

## 《 解 説 》

ゼオライト担持貴金属クラスター触媒の  
*in-situ* XAFSによる構造解析

阪東恭子

産業技術総合研究所

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) は、ゼオライト細孔内に担持された金属クラスター等微粒子の解析に適した手法である。また、このような微粒子は非常に反応性に富んでいるため、反応雰囲気の変化でも構造を変えてしまう可能性がある。したがって、ある反応中における活性な金属クラスターの構造を正確に捉えるためには、*in-situ* で測定することが不可欠である。本稿では、*in-situ* XAFS を利用したゼオライト担持触媒の解析例として、① Rh イオン交換 Y 型ゼオライト (RhY)、② USY 担持 Pd-Pt バイメタリック触媒 (Pd-Pt/USY) の研究例を紹介する。RhY 触媒中の Rh 粒子は非常に反応性の高い粒子で反応雰囲気の変化で容易に構造を変えてしまうので、まさに *in-situ* 測定が不可欠な触媒の 1 例である。Pd-Pt/USY は、活性サイト形成前後の構造変化の観察から活性サイト構造に関する情報を得た例であり、構造の微細な変化を追う事が出来るという *in-situ* 測定のもう一つの特徴を利用した例となっている。

## 1. はじめに

酸化物担体上に担持されたクラスターサイズの金属活性種は反応雰囲気によってその構造を大きく変化させる<sup>1,2)</sup>。アルミナやシリカといったアモルファス担体を用いた場合、これらの活性クラスター構造は反応の進行とともにアグリゲーションを起こし壊れてしまうと共に、失活してしまうことが多い。これに対して、ゼオライト等の均一な細孔構造を利用し、その中にクラスター構造を構築することで細孔サイズのクラスターを比較的安定に触媒上に導入することが可能になる<sup>3)</sup>。更にこれらのクラスターサイズの活性サイトは担体のゼオライトの細孔構造、酸点等と協奏的に作用し非常に特異な高い活性を示す。このゼオライト担持金属触媒の特異な活性を解き明かすには、担体の物理的・化学的特性を明らかにすると共に、担持された金属サイトがゼオライト構造の中のどのような場所でどのような構造をとり反応に作用しているのかを正確に捉えることが不可欠である。

ところが、ゼオライト細孔内に入るようなサイズの金属クラスターを構成する粒子では、1 クラスターを構成する半数以上の原子がクラスターの表面に存在することになる。例えば、Y 型ゼオライトスーパーケージにちょうど入る Rh クラスターを考えると、55 原子程度からなる球形粒子が想定されるが、この粒子に含まれる 55 原子のうち約 76 % に当たる 42 原子がクラスター表面を構成している。反応条件下ではこれらの原子は反応物と直接相互作用を持ち、場合によっては構造を変化させてしまう。したがって、ゼオライト担持金属触媒の触媒作用を正確に理解するためには、反応条件下で活性な金属サイトの構造がどうなっているのかを捉えることが必要である。

本稿では、*in-situ* XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を用いてゼオライト中の金属サイトの構造解析を行った結果と現状について報告する。XAFS 解析は、X 線吸収端の前後にあらわられる微細構造から、X 線吸収原子周りの構造 (原子間距離・配位数等) に関する情報を得る解析法であるが、吸収原子周りの数 Å 程度の均一性があれば解析可能で、X 線回折の様な長周期的構造を解析上必要としないので触媒表面上の金属クラスター等の解析には最適な手法である。更に、金属原子の X 線吸収端エネルギー

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

産業技術総合研究所

e-mail: kk.bando@aist.go.jp

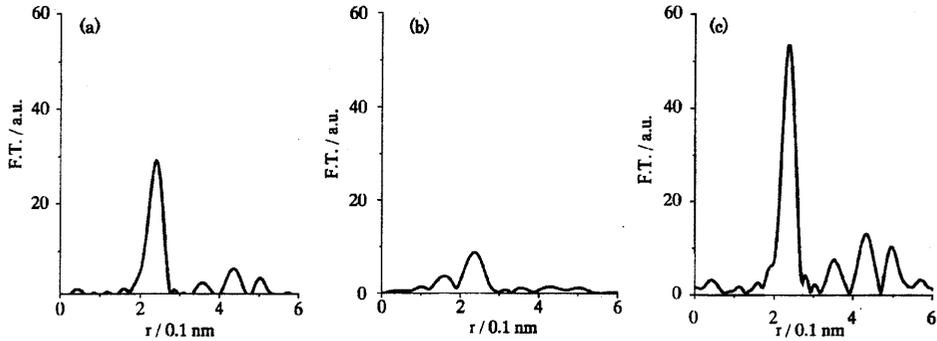


図1 5 wt% Rh イオン交換Y-型ゼオライト (RhY) について測定したRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ , "k"は光電子の波数, " $\chi$ "は規格化されたEXAFS振動)のフーリエ変換。(a) 723 Kで還元処理したもの。(b) 反応 (523 K, 全圧3 MPa, 反応ガス組成25%  $\text{CO}_2$ +75%  $\text{H}_2$ )をクエンチしたもの。(c) 反応後723 Kで還元処理したものの。

が $>8$  keVの領域にある場合は軽元素等からなる反応物によるX線の吸収は小さく、高压等の反応条件下でも測定は原理的に可能である<sup>4)</sup>。

*in-situ*で観察する利点は、反応条件下の真の姿が観察できるということのほか、同じサンプルを継続的に測定することで、サンプルの厚みやロットによる誤差を抑え、微細に変化する部分の情報を抽出することが出来るという点にある。金属クラスターの構造をXAFSの1スペクトルよりモデルを立て、フィッティングして決定することも不可能ではないが、複数のモデルの候補の中から、一つのモデルを選び出すのは困難な場合もある。ところが、その金属クラスターの生成過程や生成後の反応による構造変化の過程を追うことで、変化する部分・変化しやすい部分を特定することにより、構造に関する知見を得ることも出来るのである。

このような*in-situ* XAFSの特徴を利用して、著書の属するグループで行ってきた研究例を以下に二つ紹介する。

## 2. Rh イオン交換Y型ゼオライト触媒

Rh イオン交換Y型ゼオライト触媒 (RhY) は $\text{CO}_2$ 接触水素化反応に非常に高い活性を示し、シリカ担体上にRhを含浸担持し調製した触媒に比べて40倍高い活性を示し、メタンを生成する<sup>5)</sup>。なぜこのように高い活性を示すのか、その機構を解明するため、反応条件下における金属活性サイトの構造の決定を試みた。まず、Rhをイオン交換によって担持した触媒は焼成処理後水素中で723 Kで処理しRh金属粒子を

形成させることにより活性化する。その状態での金属の構造を水素吸着・XAFS・TEM等を用いて調べた<sup>6)</sup>。図1(a)に還元後の触媒について測定したRh K-edge EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)のフーリエ変換を示す。0.24 nmに現れているのは、Rh-Rhの散乱によるピークで、これをカーブフィットすると配位数7.6となり、約1.3 nmの大きさの粒子を形成しているものと推定された。その後 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2$ を $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ の比で混合したの混合ガス流通下523 Kで反応を行った。反応時間の進行と共に活性は低下して行くが、反応終了後 $\text{H}_2$ 中で処理することによりほぼ活性が回復したことから (図2)、反応終了後の触媒をリアクターより取り出して再還元すれば反応中の金属の状態と同等の物が得られると考え、再び水素吸着・XAFS・TEM等で調べてみた。図1(c)に反応後の触媒を還元した後測定したRh K-edge EXAFSのフーリエ変換を示す。0.24 nmに現れているRh-Rhの散乱によるピークをカーブフィットすると配位数10.3となり、約3 nmの大きさの粒子を形成しているものと推定された。この段階で、活性な粒子はサイズが3 nmであると考えられたのであるが、だとすると、細孔のスーパーケージに入ることが出来ない。外表面にRh粒子が存在して反応しているとすると、シリカ担体の触媒と活性に大きな差が出る理由が説明できなくなってしまう。やはり、反応中の粒子の構造は3 nmの粒子ではないのではないかと考え、今度は、反応を途中でクエンチし、サンプルを空気にさらすことなく、EXAFSセルに詰め替えEXAFS測定を行った。図1(b)にその結果得られた

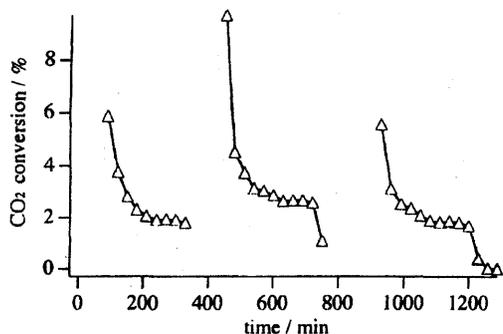


図2 RhY触媒によるCO<sub>2</sub>接触水素化反応の結果。反応条件は反応温度523 K, 全圧3 MPa, 反応ガス組成25 % CO<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>で3回反応を繰り返した。曲線の途切れている部分は、723 Kで触媒を再還元活性化している過程に相当する<sup>5)</sup>。

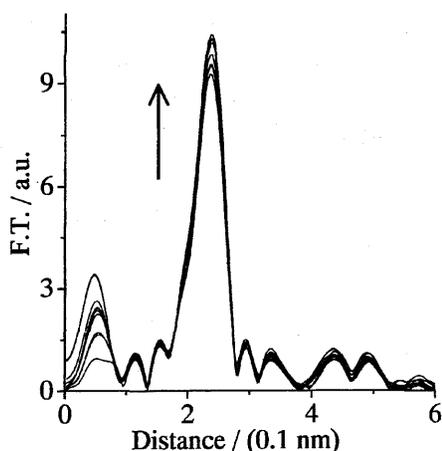


図3 CO<sub>2</sub>接触水素化反応中におけるRhYのRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換。反応条件は反応温度523 K, 全圧3 MPa, 反応ガス組成25 % CO<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>で7分ごとにEXAFS測定を行った<sup>8)</sup>。

Rh K-edge EXAFSのフーリエ変換を示す。Rh-Rhに帰属される0.24 nmのピークのほかに、0.16 nmにRh-Oに帰属されるピークが観測された。この結果から、反応条件下でのRhは約1 nmの粒子と原子状分散状態のRhの混合状態でやはりゼオライト細孔内で反応しているものと推定された。しかしながら、以上3種類の結果はいずれも反応条件下そのもので触媒を観察しているわけではなく、真の活性サイトを見ていない可能性がある。そこで、実際の反応条件下(全圧3 MPa,

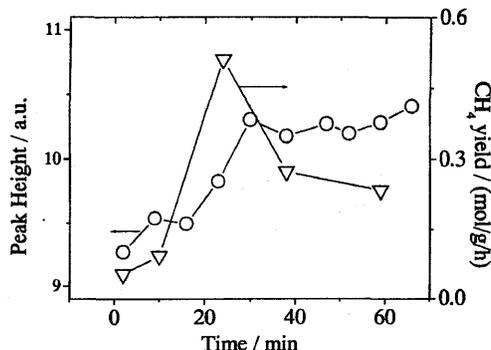


図4 CO<sub>2</sub>接触水素化反応中におけるRhYのRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換のRh-Rhピーク強度の変化とCO<sub>2</sub>接触水素化反応活性(CH<sub>4</sub>生成量)の経時変化<sup>8)</sup>。

反応温度523 K, 反応ガス組成25 % CO<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>, 流量100 ml/min)でのXAFS測定を試みた<sup>7)</sup>。結果は図3に示すとおりで<sup>8)</sup>, カーブフィット解析によりRh-Rhの配位数を求めると、7.3となり、反応前還元後の状態とほぼ同じ状態であることが分かった。すなわち、反応条件下では、Rh粒子は約1.3 nm程度の粒子を形成し細孔内において反応しているものと結論された<sup>7)</sup>。さらに、図3のメインピークに注目してみると反応時間の経過と共に強度が変化していくことが分かる。ピーク強度の変化を反応活性と共にプロットしてみると図4<sup>7)</sup>のように、反応後約20分の時点で活性が最大となるのに対応したピーク強度の増大も観測され、反応の進行と共にRh粒子の形態も変化していることが示唆された。反応進行中の形態の変化についての詳細は検討中であるが、結局、反応中Rh粒子は1.3 nm程度の粒子サイズでゼオライト細孔内に存在し反応していることがわかった。リアクター内で反応→還元→反応を繰り返しても、活性が再現されることから、大気に暴露することがなければこの1.3 nmの粒子構造は保持される物と考えられるが、リアクターから取り出して還元すると全く違う構造(図1(c) 3 nmの粒子)になってしまうことから、反応後の触媒を大気中にさらすことで、Rh粒子に不可逆的な構造変化が起きてしまうことが推定される。反応を途中でクエンチして測定した触媒では原子状分散したRh種によるRh-Oの寄与がEXAFSのフーリエ変換に現れていたが(図1(b)), これは、RhYが非常にair sensitiveでリアクターからEXAFSセルに触媒を移動する際に使用し

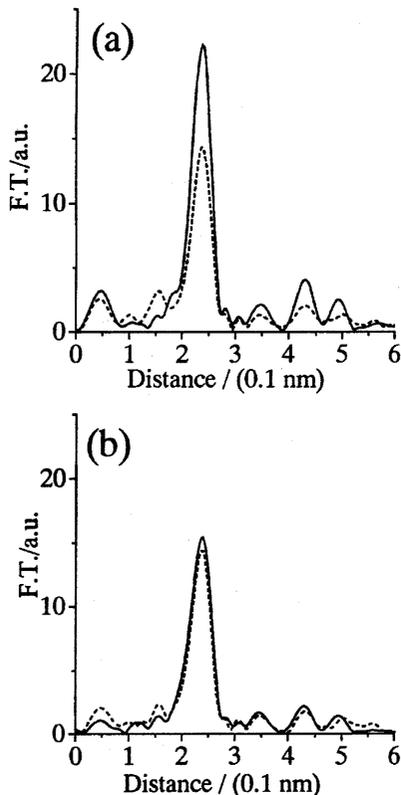


図5 CO<sub>2</sub>接触水素化反応直後および空気導入下における (a) RhY と (b) Li/RhY の Rh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ ) のフーリエ変換。CO<sub>2</sub>接触水素化反応終了後室温まで冷却し Ar に置換して測定 (実線) したのち乾燥空気を導入3分で測定 (破線)<sup>9)</sup>。

たグローブボックス内の微量の残留酸素と反応してしまったものと考えられる。実際 *in-situ* XAFS セル<sup>7)</sup> を用いて反応後室温で乾燥空気を導入しながら EXAFS の測定しそのフーリエ変換を見ると (図5(a))<sup>9)</sup> 瞬時に Rh-Rh ピークの減少と Rh-O ピークの生成が見られる。このように、RhY 上の Rh は非常に反応性が高くガス雰囲気中に敏感に反応し構造が変化してしまう。このような活性サイトは *in-situ* 測定を用いて構造変化を正確に捉えなくてはならない。

RhY 触媒に含浸法で Li を添加した触媒は (Li/RhY)、CO<sub>2</sub> 接触水素化反応の選択性が RhY と全く異なり、CO がメインとなる。しかも、Li/RhY 上の Rh 粒子は RhY より小さな 0.8 nm の粒子であるにもかかわらず、ガス雰囲気の変化に鈍感で、反応前還元後、反応後還元後、反応クエンチ、反応条件下等の条件下で測

定しても、粒子の構造はいずれも変わらず 0.8 nm の粒子であると推定されている<sup>6)</sup>。さらに、空気を導入してもその構造はほとんど変化はなく (図5(b))、添加 Li の活性金属粒子の構造安定化への大きな効果が示された<sup>9)</sup>。このように、クラスターサイズの粒子が反応性に富むか否かはケースバイケースで予測することは困難であるから、実際に *in-situ* で観測し検討して行くことが望ましい。

### 3. USY 担持 Pd-Pt バイメタリック触媒

軽油に含まれる芳香族成分は、自動車のエンジンで燃焼されると、有毒な SPM (Suspended Particulate Materials) に転換されてしまうので、超深度脱芳香族反応 (HDA) 用高性能触媒の開発は急務である。我々のグループでは既に、USY ゼオライトを担体として、Pd-Pt を含浸担持した触媒が高活性を示すことを見出している<sup>10)</sup>。軽油の HDA 反応で最も問題となるのは、反応油中に含まれる硫黄による被毒で触媒が劣化失活してしまうことである。Pd も Pt も単独では硫黄被毒に弱い、合金化して用いると、耐硫黄性が改善する。この Pd-Pt 合金の触媒活性発現の機構を解明するためには、Pd-Pt 合金粒子の構造を明らかにすることが不可欠である。そこで、我々のグループでは、還元雰囲気下で Pd-Pt 粒子が生成していく過程および、硫化水素雰囲気下での Pd-Pt 粒子の構造変化の過程を *in-situ* XAFS により観察した。

触媒は USY に Pd, Pt の前駆体溶液を含浸させることにより調製し、Pd, Pt の含浸後焼成した物をディスク成形し、*in-situ* XAFS cell にセットし測定した。金属担持量は 1.2 wt% で金属成分の組成は Pd/Pt = 4 (原子比) である。図6に還元過程で測定された Pd K-edge EXAFS フーリエ変換を示す<sup>11)</sup>。焼成直後の触媒には 0.18 nm 付近にピークが見られるが、これは、Pd-O および Pd-Cl の寄与による物と考えられる。Cl は金属前駆体に含まれていたもので、これが、焼成後も触媒上に残留している物と推定される。室温で水素を導入すると、この 0.18 nm ピークが減少し、それに対応して 0.27 nm に Pd-Pd に帰属されるピークが現れてくる。さらに水素中で温度を上げると、この Pd-Pd のピークは強くなる。Pd-O, Cl のピークは 423 K でほとんど消え、Pd-Pd のピークのみが残ってくる。573 K で測定したスペクトルをカーブフィットしてみると、Pd-Pd の配位数 (CN) が 6.7, Pd-Pt の配位数

が0.6となり、PdはおもにPd原子からなる粒子を形成していることが示唆される。Pt L<sub>III</sub>-edge (図7) を見てみると、焼成後の触媒では、Pd K-edgeと同様 Pt-OまたはPt-Clによるピークが0.18 nmにみられるが、水素を導入し加熱処理してゆくと共に、Pt-O, Clの寄与は小さくなり、代わって、0.2~0.3 nmに新たなピークが現れてくる。これは、Pt-Pd, Pt-Ptの散乱によるものと考えられ、実際373 Kと573 Kで得られたスペクトルを解析してみると、CN (Pt-Pt) が2.5 (373 K) → 2.1 (573 K), CN (Pt-Pd) が1.6 (373 K) → 4.2 (573 K) となる。Pt-Ptの配位数が低温からほとんど変化せず、Pt-Pdの配位数がだけ増える。Pd K-edgeの結果と合わせて考えると、図8のように、還元開始初期にPdとPtはそれぞれ単成分で微粒子を形成し、還元温度の上昇とともに、それぞれの粒子

が混ざり合うように混合して行く物と推定される。metal-metalの平均配位数は7.1となり、この値から単純に金属粒子サイズを推定すると、1.3 nm程になり、スーパーケージに入りうるサイズになる。

さらに、還元後希釈硫化水素雰囲気下553 Kで反応させると、Pd側は図9に示すように0.27 nmのPd-Pdのピークは緩やかに減少し、それとともに、0.20 nmにPd-Sによるピークが新たに現れてくる。Pt L<sub>III</sub>-edge側は、H<sub>2</sub>S導入と同時にPt-Sのピークが始め、Pt-Pd, Ptのピークは速やかに減少して行く。260 min後のスペクトルをカーブフィットすると、CN (Pd-Pd) = 3.4, CN (Pd-S) = 1.6, CN (Pt-Pd) = 1.7, CN (Pt-S) = 7.4となる。すなわち、Ptの方がPdより硫化を受けやすいことが分かる。還元過程における粒子生成プロセスとあわせ考えると、図8に示すように、

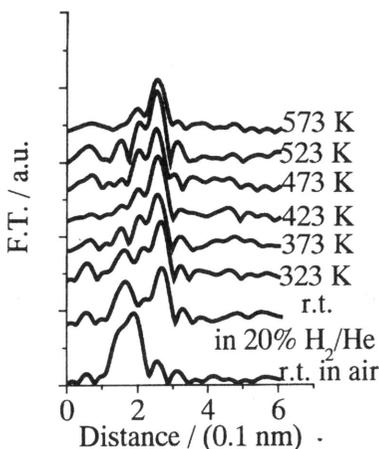


図6 Pd-Pt/USYの還元過程におけるPd K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。但し、一番下のスペクトルは還元前の触媒について測定したもの。還元は不活性ガス希釈20% H<sub>2</sub>を120 ml/minで流通させ573 Kまで昇温することにより行った<sup>11)</sup>。

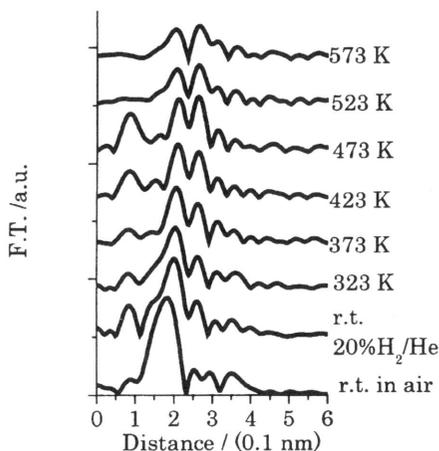


図7 Pd-Pt/USYの還元過程におけるPt L<sub>III</sub>-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。但し、一番下のスペクトルは還元前の触媒について測定したもの。還元は不活性ガス希釈20% H<sub>2</sub>を120 ml/minで流通させ573 Kまで昇温することにより行った<sup>11)</sup>。

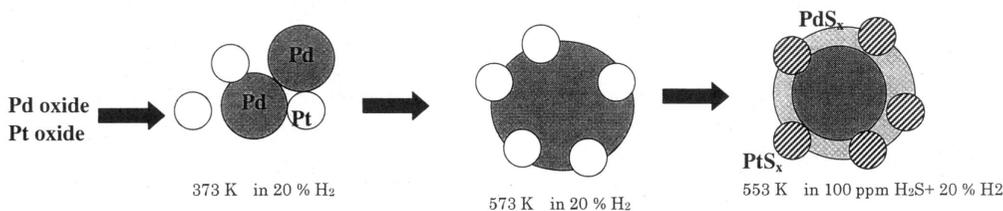


図8 Pd-Pt粒子の還元過程および硫化過程における構造変化<sup>15)</sup>。

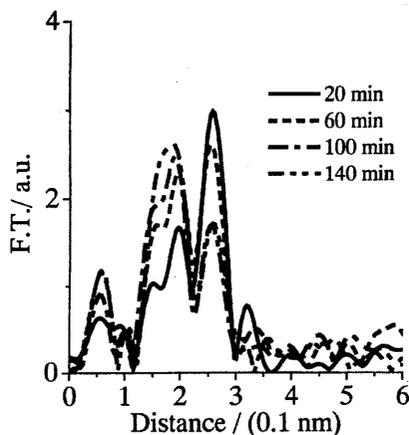


図9 Pd-Pt/USYの硫化過程におけるPd K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。硫化は不活性ガスにより希釈した100 ppm  $H_2S + 20\%$   $H_2$ を反応温度553 K, 流量120 ml/minでフローさせることにより行った<sup>15)</sup>。

還元時Ptは微粒状でPdの粒子の外表面に埋め込まれるような構造で存在し、硫化雰囲気下にさらすと、より硫黄成分のアクセスしやすいポジションにいるPtがより硫化を受けやすく、硫化物状の状態でのPd粒子の外表面に存在している物と考えている。そして、この外表面に存在するPtが反応に深くかかわっているものと推定している。また、本稿では示さなかったが、Pd-Pt/USY触媒はシリカやアルミナを担体とする触媒に比べ、非常に高い活性を示し、*in-situ* XAFSによって得られているPd-Pt粒子の構造変化の仕方もこれらの触媒の間では異なっていた。担体の効果も含めPd-Pt/USYにおける活性発現機構の詳細の解明については、まだこれからの検討課題であるが、*in-situ* XAFSを用いることにより得られた知見は今後おおいに役立つものと期待している。

Pd-Pt合金の系では、すでに多くの報告がなされ、とくにコロイドの系では、Pt粒子の周りをPdが覆うというcore-shell model<sup>12)</sup>、PdとPtのクラスターが混ざり合っているcluster-in-cluster model等が提案されている<sup>13)</sup>。Pd-Pt/USYの系でも573 K還元状態で測定されたスペクトルを詳細に解析してモデルを提案することも不可能ではないかもしれない。しかしながら、含浸触媒には一般に不均一性が伴い統一的なモデルを構築することが難しい。さらに、573 K還元状態の1スペクトルのみからではおそらく複数のモデ

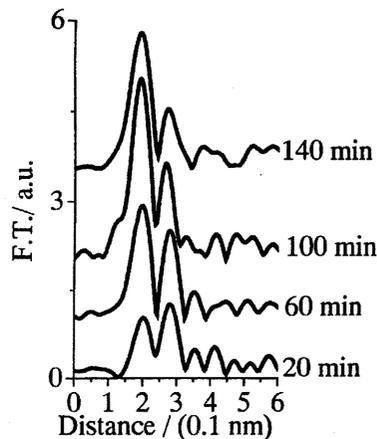


図10 Pd-Pt/USYの硫化過程におけるPt  $L_{III}$ -edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。硫化は不活性ガスにより希釈した100 ppm  $H_2S + 20\%$   $H_2$ を反応温度553 K, 流量120 ml/minでフローさせることにより行った<sup>15)</sup>。

ルの可能性が提案できてしまい、それを一つに絞ることは難しい。ところが、粒子の生成過程、生成後の反応中における構造変化を追うことによって、変化する部分の情報から全体の構造をある程度推定することが可能となってくる。Pd-Pt/USYのような解析の難しい合金系では、特にこのような手法が有効になると考えている。

#### 4. おわりに

ゼオライト細孔内に保持されたクラスターサイズの金属粒子は、その取り囲む雰囲気によって構造を大きく変化させるので、反応条件下の活性サイトの構造を正確に捉えるためにはその条件での*in-situ* XAFS測定を行うことが望ましい。日本の放射光施設では、化学実験を行いながら測定するのに対応した設備は整っておらず、このような実験を始めようとする、実験者の側で排ガス処理や安全対策等施さなくてはならず、それが、*in-situ* XAFS利用の敷居を高くしてしまっている<sup>14)</sup>。しかしながら、近年*in-situ*測定の重要性が再認識され、施設側にも対応の兆しが見えてきている。*in-situ* XAFSの利点をフルに活用して、高い特異な反応性を示すゼオライト細孔内の金属粒子の反応機構が解き明かされるのを期待したい。

## 謝 辞

本稿に紹介した研究を行うに当たって、産業技術総合研究所 葭村雄二博士、安田弘之博士、島田広道博士、松林信行博士、今村元泰氏、安田弘之博士、Lionel Le Bihan 博士、松井高史博士、佐藤剛一博士、田中智章博士、Franck Dumeignil 博士、斎藤 健博士、北海道大学 朝倉清高博士、千葉大学 一國伸之博士、東北大学 白井誠之博士、島根大学 久保田岳志博士、北海道大学 田旺帝博士の方々の御指導御協力を得たことをここに感謝いたします。

## 文 献

- 1) Y. Iwasawa, Ed., *Tailored Metal Catalysts*; D. Reidel, Holland (1986).
- 2) K. Asakura, K. K. Bando, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2645 (1990).
- 3) A. Fukuoka, L. F. Rao, and M. Ichikawa, *Nikaashi*, 561 (1989).
- 4) 阪東恭子, 表面科学, **23**, 215 (2002).
- 5) K. K. Bando, K. Soga, K. Kunimori, N. Ichikuni, K. Okabe, H. Kusama, K. Sayama, and H. Arakawa, *Appl. Catal. A: General*, **173**, 47 (1998).
- 6) K. K. Bando, N. Ichikuni, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, and K. Asakura, *J. Catal.*, **194**, 91 (2000).
- 7) K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 581 (2001).
- 8) K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *Photon Factory Activity Report*, **18[B]**, 58 (2000).
- 9) K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *Topics in Catalysis*, **18**, 59 (2002).
- 10) Y. Yasuda and Y. Yoshimura, *Catal. Lett.*, **46**, 43 (1997).
- 11) K. K. Bando, T. Matsui, L. Le Bihan, K. Sato, T. Tanaka, M. Imamura, N. Matsubayashi, and Y. Yoshimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, submitted.
- 12) N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927 (1992).
- 13) K. Asakura, Y. Yamazaki, H. Kuroda, M. Harada, and N. Toshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 448 (1993).
- 14) 阪東恭子, *Photon Factory News*, **19**[4], 36 (2002).
- 15) K. K. Bando, T. Matsui, L. Le Bihan, K. Sato, T. Tanaka, M. Imamura, N. Matsubayashi, and Y. Yoshimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, submitted.

## Observation of Structural Change of Metal Clusters in Zeolite Observed by *in-situ* XAFS Technique

Kyoko K. Bando

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) analysis is an ideal tool for structural analysis of fine metal clusters. The fine metal clusters easily change their structures depending on the conditions, like the kind of surrounding gas, temperature and pressure. Therefore, for a complete understanding of catalysis of fine metal clusters, it is necessary to observe them *in-situ* under the reaction conditions. In this report, we discuss about applications of the *in-situ* XAFS technique to analysis of ① Rh ion-exchanged Y-type zeolite catalysts (RhY) and ② USY supported Pd-Pt bimetallic catalysts (Pd-Pt/USY). Rh clusters in RhY were very reactive and sensitive to the change of surrounding gas. Therefore, the *in-situ* XAFS observation was indispensable for the analysis of this system. The structure of active species in Pd-Pt/USY was deduced from the structural change observed during reduction and sulfidation processes. Useful information can be obtained from the observation of the structural change by *in-situ* XAFS.

Keywords: *in-situ* XAFS, zeolite, Rh, Pd-Pt, reaction condition