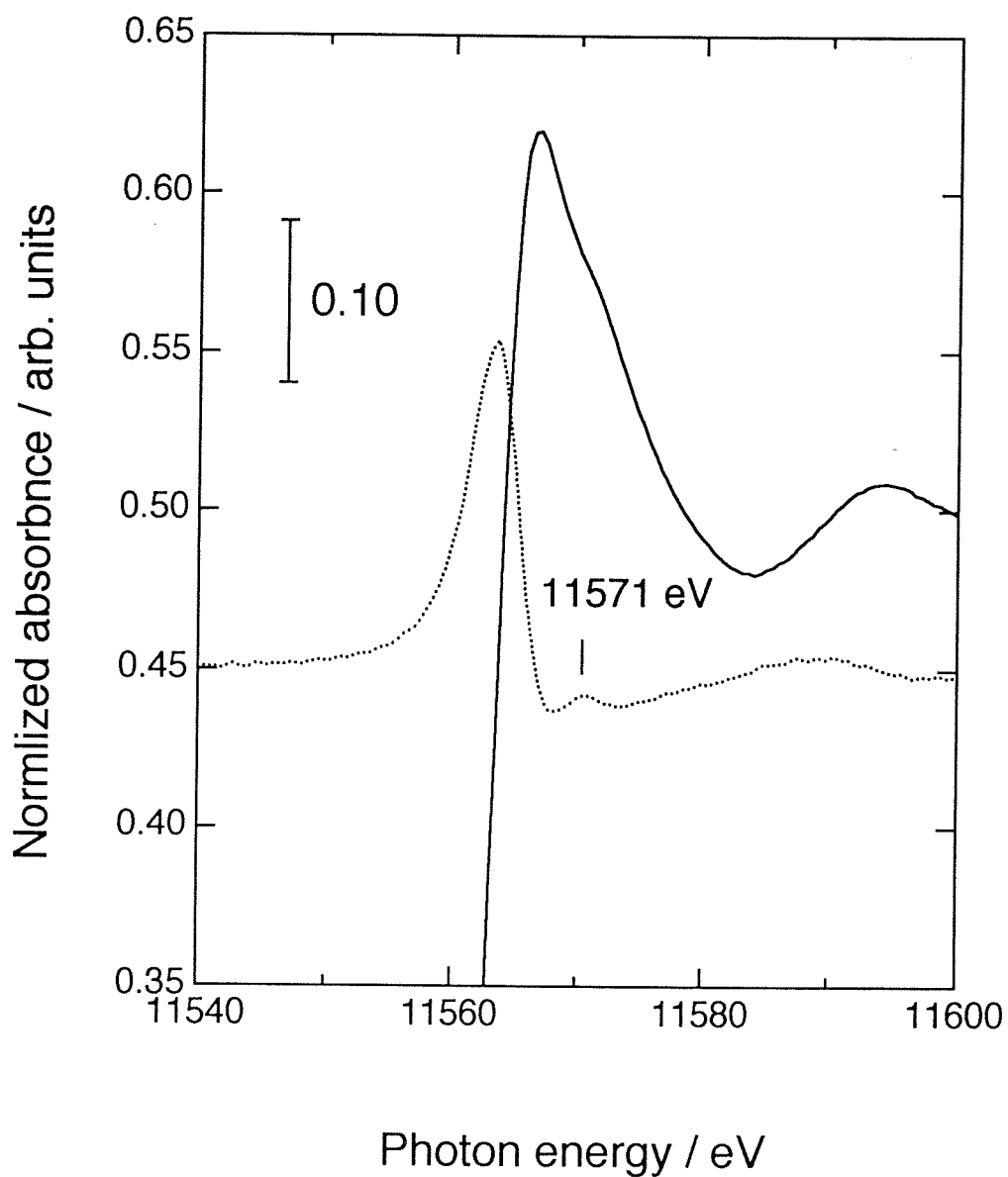


図3-5. 8.0kPa 水素存在下でのPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) のPt L₃-edge XANESスペクトル (——) とそのエネルギーについての一次微分 (.....)。

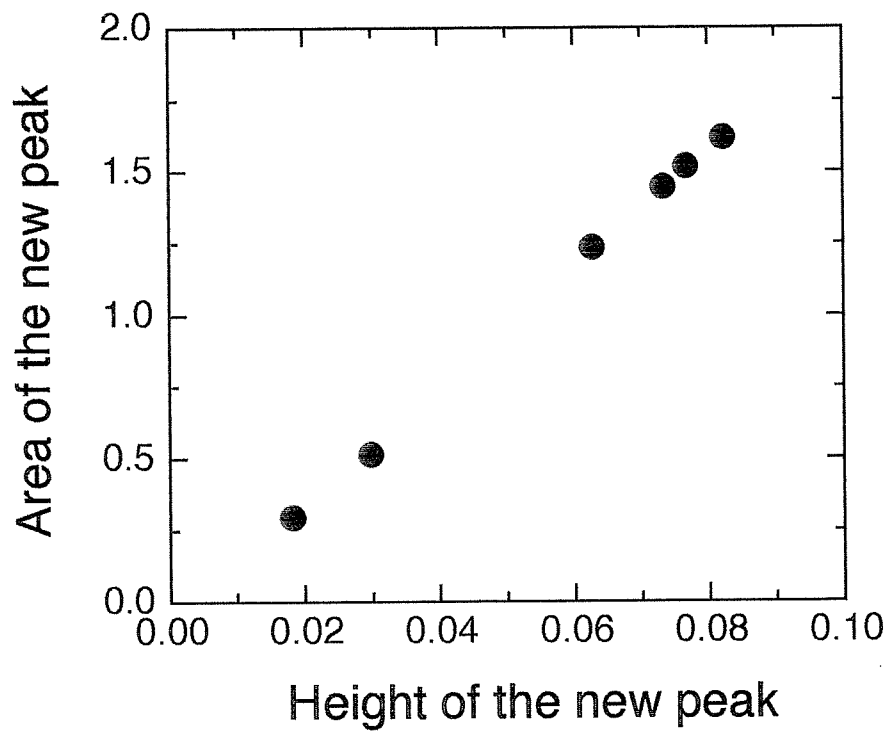


図3-6. Pt/SiO₂ 触媒のL₃-edge XANES差スペクトルに現れるピークの面積と高さの関係。

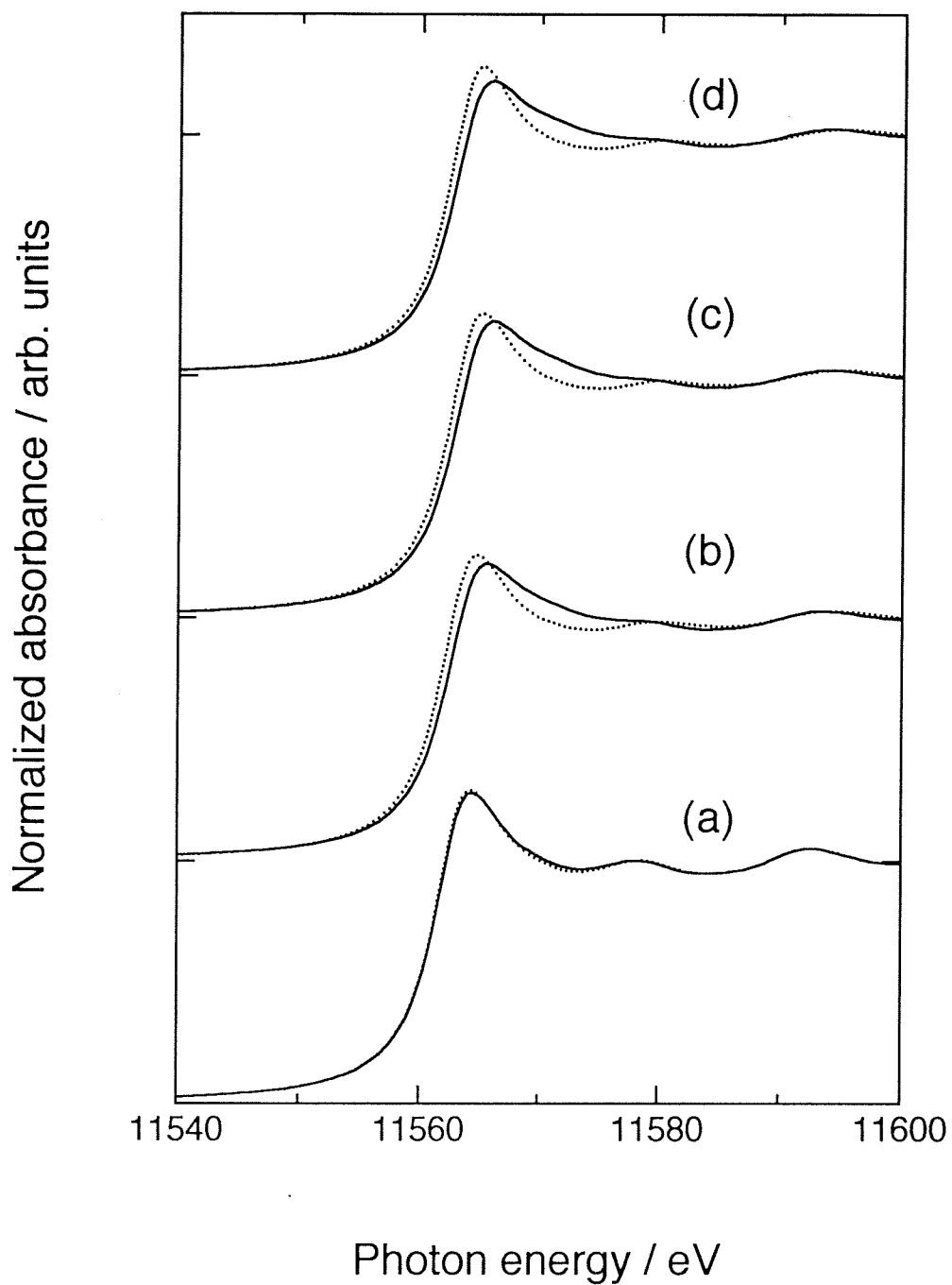


図3-7. Pt/Al₂O₃触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₃-edge XANESスペクトル。
 (a) : H/Pt=0.10 , (b) : H/Pt=0.52, (c) : H/Pt=0.62 ,
 (d) : H/Pt=0.74。

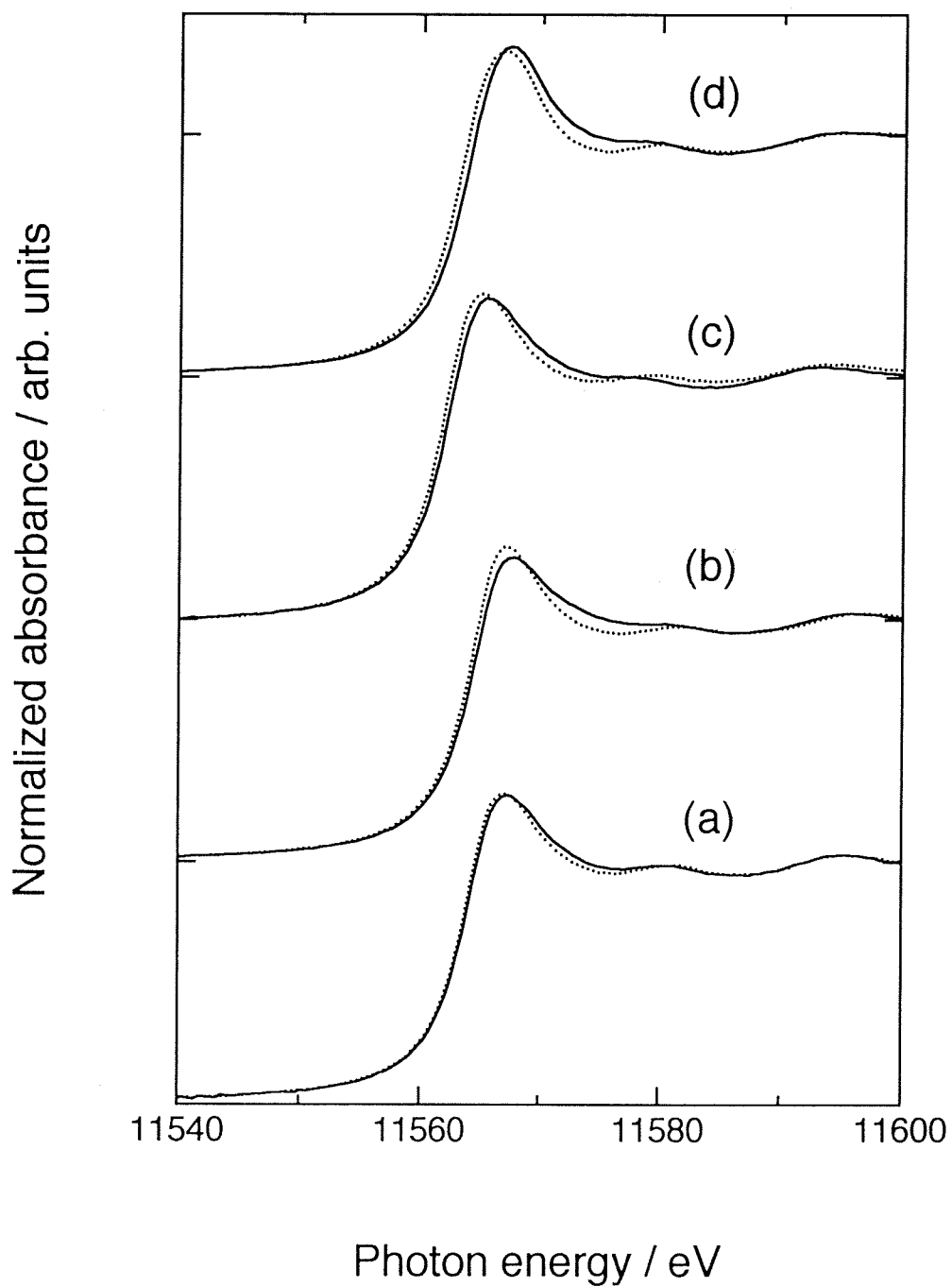


図3-8. Pt/MgO触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₃-edge XANESスペクトル。
 (a) : H/Pt=0.11 , (b) : H/Pt=0.22, (c) : H/Pt=0.42 ,
 (d) : H/Pt=0.57。

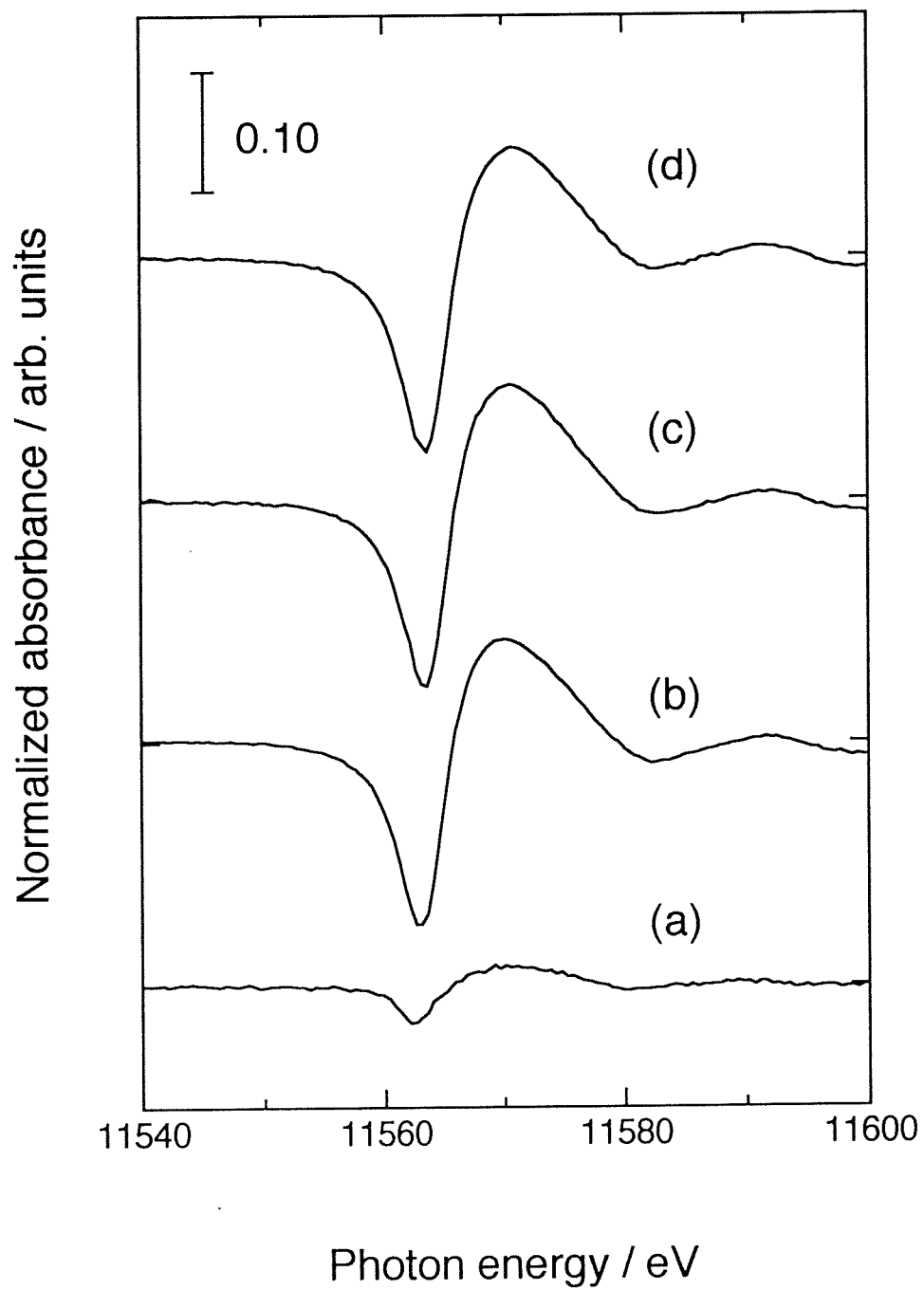


図3-9. Pt/Al₂O₃触媒のPt L₃-edge XANES差スペクトル。
(a) : H/Pt=0.10 , (b) : H/Pt=0.52, (c) : H/Pt=0.62 ,
(d) : H/Pt=0.74。

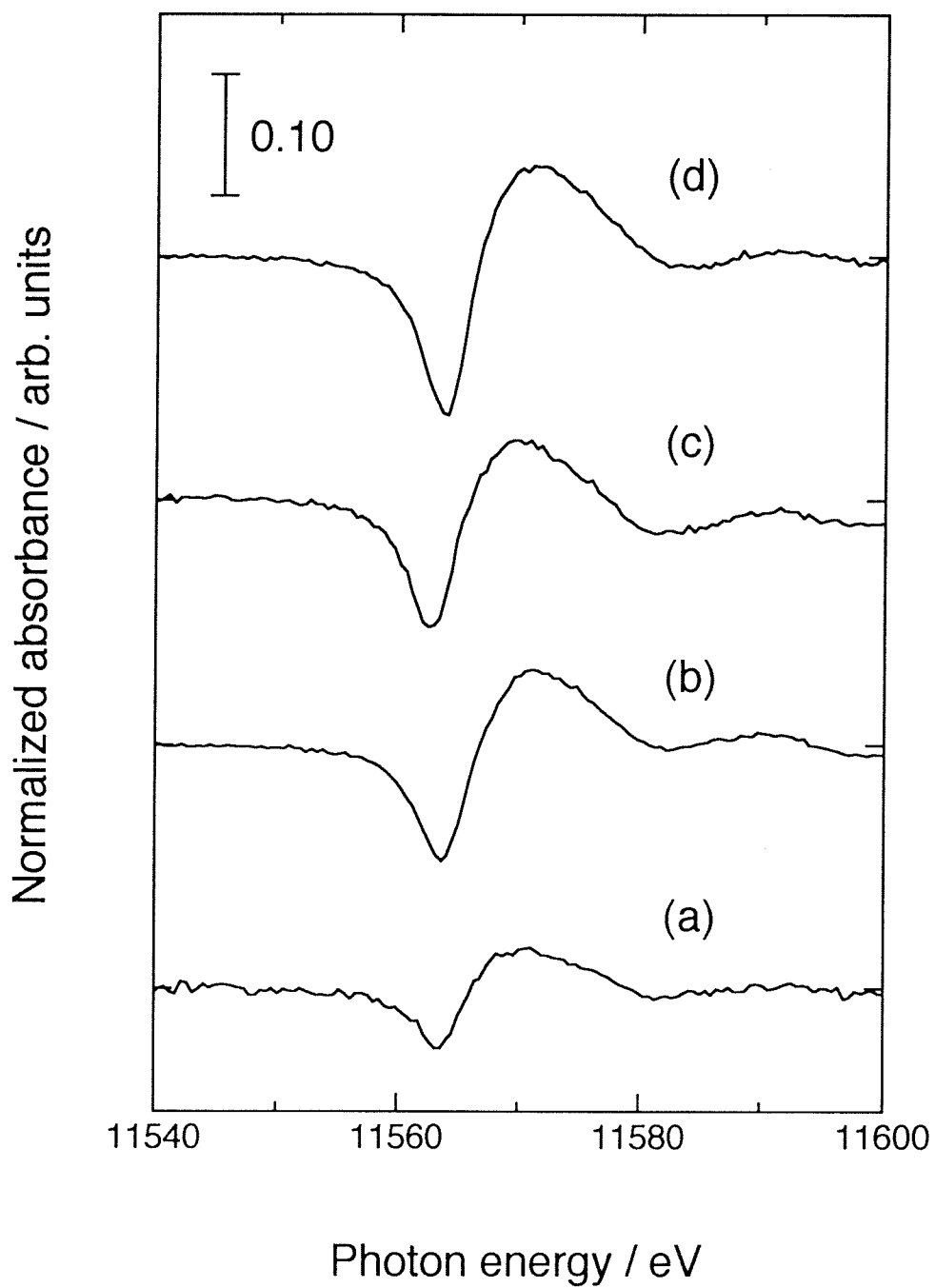


図3-10. Pt/MgO触媒のPt L₃-edge XANES差スペクトル。
(a) : H/Pt=0.11 , (b) : H/Pt=0.22, (c) : H/Pt=0.42 ,
(d) : H/Pt=0.57。

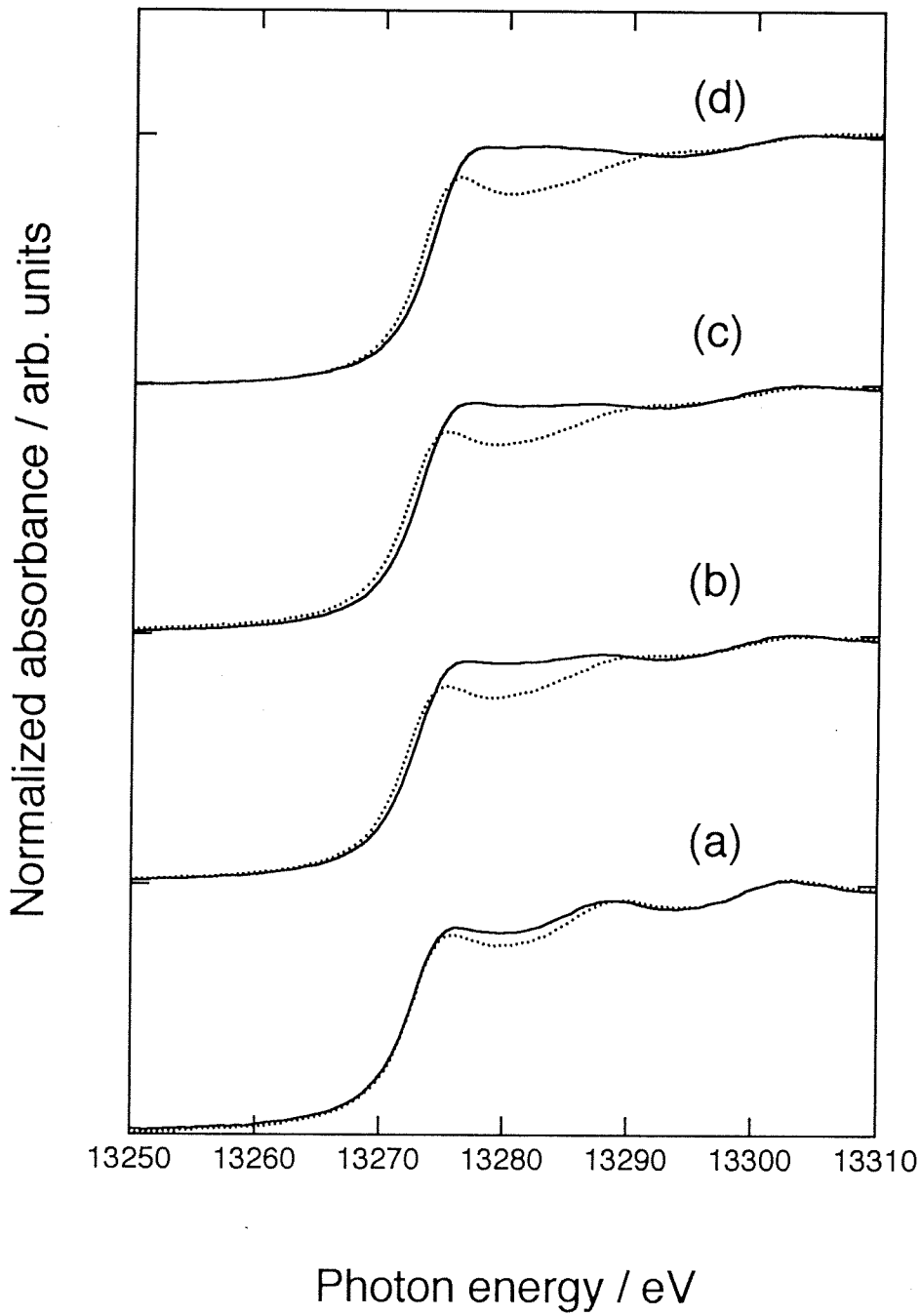


図3-11. Pt/SiO₂触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₂-edge XANESスペクトル。
 (a) : H/Pt=0.18 , (b) : H/Pt=0.83 , (c) : H/Pt=1.2 ,
 (d) : H/Pt=1.3。

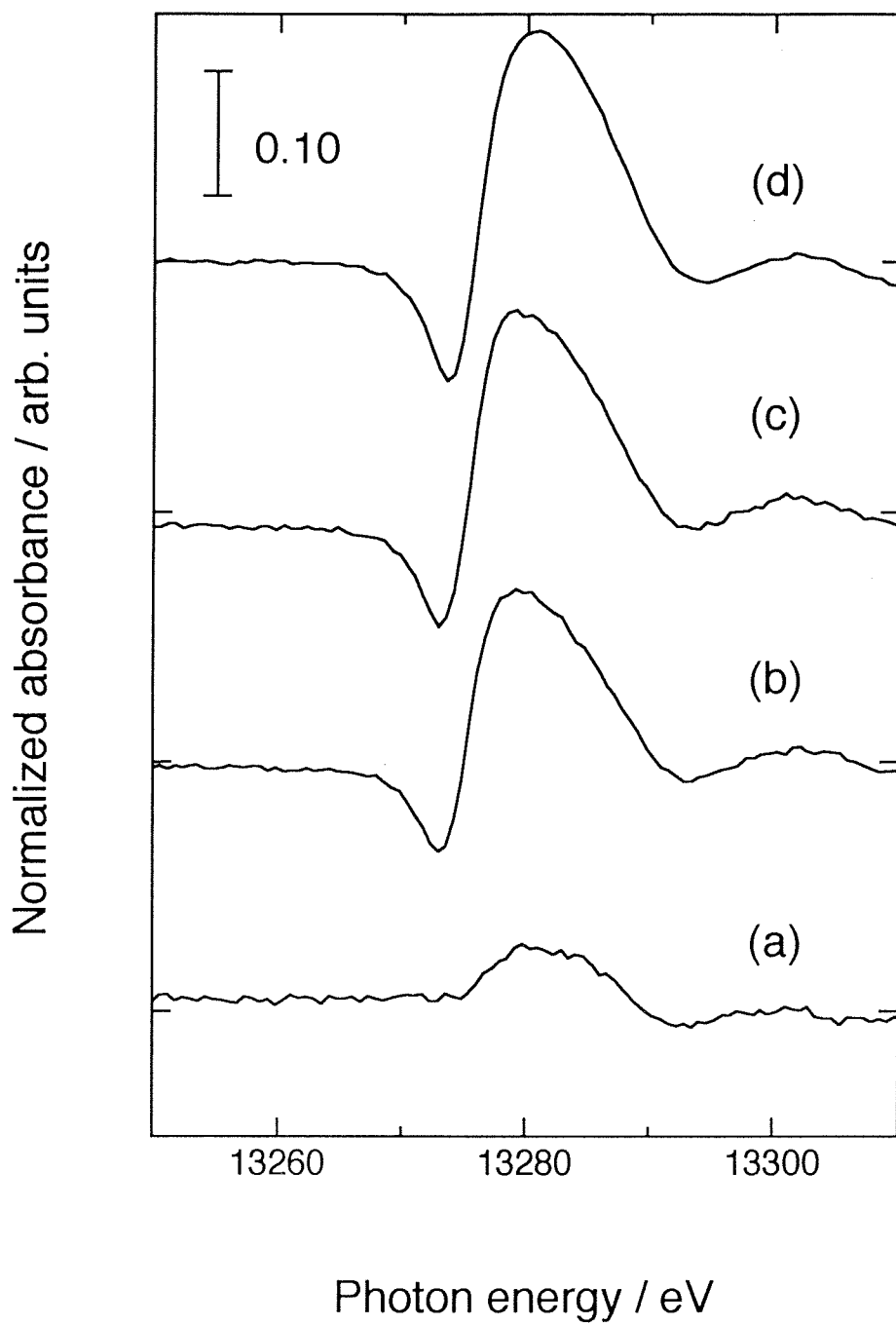


図3-12. Pt/SiO₂触媒のPt L₂-edge XANES差スペクトル。
(a) : H/Pt=0.18 , (b) : H/Pt=0.83 , (c) : H/Pt=1.2 ,
(d) : H/Pt=1.3。

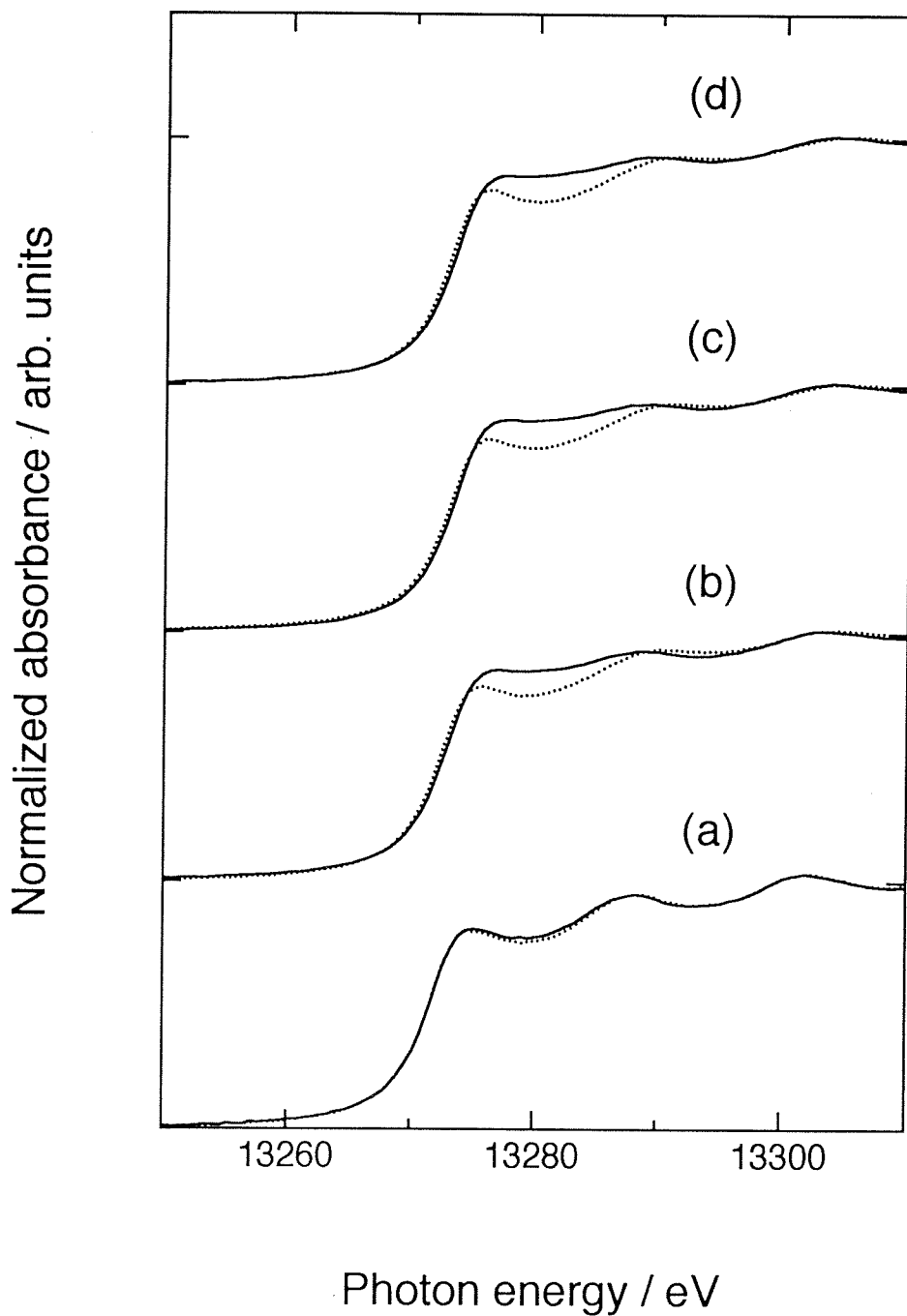


図3-13. Pt/Al₂O₃触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₂-edge XANESスペクトル。
 (a) : H/Pt=0.10 , (b) : H/Pt=0.52, (c) : H/Pt=0.62 ,
 (d) : H/Pt=0.74。

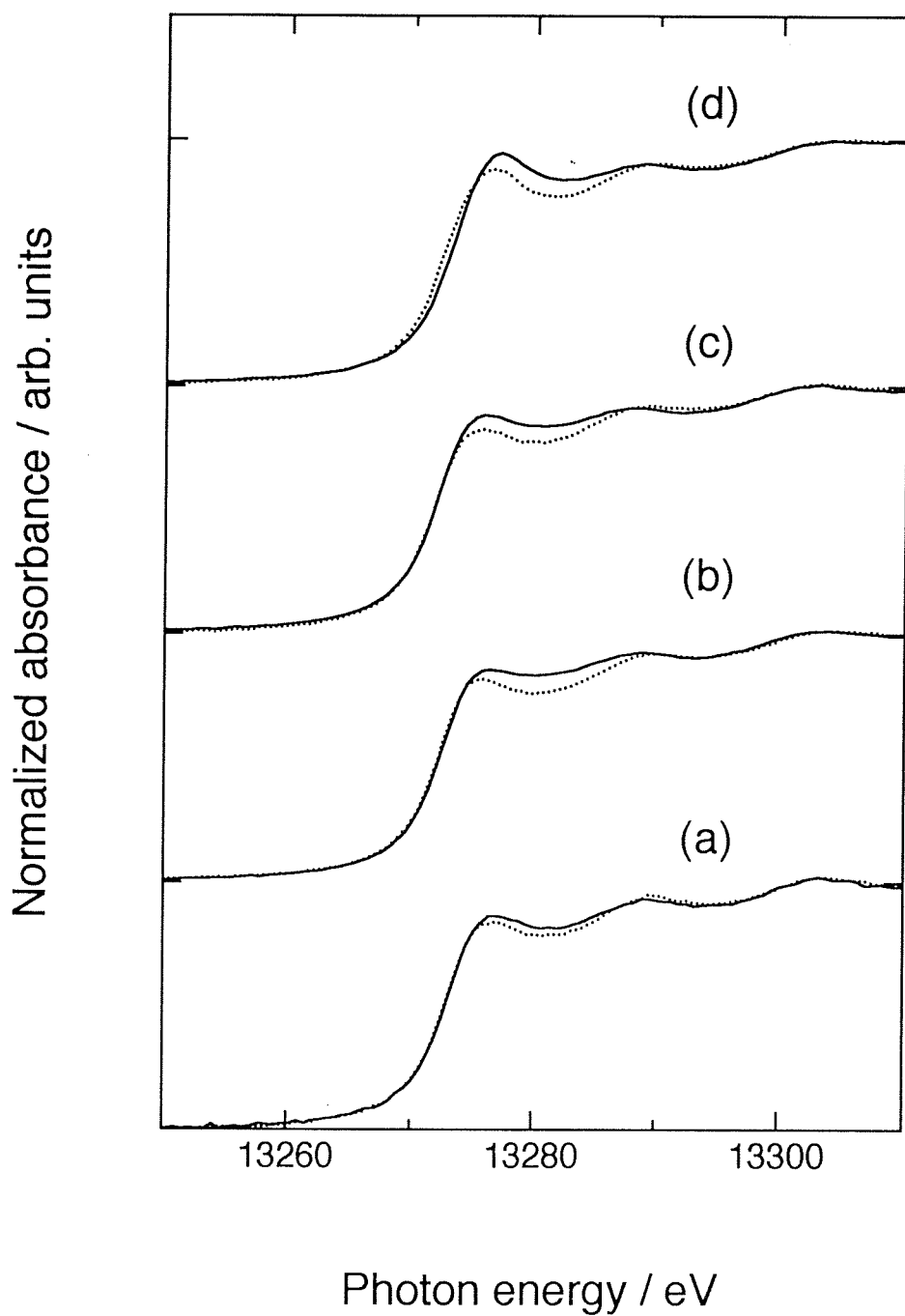


図3-14. Pt/MgO触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₂-edge XANESスペクトル。
 (a) : H/Pt=0.11 , (b) : H/Pt=0.22, (c) : H/Pt=0.42 ,
 (d) : H/Pt=0.57。

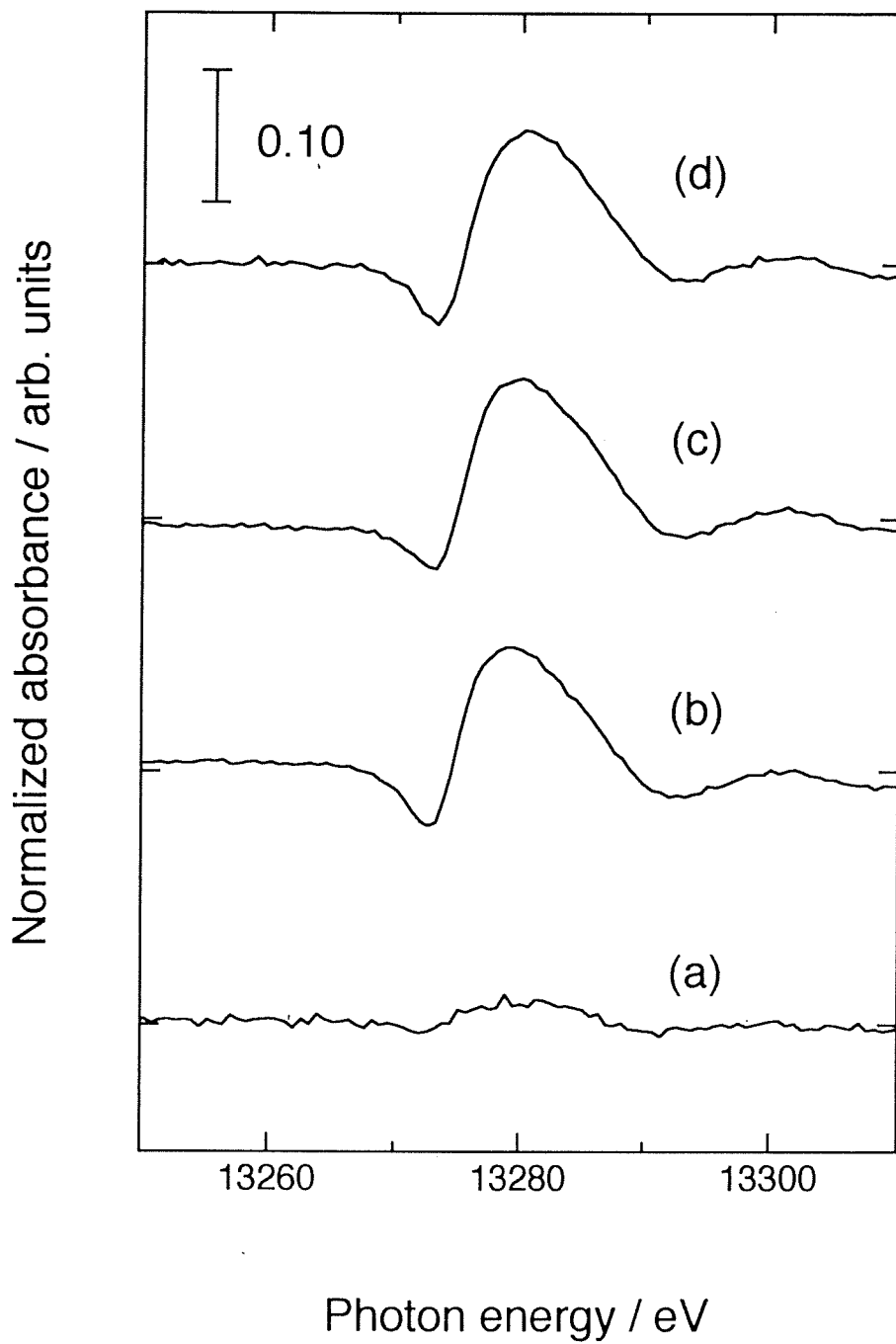


図3-15. Pt/Al₂O₃触媒のPt L₂-edge XANES差スペクトル。
 (a) : H/Pt=0.10 , (b) : H/Pt=0.52, (c) : H/Pt=0.62 ,
 (d) : H/Pt=0.74。

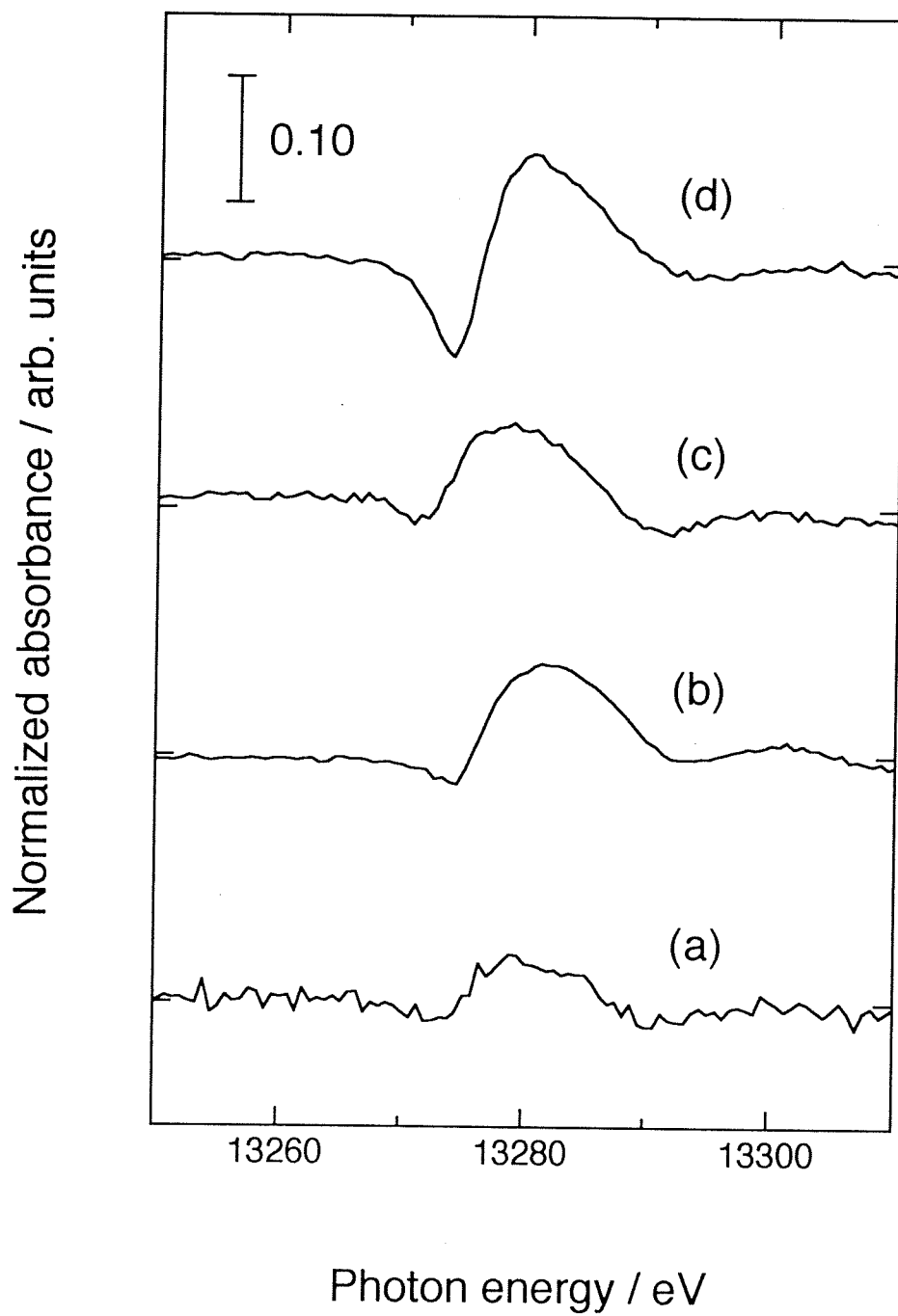


図3-16. Pt/MgO触媒のPt L₂-edge XANES差スペクトル。
(a) : H/Pt=0.11 , (b) : H/Pt=0.22, (c) : H/Pt=0.42 ,
(d) : H/Pt=0.57。

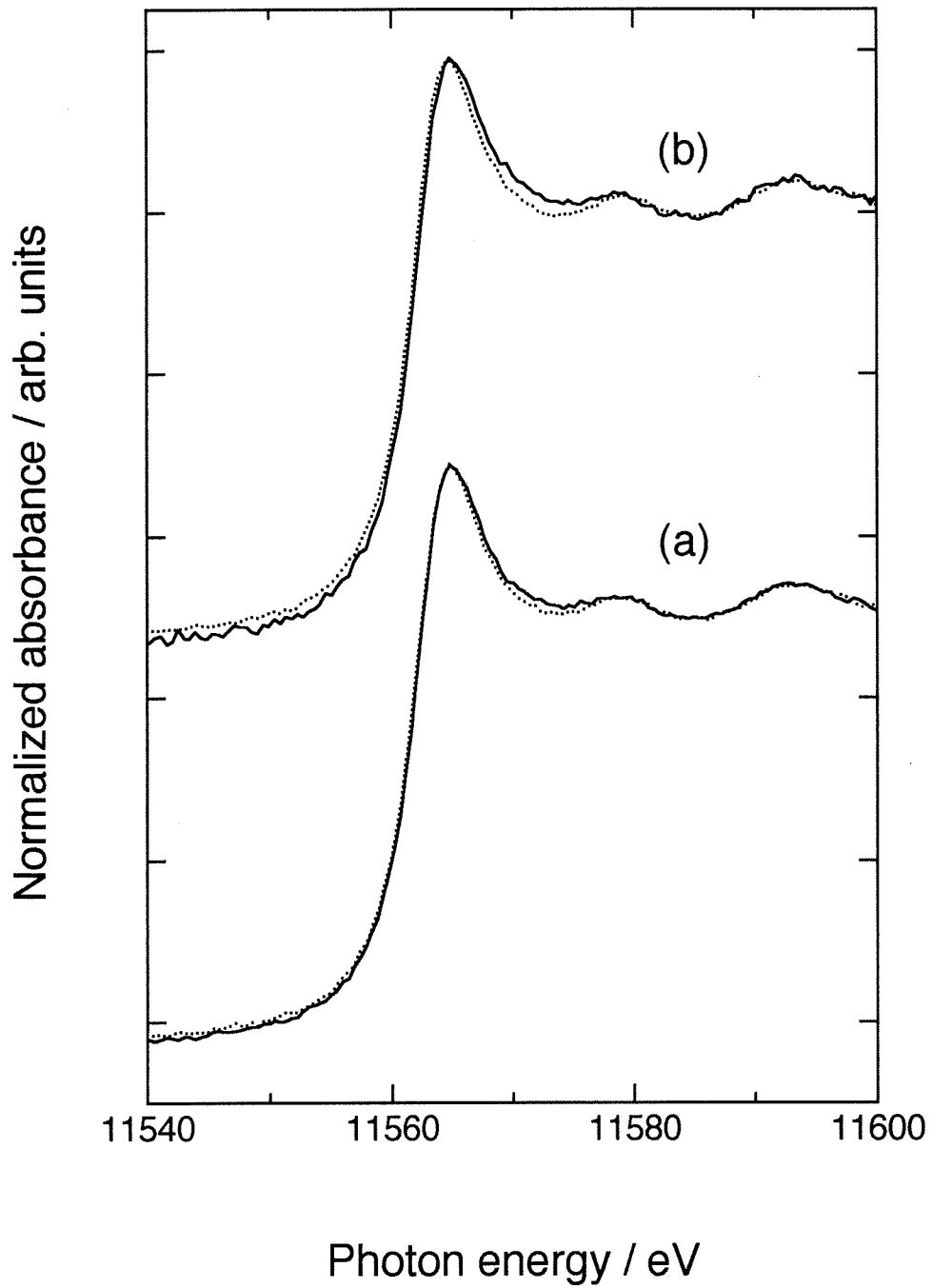


図3-17. Pt/TiO₂触媒の真空下 (-----) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPt L₃-edge XANESスペクトル。
 (a) : 高温還元後(H/Pt=0.01), (b) : 低温還元後(H/Pt=0.2)。

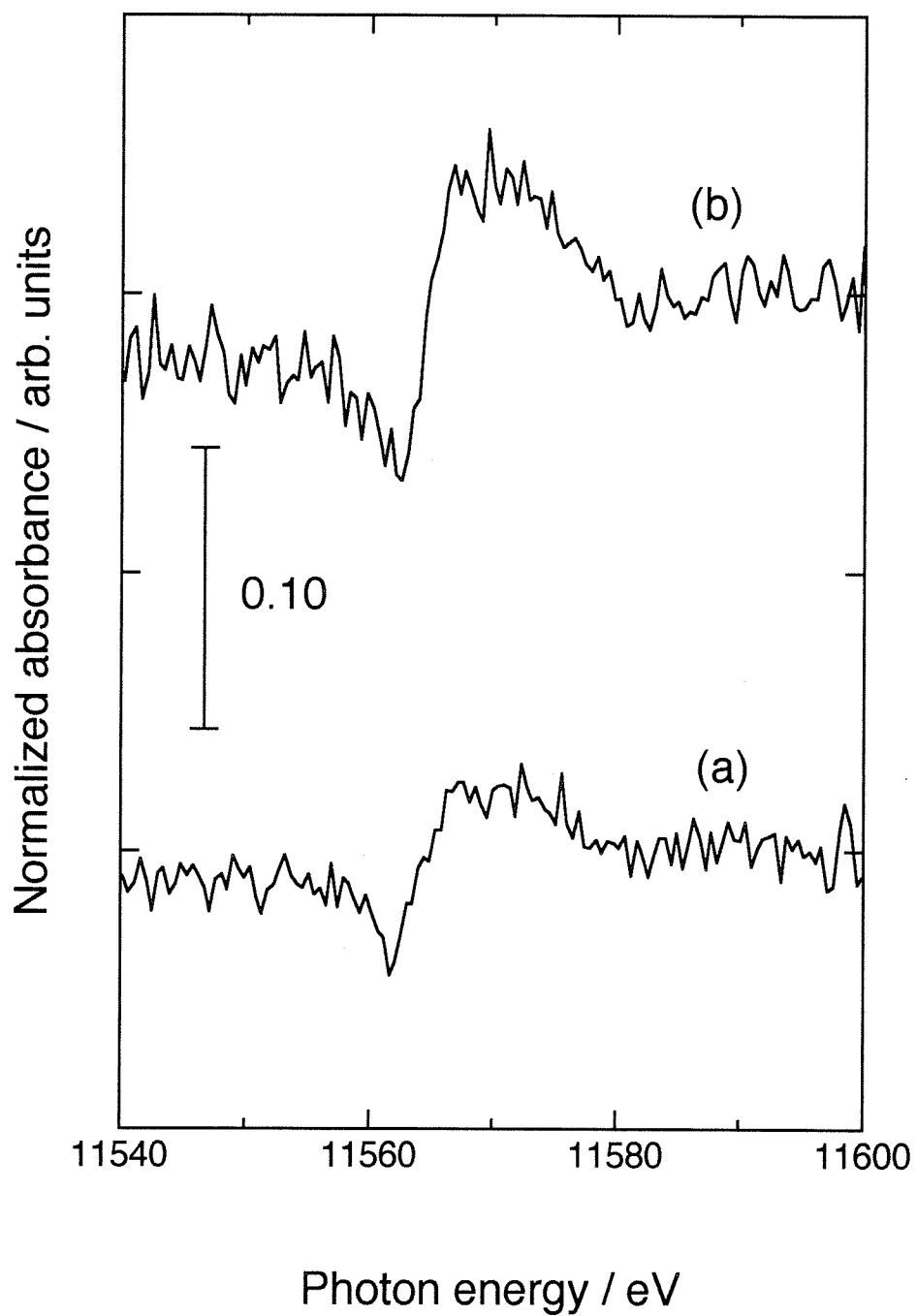
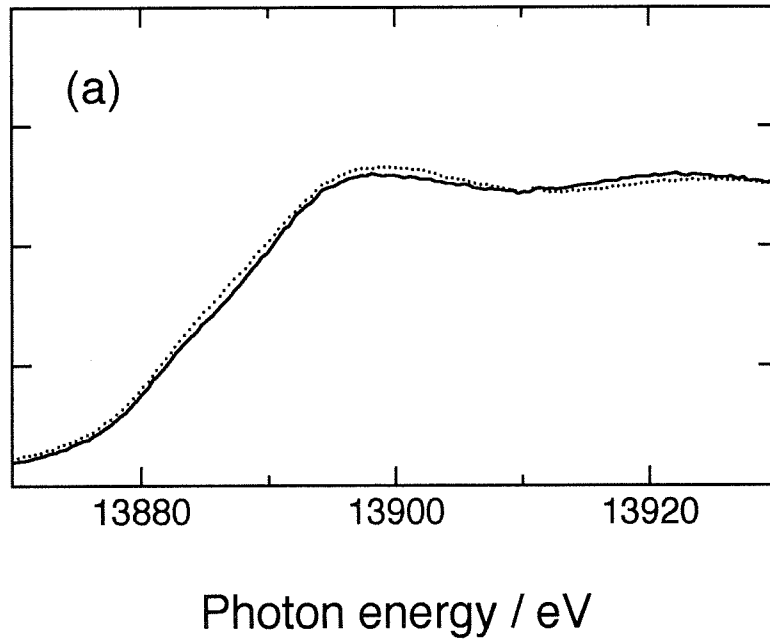


図3-18. Pt/TiO₂触媒のPt L₃-edge XANES差スペクトル。
(a) : 高温還元後(H/Pt=0.01), (b) : 低温還元後(H/Pt=0.2)。

Normalized absorbance / arb. units



$d\mu/dE$ / arb. units

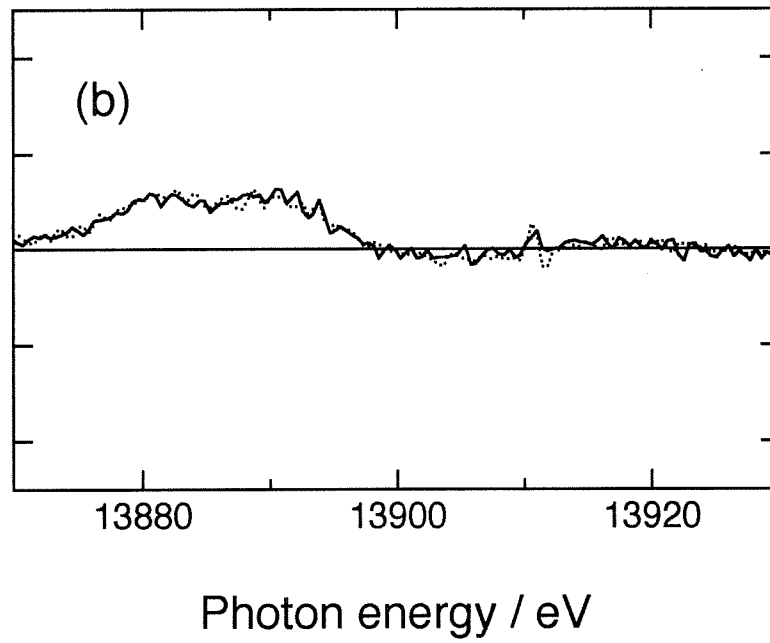


図3-19. Pt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) の真空下 (.....) 及び水素存在下 (——) でのPt L₁-edge XANESスペクトル (a) とそのエネルギーについての一次微分 (b)。

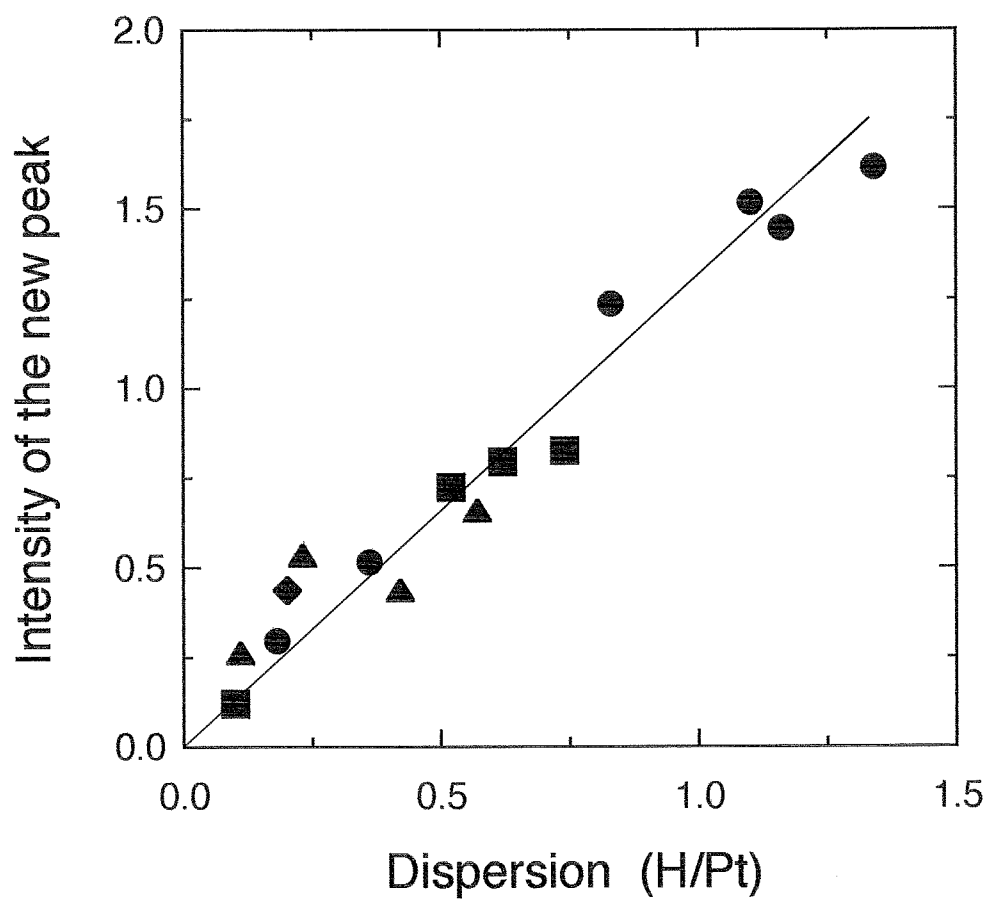


図3-20. Pt微粒子の分散度とL₃-edgeにおけるピーク強度の関係。

● : Pt/SiO₂ , ■ : Pt/Al₂O₃ , ▲ : Pt/MgO , ◆ : Pt/TiO₂。

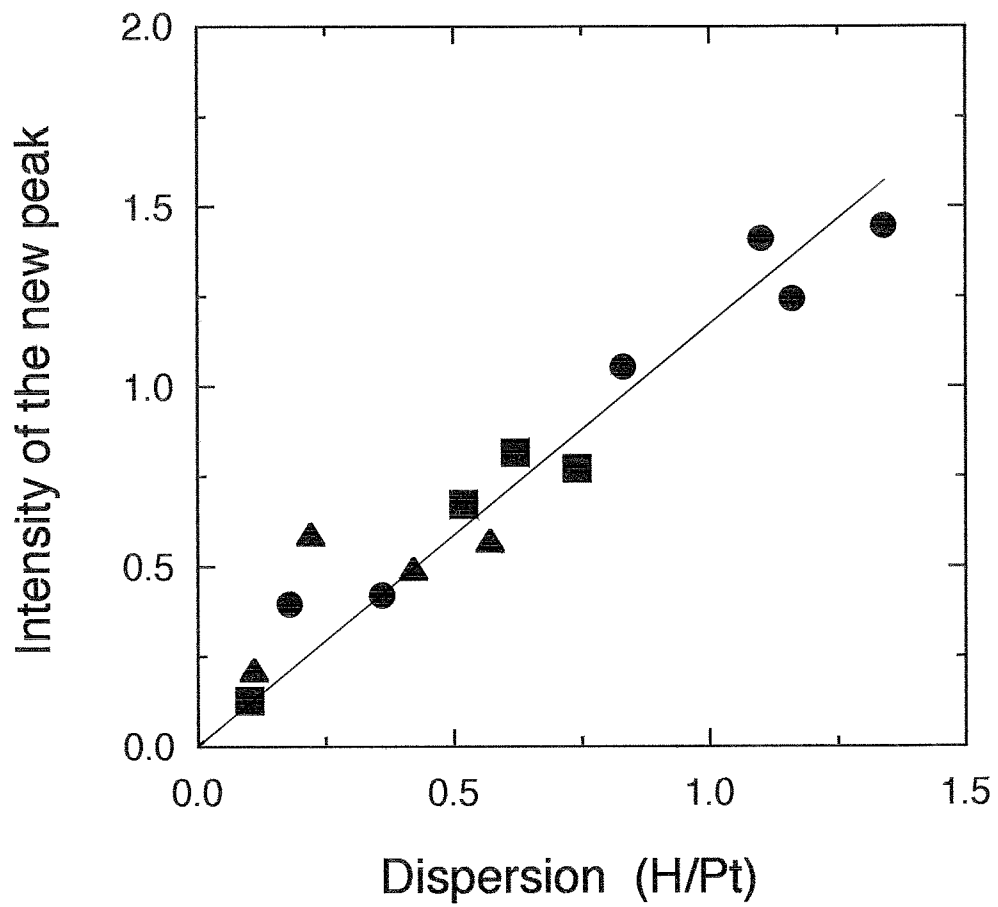


図3-21. Pt微粒子の分散度とL₂-edgeにおけるピーク強度の関係。

● : Pt/SiO₂ , ■ : Pt/Al₂O₃ , ▲ : Pt/MgO。

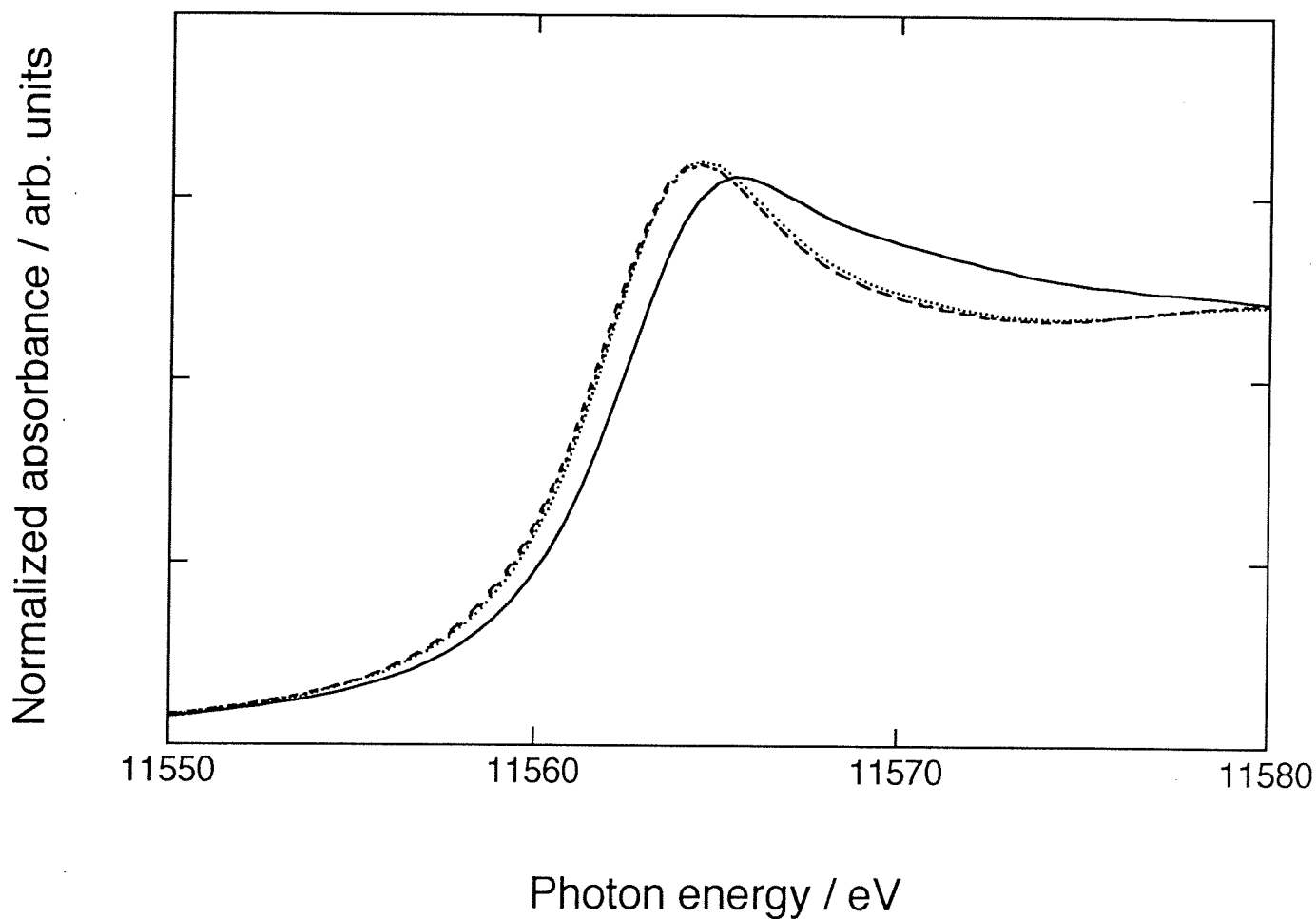


図3-22. Pt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANESスペクトル。

真空下 (.....) , 8.0 kPa 水素存在下 (——) ,
573 K 排気後 (-·-·-) , 673 K 排気後 (- - -) 。

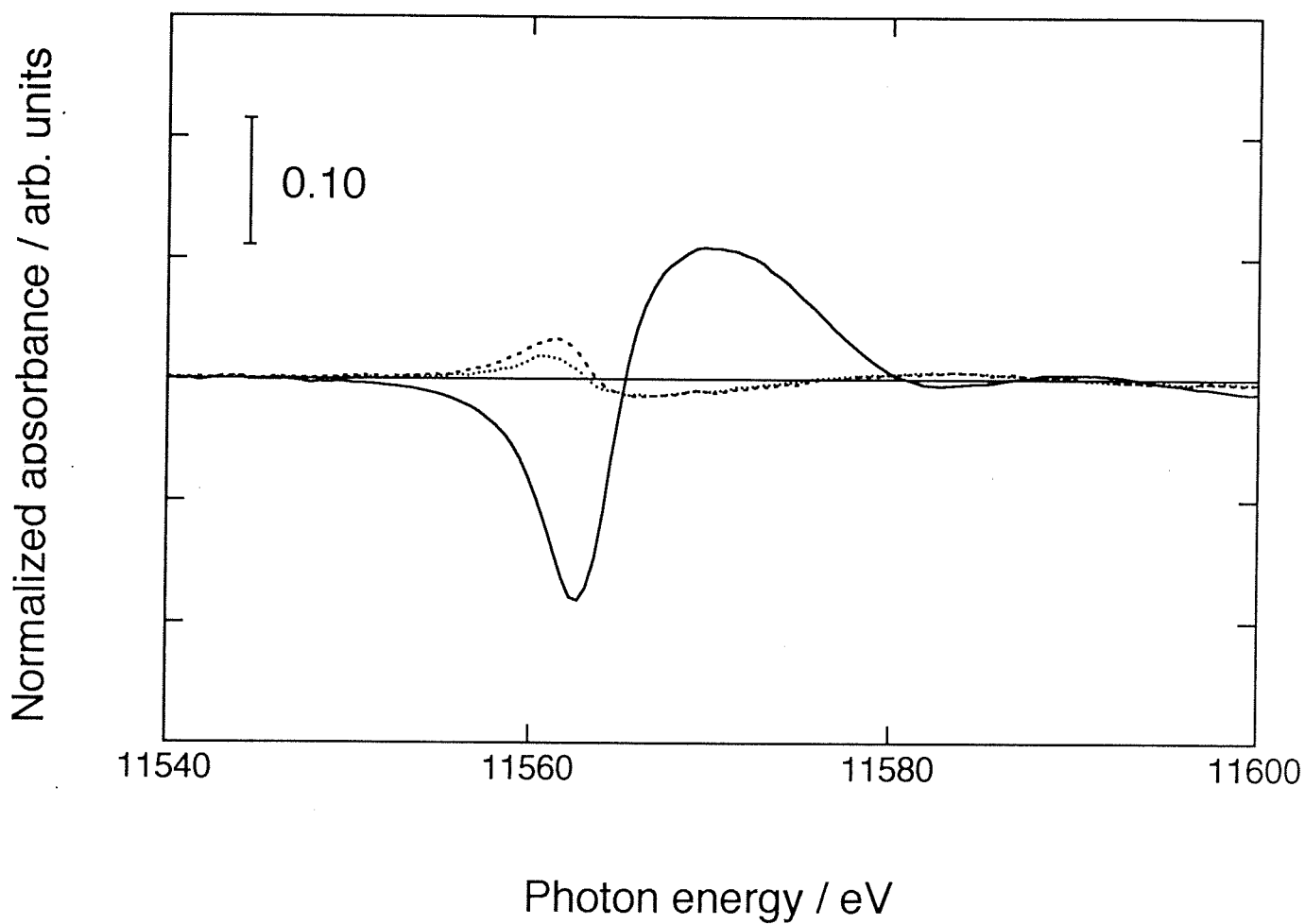


図3-23. Pt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。

8.0 kPa 水素存在下 (—) , 573 K 排気後 (.....) ,
673 K 排気後 (— · — ·) 。

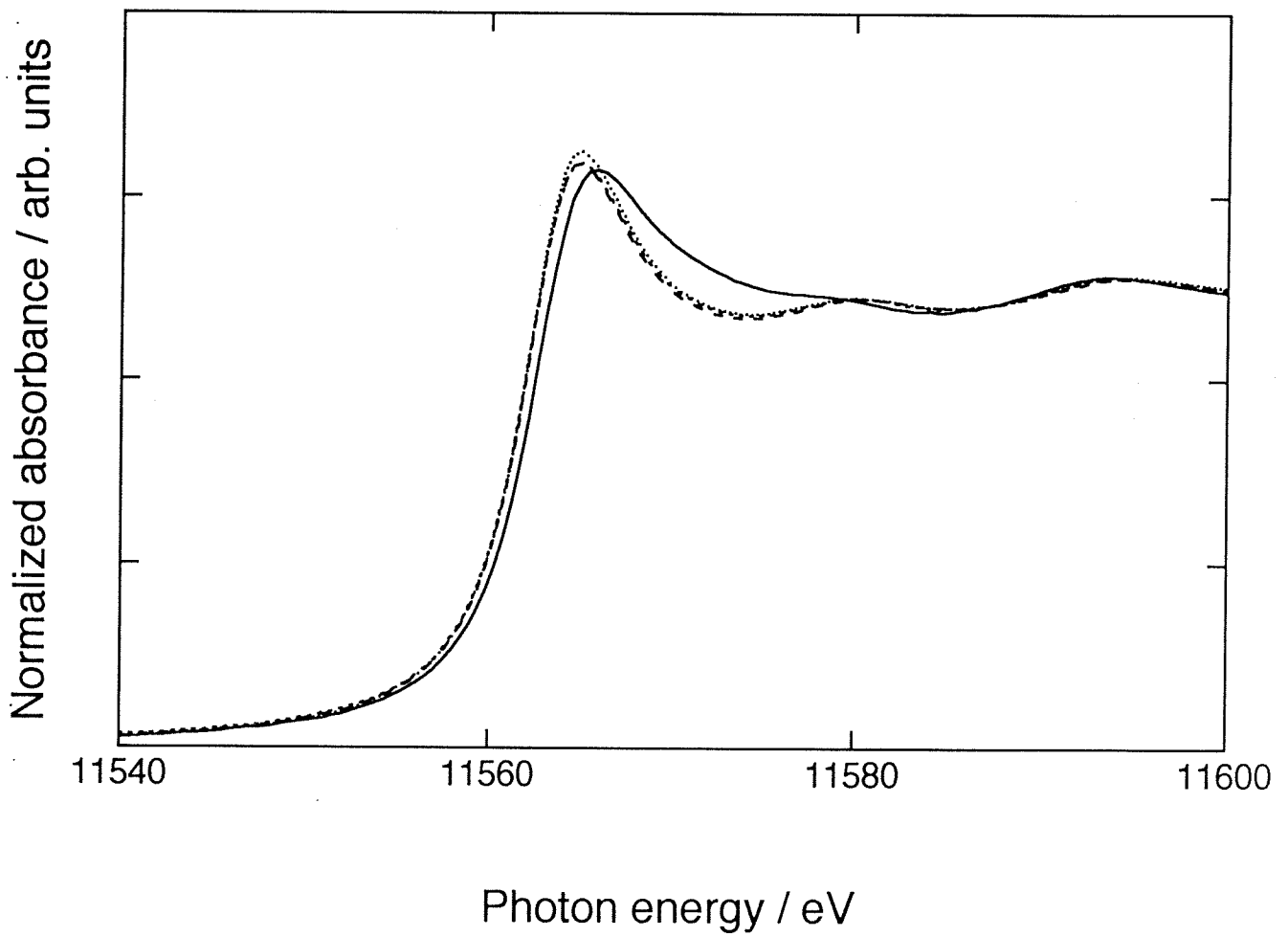


図3-24. Pt/Al₂O₃触媒 (H/Pt=0.74) のPt L₃-edge XANES スペクトル。

真空下 (.....), 8.0 kPa 水素存在下 (——),
 573 K 排気後 (.....), 673 K 排気後 (---)。

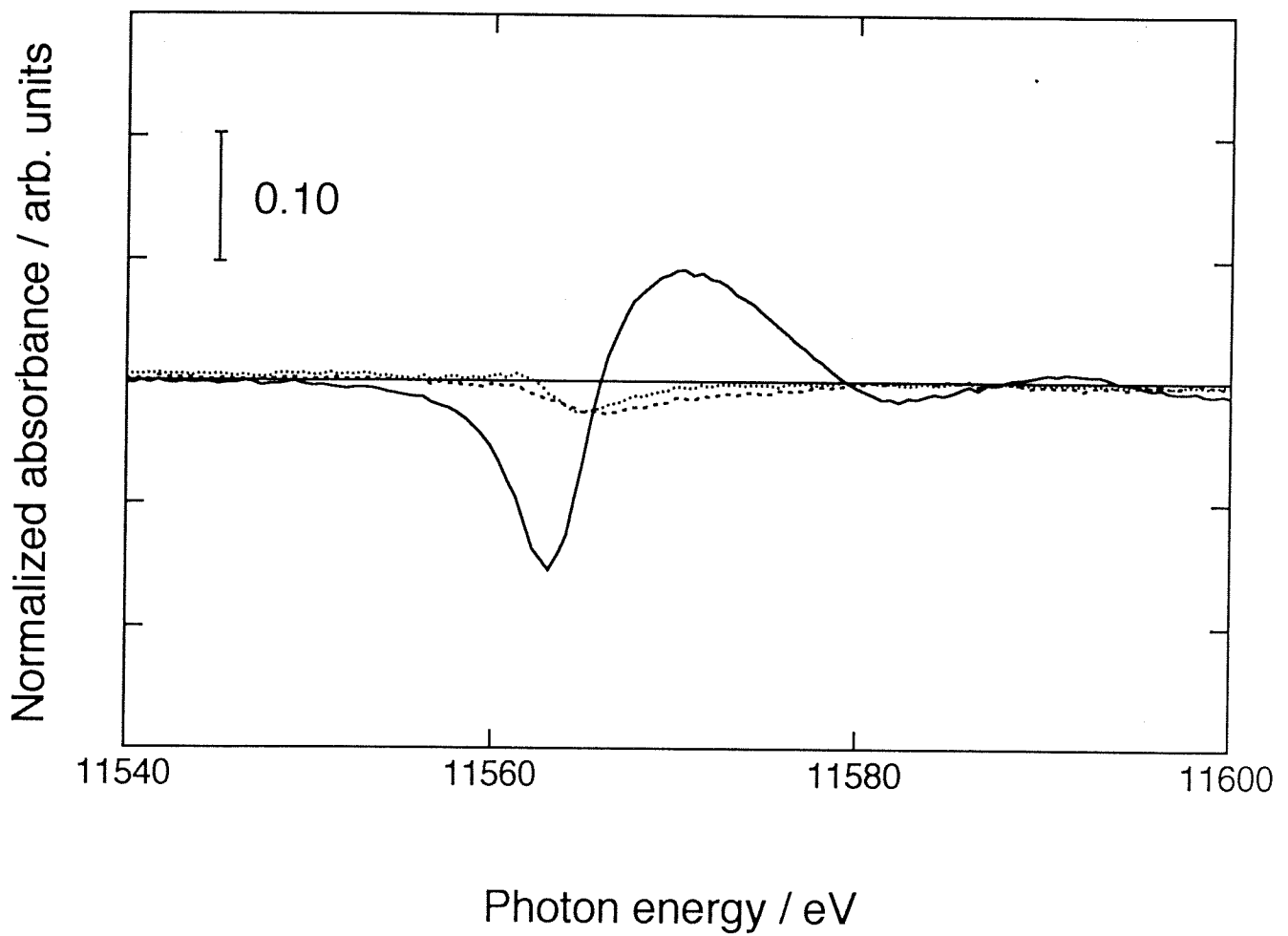


図3-25. Pt/Al₂O₃触媒 (H/Pt=0.74) のPt L₃-edge XANES 差スペクトル。

8.0 kPa 水素存在下 (—) , 573 K 排気後 (.....) ,
673 K 排気後 (-·-·-·) 。

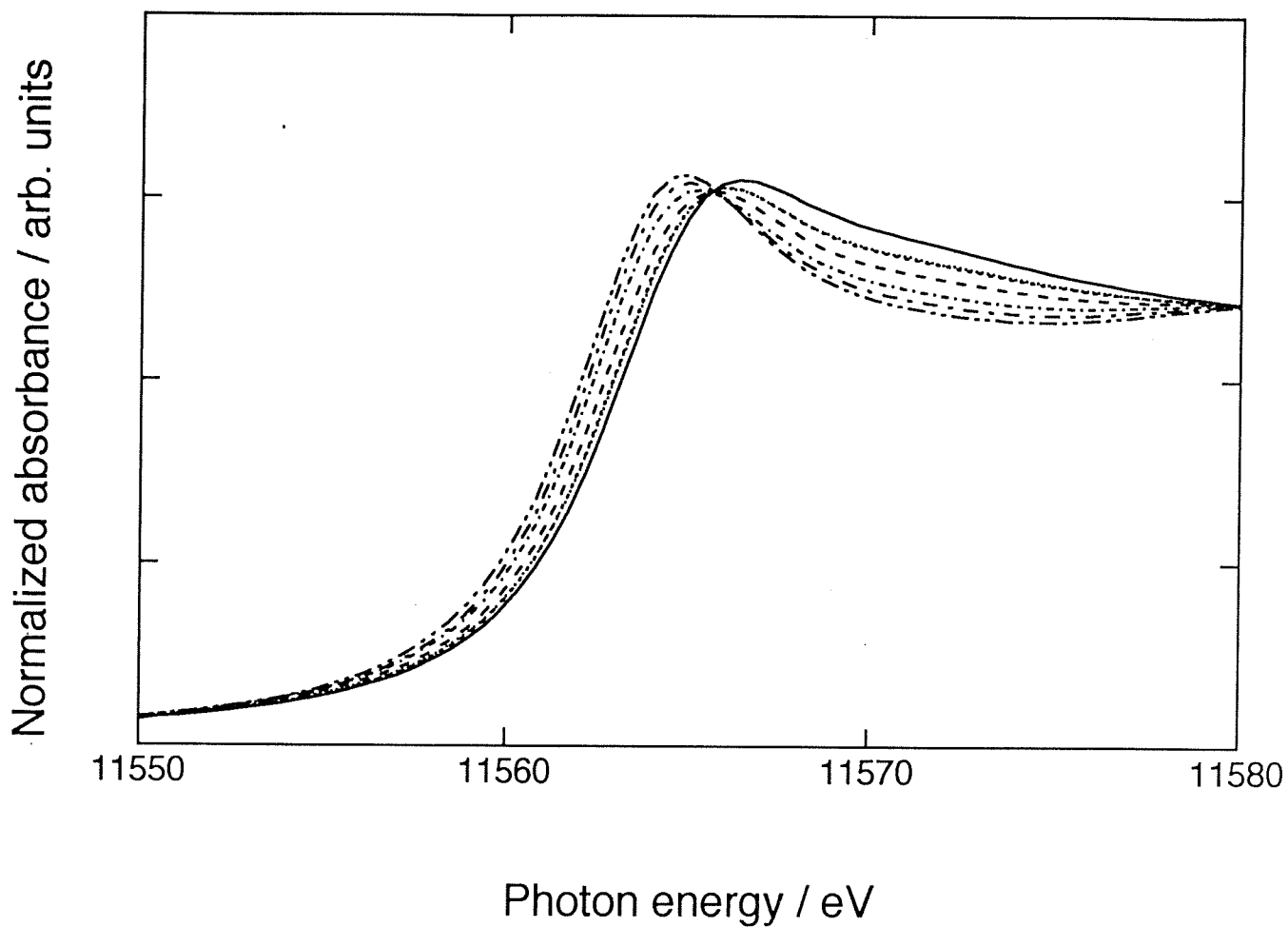


図3-26. 水素吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANESスペクトル。

水素8.0 kPa存在下 (—) , 室温で5分間排気 (.....) ,
 323 K (.....) , 373 K (---) , 423 K (.....) ,
 473 K (---) , 573 K (----) 。

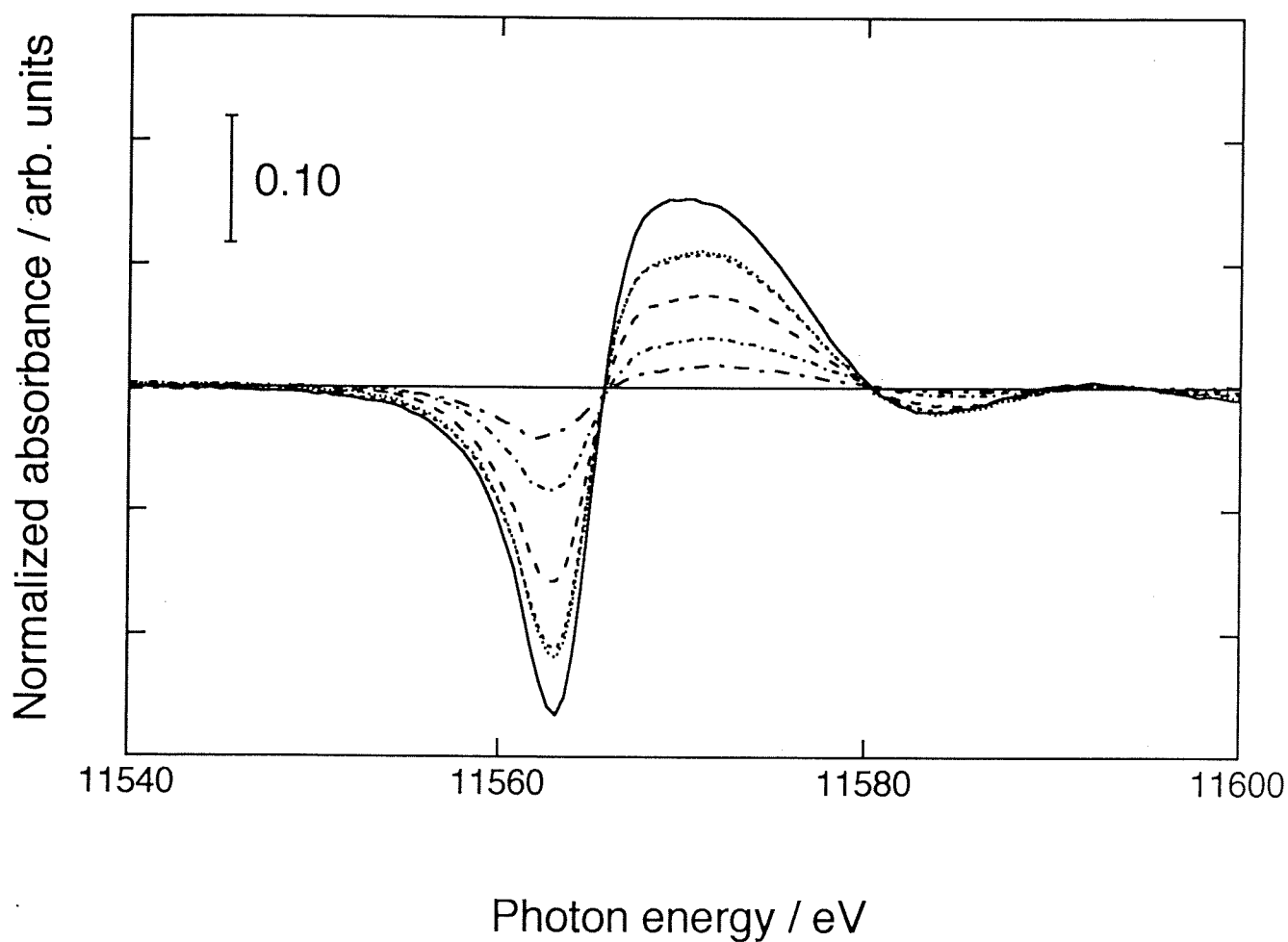


図3-27. 水素吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。

水素8.0 kPa存在下 (—) , 室温で5分間排気 (.....) ,
 323 K (.....) , 373 K (---) , 423 K (.....) ,
 473 K (---) 。

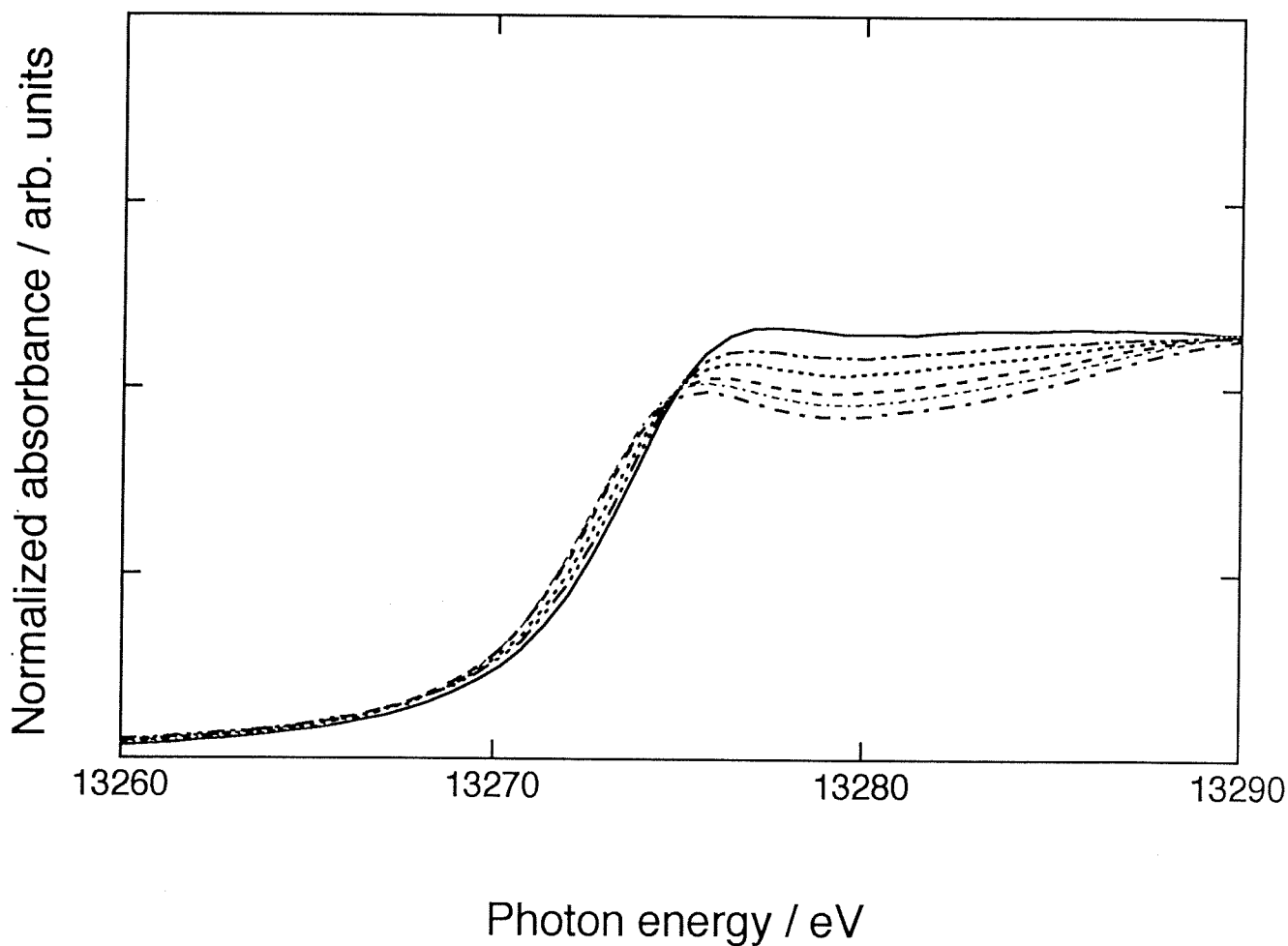


図3-28. 水素吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₂-edge XANESスペクトル。

水素8.0 kPa存在下 (—) , 室温で5分間排気 (.....) ,
 323 K (.....) , 373 K (---) , 423 K (.....) ,
 473 K (---) , 573 K (----) 。

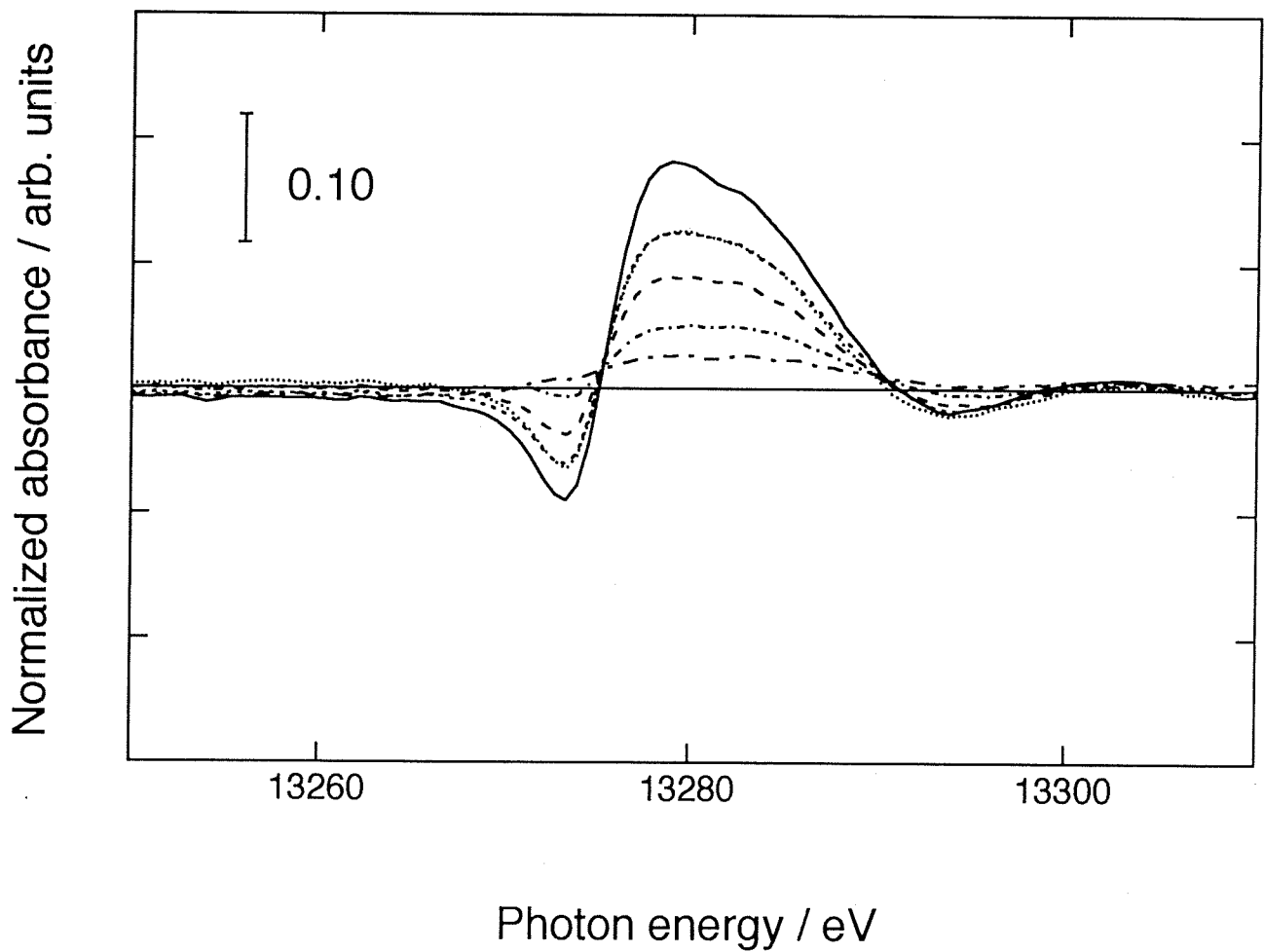


図3-29. 水素吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₂-edge XANES差スペクトル。

水素8.0 kPa存在下 (—) , 室温で5分間排気 (.....) ,
 323 K (-----) , 373 K (---) , 423 K (-----) ,
 473 K (---) 。

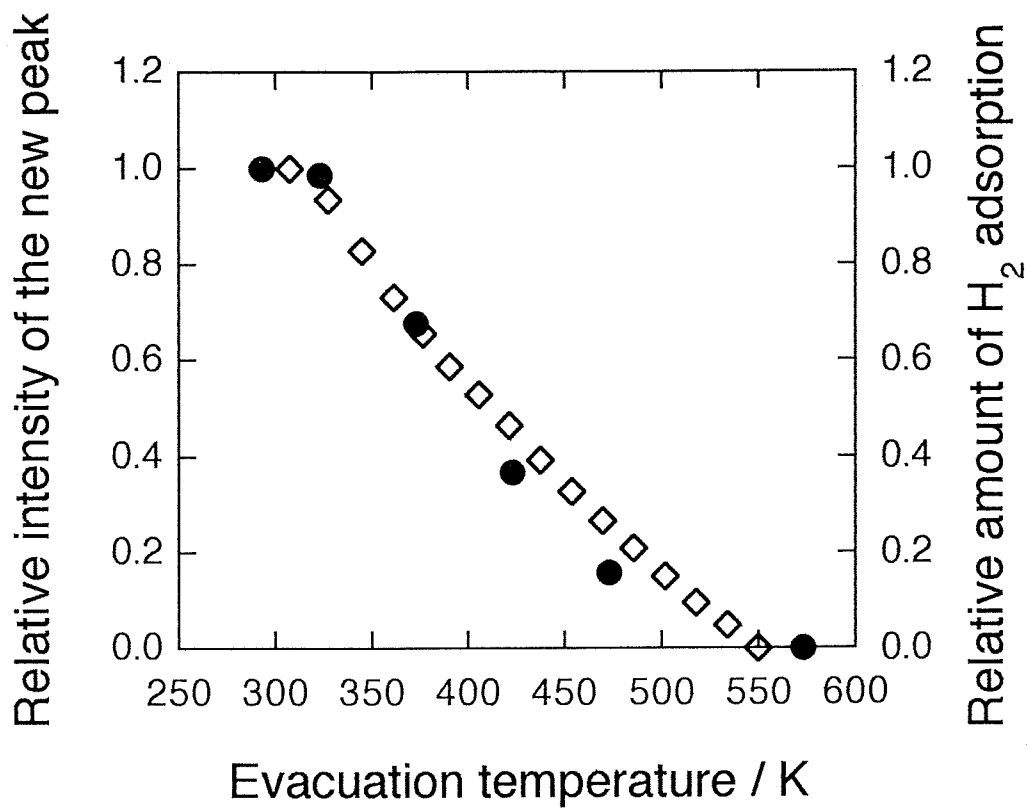


図3-30. L_3 -edgeでのピーク強度及び吸着水素被覆率と排気温度との関係。

● : ピーク強度 , ◇ : 水素の被覆率。

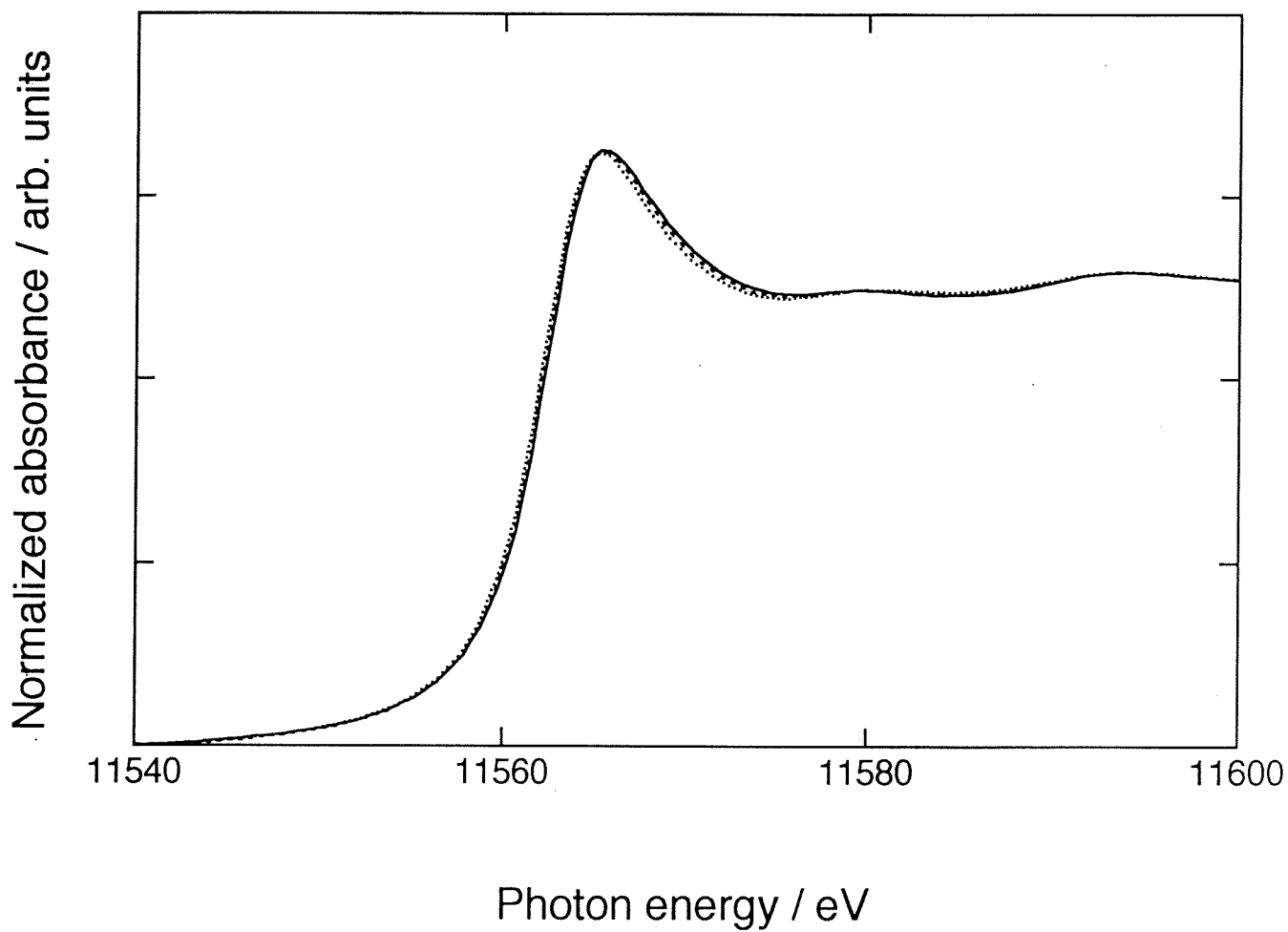


図3-31. 真空下で昇温して測定したPt/SiO₂触媒
(H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANESスペクトル。

室温 (—) , 423 K (.....) , 573 K (-----) 。

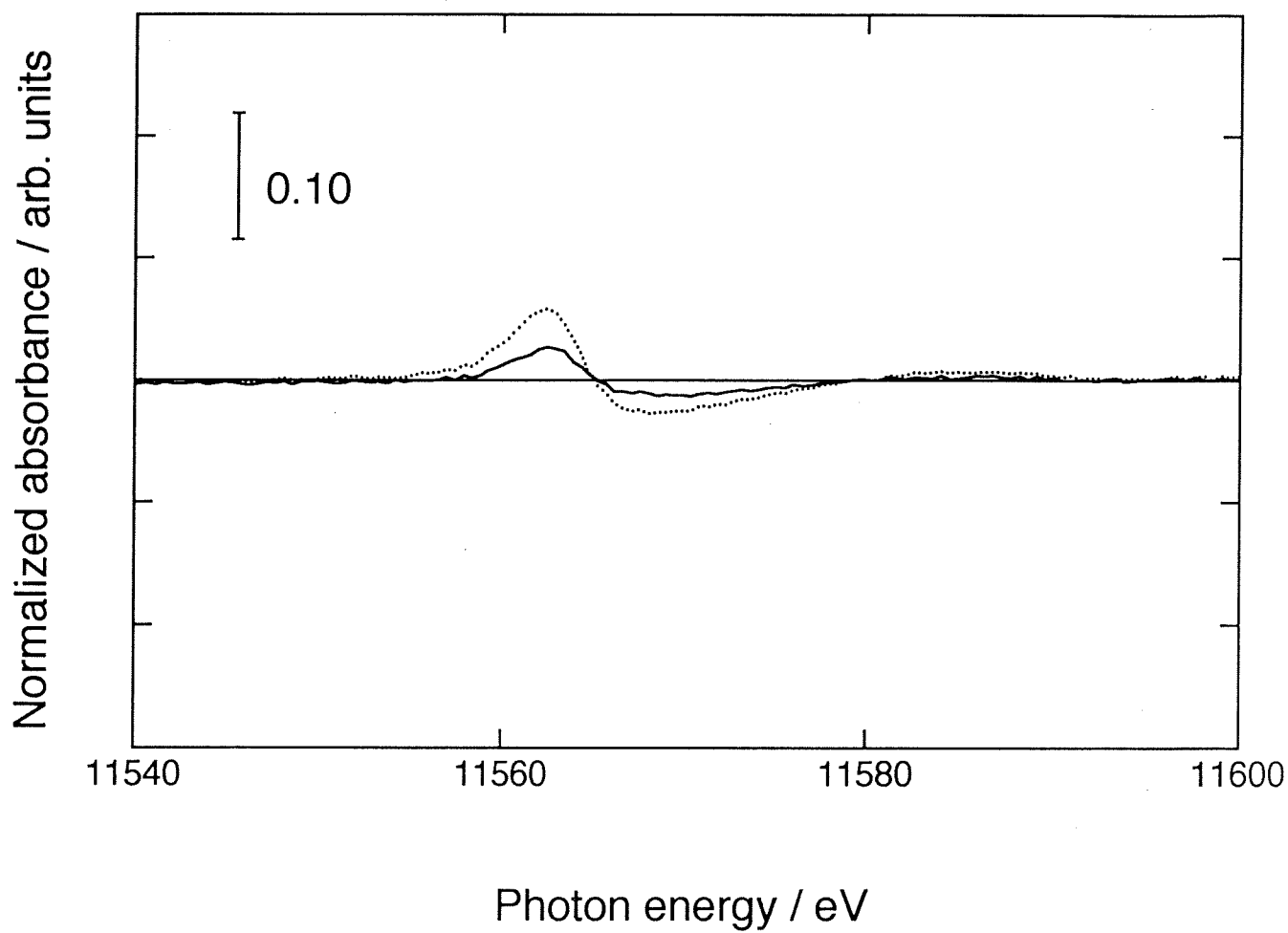


図3-32. 真空下で昇温して測定したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。

室温 (—), 423 K (.....)。

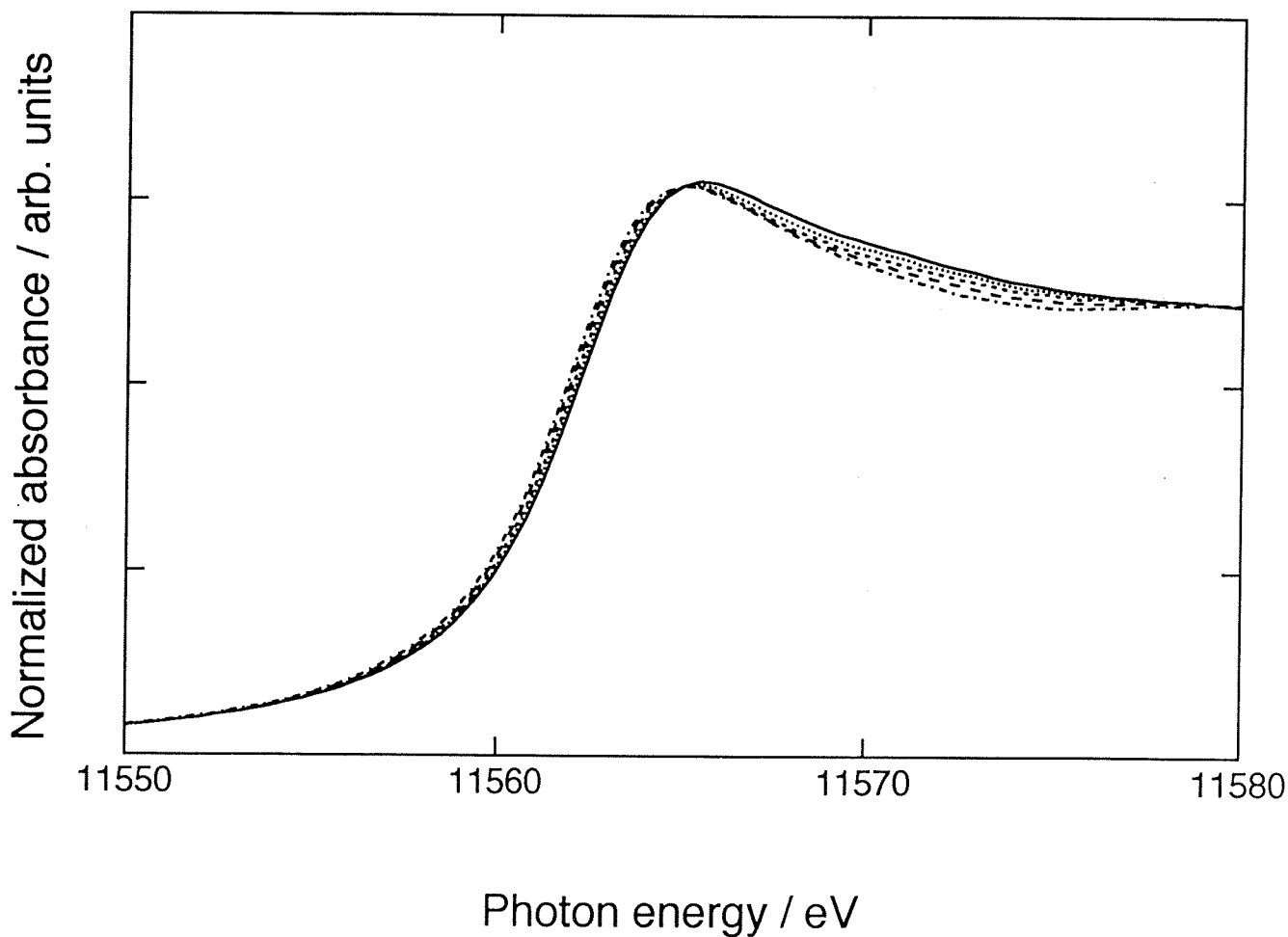


図3-33. 100 kPa 気相存在下 (水素 16%, He 84%) で昇温して測定したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANESスペクトル。

室温 (—) , 373 K (.....) , 423 K (-----) ,
473 K (---) , 523 K (- - - -) 。

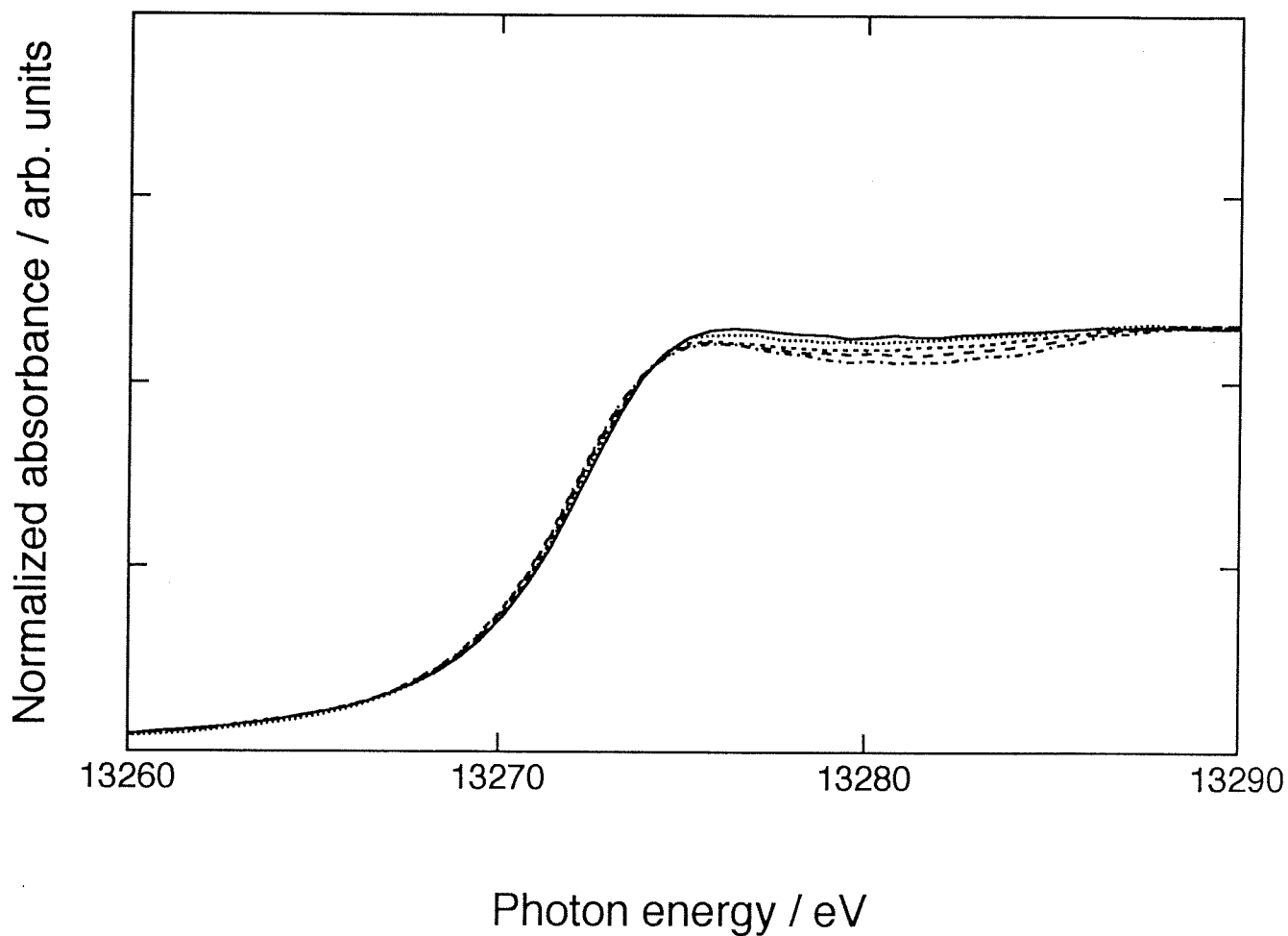


図3-34. 100 kPa 気相存在下 (水素 16%, He 84%) で昇温して測定したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₂-edge XANESスペクトル。

室温 (—) , 373 K (.....) , 423 K (-----) ,
473 K (---) , 523 K (- - - -) 。

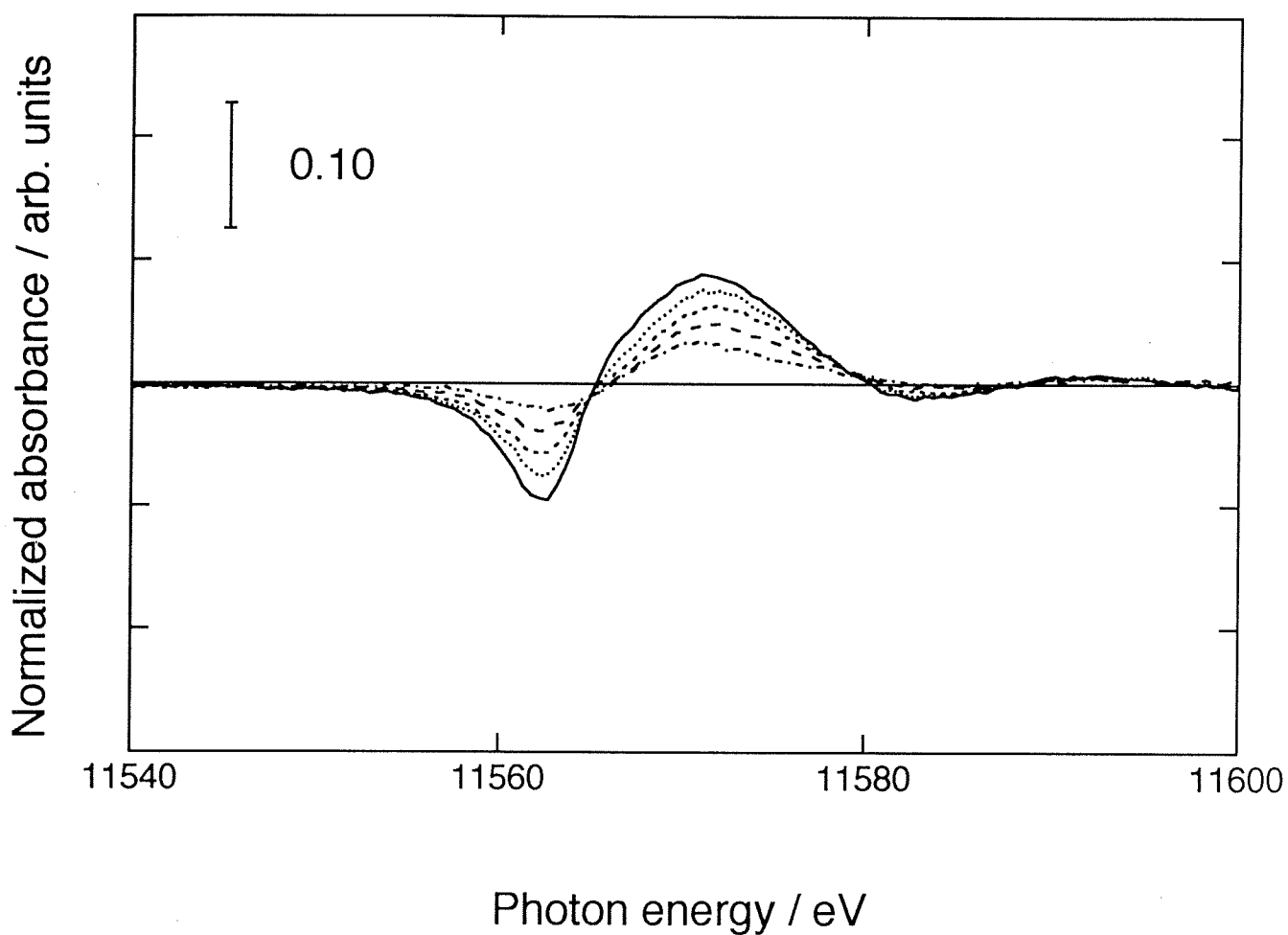


図3-35. 100 kPa 気相存在下 (水素 16%, He 84%) で昇温して測定したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。

室温 (—) , 373 K (.....) , 423 K (-----) ,
473 K (- - -) , 523 K (-----) 。

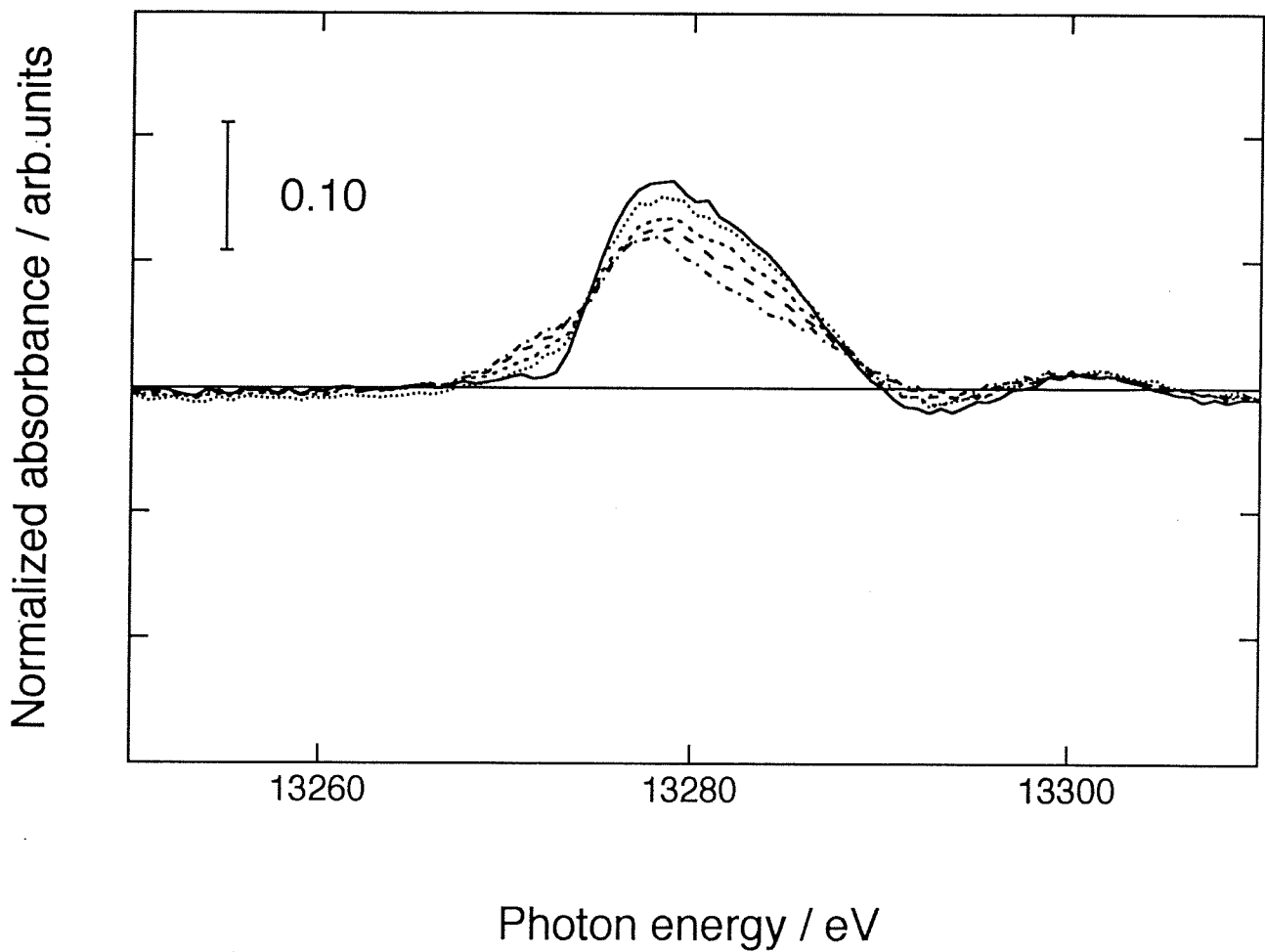


図3-36. 100 kPa 気相存在下 (水素 16%, He 84%) で昇温して測定したPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.1) のPt L₂-edge XANES差スペクトル。

室温 (—) , 373 K (·····) , 423 K (-·-·-·) ,
473 K (- - -) , 523 K (- - - - -) 。

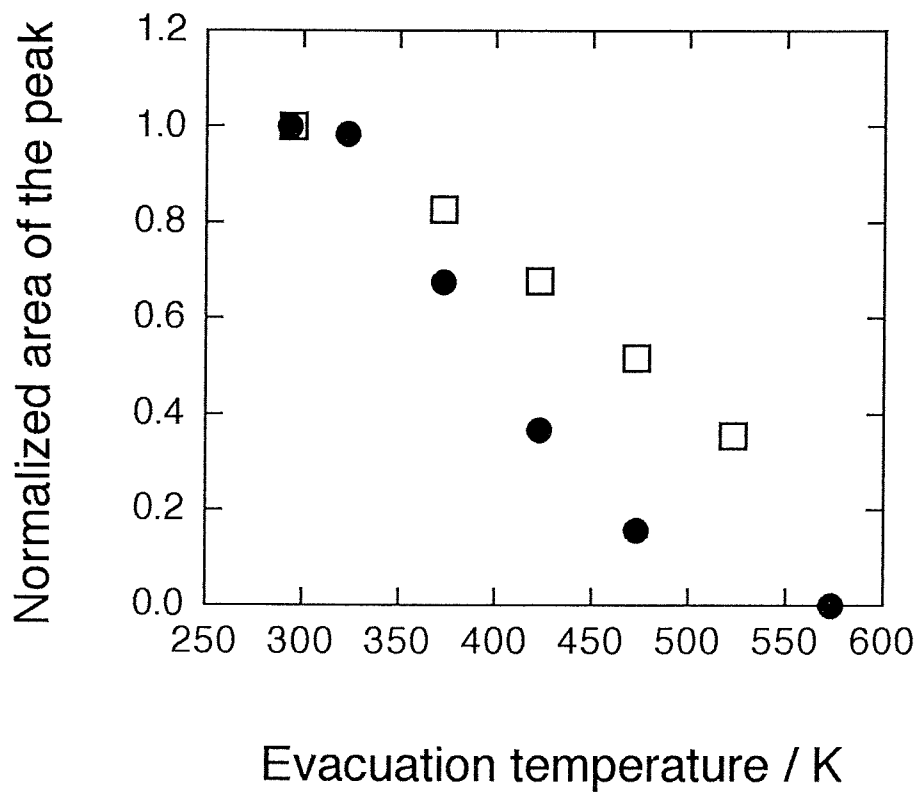


図3-37. 気相存在下 (□) 及び真空排気下 (●) でのピーク強度と温度との関係。

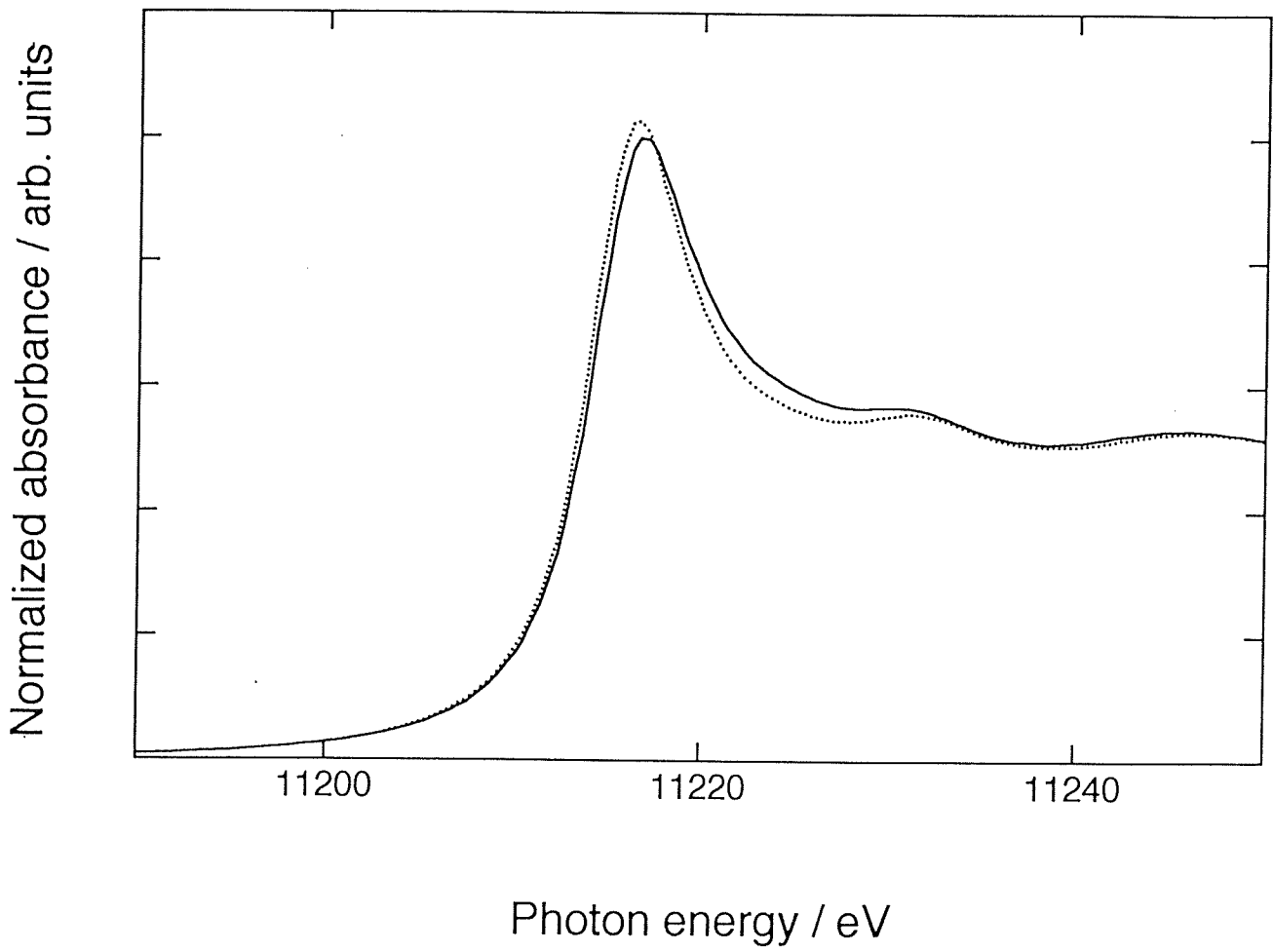


図3-38. Ir/SiO₂触媒 (H/Pt=0.45) の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるIr L₃-edge XANESスペクトル。

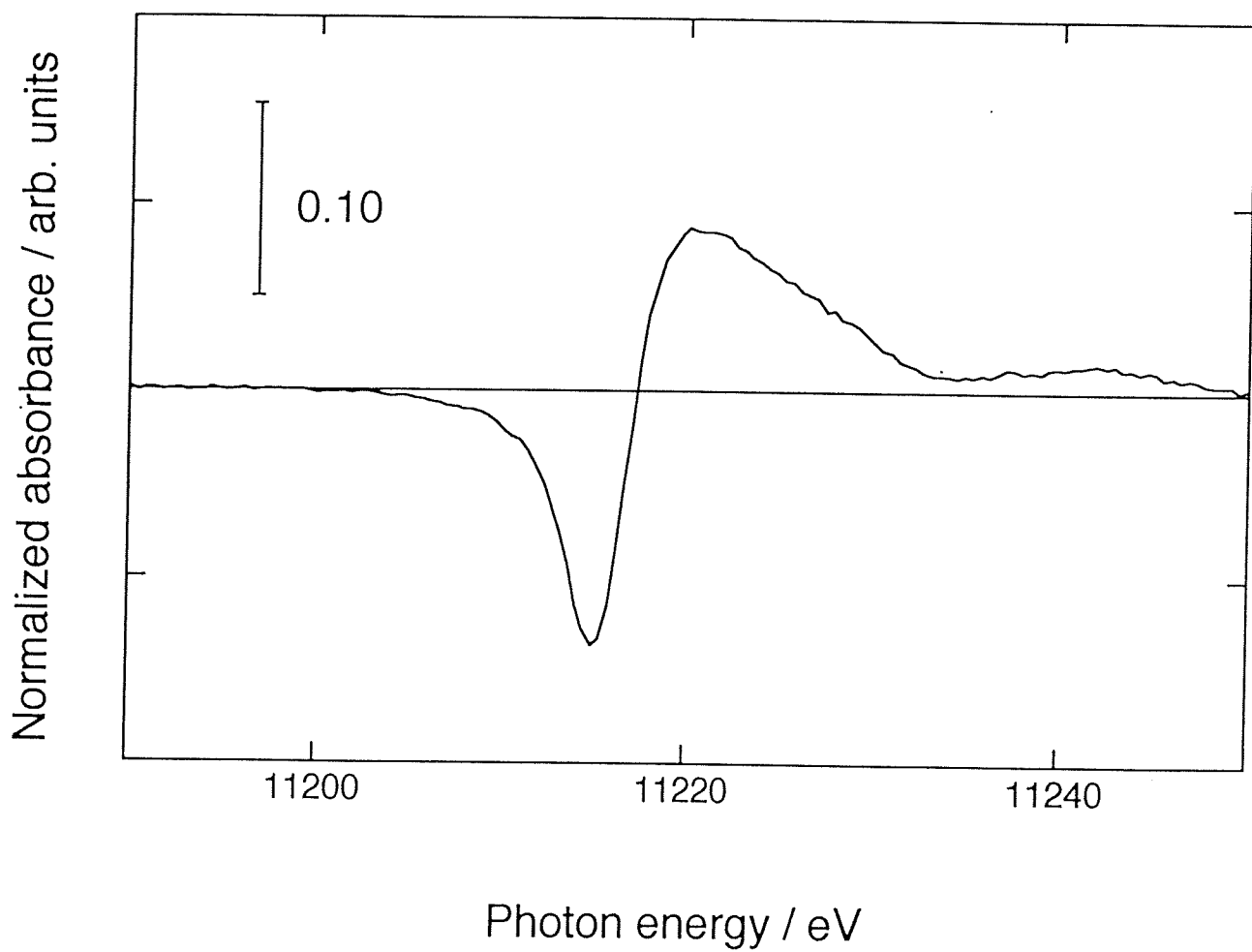


図3-39. Ir/SiO₂触媒 (H/Pt=0.45) の真空下及び8.0 kPa水素存在下とのIr L₃-edge XANES差スペクトル。

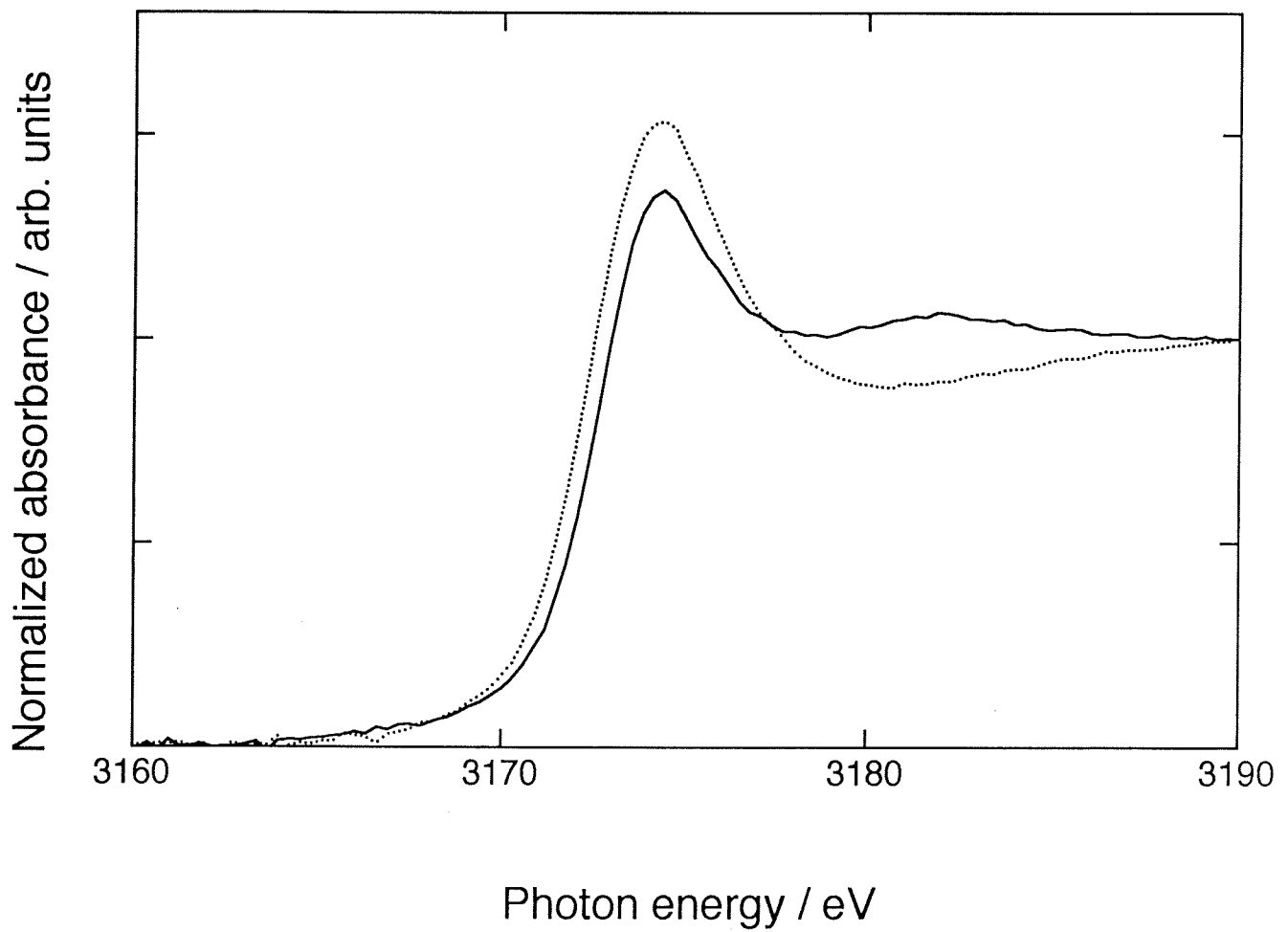


図3-40. Pd/SiO₂触媒 (H/Pt=0.68) の真空下 (.....) 及び8.0 kPa 水素存在下 (——) におけるPd L₃-edge XANESスペクトル。

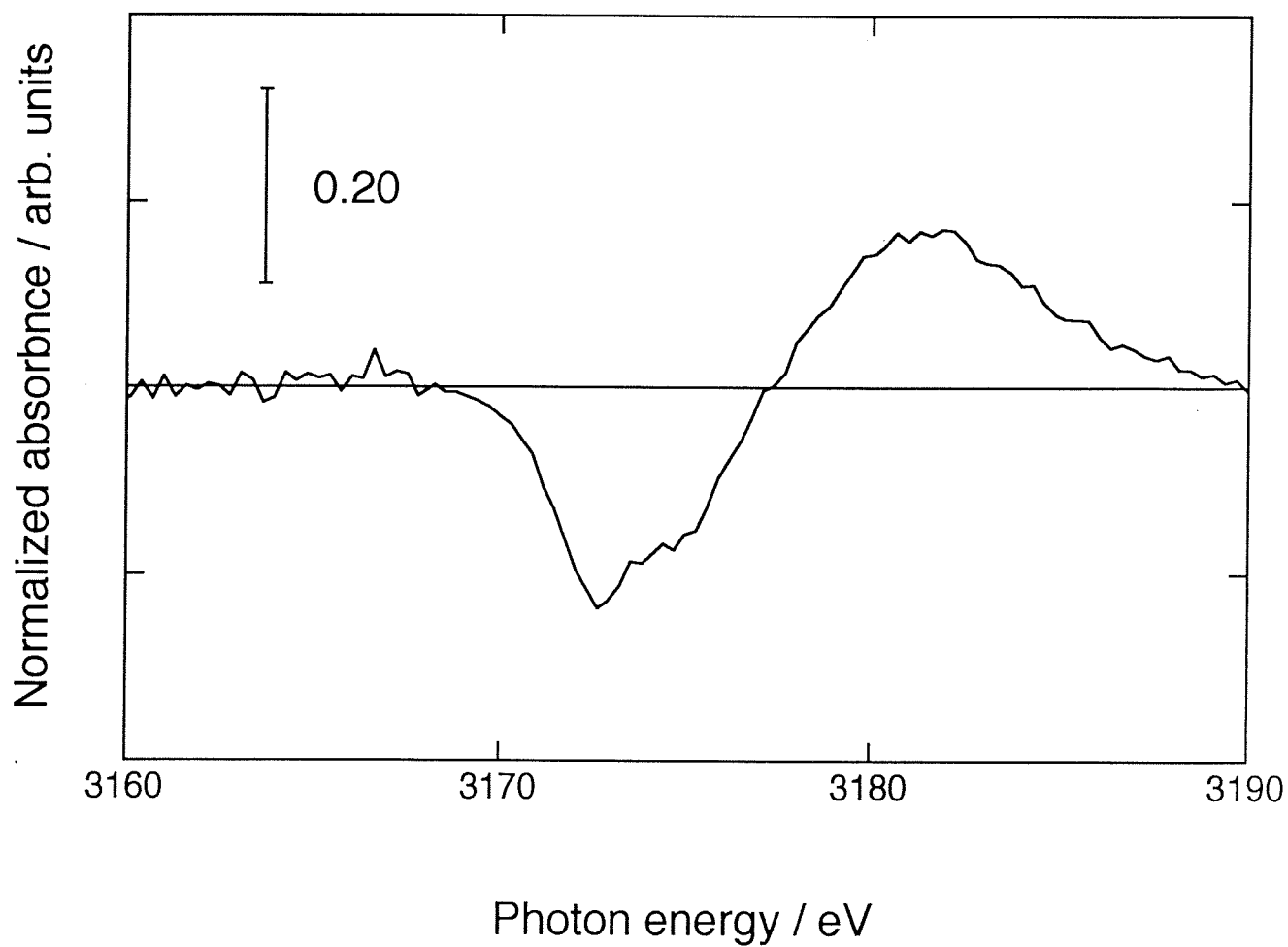


図3-41. Pd/SiO₂触媒 (H/Pt=0.68) の真空下と8.0 kPa 水素存在下とのPd L₃-edge XANES差スペクトル。

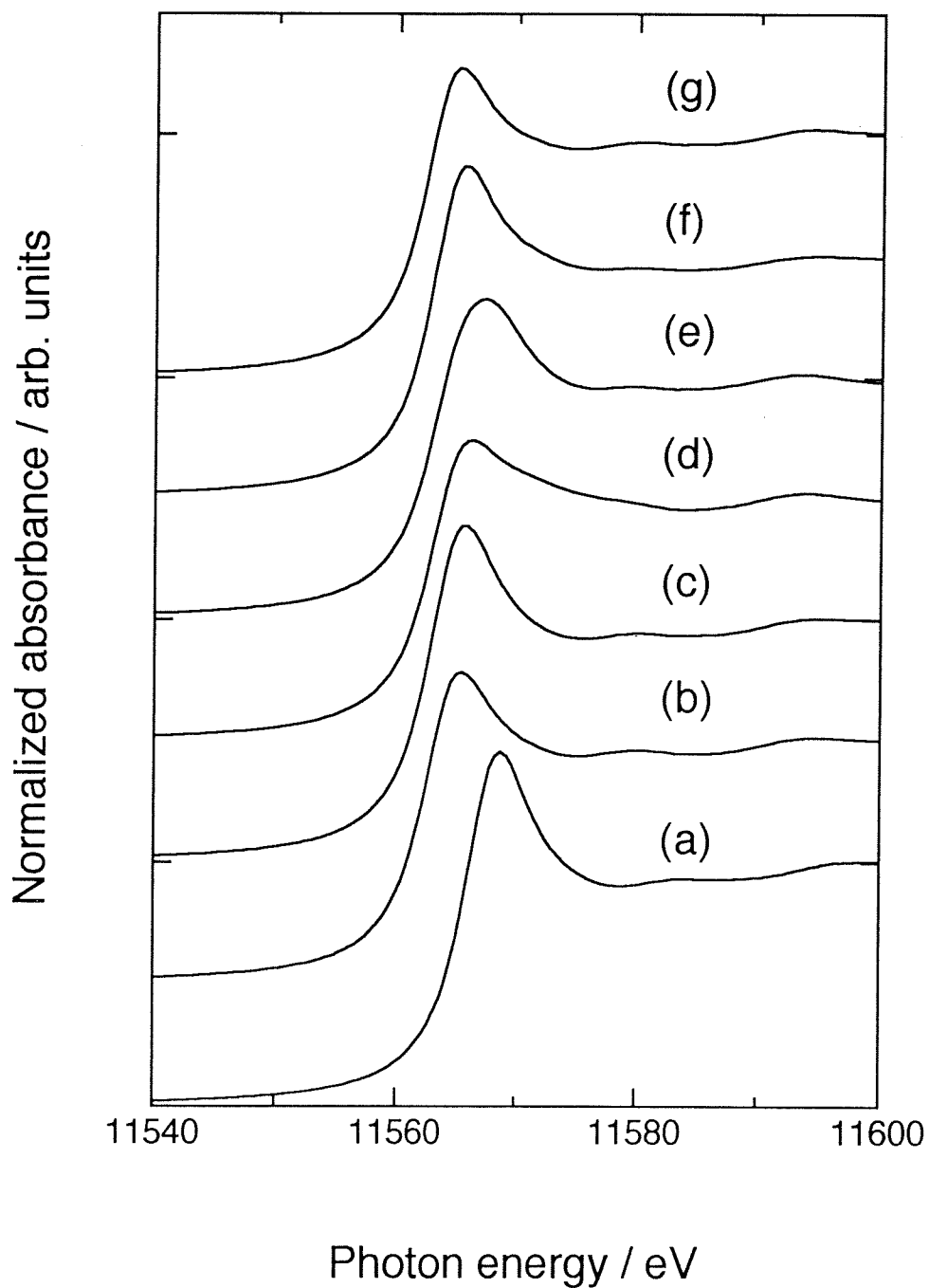


図.3-42 気相存在下でのPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) のPt L₃-edge XANESスペクトル。(a): 空気中, (b): ベンゼン, (c): エチレン, (d): H₂, (e): CO, (f): NO, (g): 真空下。

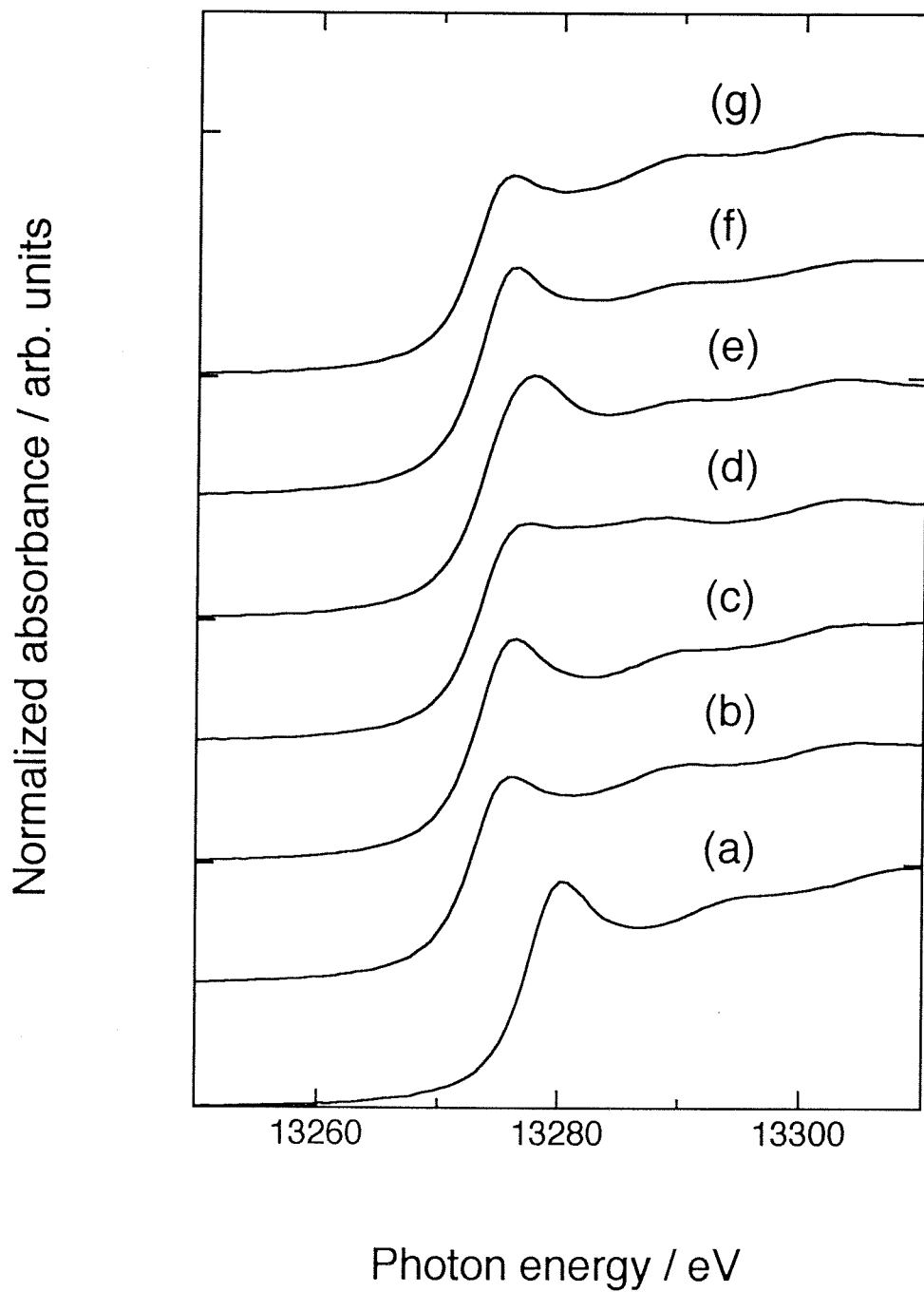


図3-43. 気相存在下でのPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) のPt L₂-edge XANESスペクトル。(a) : 空気中 , (b) : ベンゼン , (c) : エチレン , (d) : H₂ , (e) : CO , (f) : NO , (g) : 真空下。

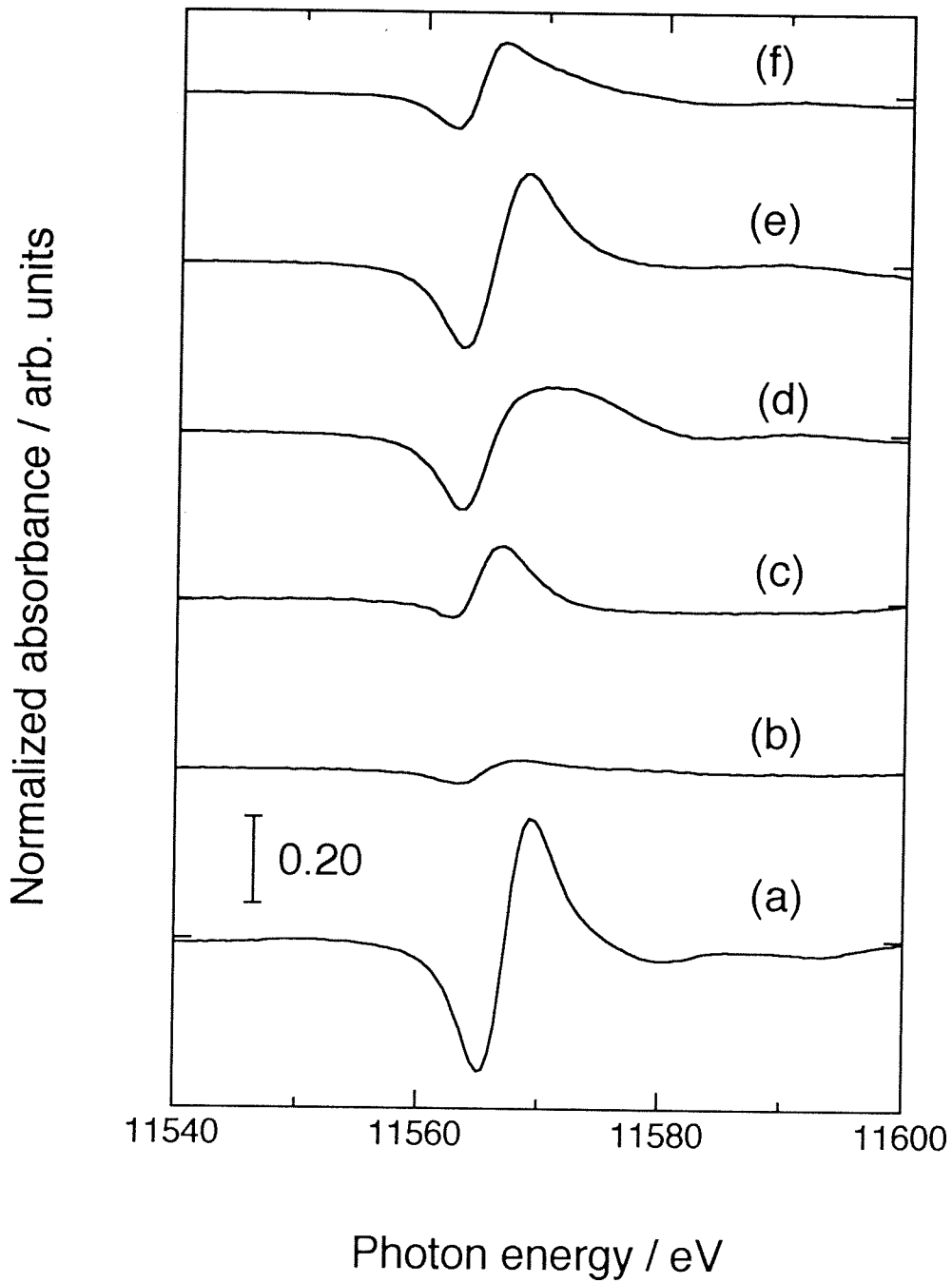


図.3-44 気相存在下でのPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。(a): 空气中, (b): ベンゼン, (c): エチレン, (d): H₂, (e): CO, (f): NO₂。

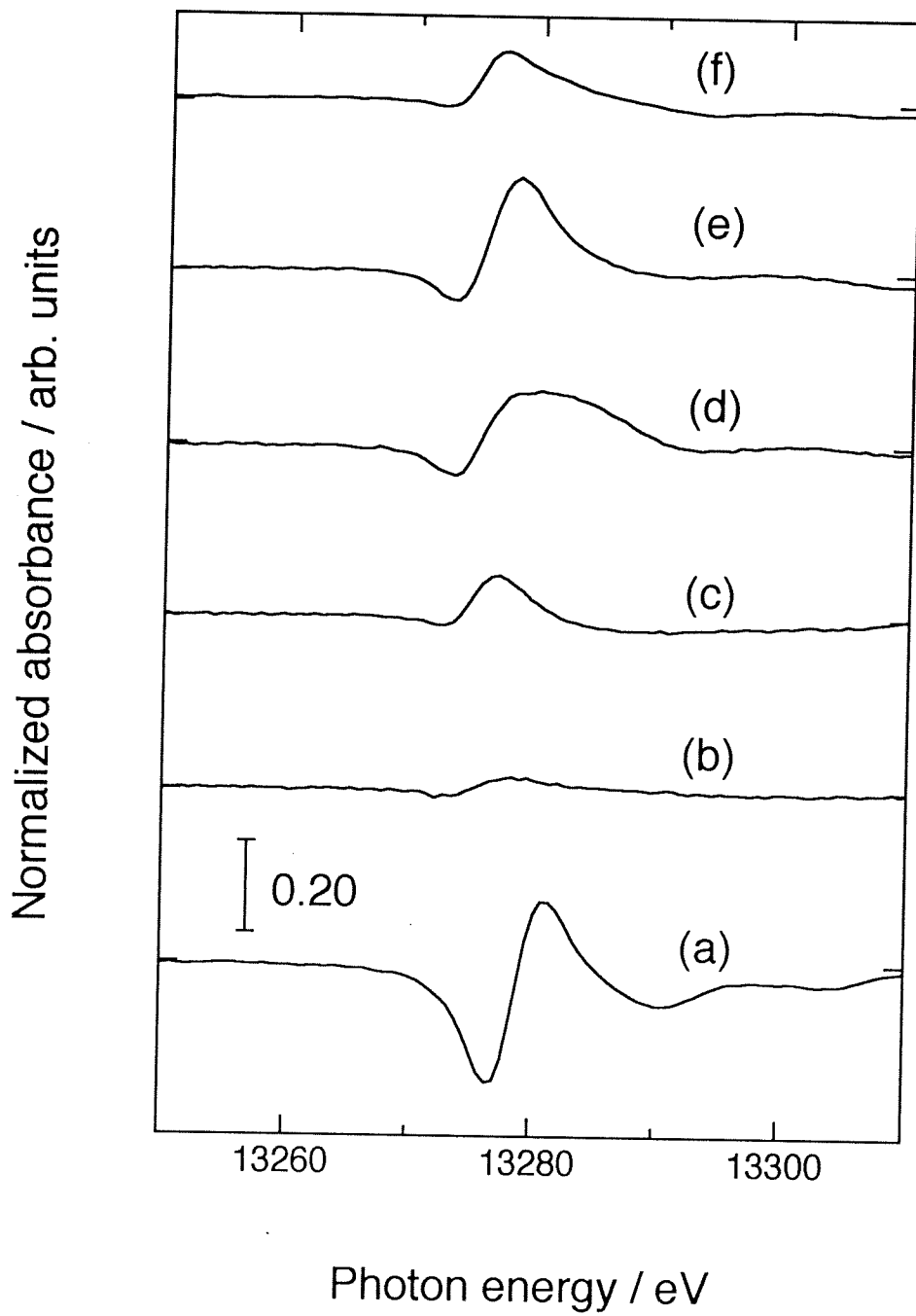


図3-45. 気相存在下でのPt/SiO₂触媒 (H/Pt=1.3) のPt L₂-edge XANES差スペクトル。(a): 空气中, (b): ベンゼン, (c): エチレン, (d): H₂, (e): CO, (f): NO。

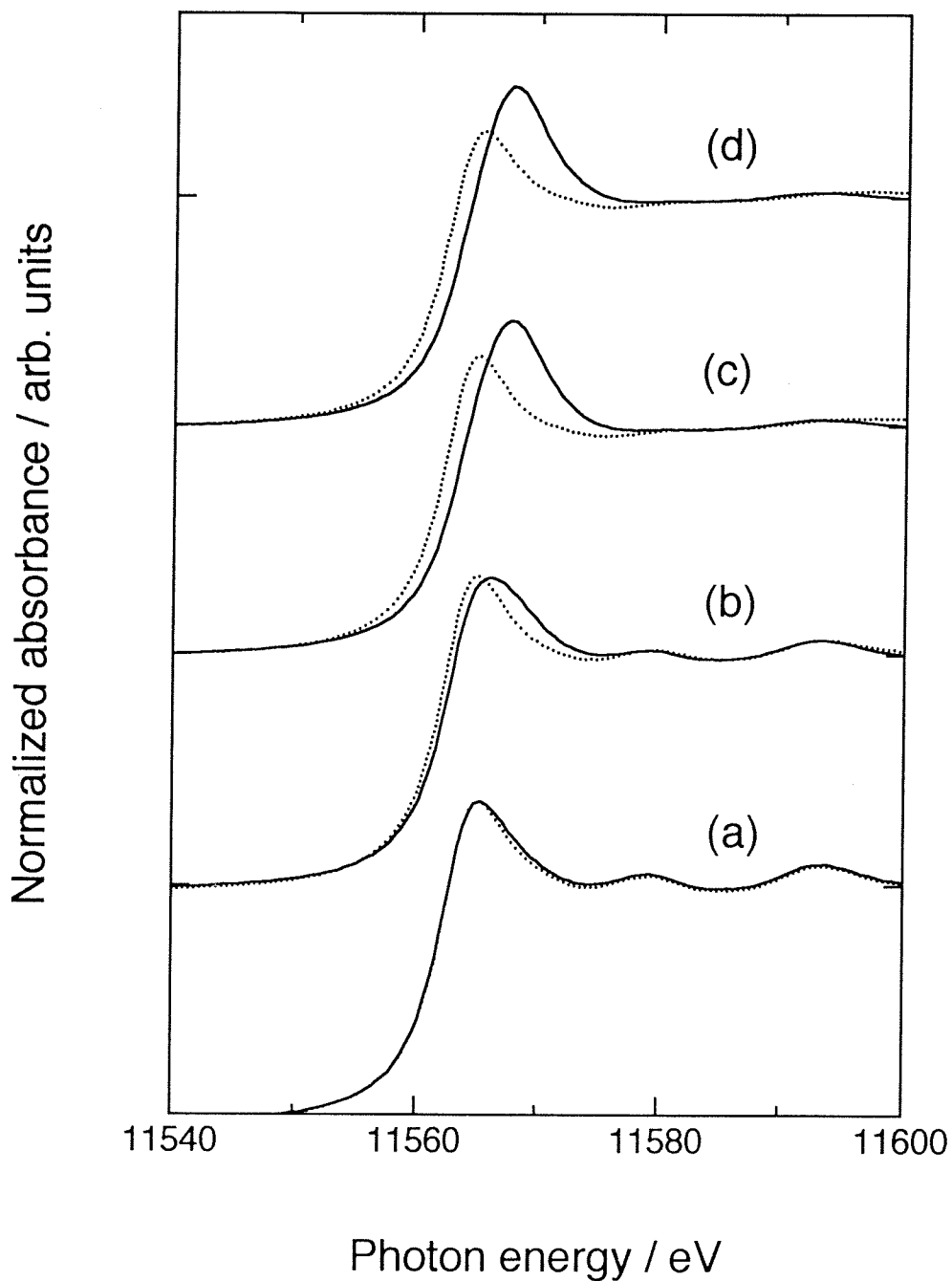


図3-46. Pt/SiO₂触媒の真空下 (-----) 及び8.0 kPa CO存在下 (——) におけるPt L₃-edge XANESスペクトル。
 (a) : CO/Pt=0.06 , (b) : CO/Pt=0.26 , (c) : CO/Pt=0.52 ,
 (d) : CO/Pt=0.65。

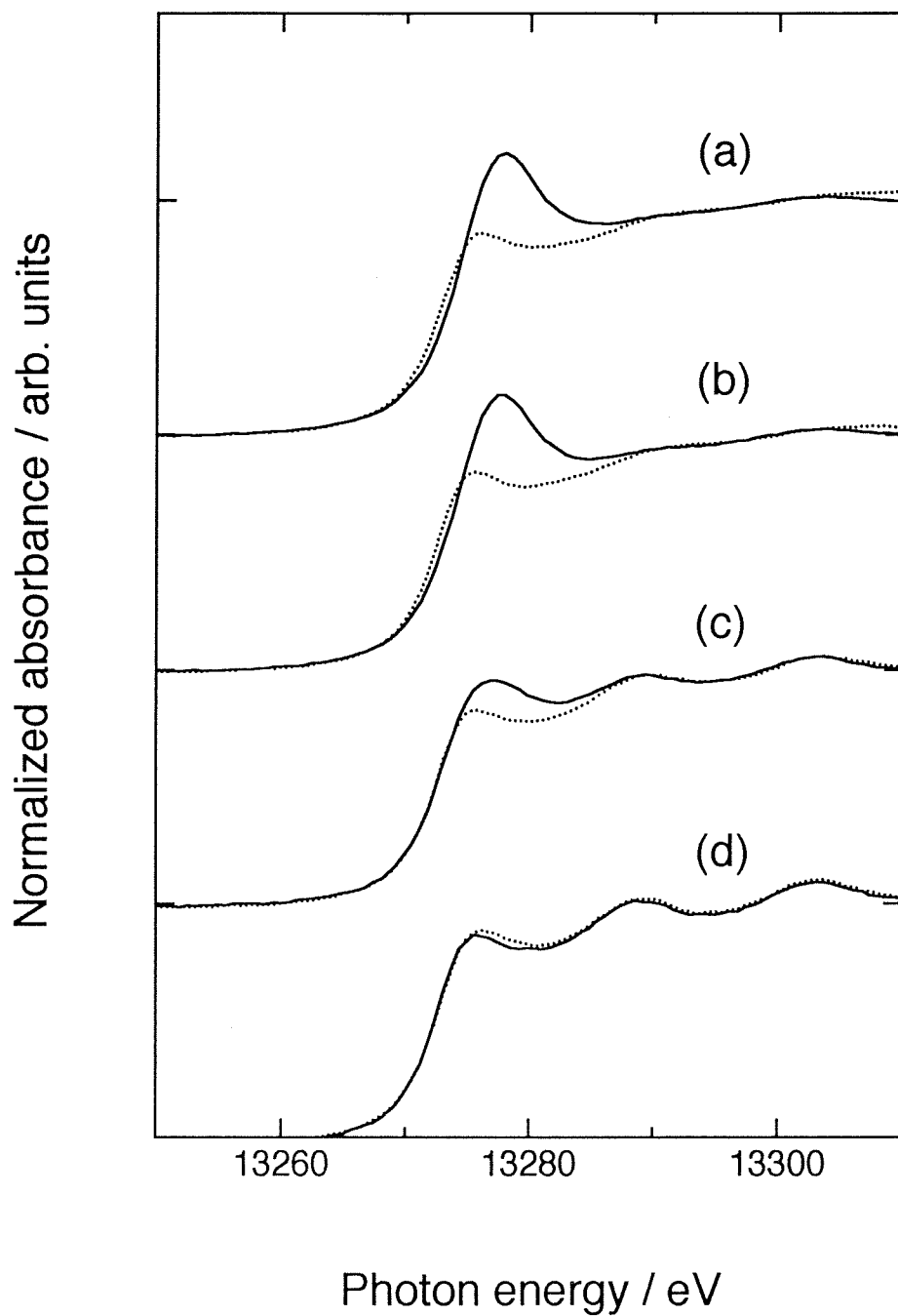


図3-47. Pt/SiO₂触媒の真空下 (.....) 及び8.0 kPa CO存在下 (——) におけるPt L₂-edge XANESスペクトル。
 (a) : CO/Pt=0.06 , (b) : CO/Pt=0.26 , (c) : CO/Pt=0.52 ,
 (d) : CO/Pt=0.65。

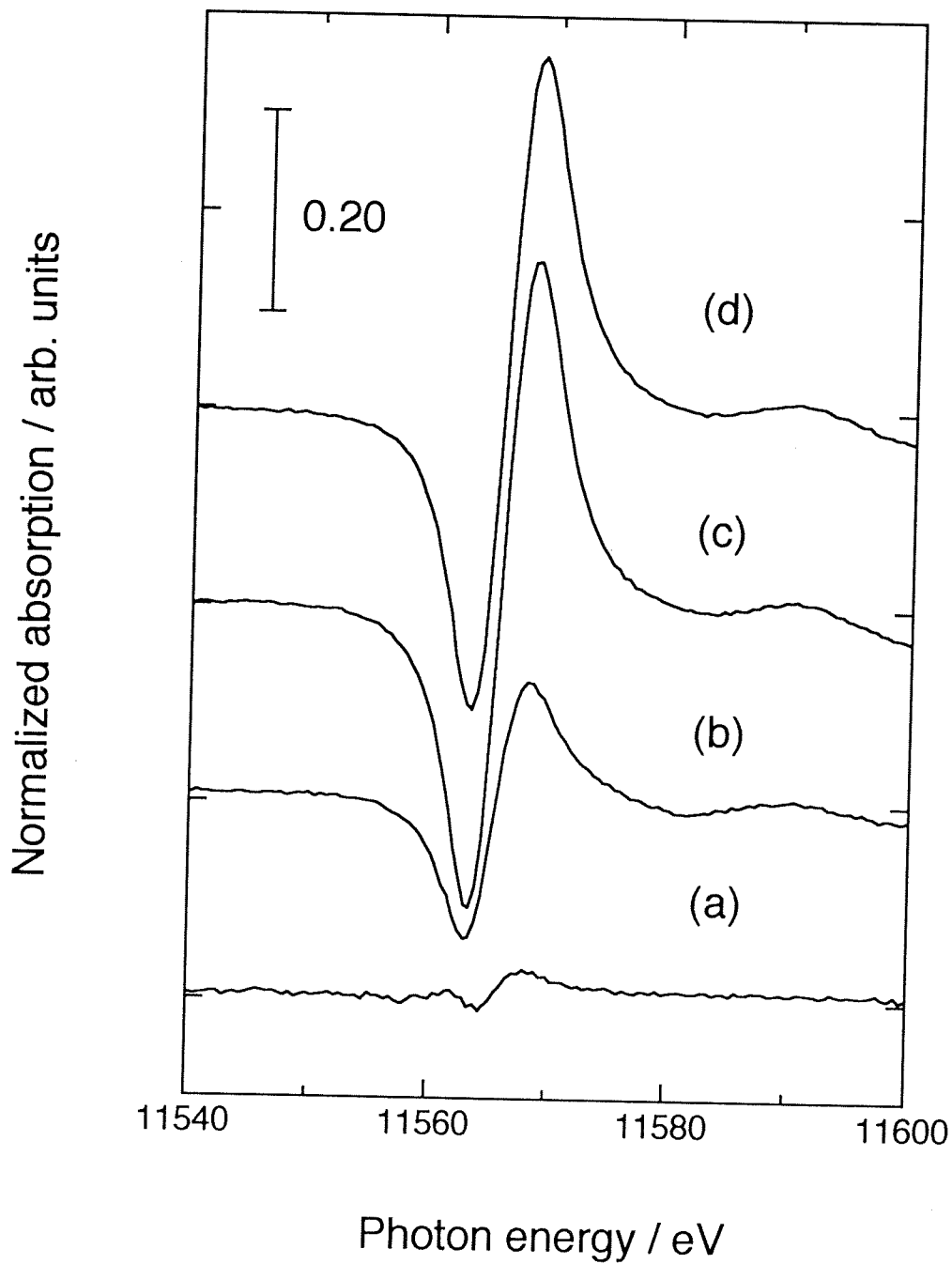


図3-48. Pt/SiO₂触媒の真空下と8.0 kPa CO存在下とのPt L₃-edge XANES差スペクトル。(a) : CO/Pt=0.06 , (b) : CO/Pt=0.26 , (c) : CO/Pt=0.52 , (d) : CO/Pt=0.65。

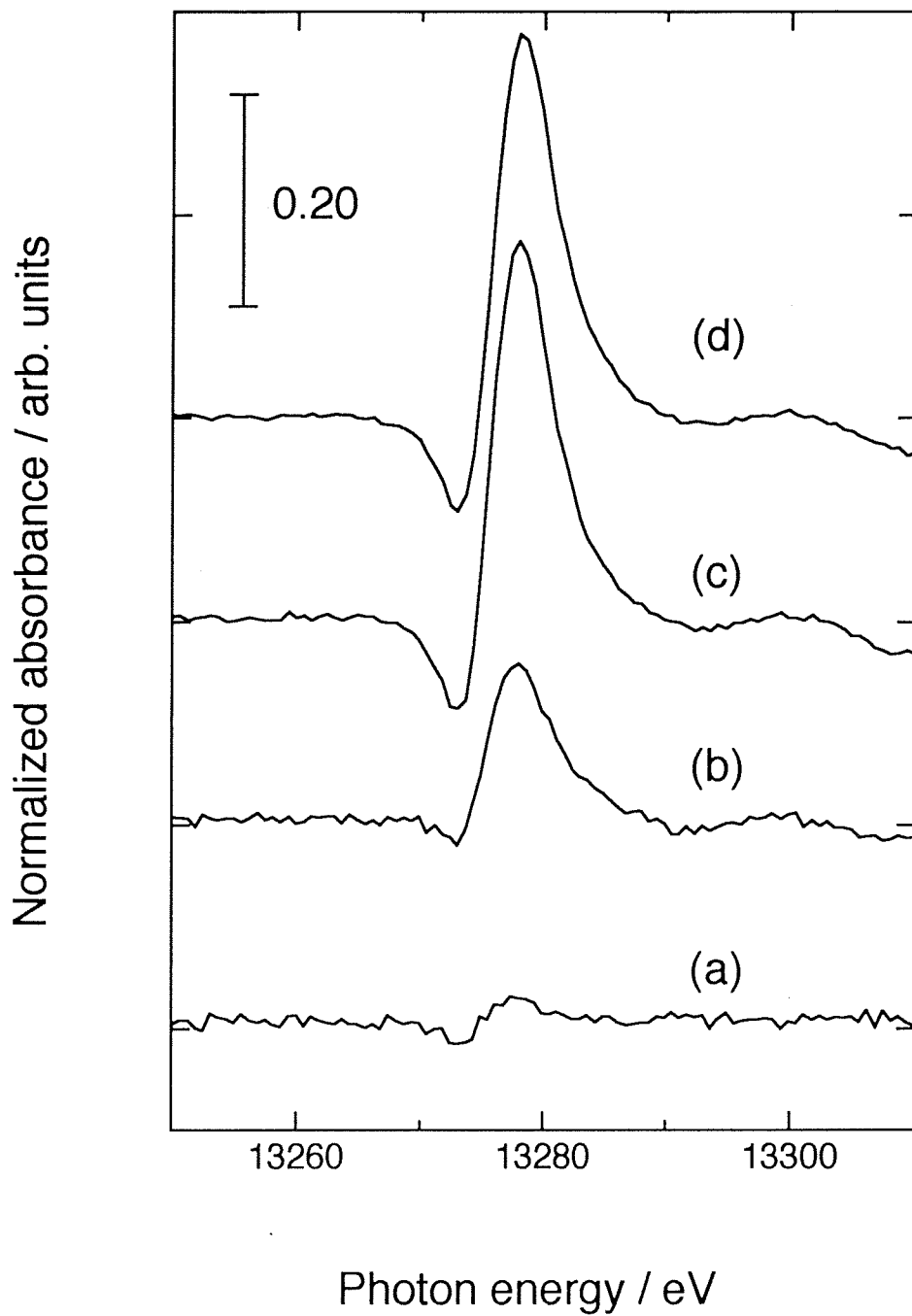


図3-49. Pt/SiO₂触媒の真空下と8.0 kPa CO存在下とのPt L₂-edge XANES差スペクトル。(a) : CO/Pt=0.06 , (b) : CO/Pt=0.26 , (c) : CO/Pt=0.52 , (d) : CO/Pt=0.65。

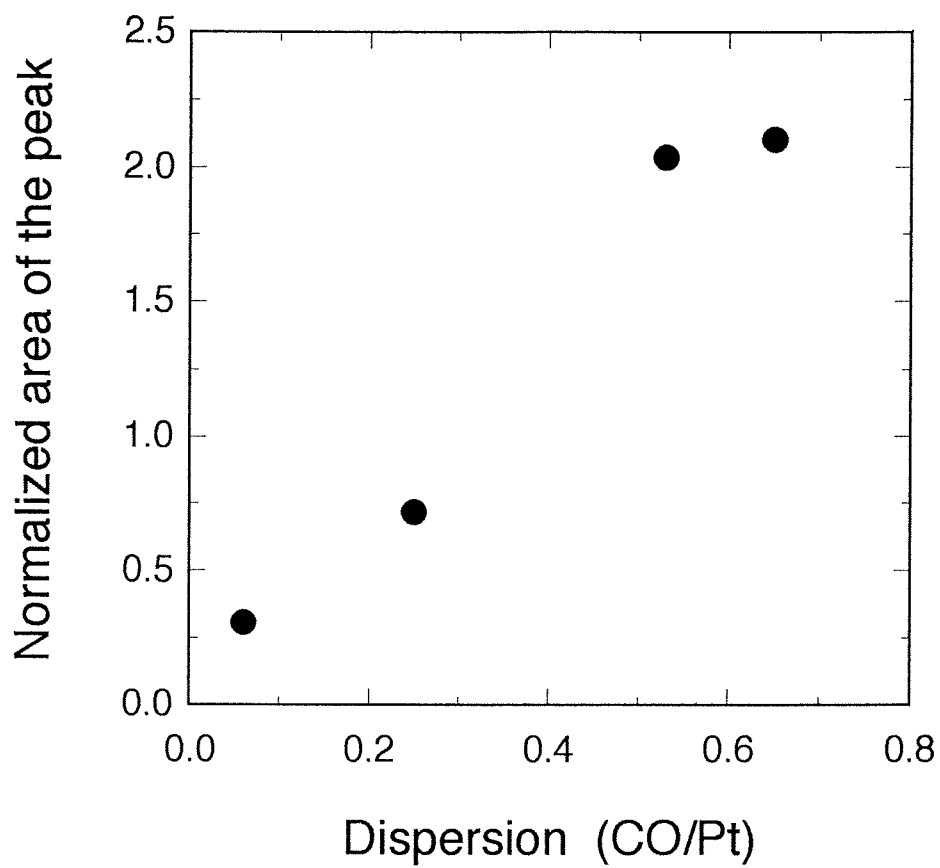


図3-50. Pt/SiO₂触媒の分散度 (CO/Pt) とL₃-edgeにおけるピーク強度の関係。

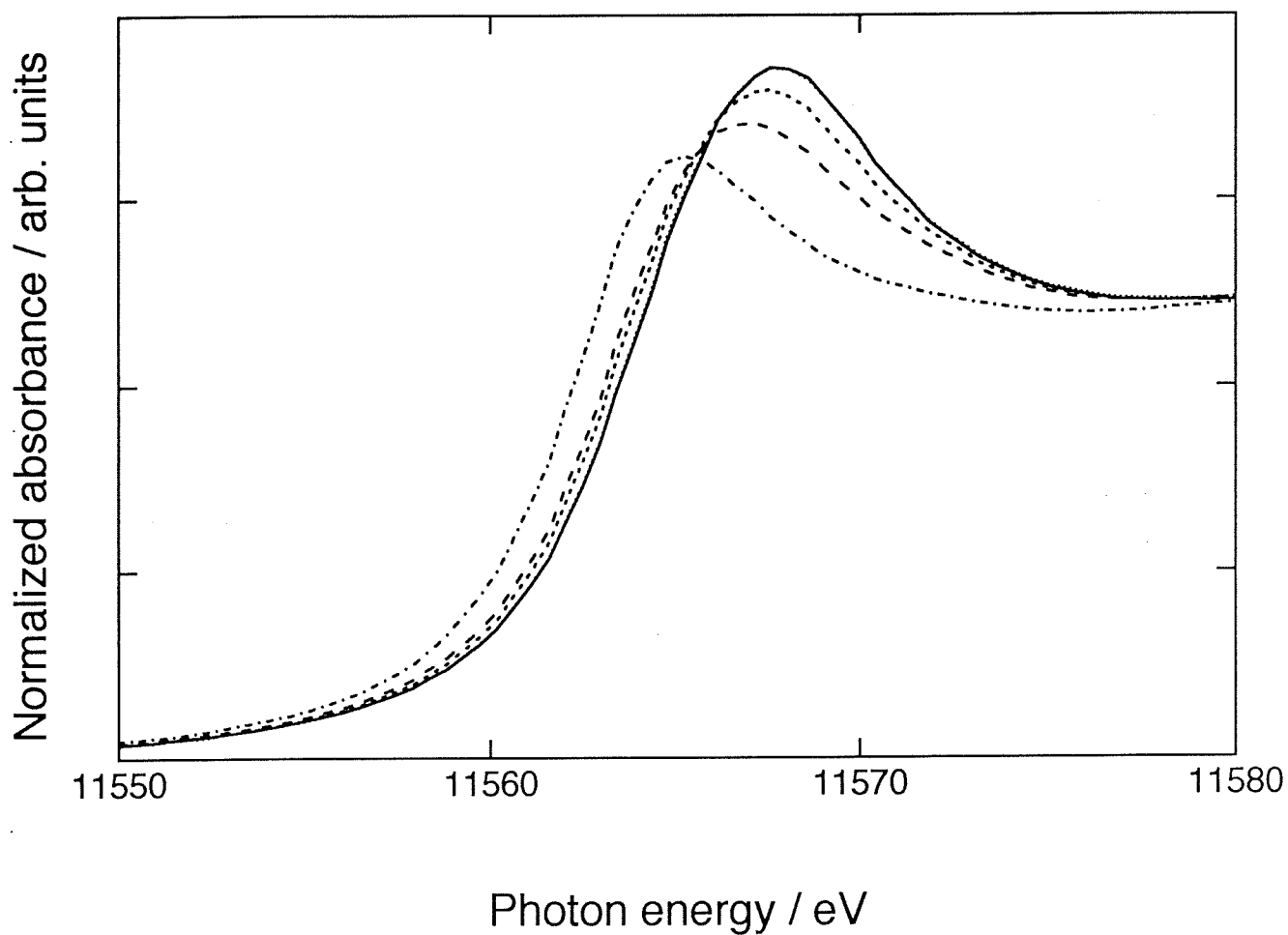


図3-51. CO吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のPt L₃-edge XANESスペクトル。

真空下 (.....) , CO 8.0 kPa存在下 (——) ,
 室温で5分間排気 (— · — · — ·) , 373 K (-----) ,
 473 K (---) 。

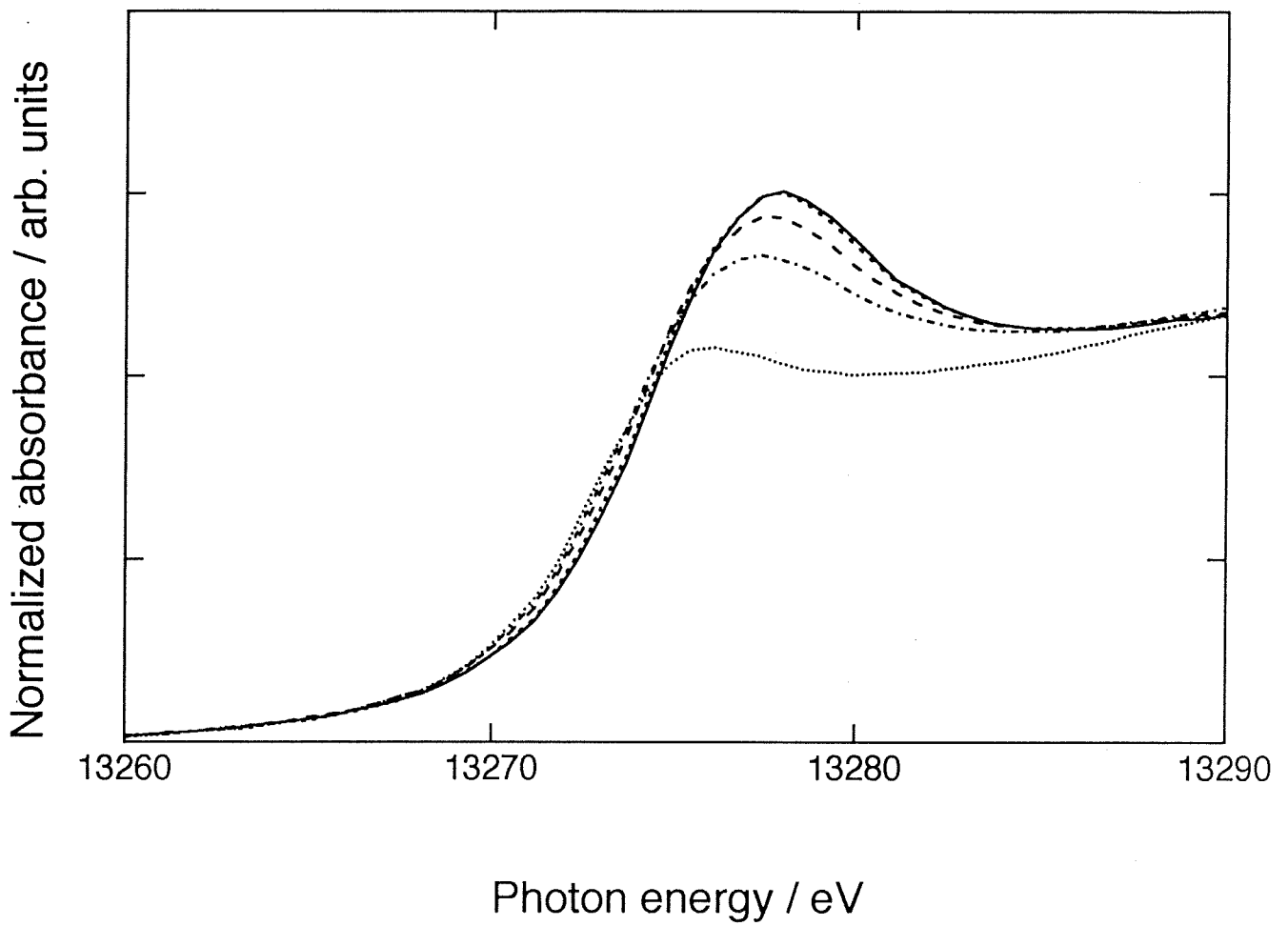


図3-52. CO吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のPt L₂-edge XANESスペクトル。

真空下 (.....) , CO 8.0 kPa存在下 (—) ,
 室温で5分間排気 (— · — · — ·) , 373 K (-----) ,
 473 K (---) 。

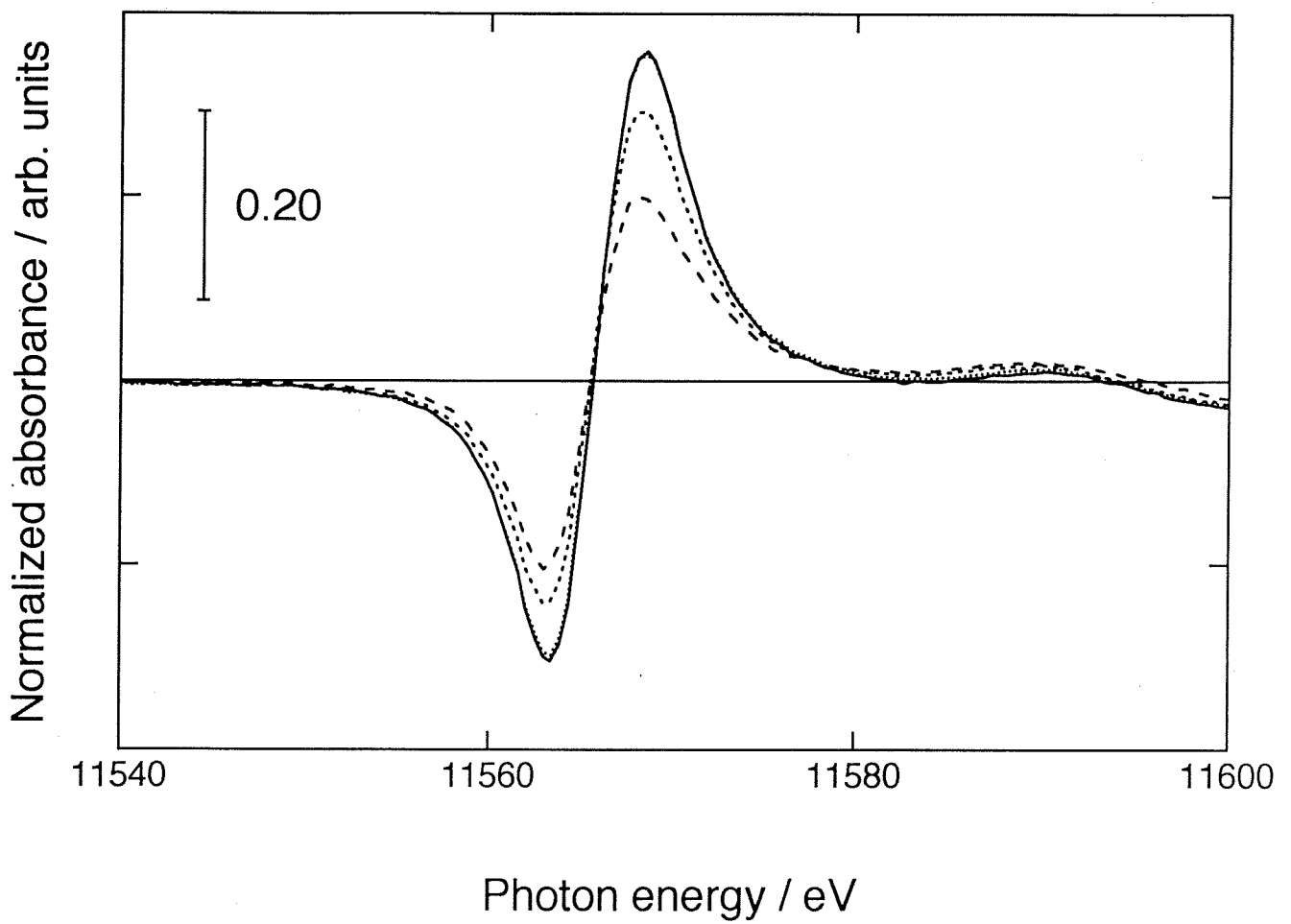


図3-53. CO吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。

CO 8.0 kPa存在下 (—), 室温で5分間排気 (.....),
373 K (— · — ·), 473 K (---)。

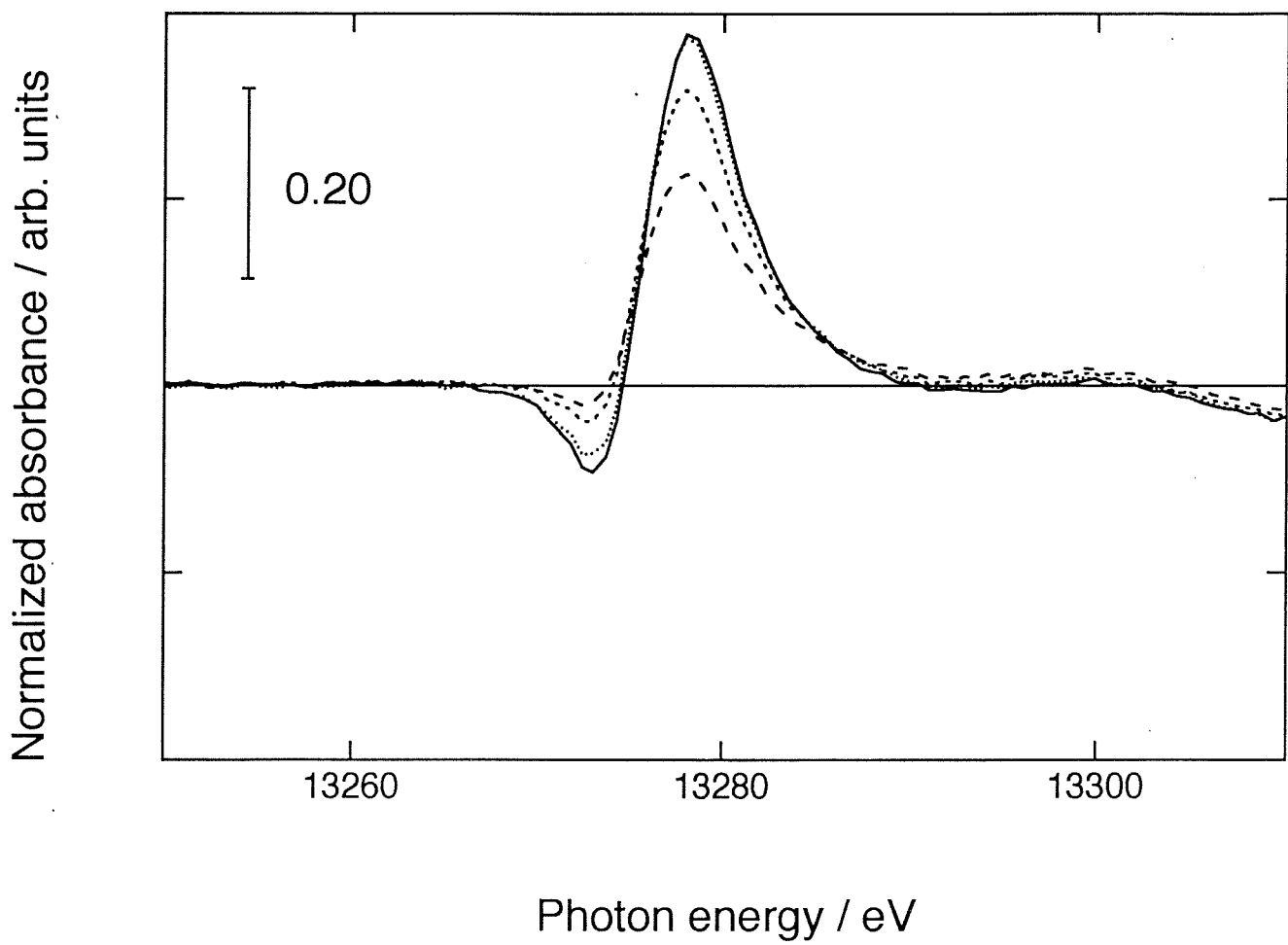


図3-54. CO吸着後に各温度で排気したPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のPt L₂-edge XANES差スペクトル。

CO 8.0 kPa存在下 (—), 室温で5分間排気 (.....), 373 K (— · — · —), 473 K (---)。

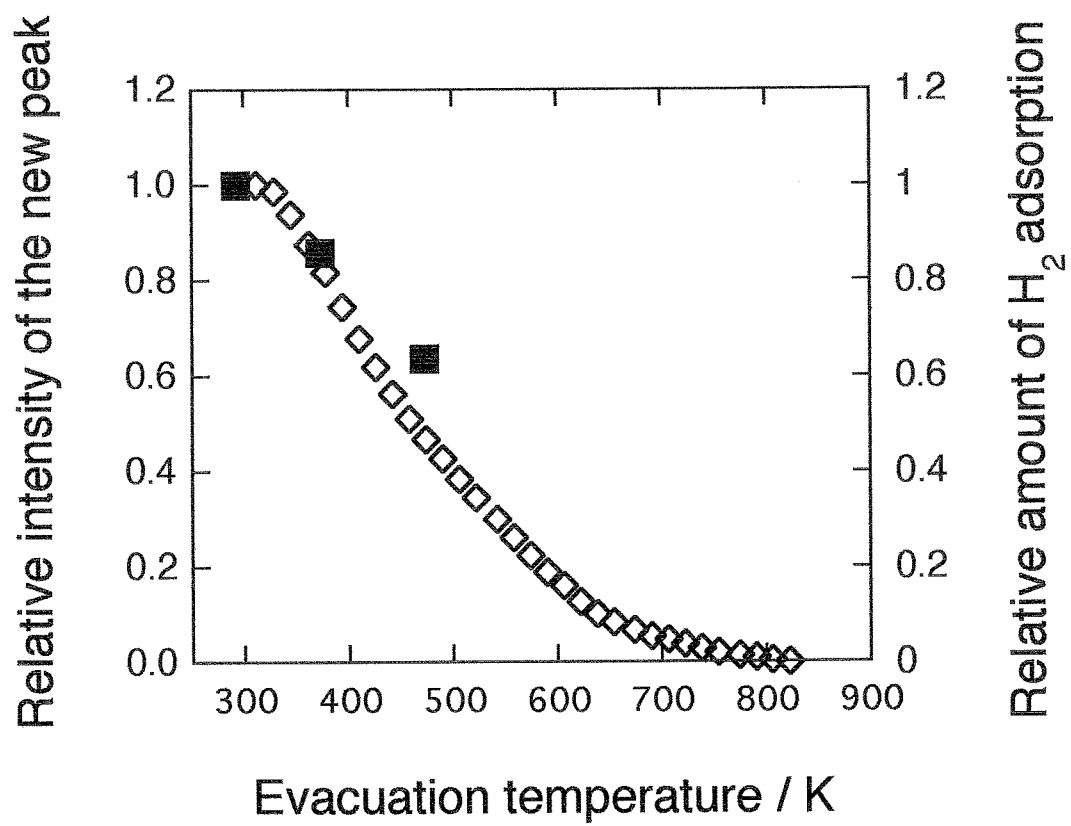


図3-55. CO被覆率及びL₃-edgeでのピーク強度と排気温度との関係。

■ : ピーク強度, ◇ : COの被覆率。

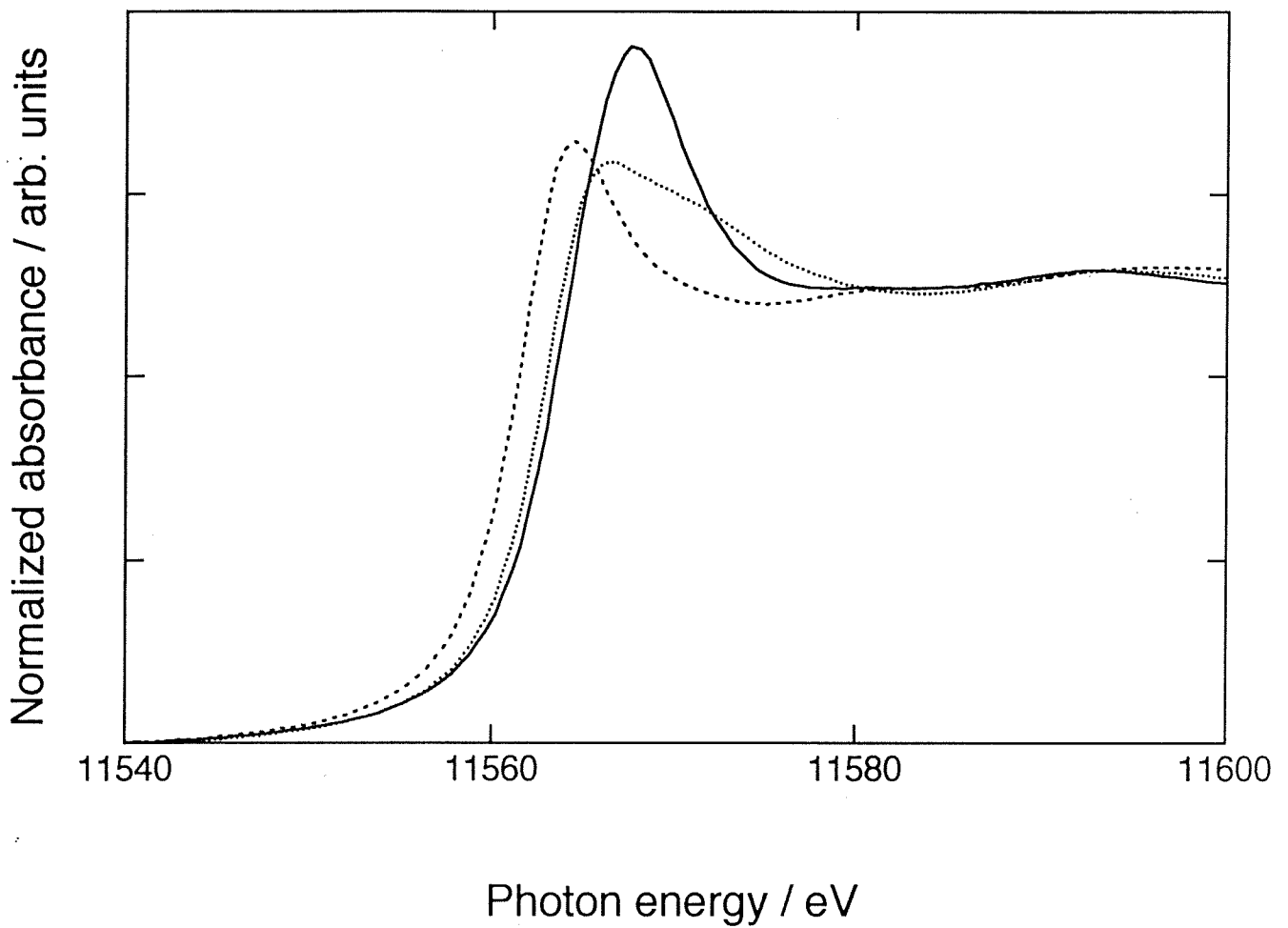


図3-56. 水素吸着後にCO 8.0 kPaを導入したPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のPt L₃-edge XANESスペクトル。

真空下 (.....) ,8.0 kPa水素存在下 (— · — · —) ,
5分間排気後CO 8.0 kPa導入 (——) 。

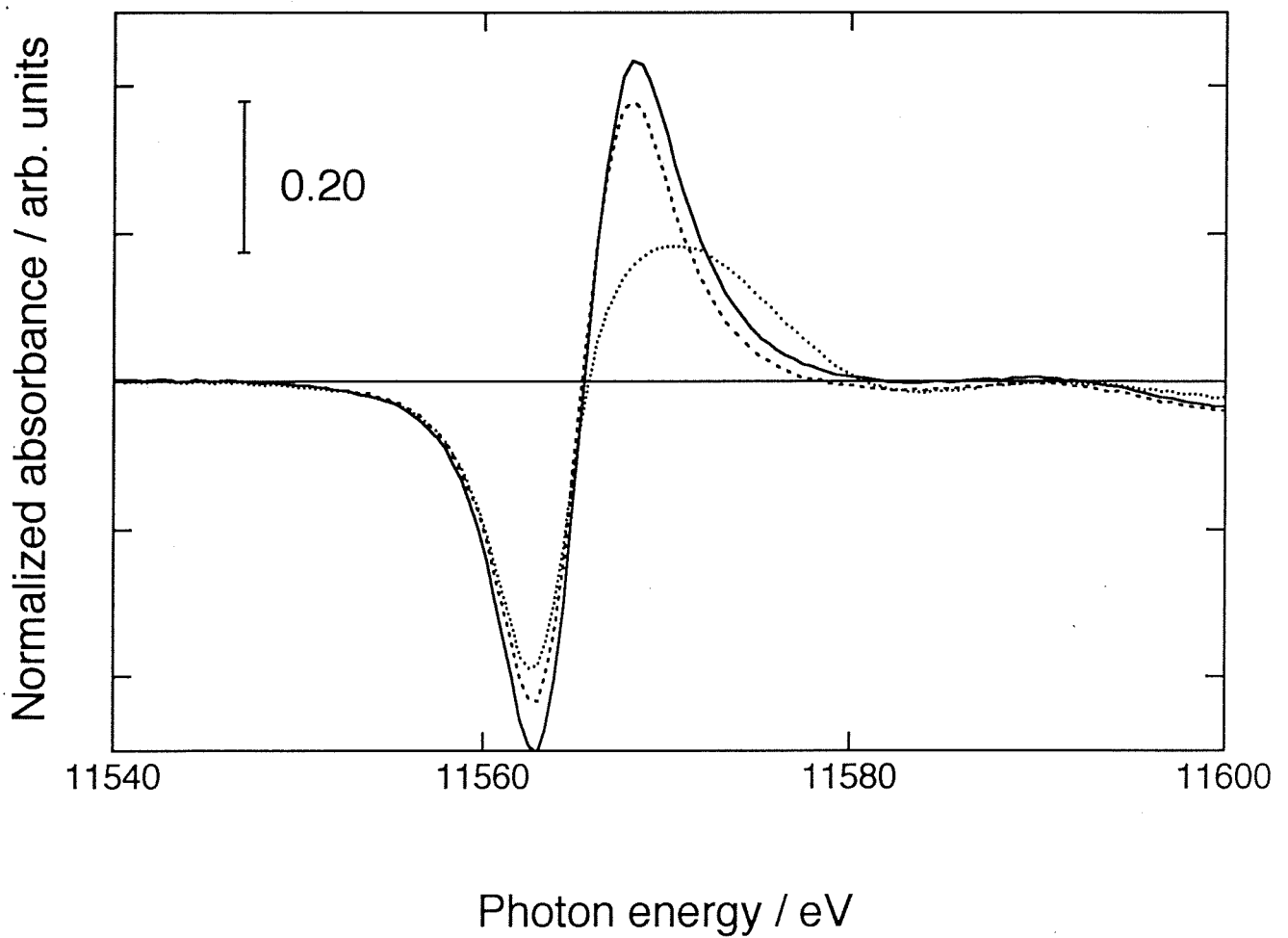


図3-57. 水素吸着後にCO 8.0 kPaを導入したPt/SiO₂触媒 (CO/Pt=0.65) のPt L₃-edge XANES差スペクトル。

水素8.0 kPa存在下 (.....) ,
 5分間排気後 CO 8.0 kPa導入 (——) ,
 CO 8.0 kPa存在下 (— · — ·) 。

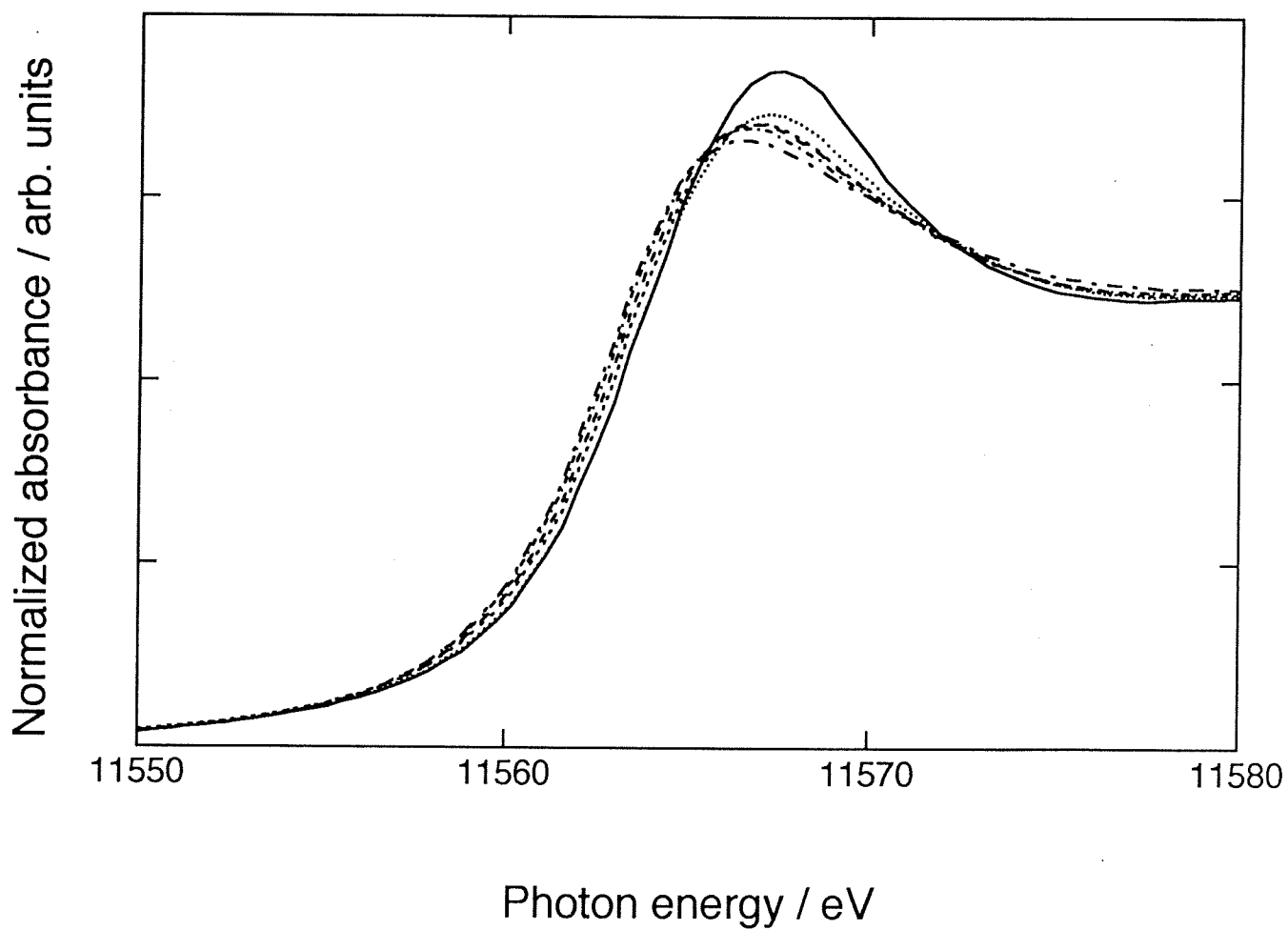


図3-58. H-CO共吸着系のPt L₃-edge XANESスペクトル。

CO 8.0 kPa存在下 (—) , $\theta_{CO}=0.8$ (.....)

$\theta_{CO}=0.6$ (-·-·-) , $\theta_{CO}=0.5$ (- - -) ,

$\theta_{CO}=0.4$ (- - - -) , $\theta_{CO}=0.2$ (- - -) 。

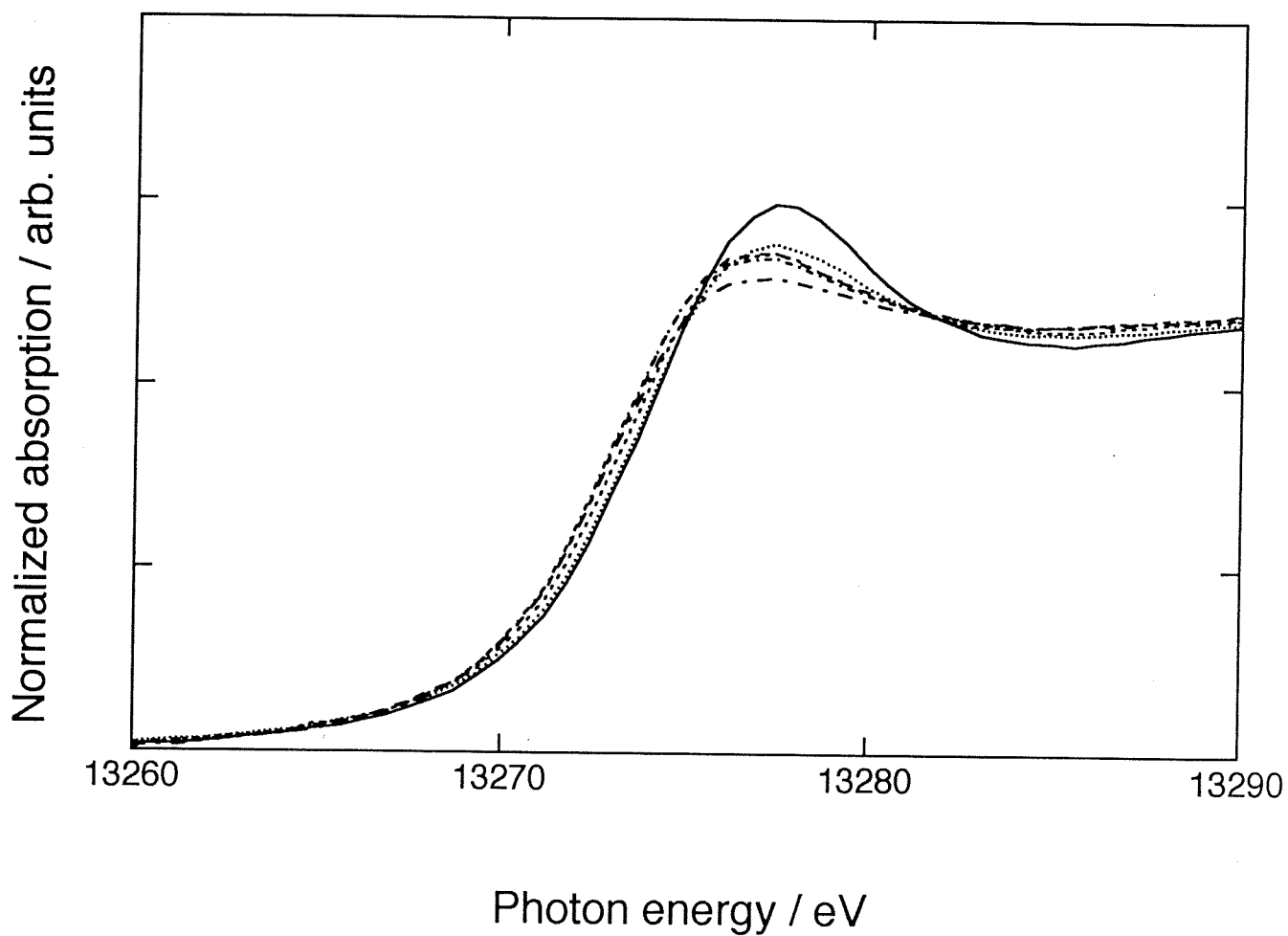


図3-59. H-CO共吸着系のPt L₂-edge XANESスペクトル。

CO 8.0 kPa存在下 (—), $\theta_{\text{CO}}=0.8$ (.....)

$\theta_{\text{CO}}=0.6$ (.....), $\theta_{\text{CO}}=0.5$ (---),

$\theta_{\text{CO}}=0.4$ (.....), $\theta_{\text{CO}}=0.2$ (---)。

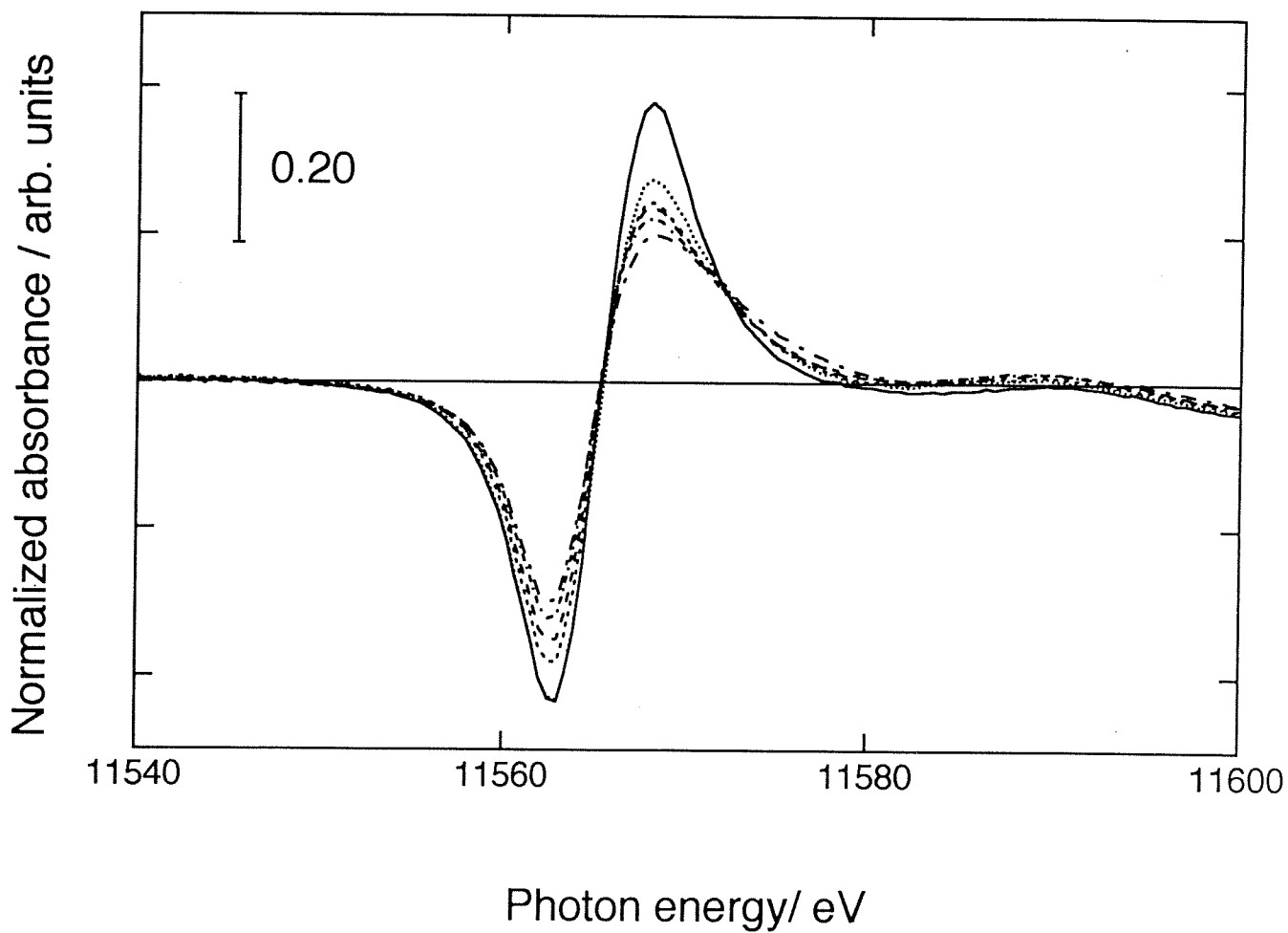


図3-60. H-CO共吸着系のPt L_3 -edge XANES差スペクトル。

CO 8.0 kPa存在下 (—) , $\theta_{CO}=0.8$ (.....)

$\theta_{CO}=0.6$ (-----) , $\theta_{CO}=0.5$ (---) ,

$\theta_{CO}=0.4$ (.....) , $\theta_{CO}=0.2$ (---) 。

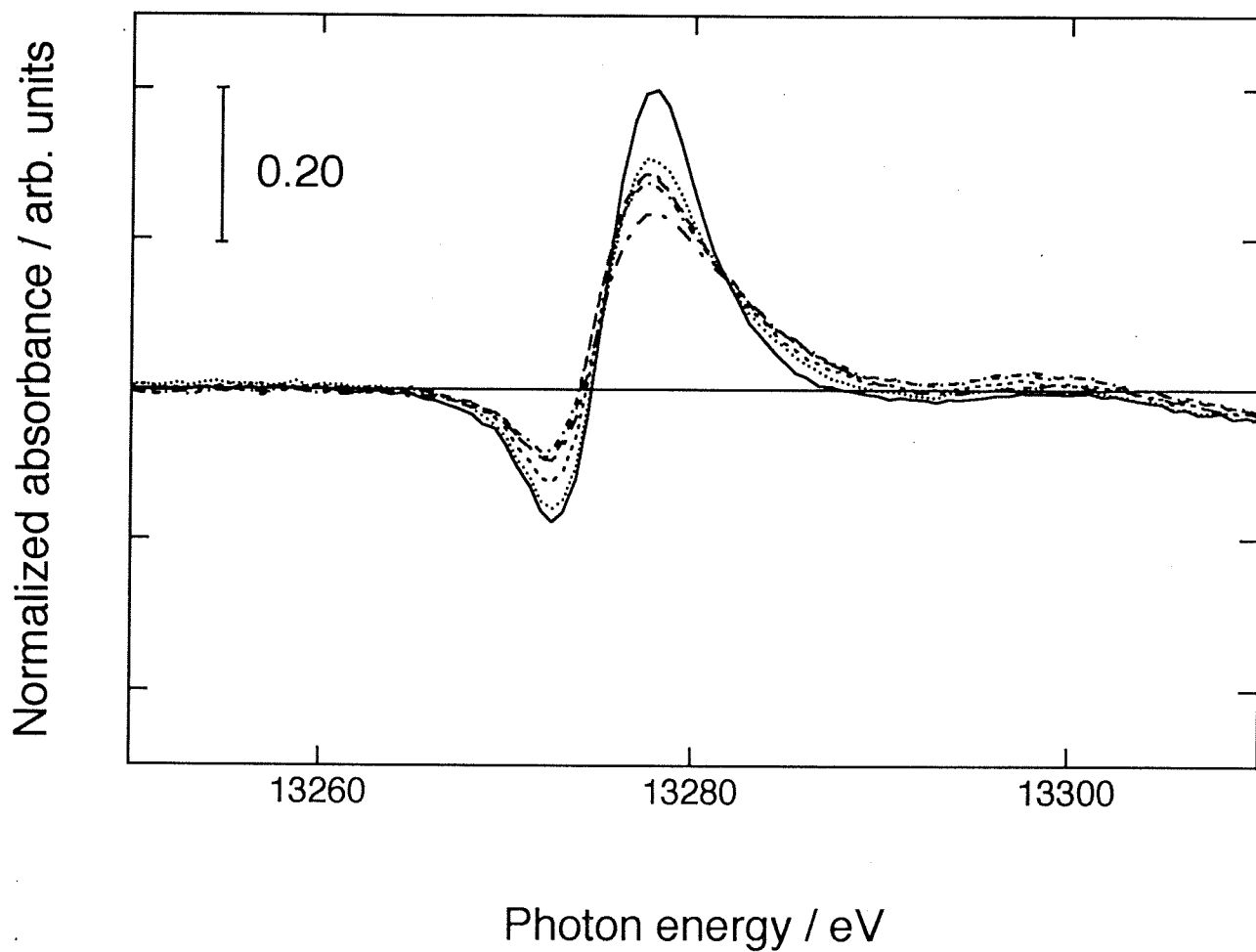


図3-61. H-CO共吸着系のPt L₂-edge XANES差スペクトル。

CO 8.0 kPa存在下 (—) , $\theta_{\text{CO}}=0.8$ (.....)

$\theta_{\text{CO}}=0.6$ (.....) , $\theta_{\text{CO}}=0.5$ (---) ,

$\theta_{\text{CO}}=0.4$ (.....) , $\theta_{\text{CO}}=0.2$ (---) 。

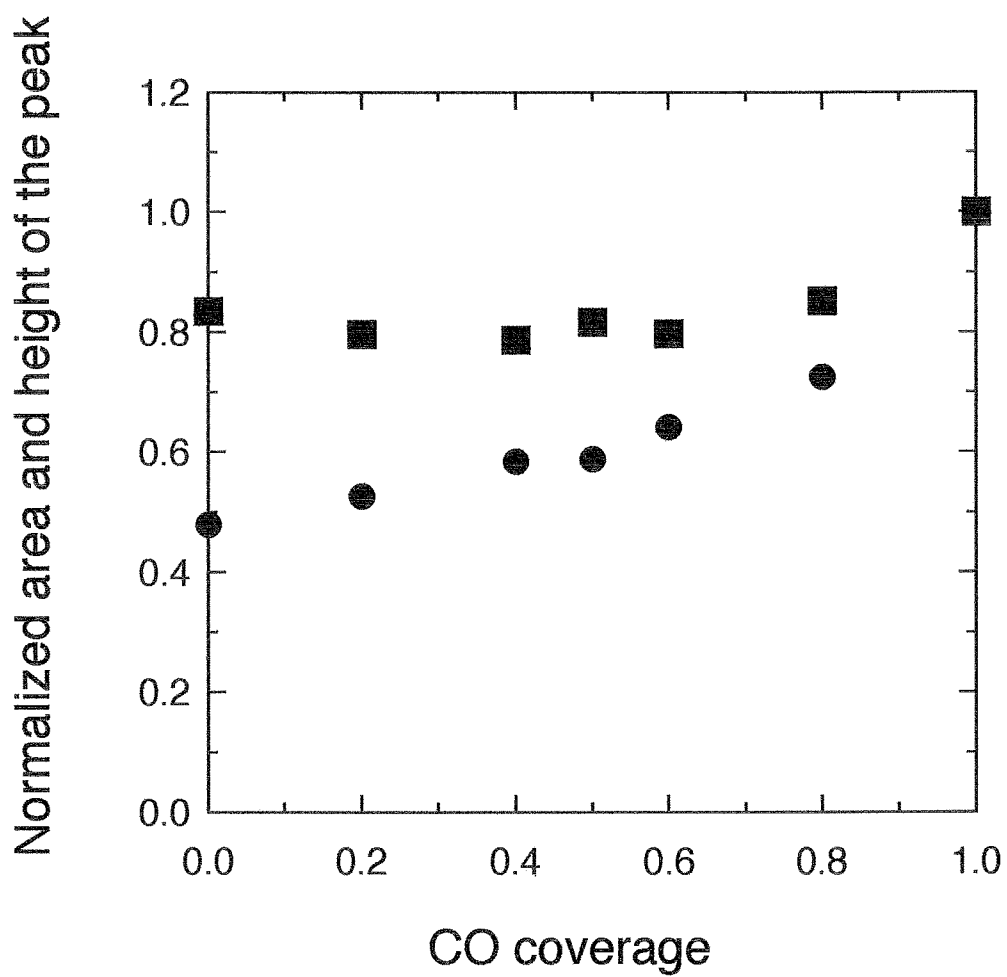


図3-62. H-CO共吸着系におけるPt L₃-edge XANES差スペクトルのピーク面積及びピーク高さとのCO被覆率の関係。ピーク面積 (■), ピーク高さ (●)。

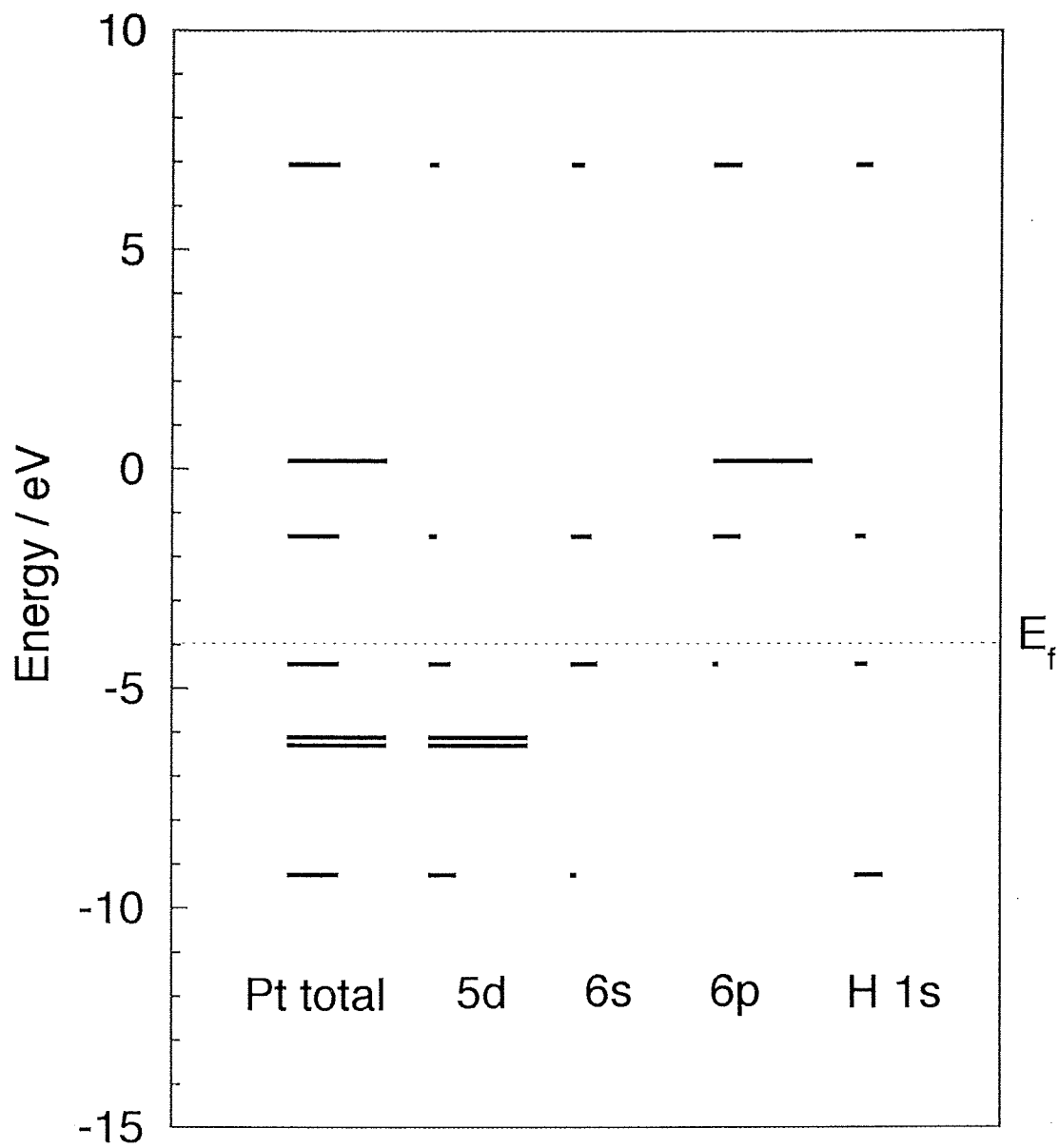
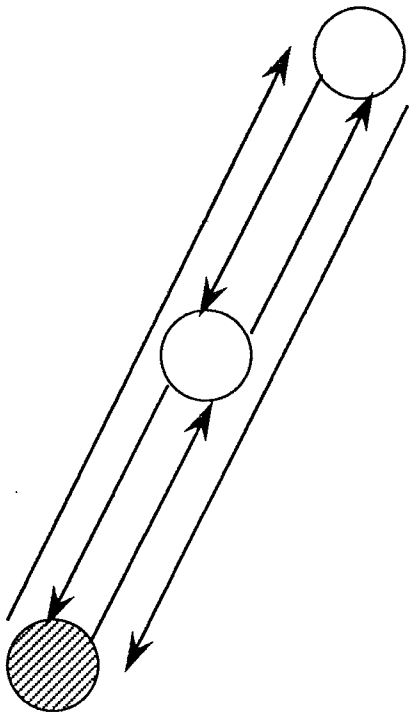
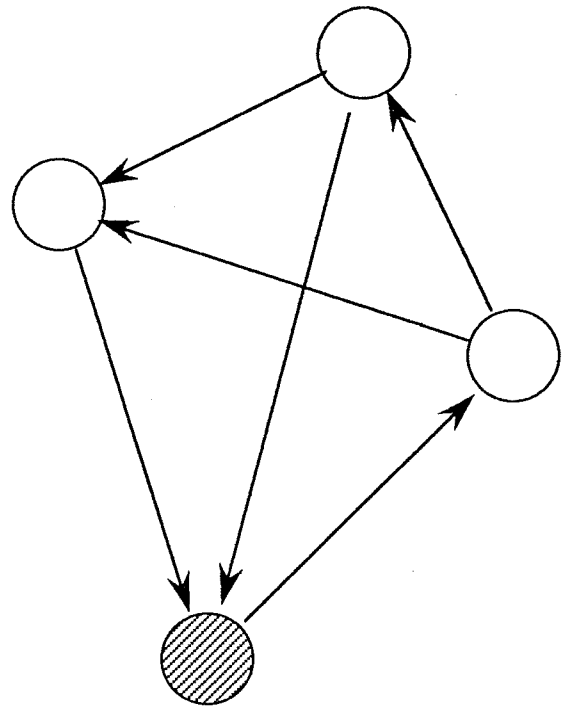


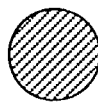
図3-63. Pt-H系のDOSプロット。(E_f: Fermi準位)



(a) MS-1 過程



(b) MS-2過程

 : X線吸収原子

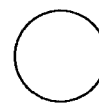
 : 散乱原子

図4-1. MS-1多重散乱過程 (a) と、MS-2多重散乱過程(b)。