

(様式第 5 号)

X 線吸収分光法による白金触媒および前駆体の電子状態解析 Electron state analyses on Pt catalyst using X-ray absorption spectroscopy

内山 雄貴^{1,2}、星野 健太^{1,2}、兵頭 潤次²、山崎 仁丈^{1,2,3}

Yuki Uchiyama, Kenta Hoshino, Junji Hyodo, Yoshihiro Yamazaki

¹九州大学大学院工学府 材料物性工学専攻

²九州大学 稲盛フロンティア研究センター

³九州大学エネルギー研究教育機構

¹Department of Materials Physics and Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University

²INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

³Kyushu University Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT), Kyushu University

1. 概要

異なる金属酸化物担体上の Pt における Cl⁻被毒の影響を明らかにするため、2 種類の白金前駆体(Cl⁻含有または NO₃⁻含有塩)を用いて Pt/Al₂O₃ および Pt/CeO₂ を調製し、室温・大気中における Pt L₃-edge の X 線吸収分光測定を行った。その結果、Pt/Al₂O₃ においては Pt 表面の Cl⁻被毒によりホワイトライン強度が増加することが分かった。また、Pt/CeO₂ に担持された Pt においては、Cl⁻被毒の影響以上に担体との強い相互作用による吸収端エネルギーの高エネルギーシフトが明瞭に観測された。

(English)

To understand the Cl⁻ poisoning of Pt deposited on the different supports, the electronic structure of Pt-loaded Al₂O₃ and CeO₂ catalysts were investigated using x-ray absorption spectroscopy (XAS). The white-line intensity was increased for the particles of Cl⁻-poisoned Pt supported on Al₂O₃. Also, Pt catalysts on CeO₂ support was found to be oxidized due to the strong metal-support interaction.

2. 背景と目的

持続可能なエネルギー社会の実現へむけて、水素を燃料とした燃料電池が注目を浴びている。燃料となる水素は、主にメタンなどの天然ガスを改質反応させて得られている^[1]。この改質反応後の水素には、変換しきれなかった一酸化炭素(CO)を含み、燃料電池の性能低下の原因となる^[2]。燃料電池性能の劣化を抑制するため、副生成物である CO は貴金属と酸化物担体を組み合わせた担持金属触媒を用いて、CO 酸化反応(CO + 1/2O₂ = CO₂)により 300°C程度で除去される。反応温度の低温化および触媒の長寿命化を求められており、高性能触媒の開発が行われている。

しかしながら、担持金属触媒の開発は実験者の経験や勘に頼るところが多く、触媒の有効な開発手法は構築されていない。これは触媒原料、合成プロセス、担体材料と金属材料のミクロな相互作用などが触媒性能に複雑に影響するためである。これらの影響を系統的に分離することで、触媒機能を最大化させる固体触媒設計指針を明らかにする必要がある。

本研究の目的は、異なる金属酸化物担体上の Pt における Cl⁻被毒の影響を明らかにすることである。Cl⁻は白金の触媒毒であることが古くから知られているが、担体材料の違いによる被毒メカニズムはよく分かっていない。事前検討として、Pt/Al₂O₃ および Pt/CeO₂ における Cl⁻被毒の効果を CO 酸化活性にて評価したところ、Pt/Al₂O₃ においては触媒活性の低下をほぼ生じなかったのに対し、Pt/CeO₂ においては、著しく CO 酸化活性が低下した。本課題の狙いは、触媒活性評価試験に

て観測された Cl 被毒の影響を X 線吸収分光法による電子構造解析から明らかにすることである。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

2種類の白金前駆体(Cl含有またはNO₃含有塩)を用いたPt/Al₂O₃およびPt/CeO₂を調製し、室温・大気中におけるPt L₃-edgeのX線吸収分光測定を行った。Pt/Al₂O₃は透過法で、Pt/CeO₂は蛍光法により測定した。参照試料として、白金箔におけるXANESスペクトルを透過法により測定した。

4. 実験結果と考察

図1にCO酸化反応試験後のPt/Al₂O₃触媒におけるXANES測定結果を示す。X線吸収端は、Cl含有塩、NO₃含有塩いずれの前駆体由来の触媒においてもPt箔とほぼ一致し、金属であることが分かった。また、Cl含有前駆体から合成した白金において、約11564eV付近におけるホワイトライン強度の増大が観測された。Pt 5dにおける非占有軌道密度の増加に伴いホワイトライン強度が増加するという関係^[1]から、Cl含有塩由来のPt/Al₂O₃表面において、白金の非占有軌道密度を増加させる何らかの化学結合が形成されたことを示している。本実験のみでは特定はできないが、塩素系前駆体において強度増加が顕著であったこと、測定試料がCO酸化反応試験後の試料であることを考慮すると、金属表面においてPt-Cl結合もしくはPt-O結合の形成によりピーク強度が増加したものと推察される。

図2にPt/CeO₂におけるXANES測定結果を示している。Pt/Al₂O₃とは異なり、吸収端は金属Pt箔より高エネルギー側にシフトしていた。これは、Ptがカチオン性を帯びていることを示している。Cl含有、NO₃含有前駆体いずれにおいても高エネルギーシフトが観測されたことから、このエネルギーシフトはCl被毒の影響ではなく、担体・白金界面の強力な相互作用によって担体上酸素と白金間に化学結合を生じたものと考えられる。

以上の測定により、Pt金属へのCl被毒はPt 5dにおける非占有軌道密度を増加させることが分かった。また、Pt-CeO₂担体においては、Cl被毒の影響以上に電子構造に影響を及ぼす担体との強い相互作用が存在することが明らかになった。

5. 今後の課題

担体の違いによる担持金属であるPtの電子構造の違いは明らかになったものの、Cl被毒による触媒活性低下を引き起こす原因の特定には至らなかった。担体のCl被毒を考慮して担体元素の電子構造解析を行う必要があると考えている。

6. 参考文献

- [1] S. Kawatsu, *J. Power Sources*. 1988, 71, 150.
- [2] Y. Hashimasa, Y. Matsuda, M. Akai, *ECS Trans.* 2010, 26, 131.
- [3] A. N. Mansor, J. W. Cook Jr, D. E. Sayers, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2330

7. 論文発表・特許

なし

8. キーワード

白金触媒、X線吸収分光法

9. 研究成果公開について

② 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2022年 3月)

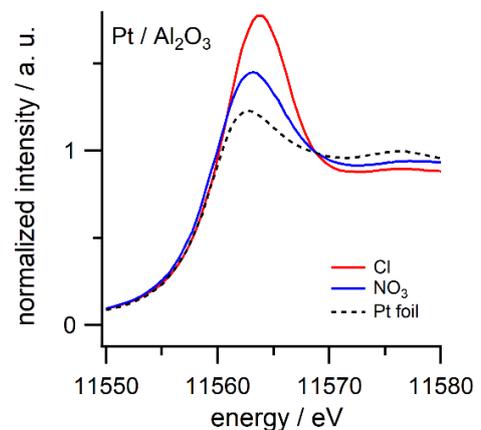


図1 Pt/Al₂O₃のXANES (Pt L₃-edge)

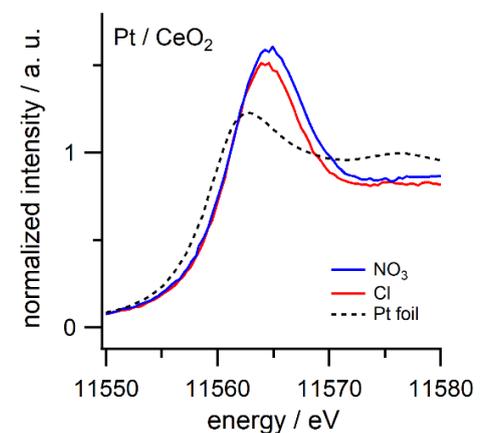


図2 Pt/CeO₂のXANES (Pt L₃-edge)