

担持貴金属触媒における貴金属—担体間相互作用の透過型電子顕微鏡による観察

TEM Observation of the Interaction in Supported Precious Metal Catalysts

神内 直人, 松井 敏明, 江口 浩一

Naoto Kamiuchi, Toshiaki Matsui and Koichi Eguchi

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻

要 旨 SnO₂ 粉末に Pt 硝酸溶液を含浸することで Pt/SnO₂ 触媒を調製し, 様々な条件で前処理を施した. この Pt/SnO₂ 触媒を用いて酢酸エチルの燃焼反応を行った結果, 水素還元処理によって触媒活性は著しく低下し, 再酸化処理により触媒の再活性化が起こることが確認された. この触媒性能の変化は貴金属と金属酸化物担体の間に働く相互作用に起因すると考え, 貴金属—担体間の接合界面を透過型電子顕微鏡により観察した. 還元処理を行った触媒では core-shell 構造をした粒子が観察され, 再酸化処理によって貴金属粒子の再分散化が起こることが明らかとなり, 触媒活性と前処理による微細構造変化は強く相関していることが示された. 以上のような前処理による触媒の構造変化は, 貴金属として Ru や Pd, Rh を用いた場合にも起こることが確認された.

キーワード: 金属酸化物担持貴金属触媒, 相互作用, 燃焼触媒, Pt/SnO₂, 透過型電子顕微鏡

1. はじめに

含浸法により金属酸化物担体に貴金属を担持した金属酸化物担持貴金属触媒は, 自動車排ガスの浄化や炭化水素の改質, 揮発性有機化合物 (VOC) の燃焼など, 様々な化学反応に高い活性を示すため非常に有用な触媒である. 含浸法の利点として, 貴金属粒子を金属酸化物担体の最表面のみに分散担持できることが挙げられる. したがって, 高表面積を有する金属酸化物を担体とすることが望ましい. しかしながら, 金属酸化物担持貴金属触媒における担体の役割は, 貴金属粒子を高分散状態で保持し, 貴金属成分を有効に利用するだけではない. 貴金属粒子と担体との間に強い相互作用が働くことで, 貴金属粒子の電子状態や構造が変化し, 触媒活性に大きな影響を与えることが知られている. この興味深い現象は担体効果と呼ばれ, 触媒開発を複雑なものにしている. したがって, 新規触媒の開発を行う際には, 主に活性点となる貴金属成分だけでなく金属酸化物担体の選定も重要になる.

中でも担体として SnO₂ を用いた担持貴金属触媒は, 特異な性質を示すことが明らかとなっている. 担持貴金属触媒は一般に高表面積であるほど, 活性点が多いため高活性である. Pd/SnO₂ 触媒の比表面積は約 5 m²/g であり, それほど大きな値でないにもかかわらず, メタン燃焼反応に対して低温から高い活性を示す¹⁻³⁾. また, Pt/SnO₂ 触媒に水素還元処理を施すことにより, CO 吸着能が著しく低下することも明らかとなっている⁴⁻⁶⁾. この特異な性質は Pt の CO 被毒が大き

な問題となる低温作動燃料電池の電極触媒へ応用されることが期待される. 本報告では, 様々な条件で前処理を行った際に起こる貴金属と SnO₂ 担体との接合界面における微細構造変化と触媒活性との相関について検討した結果を紹介する.

2. 実験方法

担持貴金属触媒は含浸法により調製した. 800°C で 5 時間の焼成を行った市販の SnO₂ 粉末を担体とし, 貴金属源としてジニトロジアンミン白金硝酸溶液, 硝酸ルテニウム溶液, ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液, 硝酸ロジウム溶液を使用した. 80°C のスチームバス上で含浸担持後, 大気中 400°C で 30 分間の焼成を行った. 貴金属の担持量は 1.0, 10, 20 wt.% とし, 10, 20 wt.% の試料は主に X 線装置による分析に用いた. こうして得た SnO₂ 担持貴金属触媒に対して, 表 1 に示すような条件で酸化還元処理を行った. 酸化処理は大気中で行い, 還元処理は 10% H₂/N₂ 気流中で行った.

酢酸エチルの燃焼試験は固定床常圧流通式反応装置を用いて行った. 反応ガスは酢酸エチルが 0.1% となるように大気中でバランスをとり, 総流量が 100 ml/min となるように供給

表 1 前処理条件

Sample name	Heat-treatment
S-1	As calcined
S-2	Reduction ¹⁾ at 400°C for 0.5 h
S-3	Reduction at 400°C for 0.5 h, followed by reoxidation ²⁾ at 400°C for 0.5 h
S-4	Reoxidation at 400°C for 0.5 h, followed by second reduction ²⁾ at 400°C for 0.5 h

¹⁾ Reduction atmosphere: 10% H₂/N₂

²⁾ Oxidation atmosphere: air

〒 615-8510 京都市西京区京都大学桂 A クラスター

TEL: 075-383-2519; FAX: 075-383-2520

E-mail: eguchi@scl.kyoto-u.ac.jp (K. Eguchi)

2010 年 11 月 30 日受付

した。空間速度は $10,000 \text{ l kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ とし、室温から 100°C/h の昇温過程で測定を行った。反応ガス組成の分析にはマイクロガスクロマトグラフ CP-4900 (VARIAN 製) と水素炎イオン化型検出器 (flame ionization detector, FID) GC-8A (島津製作所製) を用いた。

担持貴金属触媒のキャラクタリゼーションとして、電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) 観察、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。FE-TEM 観察は Philips CM200-FEG により行い、触媒粉末を分散させたエタノール溶液を Cu 製のマイクログリッド (応研商事) に滴下することで TEM 観察用サンプルを作製した。

3. 結果および考察

3.1 Pt/SnO₂ 触媒による酢酸エチルの燃焼反応

1.0 wt.% Pt/SnO₂ 触媒による酢酸エチルの燃焼試験結果を図 1 に示す。横軸は反応装置の温度であり、縦軸は酢酸エチルの転化率である。焼成のみを行ったサンプル (S-1) では約 170°C から酢酸エチルの燃焼反応が開始し、酢酸エチルは約 250°C で完全に酸化された。このように焼成のみを行った Pt/SnO₂ 触媒は、比表面積が $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さいにもかかわらず高い活性を示した。一方、 400°C で水素還元処理を行った S-2 では、反応開始温度は約 200°C であった。この結果は、水素還元処理により Pt/SnO₂ 触媒の活性が低下したことを表している。水素還元処理を行った S-2 に対して 400°C で再酸化処理を行った S-3 では反応開始温度は 180°C になり、S-3 に再度還元処理を施した S-4 では 200°C で反応が開始した。一般的に劣化した触媒の再活性化は容易ではないが、水素還元処理により劣化した Pt/SnO₂ 触媒を大気中で再酸化することで活性の回復が起こることが明らかとなった。

3.2 Pt/SnO₂ 触媒の微細構造変化

表 1 の酸化還元処理を行った Pt/SnO₂ 触媒の構造を調べるために XRD 測定を行った (図 2)。測定には高担持量の 10 wt.% Pt/SnO₂ 触媒を用いたが、焼成後 (S-1) は SnO₂ 相のみが検出され、白金に由来するピークは検出されなかった。この結果は、Pt 粒子がアモルファス状態で存在するか、ま

たは非常に小さな粒子径で高分散担持されていることを示している。S-2 では水素還元処理によって金属間化合物 PtSn が生成することが確認された。したがって、酢酸エチルの燃焼試験において活性が低下した原因として、Pt 粒子のシンタリングおよび金属間化合物の生成が考えられる。再酸化処理を行った S-3 では S-2 と同様の金属間化合物が検出されたが、S-2 の XRD パターンと比較して金属間化合物のピークが相対的に弱く検出された。このことから、再酸化処理によって金属間化合物の消失が起こったと考えられる。再還元処理を行った S-4 では、PtSn に加えて PtSn₂ や PtSn₄, Pt₂Sn₃ 相が検出され、再び金属間化合物の生成が進行したことが分かる。

上述した触媒の性能低下と再活性化過程における微細構造変化を明らかにするために TEM 観察を行った。焼成後の 20 wt.% Pt/SnO₂ 触媒 (S-1) の TEM 像を図 3 (a) に示す。Pt 粒子は約 2-5 nm の粒子サイズで SnO₂ 担体上に分散担持されており、これが XRD 測定で Pt 相が検出されなかった理由である。格子縞が確認されたことから、Pt 粒子は高い結晶性を有していることが明らかである。Pt 粒子の格子縞は SnO₂ 担体の格子縞との整合性が良いことから、Pt 粒子と SnO₂ 担体との界面には強い相互作用が働いていると考えられる。また、Pt 粒子の最表面に存在する薄い被膜は、大気中で焼成した際に Pt 粒子の最表面が酸化されたために形成したと考えられる。酸化状態の Pt 粒子が存在することは XPS 測定から確認されている。

次に、水素還元処理を施した S-2 の TEM 観察結果を図 3 (b) に示す。水素還元処理を行った Pt/SnO₂ 触媒では興味深いことに、core-shell 構造をした粒子が多数観察された。この core-shell 構造の core 部分では格子縞が観察され、shell 部分はアモルファスであることが分かった。Core-shell 構造の生成過程を解明するために、20 wt.% Pt/SnO₂ 触媒の表面組成比の変化を XPS 測定により調べた。表 2 に示すように、焼成のみを行った S-1 では最表面の Pt/Sn 比は 1.13 であった。この S-1 に対して XPS 装置に付属の前処理室で水素還元処理を行い、大気に曝露することなく in situ XPS 測定を行った結果、Pt/Sn 比は 0.56 であった。この Pt/Sn 比の減少は還

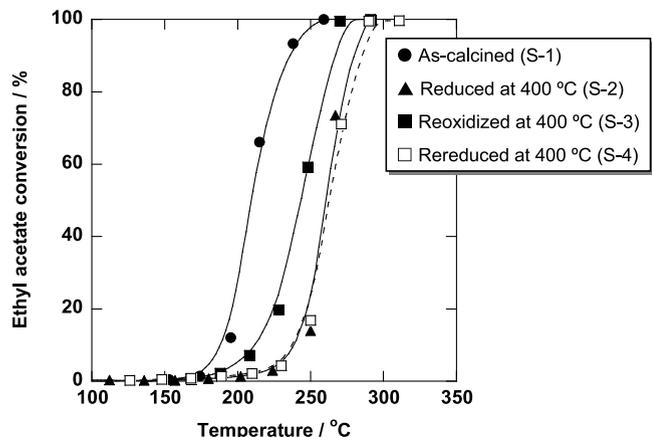


図 1 1.0 wt.% Pt/SnO₂ による酢酸エチルの燃焼試験

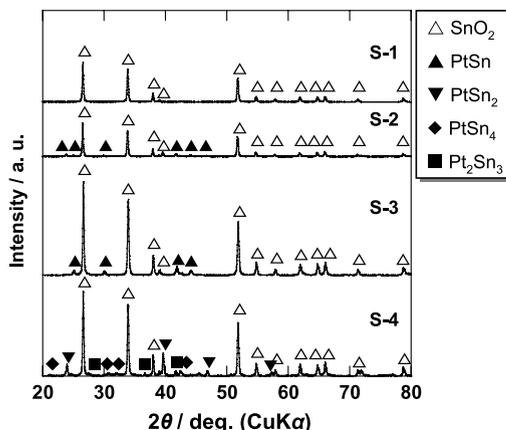


図 2 様々な前処理を行った 10 wt.% Pt/SnO₂ の XRD 測定結果

元処理に伴う Pt 粒子のシンタリングの結果と考えられる。一方, in situ XPS 測定を行った後に試料を大気へ曝露し, 再度 XPS 測定を行ったところ, Pt/Sn 比は 0.10 へとさらに減少した。さらに, FE-TEM による EELS マッピングより, shell 部分に Sn が相対的に多く分布していることも確認された。したがって, 図 3 (b) のような core-shell 構造の粒子は金属間化合物粒子の表面が大気中のような穏やかな酸化雰囲気下で酸化され, Sn 成分が表面へと相分離することで形成することが明らかとなった。すなわち, core-shell 構造の粒子の core 部分は格子縞の間隔からも分かるように Pt と Sn の金属間化合物であり, shell 部分はアモルファスの SnO_x である。このように水素還元処理によって Pt 粒子のシンタリングと共に金属間化合物の生成, SnO_x 層による Pt 成分表面の被覆が起こったため, 酢酸エチルの燃焼反応における活性が低下したと考えられる。

水素還元処理後に再酸化処理を行った S-3 の TEM 像を図 4 (a) に示す。S-3 においては core-shell 構造の粒子は観察されず, S-1 で観察されたような微小な粒子が観察された。1.0 wt.% Pt/ SnO_2 (S-1) で約 1.9 nm であった Pt 粒子の数平均粒子径は, 水素還元処理による粒子成長によって約 3.7 nm と大きくなっていった (S-2)。しかしながら, S-3 の平均粒子径を求めた結果, 約 2.1 nm であった。このような平均粒子径の減少は, core-shell 構造の粒子の消失と同時に Pt 粒子の再分散化が起こったことを意味している。つまり, 金属間化合物

表 2 XPS 測定から求めた 20 wt.% Pt/ SnO_2 の表面組成比 (Pt/Sn)

Sample name	Atomic ratio (Pt/Sn)
S-1	1.13
S-2 (in situ)	0.56
S-2 (ex situ)	0.10

粒子が 400°C という高温で酸化処理をされると, Sn 成分の酸化が起こり金属間化合物が消失する。その際に金属間化合物中に存在していた Pt 成分が SnO_2 担体上に再度分散する。このようにして, 水素還元処理によって劣化した Pt/ SnO_2 触媒 (S-2) は再酸化処理により活性が回復したと考えられる。

再還元処理後の 1.0 wt.% Pt/ SnO_2 触媒 (S-4) の TEM 像を図 4 (b) に示す。この TEM 像から明らかなように, S-2 と同様の core-shell 構造をした粒子の存在が確認された。S-2 と同様に core-shell 構造の粒子が生成することで, Pt 成分が SnO_x に被覆され, 触媒反応の進行が妨げられたと考えられる。このような微細構造変化は, 1.0 wt.% Pt/ SnO_2 触媒に対して水素還元処理と再酸化処理を 5 回繰り返した際にも再現性よく起こることが確認された。

3.3 その他の SnO_2 担持貴金属触媒

Pt/ SnO_2 触媒で明らかとなった特異な微細構造の変化が, 他の SnO_2 担持貴金属触媒 (Ru/ SnO_2 , Pd/ SnO_2 , Rh/ SnO_2) でも進行するのかについて検討した。まず, Ru/ SnO_2 の TEM

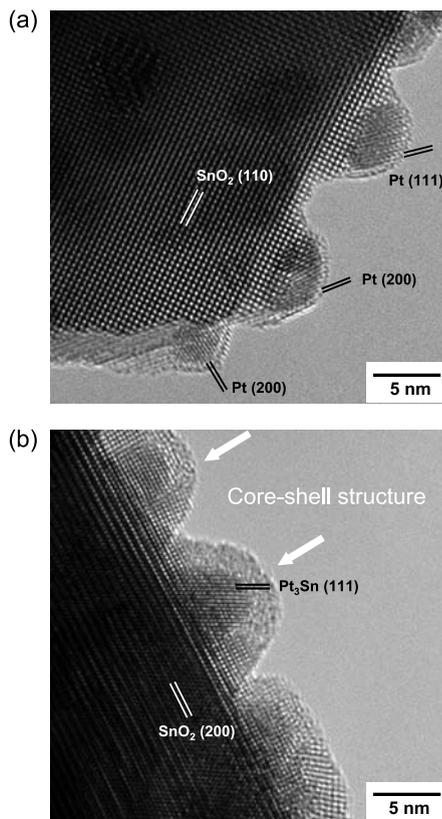


図 3 20 wt.% Pt/ SnO_2 の TEM 像 ; (a) S-1, (b) S-2

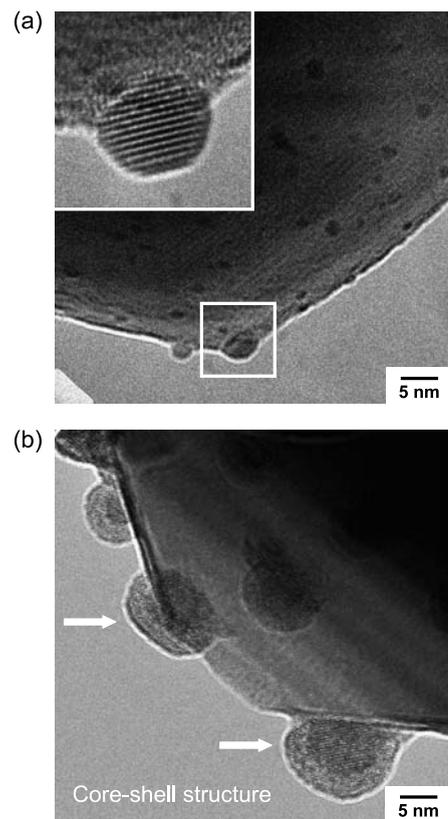


図 4 1.0 wt.% Pt/ SnO_2 の TEM 像 ; (a) S-3, (b) S-4

観察結果を図5に示す。焼成後のS-1では、図5(a)に矢印で示すようにSnO₂担体に対して接触角の小さな粒子が高分散状態で存在していた。XRD測定やXPS測定から、この粒子はRuO₂であることが明らかとなった。一方、400°Cの水素還元処理を行ったS-2では、Pt/SnO₂で観察されたようなcore-shell構造の粒子が観察された(図5(b))。また、還元処理による金属間化合物Ru₃Sn₇の生成や大気に曝露することによる表面組成比Ru/Snの減少など、Pt/SnO₂と類似した結果が得られた。したがって、Ru/SnO₂において観察されたcore-shell構造の形成過程はPt/SnO₂と同様と考えられる。還元処理を行ったPd/SnO₂触媒とRh/SnO₂触媒においてもPt/SnO₂触媒と類似したcore-shell構造をした粒子のTEM像が得られた(図5(c), (d))。また、還元処理を施したRu/SnO₂, Pd/SnO₂, Rh/SnO₂で観察されたcore-shell構造の粒子は、再酸化処理により消失し、貴金属粒子が再分散することが確認された。以上のようなPt/SnO₂触媒における微細構造変化との類似性から、これらの触媒においても前処理による微細構造変化によって触媒活性が変化すると予想される。

4. まとめ

Pt/SnO₂触媒に対して水素還元処理を行うとPt粒子のシンタリングと金属間化合物の生成が起こり、大気に曝露するような弱い酸化処理を行うとcore-shell構造をした粒子が生成すること、再酸化処理によってcore-shell構造の粒子の消

失とPt粒子の再分散化が進行することが分かった。また、このような酸化還元処理による微細構造変化は、触媒能に強く相関することが明らかとなった。この微細構造変化はPt/SnO₂触媒だけでなく、その他のSnO₂担持貴金属触媒においても起こることが確認された。これらの触媒の微細構造を前処理によって精密に制御することで、触媒性能の最適化および劣化触媒の回復が可能となる。

5. 謝辞

本研究はJST-CREST「環境ナノ触媒」プロジェクトとして行った。関係各位に厚く謝意を表す。

文 献

- 1) Takeguchi, T., Okanishi, T., Aoyama, S., Ueda, J., Kikuchi, R. and Eguchi, K.: *Appl. Catal. A: Gen.*, **252**, 205–214 (2003)
- 2) Widjaja, H., Sekizawa, K. and Eguchi, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 313–320 (1999)
- 3) Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y. and Eguchi, K.: *Catal. Today*, **59**, 69–74 (2000)
- 4) Okanishi, T., Matsui, T., Takeguchi, T., Kikuchi, R. and Eguchi, K.: *Appl. Catal. A: Gen.*, **298**, 181–187 (2006)
- 5) Matsui, T., Fujiwara, K., Okanishi, T., Kikuchi, R., Takeguchi, T. and Eguchi, K.: *J. Power Sources*, **155**, 152–156 (2006)
- 6) Matsui, T., Okanishi, T., Fujiwara, K., Tsutsui, K., Kikuchi, R., Takeguchi, T. and Eguchi, K.: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **7**, 524–530 (2006)

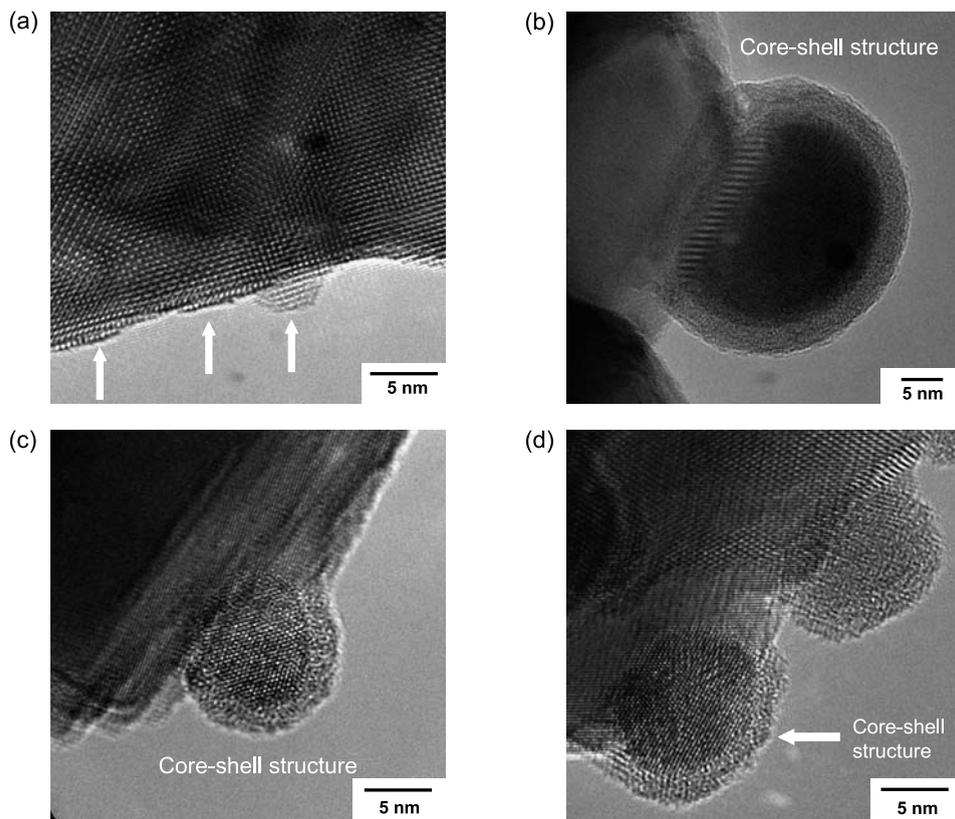


図5 TEM像；(a) 焼成後の10 wt.% Ru/SnO₂ (S-1), (b) 水素還元処理後の10 wt.% Ru/SnO₂ (S-2), (c) 水素還元処理後の10 wt.% Pd/SnO₂ (S-2), (d) 水素還元処理後の10 wt.% Rh/SnO₂ (S-2)