

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

あいち産業科学技術総合センター・村瀬晴紀、行木啓記、福岡修、柴田佳孝

1. 背景

白金ナノ粒子は反応活性が高く排ガス浄化触媒や電池電極材料に利用されている。白金ナノ粒子を触媒に用いる場合、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、作業者に対する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は、ハロゲンを含まない白金化合物である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、室温下でも徐々に経時変化を起こす。そのためこれ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、シンクロトン光を用いた XAFS (Pt L_{III}-edge、O K-edge) により検討を行った。

2. 実験方法

白金ナノ粒子触媒の担持の原料の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、経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 (0、5、9、15、17 日間) 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、溶液を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、添加後 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、白金化合物粒子の試料とした。

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、今回は還元前の触媒前駆体の白金化合物粒子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(H₂Pt(OH)₆)も用意した。

作成した試料は XRD 測定により同定を行った。試料をガラス板上に詰めて測定を行った。(株)リガク製 SmartLab を使い、二次元検出器で測定した。

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 BN で希釈をし、ペレット状に成形したものを樹脂フィルムに挟みこみ、作成した。

O K-edge の測定は AichiSR BL1N2 にて行った。試料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右肩下がり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成した。

3. 結果および考察

図 1 に XRD の結果を示す。原料溶液の保持期間が 0 日の試料では、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。ヘキサヒドロキソ白金酸は図 2 に示すように、Pt に OH が 6 つ配位している構造が報告されている²⁾。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り、徐々に非晶質パターンに変化する傾向となった。

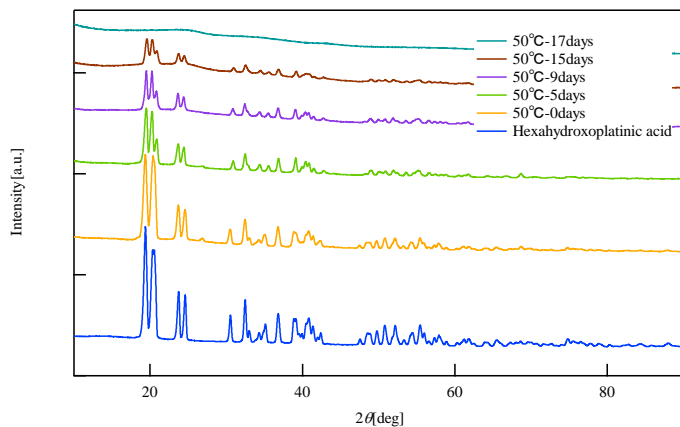


図 1 種々の保持期間の溶液を用いて担持した試料の回折パターン

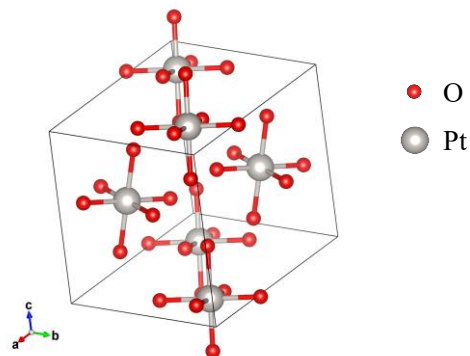


図 2 ヘキサヒドロキソ白金酸の結晶構造²⁾
(monoclinic, $a=8.470(2)$ Å $b=7.195(2)$ Å $c=7.451(2)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=93.54(2)^\circ$)

図 3 に Pt L_{III}-edge の測定結果と、吸収端付近のスペクトルの拡大図を示す。11565 eV 付近に Pt2p→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³⁾。図 3 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化合物粒子と比較して Pt 上の d 電子の密度が高くなっていると示唆される。XRD の測定結果から試料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。

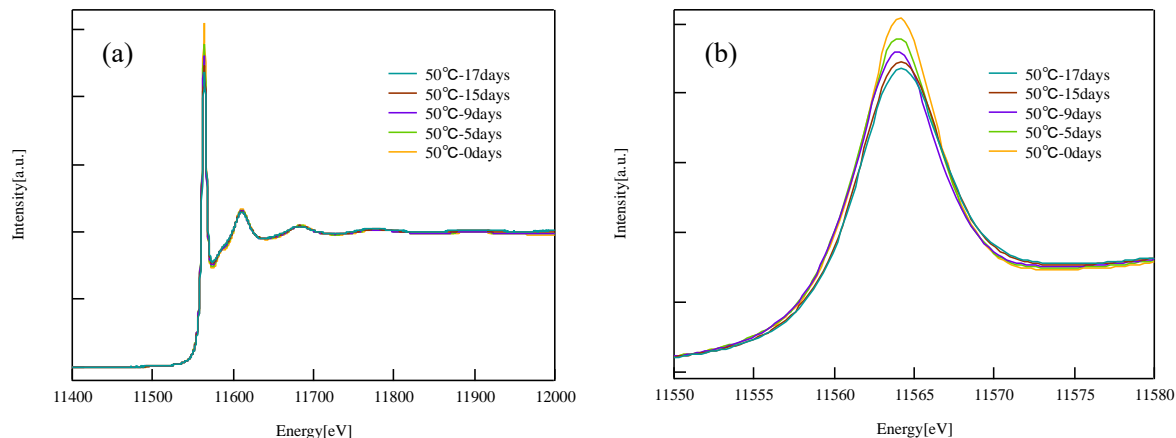


図 3 (a) 種々の保持期間の溶液を用いて担持した試料の Pt L_{III}-edge の測定結果
(b) ホワイトライン付近の拡大

図4に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。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5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6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^* はPtとの混成軌道を反映したものと考えられるが、溶液の保持期間が長くなるほどOの π^* が増加しており、特に二重結合の増加が示唆される。

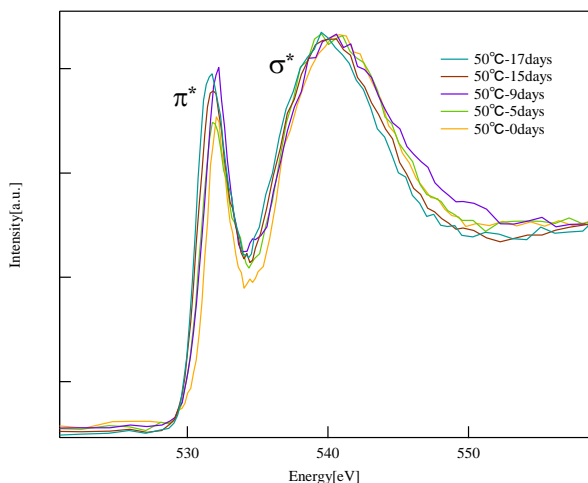


図4 種々の保持期間の溶液を用いて担持した試料のO K-edge測定結果

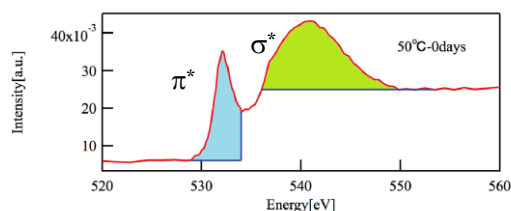


図5 π^* 、 σ^* のピークの定義

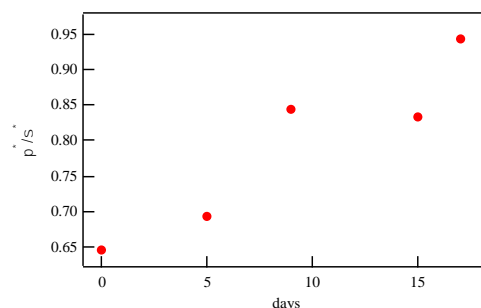


図6 π^*/σ^* の原料溶液保持期間依存

このことと、Pt L_{III}-edgeの足底結果で示されたPtに配位しているOの影響を併せて考えると、原料溶液の保持期間を長くすると、得られる粒子は、Ptに配位しているOの数が減少しており、OHから二重結合のOへと変化していると考えられる。

4. まとめ

ヘキサヒドロキソ白金酸溶液を一定温度で保持し、種々の保持期間の溶液でカーボンブラックに担持し、その時の試料の化学状態の変化を調べた。Pt L_{III}-edge測定よりPtが配位原子から受ける影響が小さくなっていること、O K-edge測定よりOの π^* が増加していることから、Ptに配位しているOの数が減少しており、OHから二重結合のOへと変化していると推定された。

今回の測定では、PtとO両方のXAFS測定を行うことで、白金化合物粒子の化学状態についての情報を得ることができた。今後、さらなる検討を行うことで、粒子の構造、および担持析出機構を明らかにしていく。得られた結果は、高性能触媒の作製法にも繋がると期待できる。

参考文献

- 1) G. Bandel, C. Platte and M. Trömel, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, (1981), 472, 95-101.
- 2) K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newsl., No. 7 (2006)106-119.
- 3) 辻 幸一・村松 康司 (2018) X線分光法 講談社