炭素担持微粒 Pt-Ru 複合金属触媒の粒径分布と粒子組成分布[†]

斉藤泰和・荻野英明・福嶋知之

東京理科大学工学部 工業化学科^{††}

金属錯体イオン対 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_4^{2+}$ と $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}]^{2+}$ を前駆体とする炭素担持複合金属触媒が粒径も粒子組成も揃っているのに対して、 K_2PtCl_4 と RuCl_3 の水溶液混合物から含浸法で調製したものは、広い粒径分布と拡がりのある粒子組成をもち、大粒径は Pt リッチ、小粒径は Ru リッチとなる傾向がみられた。2-プロパノール液相脱水素反応に関しては、Pt-Ru モル比 1:1 組成の塩化物前駆体から調製したものが高活性を示し、粒径分布・粒子組成よりも成分組成の方が重要な要因となることがわかった。

1. 緒 言

複合金属触媒については、金属粒子の空間分布、粒径ならびに粒子組成分布の制御を調製上の課題として、種々の工夫が重ねられてきた (Ozaki *et al.*, 1982), (Sinfelt, 1983). 例えば三浦ら (Miura, 1992) は、酸化物担持モノメタリック触媒に移動性錯体を前駆体とする第二の金属を選択的に還元析出させ、バイメタリック触媒を調製した。

複合金属触媒の中で炭素担持 Pt-Ru 触媒は、メタノール燃料電池の電極触媒としてばかりでなく (Watanabe *et al.*, 1987), アルコール液相脱水素反応に対しても活性が高く (Ito *et al.*, 1991), 2-プロパノール/アセトン/水系系ケミカルヒートポンプ (Saito *et al.*, 1994) での低温吸熱側触媒に適し、注目されている。

本研究では、塩化物 (K_2PtCl_4 , RuCl_3) ならびに金属錯体 ($(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_4$ と $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2](\text{BF}_4)_2$) を前駆体とする複合金属触媒を調製し、電子顕微鏡による粒子特性解析とともに、2-プロパノール液相脱水素活性について検討した。

2. 実 験

2.1 塩化物を前駆体とする触媒の調製

所定量の K_2PtCl_4 (和光) と $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (和光) の水溶液中に KOH 賦活高表面積活性炭 (関西熱化学(株)製, BET 比表面積 $3100 \text{ m}^2/\text{g}$, 細孔容積 1.78 ml/g , 平均細孔径 2.0 nm) を加え (触媒金属種 $100 \text{ mg}/\text{水 } 100 \text{ ml}$), 1 昼夜含浸吸着させた後, NaBH_4 (関東化学) 水

溶液 (NaBH_4 $20 \text{ mg}/\text{水 } 20 \text{ ml}$) の滴下 ($1 \text{ ml}/\text{min}$) により還元し、水洗浄 (1000 ml) で塩化物など可溶成分を除去、 333 K , 10 時間真空乾燥して、2 種類の Ru-Pt 触媒 (1:1, 金属濃度 $20 \text{ wt}\%$, $33 \text{ wt}\%$ (触媒 A) ならびに 1:4, $12.5 \text{ wt}\%$ (触媒 B)) を得た (Scheme 1)。

2.2 金属クラスター錯体を前駆体とする触媒の調製

1) 白金クラスターアニオン錯体の調製 (Longoni and Chini, 1976) 調製はすべて窒素下で行った。 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5.9 \text{ H}_2\text{O}$ (小島化学薬品, 825 mg) と NaOH (350 mg) のメタノール溶液 (20 ml) を CO 下, 1 昼夜、攪拌し、青緑色の溶液を得た後、それをろ過精製し、ろ液に Bu_4NCl (東京化成, 0.5 g) のメタノール溶液を加え 1 時間攪拌、改めてろ過し、ろ紙上の残留物をメタノール洗浄、THF で溶解、真空乾燥をし、 $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_4$ を得た (Scheme II)。

2) ルテニウムカチオン錯体の調製 (Bennett *et al.*, 1980), (Bennett and Matheson, 1979) $[\text{RuCl}_2(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)_2]$ (Aldrich, 0.5 g) を 443 K に加熱溶融したヘキサメチルベンゼン (東京化成, 約 10 g) 中に溶かし、2 時間攪拌し、室温まで冷やした後、 n -ヘキサン洗浄により、過剰なヘキサメチルベンゼンを取り除き、真空乾燥をして、赤茶色の $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2]$ を得た。

その 0.200 g をアセトン (5 ml) 中に溶かし、 AgBF_4 (Aldrich, 0.233 g) を加え、室温で 15 分間攪拌した。沈殿した AgCl はろ過により取り除き、黄色のろ液は真空乾燥させた。その後、過剰のヘキサメチルベンゼン ($0.2\text{--}0.3 \text{ g}$) と CF_3COOH (東京化成, 5 ml) を加え 363 K で 5 分間加熱、攪拌した。溶媒は真空乾燥、ジエチルエーテル洗浄、DMSO/メタノール/エーテルから再結晶し、 $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2](\text{BF}_4)_2$ を得た (Scheme

[†] 1995 年 3 月 16 日受理; 日本化学会第 69 会春季年会 (京都, 1995 年 3 月) にて発表

^{††} 〒 162 新宿区神楽坂 1-3

Scheme I Catalysts A and B prepared from chloride precursors

Scheme II Synthesis of platinum anion complex

III).

3) 炭素担持微粒貴金属触媒の調製 $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_4$ (164.7mg) および $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2](\text{BF}_4)_2$ (28.2 mg) のアセトン溶液中に前記の高表面積活性炭 (2.185 g) を加え、1 昼夜含浸吸着させた。触媒溶液は室温で真空脱気し、溶媒を除去した。その後、453 K、2 時間の真空乾燥で、Ru-Pt 触媒 (1:12, 5 wt % (触媒 (C))) を得た (Scheme IV)。

2.3 金属粒子の粒径ならびに組成分布の測定

触媒金属粒子の粒径と粒子組成は、透過型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-2010) と、特に二次的に凝集した貴金属粒子での粒径・組成関係を知るのに適した、電界放射型走査型電子顕微鏡 (日立 S-5000) を用い、電顕像観察と、EDX 解析 (倍率 50,000 倍, Pt-M α 線 (2.051

Scheme III Synthesis of ruthenium cation complex

Scheme IV Catalyst C prepared from ionic precursors

keV) / Ru-La 線 (2.558 keV) ピーク面積比) を行った。これらの TEM, SEM 測定は、炭素担持触媒試料を 1-ブタノール中、約 20 分超音波分散し、その 1 滴を銅メッシュにのせ、乾燥する方法によった。

2.4 金属塩化物水溶液から活性炭への吸着

炭素担持貴金属触媒を含浸法で調製するに当たり、その条件が吸着平衡に達したものであることを確かめるため、あらかじめ金属塩化物水溶液から活性炭への吸着特性について調べた。

炭素担持金属ルテニウムおよび金属白金触媒の担持金属モル量は触媒 A のモル数と同じにし、活性炭と塩化物水溶液の懸濁上澄み液を含浸開始 8 時間までを 2 時間おきに、その後は、約 12 時間おきに 50 時間まで、少量ずつ採取ろ過した。溶存する水溶液中に残存する Ru (III) および Pt (II) イオン種の濃度を電子吸光光度計 (島津 UV-200 S) により測定し、金属種の吸着率を算

Fig. 1 Adsorption of Ru (III) or Pt (II) ionic species on carbon by impregnation from aqueous chloride solution

Impregnation: From chloride solution (6.79 mmol/h) to carbon (3.33 mmol/g); Adsorbed amount: Electronic absorptiometry for Pt (II) (212 nm (●)) or Ru (III) (350 nm (▲), 400 nm (▽)) and for metals reduced by NaBH_4 (○, △, ▽)

出した。

3. 結果と考察

3.1 金属塩化物水溶液から活性炭への吸着

金属塩化物前駆体の触媒の吸着特性を調べるために、担持金属モル量を触媒 A と同じにした炭素担持金属ルテニウム及び炭素担持金属白金触媒を調製した。 K_2PtCl_4 と RuCl_3 の水溶液を高表面積活性炭に含浸する過程で、上澄みとなって残る水溶液中の Ru (III) 及び Pt (II) イオンの濃度 (電子吸光測定) を含浸時間に対して追跡したところ、Fig. 1 に示すように、10 時間以内で吸着平衡に達することがわかった。Ru (III) のみを 1.55 mmol 溶解した水溶液からは、約 85% の Ru (III) イオン種が活性炭に吸着したのに対して、Pt (II) のみを 1.55 mmol 溶解した場合は、活性炭への吸着は約 25% に止まった。ただしいずれも、 NaBH_4 水溶液で還元処理した後は、水溶液中に金属イオン種はなかった。

金属塩化物を前駆体とする炭素担持複合金属触媒調製においては、このように Ru (III) イオン種は Pt (II) イオン種より吸着し易く、Pt (II) イオン種は一部が溶液に残ることがわかった。

3.2 金属粒子の粒径分布

塩化物前駆体 Pt-Ru (1:1, 33 wt% (触媒 A); 4:1, 12.5 wt% (触媒 B)) および、金属イオン対錯体前駆体 Pt-Ru (12:1, 5 wt% (触媒 C)) の TEM 写真と、この視野を含む写真のなかから、二次的に凝集したもの

を除いた 200 個の粒子の粒径分布を Fig. 2 に示す。

塩化物を前駆体とした触媒 A, B の平均粒径は、それぞれ、2.86, 2.10 nm であった。粒径分布はある程度の広がりを持ち、その傾向は触媒 B において特に顕著であった。また、粒子同志が重なった、二次凝集粒子も数多く観察された。さらに、触媒 A では担体活性炭の炭素粒子 (粒径 $7\mu\text{m}$) の外部表面上に、粗大金属粒子 (粒径 4 nm 以上) が観察された。これらの粗大粒子は、金属イオン種が溶液内で還元されたあと金属凝集体の析出物となって外部表面に沈積したものと思われる。

なお、Ru (III) イオン種だけを活性炭に吸着させたのち、 NaBH_4 水溶液で還元する場合、炭素粒子内部に多数の小粒径粒子が見出された。これまでも含浸法調製の炭素担持ルテニウム金属触媒に関し、微細な金属ルテニウム粒子 (1.42 wt%; 平均粒径 0.75 nm (Anikeev *et al.*, 1993)) がよく分散して生成する、と指摘されている。それに対し、含浸法調製炭素担持金属白金触媒はやや大きい (5 wt%; 平均粒径 1.8 nm (Anikeev *et al.*, 1993))、とされる。

含浸法により塩化物水溶液から炭素担持金属ルテニウム触媒を調製し、電子顕微鏡で観察してきた限り、金属ルテニウムの場合、炭素担持金属白金触媒と違って大きな粒子が外部表面で成長する例はなかった。

一方、金属錯体を前駆体とした触媒 C は比較的鋭い粒径分布を与え、平均粒径は最も小さい 1.54 nm であった。しかも二次凝集粒子は観察されず、粒径の多くは活性炭の細孔径を越えない。金属錯体イオン対の溶液

Fig. 2 Size distribution of primary metal particles in catalyst A, B and C.
TEM acceleration voltage: 200 kV

がまず活性炭の細孔に分散し、そこで加熱され、乾燥・分解を受ける結果、金属粒子の成長が制限されたものと思われる。

3.3 金属粒子の粒子組成

塩化物前駆体 Pt-Ru (1:1, 33 wt%) の触媒 A の粒子組成を TEM-EDX 分析 (40 万倍) から求めた。組成にはかなりばらつきがあった。

金属錯体イオン対前駆体 Pt-Ru (12:1, 5 wt%) の触媒 C は、触媒 A よりも粒子組成の差が小さかった。白金 3 員環の段数が多い、類縁の白金 15 核クラスター錯体 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_3^{2-}$ と $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}]^{2+}$ から調製した Pt-Ru (15:1, 5 wt%) 触媒の場合も、鋭い粒径分布と均質な粒子組成を与えている (Hama and Saito, 1994)。

錯体イオン $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_3^{2-}$ または $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_3^{2-}$ と $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}]^{2+}$ のアセトン溶液を担体活性炭に含浸するとき、-2, +2 価の 1:1 配位錯体イオン対となって細孔内に入り、その組成のまま熱分解するため、Pt-Ru 金属粒子組成を保持しつつ成長する、と考えられる。

3.4 複合金属粒子組成の粒径依存性

塩化物前駆体 Pt-Ru (1:1, 33 wt%) 触媒 A の粒子組成と粒径の関係を、FE-SEM (加速電圧 10.0 kV)

を用いて検討した。その結果を Fig. 3 に示す。この図には、両者の関係を、二次凝集粒子も含めて表してある。Ru 含有率は、粒径の大きい粒子ほど低いという傾向が得られ、その傾向は触媒の担持量 (Pt-Ru: 1:1, 20 wt%; 4:1, 12.5 wt%)、加速電圧 (5.2 kV)、同一触媒の視野を変えても同様であった。すなわち、Ru リッチな粒子は小さい粒子のままでとどまり、成長し易い粒子は Pt リッチであることがわかった。

水溶液相から活性炭粒子の細孔内にほとんどが移動する Ru (III) イオンは、炭素粒子内部で還元され、数多くの微粒子となっていくのに対して、Pt (II) イオンは液相中に残存し、その還元にあたっては細孔制御を受けないため、大きな粒子が成長する、と考えられる。その結果、大粒径の粒子は Pt リッチ、小さい粒子ほど Ru リッチになるのであろう。

3.5 複合金属粒子の結晶化

塩化物から調製した触媒金属粒子には、Fig. 4 に示すような結晶格子縞があらわれた。しかし、金属錯体イオン対を前駆体とした場合には、格子縞を確認できた例はなかった。金属塩化物前駆体の NaBH_4 還元による金属生成反応は、著しい発熱過程である。金属粒子の成長にあたって局所的な加熱を受け、結晶化されやすいので

Fig. 3 Relation between size and composition in primary and secondary particles of catalyst A.
SEM and EDX analysis: FE beam at 10.0 kV

あろう。それに対して金属錯体前駆体の場合には、金属種生成反応はカルボニル配位子やヘキサメチルベンゼン配位子の吸熱的な脱離過程を伴う。室温での金属微粒子成長は、局所加熱がないと、結晶化に至らないのではないかと考えられる。

3・6 2-プロパノール脱水素反応特性

金属塩化物前駆体の触媒 A と Pt/Ru モル比 = 12 の 5 wt%, 33 wt% の触媒, ならびに金属錯体前駆体の触媒 C について, 2-プロパノール液相脱水素触媒活性を調べた。沸騰還流条件下, 外部加熱温度 363 K で触媒金属量を揃えて比較したところ, Fig. 5 に示すように触媒 A が際立って高い脱水素活性を示した。

触媒 A を除くと, 2-プロパノール液相脱水素触媒特性には大差がない。この結果は, 金属錯体イオン対から同様の調製法で得た, 炭素担持 Pt-Ru 複合金属触媒をエチルシクロヘキサン液相脱水素反応 (Nakabayashi *et al.*, 1993) に用いたときと著しく異なっており, 2-プロパノール脱水素反応に関しては, 触媒前駆体の種類や, 触媒担体への貴金属種担持量にあまり依存しないことを示している。粒径分布や粒子組成の均一性, あるいは結晶性よりも, むしろ触媒金属種の組成 (Pt/Ru モル比) が重要となる。2-プロパノール脱水素触媒作用には, メチン基の開裂にルテニウム, 生成水素の脱離に白金, という役割分担がある (Saito *et al.*, 1994)。触媒表面にルテニウムサイトが少なすぎる場合, C-H 結合開裂が足かせとなって, 反応が極めて進みにくくなる (Ito *et al.*, 1991) のであろう。

Fig. 4 Crystal lattices in metal particles of catalyst A.
TEM acceleration voltage: 200 kV

Fig. 5 Dehydrogenation of 2-propanol with Pt-Ru/C catalyst
Catalyst precursor: Mixed chlorides (○, ⊙, ●) or organometalics (□) at the Pt/Ru molar ratio = 1 (○) or 12 (⊙, ●, □); Reaction: 2-Propanol (100 ml) suspension of Pt-Ru/C catalyst (33 wt % (○, ⊙) or 5 wt % (●, □)) under boiling and refluxing (heated at 363 K) conditions

4. 結 言

金属塩化物を前駆体とする Pt-Ru 触媒には, 次のような特徴があった。

- 1) 粒径分布は広く, 平均粒径は比較的大きかった。

2) 粒径の大きな粒子ほど Pt 含有率が高く, Ru 含有率が低いという傾向が認められた。

一方, 金属錯体イオン対を前駆体にする, 次のような特徴があらわれた。

1) 粒径は金属塩化物前駆体の場合よりも小さく, 粒径分布は一層シャープだった。

2) 粒子毎の Pt-Ru 組成はほぼ一定であった。

2-プロパノール液相脱水素活性に関しては, 次のような関係が見出された。

1) 2-プロパノール脱水素反応は, 均一な粒径分布・粒子組成をもつ微粒複合金属触媒活性が, 粒径・組成に広がりをもつものより高いとは限らない, という事例に相当した。

2) 複合金属触媒の調製法を変えて, 粒径分布・粒子組成・結晶性などの制御を図るよりも, 適切な金属種成分組成を選ぶことの方が重要であった。

Literature cited

- Anikeev, V. I., A. V. Oudkov and A. S. Bobrin, New Energy Systems and Conversions, p. 685-689, Universal Academy Press, Yokohama, Japan (1993)
- Bennett, M. A., T. W. Matheson, G. B. Robertson, A. K. Smith and P. A. Tucker, "Highly Fluxional Arene Cyclooctatetraene Complexes of Zerovalent Iron, Ruthenium, and Osmium. Single X-ray Study of (Cyclooctatetraene) (hexamethylbenzene) ruthenium (0), Ru (η^6 -HMB) (1-4- η -COT)", *Inorg. Chem.*, **19**, 1014-1021 (1980)
- Bennett, M. A. and T. W. Matheson, "A Simple Preparation of Bis-arene-ruthenium Cationic Complexes, Including Those Containing Different Arenes", *J. Organometal. Chem.*, **175**, 87-93 (1979)
- Hama, S. and Y. Saito, "Preparation of Fine-particle Platinum-ruthenium Composite Catalyst Highly-active for Liquid-phase Alkane Dehydrogenation", *Chem. Lett.*, 1181-1184 (1994)
- Ito, E., M. Yamashita, S. Hagiwara and Y. Saito, "A Composite Ru-Pt Catalyst for 2-Propanol Dehydrogenation Adoptable to the Chemical Heat Pump System", *Chem. Lett.*, 351-354 (1991)
- Longoni, G. and P. Chini, "Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n = \sim 10, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). A New Series of Inorganic Oligomers", *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7225-7231 (1976)
- Miura, H., "Preparation of Supported Bimetallic Catalysts Using Metal Complex Precursors Migratory on the Support", *Sekiyu Gakkaishi*, **35**, 226-232 (1992)
- Nakabayashi, M., X. Li, M. Yamashita and Y. Saito, "Thermal Energy Up-grading by Use of Cyclohexane Dehydrogenation-aromatization", *J. Hydrogen Energy Systems Soc. Jpn.*, **18**, 28-33 (1993)
- Ozaki, A. et al., Shokubai Chosei Kagaku, p. 124-132, Kodansha Scientific, Tokyo, Japan (1982)
- Sinfelt, J. H., Bimetallic Catalysts, John Wiley & Sons, New York, U.S.A. (1983)
- Saito, Y., M. Yamashita, E. Ito and N. Meng, "Hydrogen Production from 2-Propanol as a Key Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation/Acetone Hydrogenation", *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 223-226 (1994)
- Watanabe, M., M. Uchida and S. Motoo, "Preparation of Highly Dispersed Pt-Ru Alloy Clusters and the Activity for the Electrooxidation of Methanol", *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 395-406 (1987)

Distributions of Size and Composition in Carbon-Supported Pt-Ru Composite Metal Fine-Particle Catalysts

Yasukazu Saito, Hideaki Ogino and Tomoyuki Fukushima

Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Tokyo 162

Key Words: Particle Size, Particle Composition, Precursor, Ionic Complexes

Carbon-supported Pt-Ru composite catalysts that were dehydrogenation-active for alcohol under boiling conditions were prepared from the mixed chlorides RuCl_3 and K_2PtCl_6 , and from complexes with different charges $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6]_n^{2-}$ and $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}]^{2+}$. The former gave broad particle-size distributions. A definite relationship between size and composition was elucidated by EDX analysis, namely that Ru-rich particles were small but Pt rich particles were large. As far as 2-propanol dehydrogenation was concerned, however, the most important factor for catalysis was the Pt/Ru ratio as a whole.