

研究論文

ハロゲンフリーPt 化合物を用いた触媒材料のシンクロトン光分析

村瀬晴紀*¹、行木啓記*²、福岡修*¹、柴田佳孝*³Analysis of Halogen-free Pt Compound Catalyst Materials
by Synchrotron RadiationHaruki MURASE*¹, Hirofumi NAMEKI*², Osamu FUKUOKA*¹
and Yoshitaka SHIBATA*³Research Support Department *^{1,3} Mikawa Textile Research Center *²

白金ナノ粒子触媒の原料の例として、ヘキサヒドロキソ白金酸が挙げられるが、室温下でも徐々に継時変化を起こし、触媒活性などの状態の再現性が確保できない。そこで本研究では、状態の異なるヘキサヒドロキソ白金酸を用いて担持した白金触媒前駆体の化学状態の違いについて、XAFS により検討を行った。Pt L_m-edge、O K-edge の結果を併せて検討すると、原料の経時変化により、白金触媒前駆体の Pt と O の結合の状態が変化していると考えられた。

1. はじめに

白金ナノ粒子は反応活性が高く、水素化、脱水素化、酸化などの反応を起こすことから、工業的に重要な材料となっている。このため、排ガス浄化触媒や電池電極材料など幅広く利用されている。

白金ナノ粒子を触媒に用いる場合、反応の場となる表面積を有効に利用するためにセラミックスや黒鉛等の担体上に高分散に担持された状態で使用される。この担持処理には原料として一般的にはヘキサクロリド白金酸（塩化白金酸）が使用されるが、塩化物イオンによる触媒被毒やそれを含む廃棄物による環境汚染、作業員に対してのハロゲンアレルギーなどの課題がある。

この問題を克服する一つの手段として、ハロゲンを含まない白金化合物を用いて担持を行う方法がある。この方法の候補として、ヘキサヒドロキソ白金酸を用いる方法が挙げられる。しかし、ヘキサヒドロキソ白金酸は不安定な化合物であり、室温下でも徐々に継時変化を起こす。そのため、ヘキサヒドロキソ白金酸を用いて担持を行った場合、得られた粒子の触媒活性などの状態の再現性が確保できず、実用化への大きな壁となっている。

本研究では継時変化の状態の異なるヘキサヒドロキソ白金酸を用いて担持した触媒の化学状態の違いについて検討を行うため、**図1**に示す白金担持プロセスの中で最初に析出する白金触媒前駆体の化学状態を、シンクロトン光を用いたX線吸収微細構造(XAFS・Pt L_m-edge、O K-edge)により検討した。

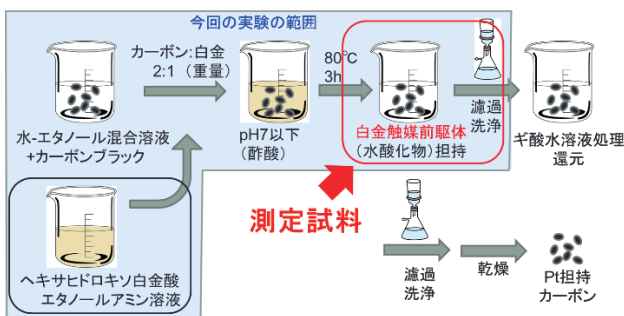


図1 白金担持プロセスと測定試料の関係

2. 実験方法

2.1 測定試料

白金ナノ粒子触媒の担持の原料となるヘキサヒドロキソ白金酸は、エタノールアミン溶液の試薬（田中貴金属工業（株）製）を用いた。この溶液については、継時変化による反応を促進するため、温度を 50°C で所定の期間保持した後担持に使用した。カーボンブラックへの白金担持は、次の通り行った。まず、水-エタノール混合溶液にカーボンブラック（ケッチェンブラック）を分散させ、最終的な重量比でカーボン：白金=2：1となるようヘキサヒドロキソ白金酸エタノールアミン溶液を加えた。この溶液を 80°C に加熱し、十分に攪拌しながら pH が 7 以下（酸性）となるような量の酢酸を徐々に添加し、80°C で 3 時間そのまま保持した。その後反応物を濾過、濾別した固体を洗浄したものを乾燥し、試料とした。

この段階では還元処理を行っていないため、析出した白金はまだ金属状態になっていないと考えられるが、今回は還元前の状態で評価することとした。それにより、比較用の標準試料として、市販のヘキサヒドロキソ白金酸($\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$)も用意した。

2.2 実験室系装置による分析

原料となるヘキサヒドロキソ白金酸の粉末及び、作製した試料は粉末 X 線回折(XRD)測定により同定を行った。測定には(株)リガク製 SmartLab を用い、二次元検出器で測定した。測定試料は粉末状としてガラス試料板へ充填し、反射法で測定を行った。

2.3 シンクロtron光による Pt の化学状態の分析

XAFS(Pt L_{III} -edge)の測定は AichiSR BL5S1 にて透過法で行った。試料は適切な透過率になるよう窒化ホウ素(BN)で希釈をし、乳鉢を用いて、乾式法で十分に攪拌したあと、ペレット状に成形したものを樹脂フィルムに挟みこみ、作製した。

2.4 シンクロtron光による O の化学状態の分析

XAFS(O K-edge)の測定は AichiSR BL1N2 にて行った。白金触媒前駆体はカーボンに担持しているため、試料中に C が多く含まれている。C は測定対象の O よりも軽元素であるため、O の測定スペクトルに C 起因のバックグラウンドが多く乗ることが想定される。この影響を抑えるため、O の蛍光 X 線付近のみを計測する ROI (Region of interest)が設定できる部分蛍光収量法を用いて測定した。試料はサンプルプレートに張り付けたカーボンテープの上に押さえつけるようにして作製した。

3. 実験結果及び考察

3.1 XRD 測定による同定

原料となるヘキサヒドロキソ白金酸の結晶構造を把握するため、市販の試薬のヘキサヒドロキソ白金酸の回折パターンを測定した。図 2 にヘキサヒドロキソ白金酸の報告されている結晶構造を示す。結晶構造の描画には VESTA¹⁾を用いた。これはエタノールアミン溶液ではなく、固体のヘキサヒドロキソ白金酸の構造である。錯体構造となっており、中心に Pt があり、周囲を 6 つの OH が取り囲んでいる。図 3 は、試薬のヘキサヒドロキソ白金酸の XRD 測定の結果と、図 2 の結晶構造から RIETAN-FP²⁾を用いてシミュレーションで求めた回折パターンとの比較である。これらが同一のパターンとなったため、試薬のヘキサヒドロキソ白金酸の結晶構造は図 2 に示した構造となっているとした。

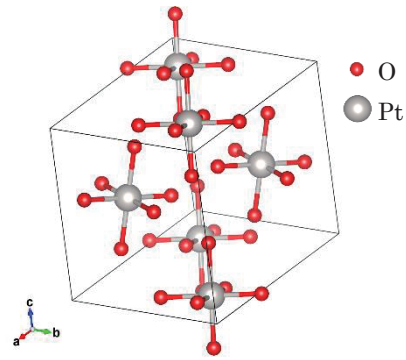


図 2 ヘキサヒドロキソ白金酸の結晶構造³⁾
(monoclinic, $a=8.459(5)$ Å $b=7.184(5)$ Å
 $c=7.429(4)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=93.71(2)^\circ$)

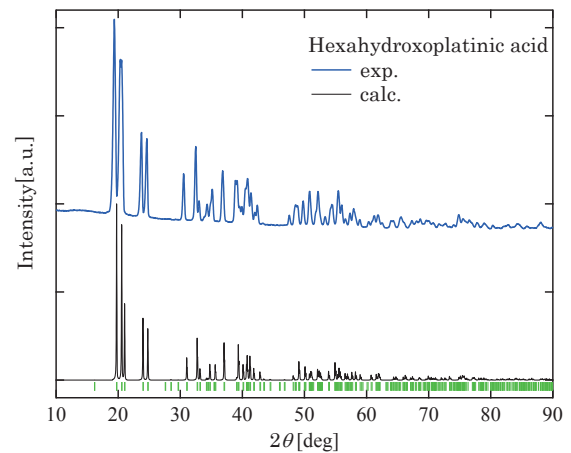


図 3 市販試薬のヘキサヒドロキソ白金酸の実測と結晶構造からのシミュレーションによる X 線回折パターンの比較

図 4 に白金触媒前駆体の X 線回折測定の結果を示す。原料溶液の保持期間が 0 日 (原料溶液を 80°C で保持せず、そのまま担持したもの。以下同様にて省略) の試料では、回折パターンはヘキサヒドロキソ白金酸と類似するパターンとなった。保持期間が 0 日の試料では、ヘキサヒドロキソ白金酸と似た結晶構造であると推定され、担持処理によって他の化合物に変化していないことが分かる。一方、保持期間を長くすると、生成粒子の回折パターンはヘキサヒドロキソ白金酸結晶相のピーク強度が弱くなっている。このときも他の化合物による新たなピークは見られないため、白金触媒前駆体は原料溶液の保持期間によって、比較的元の構造を維持しながら、微粒子化もしくは非晶質化していると考えられる。

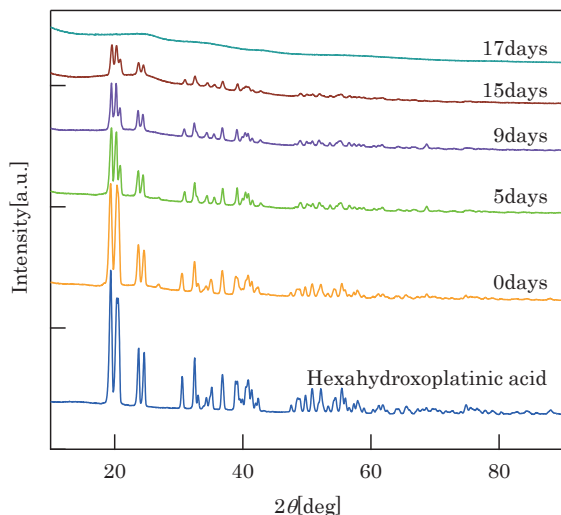


図4 種々の保持期間の溶液を用いて担持した試料のX線回折パターン

3.2 XAFS(Pt L_{III}-edge)測定による白金の化学状態の検討

図5にXAFSによるPt L_{III}-edgeの測定結果と、図6に吸収端付近のスペクトルの拡大図を示す。11565 eV付近にPt 2p→5d遷移に帰属されるホワイトラインが観測されている。このホワイトラインの強度はPt上のd電子の密度を反映し、Pt上のd電子密度が低くなるほどピークの高さが高くなるとされている⁴⁾。図6では保持期間が長くなるほどホワイトラインの高さが低くなっていることから、保持期間の短い白金酸触媒前駆体と比較してPt上のd電子の密度が高くなっていると示唆される。XRDの測定結果から白金酸ナノ粒子触媒の結晶構造をヘキサヒドロキソ白金酸と類似する構造であると推定すると、Ptに配位しているOからの影響が小さくなっていることが示唆される。

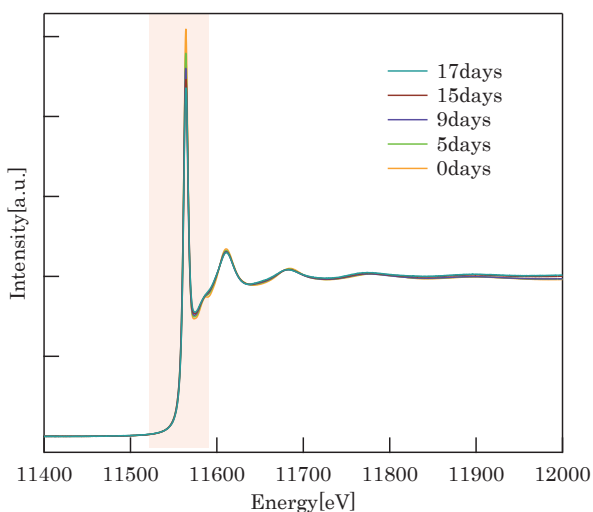


図5 種々の保持期間の溶液を用いて担持した試料のPt L_{III}-edgeの測定結果

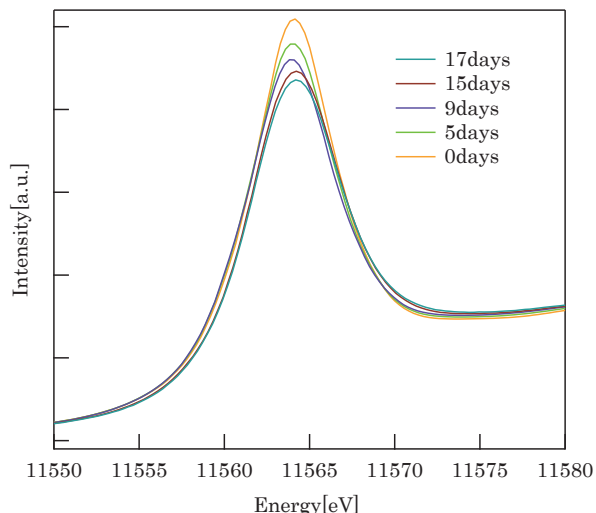


図6 Pt L_{III}-edgeのホワイトライン付近の拡大

3.3 XAFS(O K-edge)測定による酸素の化学状態の検討

図7にXAFSによるO K-edgeの測定結果を示す。531.5 eVのピークと540 eVのピークを比較するため、吸収端前と540 eV付近のピーク高さで規格化し、吸収端付近のスペクトルを拡大している。

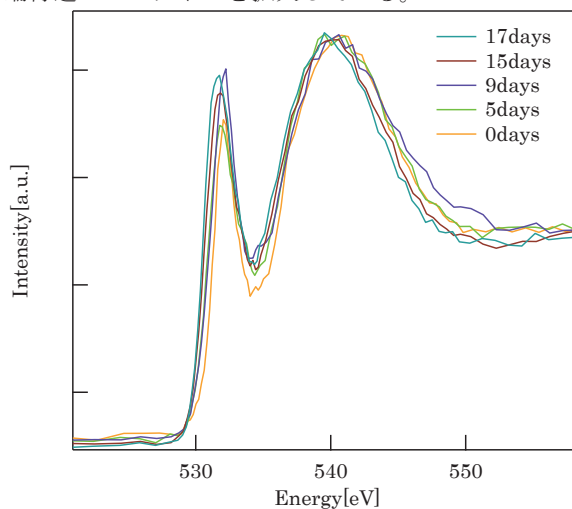


図7 種々の保持期間の溶液を用いて担持した試料の白金ナノ粒子触媒のO K-edge測定結果

ここで、531.5 eVのピークは π^* 、540 eVのピークは σ^* に対応する。図8のように各ピークを定義し、Voigt関数でフィッティングして面積比を比較したものが図9である。溶液の保持期間が長くなるほど、 σ^* のピークに対する π^* のピークが大きくなる傾向が確認できた。 π^* のピークは3d遷移金属の例⁵⁾を参考とし、白金が5d遷移金属であることを考えると、O1s→O2p+Pt5dの混合した軌道への遷移であると考えられるため、白金と酸素の結合に、このO2p+Pt5dの混合した軌道の空気が増えるような、元々あったPt-OHではない、他の結合ができていることが考えられる。

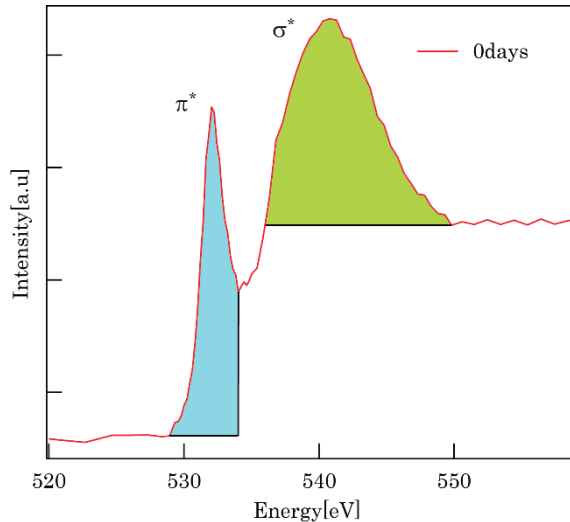


図8 O K-edgeの π^* 、 σ^* のピークの定義

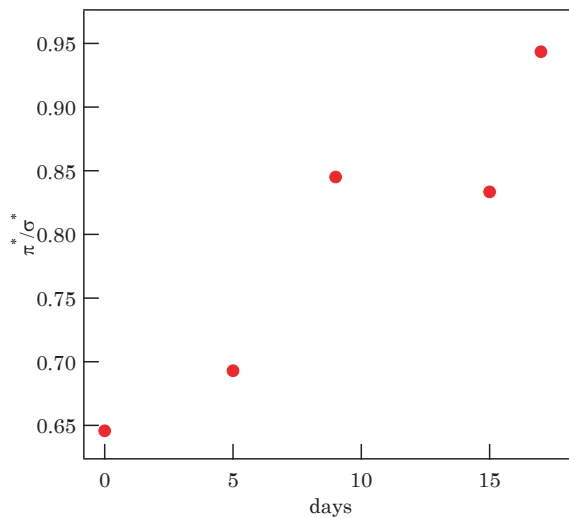


図9 O K-edgeの π^*/σ^* の原料溶液保持時間依存

このことと、Pt L_{III} -edgeの測定結果で示されたPtに配位しているOの影響を併せて考えると、原料溶液の保持時間を長くすると、得られる粒子は、PtとOの結合様式が変化していることが示唆される。Ptに配位しているOの数が減少しており、局所的には例えばPt-OHからPt=Oの結合やPt-O-Ptなどの結合へと変化していることが考えられる。これによって結晶性が失われていると考えられる。

今回の研究により、白金触媒の前駆体の状態で、保持期間による変化が見られたため、この変化が還元処理を行った最終的な触媒の活性に影響を与えていると推測で

きる。今後はさらなる検討を行うことで、粒子の構造や析出機構を明らかにしていく。高性能触媒の開発や保持期間無しで触媒活性を変化させる手法などにもつながりうると期待できる。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) XRDの測定結果から、原料溶液の保持期間が0日の白金触媒前駆体はヘキサヒドロキソ白金酸の単相の回折パターンとなり、その後原料溶液の保持期間が長くなるほど、結晶構造が失われた。
- (2) XAFS測定によるPt L_{III} -edgeの検討結果から、原料溶液保持期間が長くなるほど、Ptが配位原子から受ける影響が小さくなっており、Oの数が減少していることが考えられる。
- (3) XAFS測定によるO K-edgeの検討結果から、原料溶液保持期間が長くなるほど、 π^* が増加していることが示唆され、一部のPtとOの結合がPt-OHではない結合へと変化していることが考えられる。
- (4) 以上の結果より、原料溶液保持期間が長くなるほど、PtとOの結合様式に変化が起こり、これによって結晶性が失われていると考えられる。

謝辞

本研究の実施に当たって、シンクロトロン光での測定にご協力頂いた、あいちシンクロトロン光センター・コーディネーターの永見様、あいちシンクロトロン光センター・ビームライン担当者 杉山様、野本様、塚田様、高濱様、廣友様、陰地様にお礼申し上げます。

文献

- 1) K. Momma, F. Izumi: Commission on Crystallogr. Comput., **No. 7**, 106-119(2006)
- 2) F. Izumi, K. Momma: Solid State Phenom., **130**, 15-20 (2007)
- 3) Bandel G., Platte C., Troemel M.: Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, **472**, 95-101(1981)
- 4) 辻 幸一, 村松 康司: X線分光法, 323(2018), 講談社
- 5) 日本 XAFS 研究会: XAFS の基礎と応用, 117(2017), 講談社