

アナリティカルレポート

実験室系 XAFS 装置によるシリカ担持白金触媒前駆体のその場測定条件の検討及び熱分解過程での白金 5d 軌道空孔密度分析

山本 孝^{*1,2}, 宮本 一範¹, 近藤 正哉², 行本 晃¹

1 緒 言

担持白金触媒は排ガス浄化, 改質, 燃焼, 水素化など幅広く利用されており, 近年は燃料電池の電極触媒としての利用が急増するなど, 現代産業界にとって不可欠な触媒群のひとつである^{1)~3)}. 触媒材料は共存ガス, 温度等によりその化学形態が変化することも多く, 反応場での化学種解析, 動的挙動を観察することは高機能触媒及びプロセス開発/改良のために重要である. X線吸収分光法(XAS)は対象とする元素選択的な局所構造, 電子状態等を評価可能な分析手法であり, 長周期構造を必要としないこと, X線さえ透過すれば気体, 液体などが共存するその場観察が可能等の長所より, 特に触媒材料の評価に対して有力手法として多用されている.

X線吸収スペクトル測定は放射光の強力なX線を利用して行うことが一般的である. 放射光施設では短時間で良質なスペクトルを測定することが可能であり, 汎用測定, その場測定にとどまらず, より高い空間, 時間分解能を目指した研究も行われている. しかしながら放射光実験を実施するためには課題申請及び採択が必要であり, 希望に応じた随時測定というわけにはいかない. また共同利用が原則であるため, 測定日時, 期間等に制限があり, 必ずしも測定環境を自由に設計できるわけではない. そのため放射光施設の稼働状況に影響されず, また比較的自由に測定可能である実験室系装置^{4)~8)}を利用した広域X線吸収微細構造(EXAFS), X線吸収端近傍構造(XANES)キャラクターゼーション及び測定条件の検証は依然として有要である. X線分光法に対する実験室系装置の最大の弱点は, そのX線強度が放射光施設の偏光電磁石光源より数桁低い⁹⁾ために可能な実験内容が制限され, 一測定に対して長時間を要することである. しかしながら装置特性を把握し, エネルギー分解能と光量及び測定時間を勘案した設定及び測定系を選択することにより放射光施設での実験と遜色ない結果

を得ることも可能である.

Pt化合物のL3殻XANESスペクトルにはホワイトラインと呼ばれる鋭いピークが吸収端に重畳して観測される. この特徴的なピークは $2p_{3/2}$ から5d空軌道への電気双極子遷移が主であり, 特に白金族の酸化状態の評価に多用されている. しかしながら白金化合物では形式電荷が同一であっても配位原子の種類によりホワイトライン強度が著しく異なることが知られており¹⁰⁾¹¹⁾, 異元素が結合する可能性のある, または共存する可能性のある系ではホワイトライン強度を比較するのみで価数評価を行うことは困難である. そのためMansourらはL3, L2殻XANESスペクトルを簡便な手法で解析することで白金種の5d軌道空孔密度を定量的に見積もり, 価数として数値化することは一線を画した手法を開発しており¹²⁾, 触媒材料の評価等に多用されている. 本研究では実験室系X線吸収分光分析装置にて低濃度担持白金触媒実試料の電子状態をその場測定法にて評価することを目的とし, そのための測定条件の検討及び適用例としてシリカ上での白金塩熱分解過程分析を行った. 担持白金触媒では反応温度数百K以上での使用を目的とする場合, 一般に前駆体を空気中所定温度で焼成後, 還元処理を施してから反応に供する. 同一組成であっても調製方法によって粒子径や触媒特性が異なる場合があることは広く知られている. たとえばアルミナ担体では, 前駆体, 焼成及び還元条件が分散度や触媒活性, 選択性に及ぼす影響について触媒学会参照触媒委員会にて詳細に検討されている¹³⁾¹⁴⁾. 反応に供する触媒調製後の物性評価は広く行われており, 近年は時分割を含むその場測定でのXAFS実験が放射光施設を利用して活発に実施されている. しかしながら金属塩から貴金属ナノ粒子へ変化する過程に関する研究は溶液中での報文が大半であり, 触媒担体上で前駆体が分解する白金種の挙動を*in situ* XAFS法で検討した例¹⁵⁾は数少ない. その場測定ではなくとも, 前駆体熱分解過程を検討した例はPt(NH₃)₄(OH)₂/SiO₂の空気下について所定温度で空気焼成後の試料を窒素雰囲気下でEXAFS解析¹⁶⁾を行い, 諸成分の昇温脱離プロファイルを解析して熱分解挙動を検討¹⁷⁾した例など限られている.

* E-mail: takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp

¹ 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

² 徳島大学総合科学部総合理数学科: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

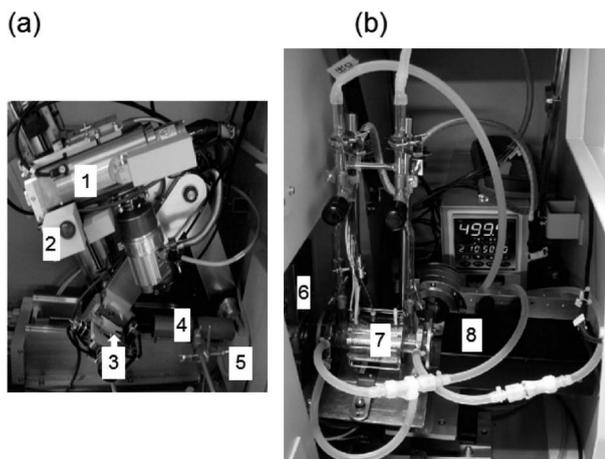


Fig. 1 Photographs of a laboratory type X-ray absorption spectrometer

Optical hutch (a) and the experimental hutch (b). 1: X-ray tube, 2: divergence slit (DS) 1, 3: monochromator crystal, 4: helium path, 5: receiving slit (RS), 6: Ar-filled proportional counter, 7: *in situ* XAFS cell, 8: scintillation detector.

2 実 験

担持白金触媒前駆体は塩化白金酸またはテトラアンミンジクロロ白金酸水溶液を非晶質シリカ (JRC-SIO-9A, $305 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に 353 K で含浸, 蒸発乾固, 383 K で一晚乾燥することにより調製した (含浸法). Pt 担持量は 2 wt% とした. X 線吸収スペクトル測定は実験室型 XAFS 装置 R-XAS Looper⁷⁾ (リガク製) を用い, 所定温度の空気気流下, 透過法にて行った. 標準試料は市販品を窒化ホウ素で希釈後ディスク成型し, 室温下, 透過法での測定に供した. その場測定システムを組み込んだ装置を Fig. 1 に示す. 開放型 X 線管球は Mo ターゲット及び LaB₆ フィラメントを装着し, 印加電圧及び管電流はそれぞれ 26 kV, 50 mA とした. 分光結晶として Si(620) または Si(400), 試料前及び試料後検出器としてアルゴンガス封入比例計数管及びシンチレーション検出器をそれぞれ用いた. 計測された数値に対する補正は行っていない.

XANES スペクトルの抽出及び規格化は Tanaka らの手法¹⁸⁾¹⁹⁾ にて, Igor Pro にて作成したプログラム²⁰⁾ で行った. Pt 5d 軌道空孔密度 (h_T) は L3, L2 殻 XANES スペクトルを Mansour らの提案した手法¹²⁾ を用いて求めた. 解析の標準は白金箔のスペクトルを用い, h_T は $0.3^{12)}$ とした.

3 結果と考察

3・1 分光結晶及びスリットサイズ

X 線吸収分光法では統計精度を稼ぐために強力な X 線が必要である. 吸収端付近の微細な構造を計測するためには高いエネルギー分解能が要求され, 格子面間隔が小さい分

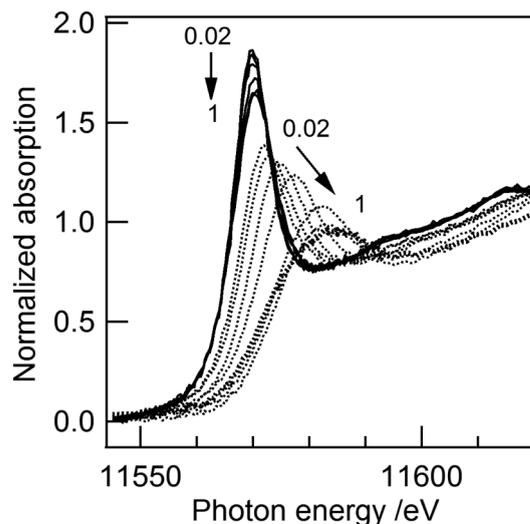


Fig. 2 Pt L3 edge XANES spectra of PtO₂ recorded with different monochromator crystal and receiving slit (RS) widths

Solid lines, Si(620); $2d=1.718 \text{ \AA}$; dotted lines, Si(400); $2d=2.715 \text{ \AA}$. RS: 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 and 1 mm.

光結晶の選択が望ましい. しかしながら格子面間隔が小さい高指数面を利用すると X 線強度は低下することから実験室系装置ではエネルギー分解能と光強度の両立は困難であり, 目的とする解析が可能かつ現実的な測定時間となる条件設定が必要である. 二種類の分光結晶を用いて受光スリット (RS) サイズを変化させて測定した PtO₂ の Pt L3 殻 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す. Si(620) 分光結晶を使用したとき, スリット幅を 0.02 から 1 mm まで広げた際のスペクトル形状はホワイトライン高さが 10% 程度低下するのみであった. 一方 Si(400) を用いた場合にはホワイトライン高さが著しい低下に加えて見かけ上の吸収端位置が高エネルギー側へシフトした. さらに太い点線で示した RS 1 mm で測定されたスペクトルでは, RS 0.5 mm より吸収端が低エネルギー側へシフトする傾向の逆転が観察された. このことはエネルギー分解能が低下した場合にはピーク高さ, エネルギーのみならず見かけ上の吸収端が変化すること, また変化傾向も一様ではないことを示している. 受光スリット幅に対する規格化された各スペクトルのホワイトライン高さ及び入射 X 線強度を Fig. 3 にまとめた. Si(620) 分光結晶を使用したときのホワイトライン高さは格子定数の大きな Si(400) を用いた場合より高いが光強度は一桁低かった. 著者らは実験室系装置を用いた Cr K 殻 XANES スペクトルのプリエッジ強度を利用した六価クロム種の定量において, 分解能を犠牲とした高感度設定でも簡易定量が可能であることを報告している^{21)~23)}. しかしながら Si(400) を利用した場合には, 同一条件において PtO₂ と Pt 箔がほぼ同じホワイトライン高さとなる程度ま

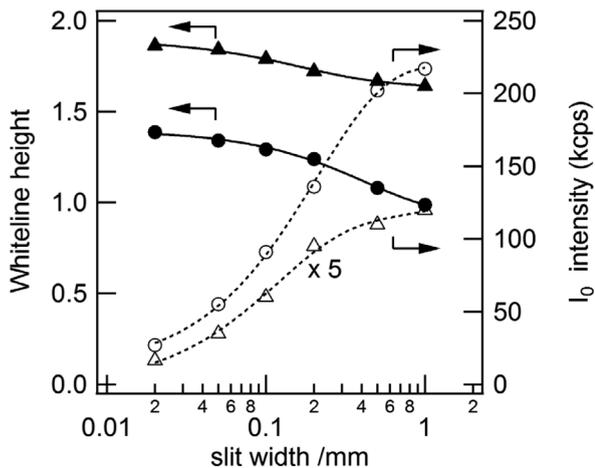


Fig. 3 Receiving slit-width dependences on incident X-ray intensity and whiteline height of Pt L3 edge XANES spectrum of PtO₂
Triangle, Si(620); circle, Si(400).

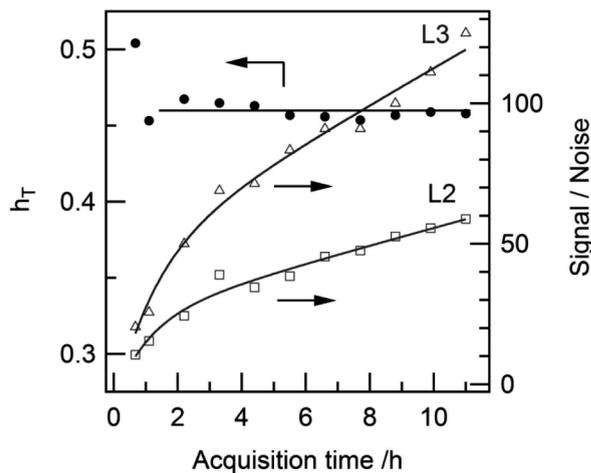


Fig. 5 Acquisition time dependence on the signal-to-noise ratios of Pt L3 and L2 edge XANES and evaluated unoccupied 5d orbitals on H₂PtCl₆/SiO₂
Circle, h_T; triangle, S/N for L3 edge XANES; square, S/N for L2 edge XANES.

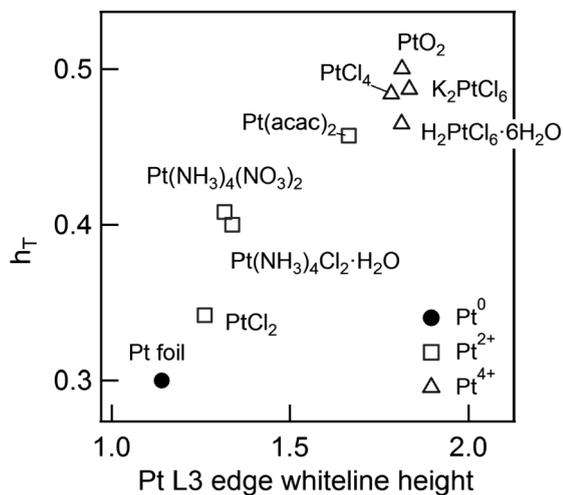


Fig. 4 Evaluated total number of unoccupied Pt 5d orbitals (h_T) of platinum compounds against the Pt L3 edge whiteline height

でスペクトルが鈍った。したがってエネルギー分解能を必要とする XANES 解析には Si(620), 入射光量を必要とする EXAFS 解析には Si(400) と分光結晶の使い分けが必要であることが確認された。Fig. 4 に Si(620) 分光結晶で測定した形式電荷の異なるさまざまな白金化合物の XANES スペクトルを Mansour らの手法¹²⁾で解析して空孔密度を求め、L3 吸収端でのホワイトライン高さで整理した図を示す。これまで指摘¹⁰⁾¹¹⁾されているとおり、ホワイトライン高さは酸化数ではなく 5d 空軌道密度を反映していることは明らかである。

試料後の透過 X 線用検出器として装着されているシンチレーション検出器は大強度 X 線が入射すると飽和しやすい特徴がある²⁴⁾。実際入射 X 線強度を変えて波高をモニタし

たところ、出力係数率 100 kcps 以上ではパイルアップが顕著であり、吸収スペクトルが歪んだ。したがってたとえ実験室系であっても Si(400) 分光結晶を利用する際は検出器の波高確認を行い、入射 X 線強度の調整が必要となることがあることが確認された。以降、本研究におけるその場 XANES 測定では入射 X 線強度と分解能を勘案し、Si(620) 分光結晶、受光スリットサイズ 0.2 mm で行うこととした。

3.2 計測時間

次に白金として 2 wt% 含む担持触媒を解析するに際しての有意な解析結果を得るために要する測定時間の検証を行った。シリカ担体では全吸収を 3 以下に抑えるために成型された試料の透過スペクトルでは吸光度ジャンプ量は L3, L2 吸収端でそれぞれ 0.25, 0.12 程度であり、特に L2 XANES でノイズがやや目立った。規格化された XANES スペクトルにおいて、平均変動幅の逆数はシグナルに対するノイズ (S/N) 比に相当する。積算 10 秒の測定を繰り返した際の S/N 比及び解析して得た Pt 5d 空孔密度を Fig. 5 に示す。Fig. 6 は H₂PtCl₆/SiO₂ 触媒の X 線吸収スペクトルを一点当たりの積算 10 秒、合計 70 分で計測したものである。図中には解析して得た Pt L3 (11.6 keV), L2 吸収端 (13.3 keV) XANES スペクトルを重ね合わせたものを示している。ここではそれぞれ Pt 箔の見かけ上の吸収端位置をゼロとし、そこからのエネルギー差 (ΔeV) を横軸とした。積算を重ねることにより L3, L2 吸収端 XANES とも S/N は向上したが、h_T 値は 70 分以上ではほぼ一定であった。担体の構成元素及び白金担持量により透過 X 線量及びエッジジャンプ量は異なるが、透過法で計測可能な下限 1 wt% 程度の試料の Pt 5d 空孔密度を評価するために必要な最短時

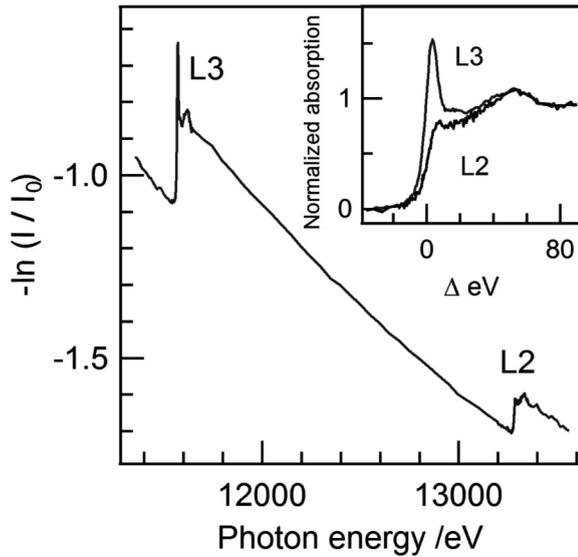


Fig. 6 Pt L-edge X-ray absorption spectrum of 2 wt% $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$

Acquisition time, 10 s pt^{-1} ; I_0 , intensity of incident X-ray; I , intensity of transmitted X-ray.

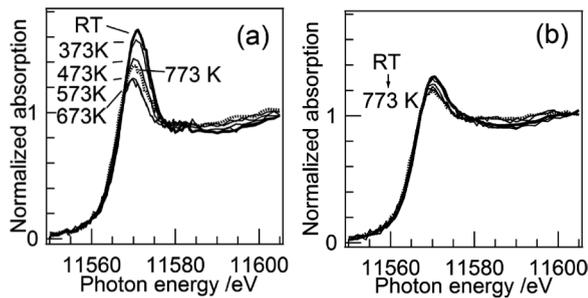


Fig. 7 Pt L3 edge XANES spectra of $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$ (a) and $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ (b) recorded at different temperature under an air-stream

Bold lines, room temperature; dotted lines, 773 K.

間は、Pt L3 XANES スペクトルについて $S/N=30$ を目処として決定すれば良いことが示された。

3.3 実試料の分析

一般に担持白金触媒は各種酸化物担体に白金塩を担持、所定温度で熱分解、還元処理を行った後に反応に供される。上述のとおり決定した条件にてシリカ担持塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$) またはテトラアミン白金塩化物 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$) を空気気流下、所定温度で測定した Pt L3 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 7 に示す。塩化白金酸塩は加熱とともにホワイトライン強度は減少し、573~673 K で最も低くなったのちに 773 K でやや増加した。二価テトラアミン塩の場合、変化程度は小さいながら単調に減少した。処理温度の関数として空軌道密度を求めた結

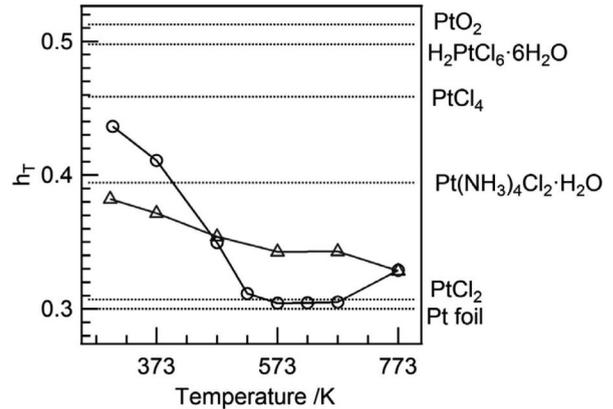


Fig. 8 Changing unoccupied d-electron state of a platinum species on silica upon thermal treatment in air

Circle, $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$; triangle, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$.

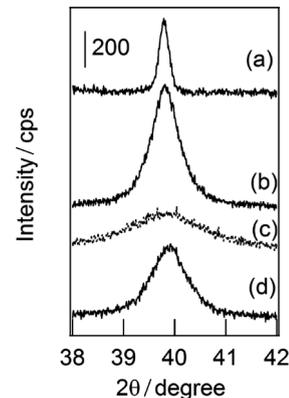


Fig. 9 Cu $K\alpha$ XRD patterns of $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$ calcined at 773 K (a), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ calcined at 773 K (b) and 673 K (c), and $\text{Pt}^{2+}/\text{SiO}_2$ calcined at 773 K (d).

果を Fig. 8 に示す。図中には白金化合物のスペクトルを解析して得た h_T 値もあわせて示した。いずれの場合も 573 K まで空孔密度は減少し、熱分解に伴い還元が進行し、その酸化状態変化が定量的に評価可能であることが確認された。

別途、空気気流下の電気炉で 773 K 焼成した触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンの 40 度付近の拡大図を Fig. 9 に示す。今回 *in situ* XANES 測定実験に供した含浸法 (IMP) で調製した $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$ (IMP), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ (IMP) に加え、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ (IMP) の 673 K 焼成体及び $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液の pH を 10 に調整してイオン交換法 (IE) で担持した $\text{Pt}^{2+}/\text{SiO}_2$ (IE) の焼成体の XRD パターンも示している。ここで観察される回折線は Pt 金属の 111 反射に対応するものである。この線幅は粒子径と対応しており、見積もられた白金粒子径の序列は $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$ (IMP-773, 1000 Å) > $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{SiO}_2$ (IMP-773, 200 Å)

> Pt²⁺/SiO₂ (IE-773, 160 Å) >> Pt(NH₃)₄Cl₂/SiO₂ (IMP-673, 67 Å) であった。また Fig. 9a と 9b のピークを比較すると, 9a では線幅は狭く, その強度は低い。このことは H₂PtCl₆/SiO₂ (IMP-773) 上の還元された白金種は Pt(NH₃)₄Cl₂/SiO₂ (IMP-773) 上のものより大きい粒子径ながらも単一成分ではなく, なんらかの XRD 未検出の白金種が共存することを示唆している。前述のとおり Pt L₃ 殻 XANES では Pt-Cl 結合のみから形成される白金化合物のホワイトライン強度が Pt-O 結合のみの化合物より低いことが報告されており¹⁰⁾, 著者らも再現する結果を得ている。H₂PtCl₆/SiO₂ は, 空気下では 423, 473, 573, 723 K 付近の四段階を経て熱分解することが TG-MASS による検討にて確認されている²⁵⁾。また所定温度での焼成体の XRD 測定を行うことにより, PtCl₅, PtCl₂ 種を経て金属 Pt と分解していくことも提案されている²⁶⁾。したがって本研究における 573~773 K 焼成 H₂PtCl₆/SiO₂ 上の白金種は, ゼロ価白金粒子に加えてカチオン性を帯びかつ塩素が結合した化学種として存在し, 673 K 以上で白金-塩素結合が解離したと想定すると, 一連の 5d 軌道の電子密度変化と矛盾しない。今後 EXAFS 解析を行うことにより化学種が明らかになり, 詳細かつ定量的な動的挙動に関する情報が得られる可能性がある。

4 結 言

以上, 実験室系装置にて担持白金触媒のその場測定を行うための測定条件の検証, 及び実際の熱分解過程に関する測定例を示した。実験室系装置は光量の制限があり, 必ずしも放射光施設と同等の評価が可能なのではない。しかしながら必要とする解析結果, 試料体系及び測定条件を適切に選択すれば, 本系のような低濃度試料でも現実的な時間で十二分に有用なスペクトル取得が可能であることが示された。担持白金ナノ粒子触媒が形成される過程の解明は, 触媒特性の理解及び高機能化, 使用量削減などに対して指針を与える可能性のある重要な課題であり, 本実験室系装置を活用し, 検討を進める所存である。

謝 辞

実験室系 X 線吸収分光分析装置は文部科学省平成 21 年度補正予算により導入された。導入に尽力いただいた徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部今井昭二教授に感謝します。(株)リガク田口武慶氏には測定上の貴重な助言をいただいた。本研究の一部は JSPS 科研費 25630369 の助成により行われた。

(本論文は, 第 75 回分析化学討論会 (平成 24 年 5 月 24 日) において, 一部発表)

文 献

- 1) 岩本正和: “環境触媒ハンドブック”, (2001), (エヌ・ティー・エス).
- 2) 室井高城: “工業貴金属触媒”, (2003), (ジェテイ).
- 3) 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英: “新版 新しい触媒化学”, (2013), (三共出版).
- 4) G. S. Knapp, H. Chen, T. E. Klippert: *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 1658 (1978).
- 5) K. Tohji, Y. Udagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 882 (1983).
- 6) K. Nishihagi, A. Kawabata, K. Taniguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 258 (1993).
- 7) T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji, K. Shinoda: *J. Synchrot. Radiat.*, **8**, 363 (2001).
- 8) G. T. Seidler, D. R. Mortensen, A. J. Remesnik, J. I. Pacold, N. A. Ball, N. Barry, M. Styczinski, O. R. Hoidn: *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 113906 (2014).
- 9) 渡辺 誠, 佐藤 繁: “放射光科学入門 改訂版”, (2010), (東北大学出版会).
- 10) F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Gregor, G. H. Via, J. H. Sinfelt: *J. Chem. Phys.*, **70**, 4849 (1979).
- 11) 山本 孝, 行本 晃: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 555 (2013).
- 12) A. N. Mansour, J. W. Cook Jr, D. E. Sayers: *J. Phys. Chem.*, **88**, 2330 (1984).
- 13) 松橋博美, 三浦 弘, 西山 覚: 触媒, **44**, 71 (2002).
- 14) H. Matsuhashi, S. Nishiyama, H. Miura, K. Eguchi, K. Hasegawa, Y. Iizuka, A. Igarashi, N. Katada, J. Kobayashi, T. Kubota, T. Mori, K. Nakai, N. Okazaki, M. Sugioka, T. Umeki, Y. Yazawa, D. L. Lu: *Appl. Catal. A*, **272**, 329 (2004).
- 15) T. Shishido, H. Nasu, L. Deng, K. Teramura, T. Tanaka: *J. Phys., Conf. Ser.*, **430**, 012060 (2013).
- 16) A. Goguet, M. Aouine, F. Aires, A. De Mallmann, D. Schweich, J. P. Candy: *J. Catal.*, **209**, 135 (2002).
- 17) A. Goguet, D. Schweich, J. P. Candy: *J. Catal.*, **220**, 280 (2003).
- 18) T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 2987 (1988).
- 19) 吉田郷弘, 田中庸裕: X 線分析の進歩, **19**, 97 (1988).
- 20) T. Yamamoto, S. Mori, T. Kawaguchi, T. Tanaka, K. Nakanishi, T. Ohta, J. Kawai: *J. Phys. Chem. C*, **112**, 328 (2008).
- 21) 宮内宏哉, 山本 孝, 北垣 寛, 中村知彦, 中西貞博, 河合 潤: 鉄と鋼, **95**, 864 (2009).
- 22) 宮内宏哉, 中西貞博, 山本 孝, 河合 潤: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 321 (2009).
- 23) 山本 孝, 近藤正哉: X 線分析の進歩, 印刷中.
- 24) 岸本俊二, 田中義人: “放射光ユーザーのための検出器ガイド—原理と使い方”, (2011), (講談社).
- 25) D. Radivojevic, K. Seshan, L. Lefferts: *Appl. Catal. A*, **301**, 51 (2006).
- 26) S. Kaneko, M. Izuka, A. Takahashi, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura: *Appl. Catal. A*, **427**, 85 (2012).

Analysis of d-Electron State of Platinum Salts on Silica During Thermal
Decomposition by a Laboratory-type X-ray Absorption Spectrometer
– Choice of Parameters for *in situ* Experiments –

Takashi YAMAMOTO^{*1,2}, Kazunori MIYAMOTO¹, Masaya KONDO² and Akira YUKUMOTO¹

* E-mail : takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp

¹ Department of Regional Science, Graduate School of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijyosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

² Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijyosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

(Received August 18, 2015; Accepted September 25, 2015)

The decomposition behavior of H_2PtCl_6 or $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ supported on amorphous silica was investigated by X-ray absorption near edge spectroscopy using a laboratory-type spectrometer. The choice of a monochromator crystal, the slit width and the acquisition time for *in situ* measurements of catalyst samples is discussed. The whiteline intensities at the Pt L3 edge XANES did not always reflect on the oxidation state of the platinum species, but on the d-orbital occupancy, as pointed out previously. The changing behavior of the Pt d-orbital occupancy of platinum species on silica upon a thermal treatment in air was evaluated by Pt L2,3 edge XANES with Mansour's method. Metallic platinum formed on silica after calcination at 773 K under air, but cationic platinum species were suggested to have remained.

Keywords: silica-supported platinum catalyst; *in situ* XANES; laboratory-type XAFS spectrometer; d-electron occupancy.