

Ni-Pt-Pd ナノ粒子合成における非水溶媒中金属イオンの配位子置換反応解析

Structural Analysis of Ligand-exchange Reaction of Metallic Cations in Non-aqueous Solution during the formation of Nickel-Platinum-Palladium Nanoparticles

谷口 兼之^a, 篠田 弘造^b, 打越 雅仁^b, 寺田 航平^a,
巴拉チャンドラン ジャヤデワン^a

Kaneyuki Taniguchi^a, Kozo Shinoda^b, Masahito Uchikoshi^b,
Kouhei Terada^a, Balachandran Jeyadevan^a

^a滋賀県立大学工学研究科, ^b東北大学多元物質科学研究所

^aGraduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture

^bInstitute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

アルコール還元法による Ni-Pt-Pd ナノ粒子合成中の錯体挙動を解明する目的で、1-ヘプタノールとオレイルアミンの混合溶液に Ni、Pt、Pd 金属塩を溶解させた溶液試料の室温から反応温度までの昇温過程および昇温後の Pd イオンにおける化学状態および局所構造を *in situ* XAFS と *in situ* UV-Vis の同時測定により調べた。今回の測定では、Pd 前駆体塩やオレイルアミン濃度の違いにより、Pd 還元機構に大きな違いが確認できた。

キーワード： アルコール還元法、Ni-Pt-Pd ナノ粒子、*in situ* XAFS 測定、*in situ* UV-Vis 測定

背景と研究目的：

白金(Pt)は優れた触媒能と高い安定性を有するため、自動車の排ガス浄化など様々な触媒として用いられている。一方で、希少性の高い金属であるため使用量の削減が望まれている。我々は、Pt 使用量の削減方法として、ナノ粒子化による比表面積の増加と触媒活性を有する他の金属による補完の2つを組み合わせ、Pt 触媒の代替材料開発を行っている。その内の一つ

に Ni-Pt-Pd ナノ粒子がある。Ni は安価かつ中程度の触媒能を有し、Pd は一酸化炭素に対する優れた被毒耐性[1]、低温域において一酸化炭素や炭化水素に対する高い燃焼活性を有する[2]。したがって、ナノサイズ化した上に Ni-Pt-Pd 合金化することによって安価かつ優れた触媒能の実現が期待できる。我々はすでに、大量合成を可能とするアルコール還元法を用いた Ni-Pt-Pd ナノ粒子の合成に成功している (Fig. 1)。しかしながら、その触媒能は従来の Pt 触媒と比較して逆に劣っていた。ナノ粒子の表面に存在しない Pd の分布と、粒子サイズが 20 nm と比較的大きいことがその要因と考えられた。触媒に適した Ni-Pt-Pd ナノ粒子を得るためには、まず粒子生成反応過程における三元素各々の挙動を理解する

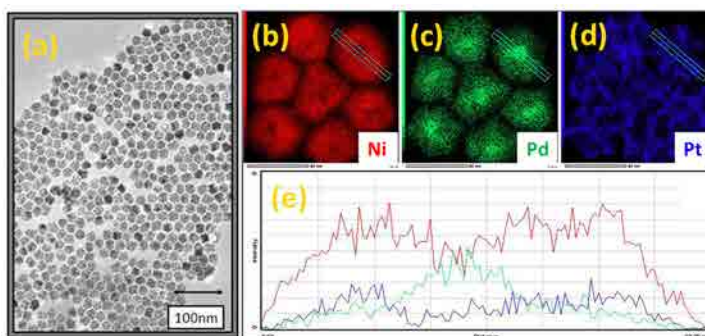


Fig. 1 (a) TEM image, (b-d) mapping image and (e) line analysis results of the Ni-Pd-Pt nanoparticles.

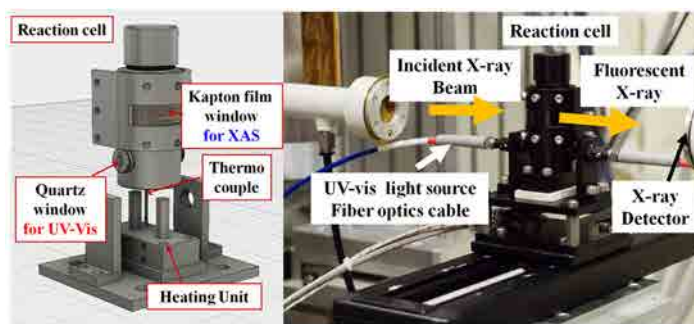


Fig. 2 Schematic diagram of the cell for *in situ* XAS and UV-vis measurements (left side) and the photograph of the experimental setup (right side).

ことが必要であるが、一度に全元素を扱う三元系での実験では困難と判断した。そこで 2017B 期に、Fig.2 に示した加熱中での XAS・UV-Vis 同時測定が可能な反応セルを用いて、Ni-Pt の二元系において SPring-8 を利用した産業利用課題実験(2017B1623)を行った。この際、得たデータを基に価数や錯体構造(配位子構造)の変化に対する理解が深まり、合金粒子合成条件が最適化された。現在では粒径 10 nm 以下で元素分布の制御された Ni-Pt 触媒粒子の作製が可能となっている。この Ni-Pt ナノ粒子は Pt 濃度が 9 at.% と低いにもかかわらず、従来の Pt 触媒と比較して Pt 質量あたり約 4 倍の触媒能を示した。このように有用なアプローチを、反応溶液中での挙動が未解明なもう一つの貴金属である Pd に対して適用することは、三元系 Ni-Pt-Pd ナノ粒子の構造に対する精密設計・制御の確立に向けて必要不可欠である。そこで本実験では、触媒に適した Ni-Pt-Pd ナノ粒子を目指し、Pd イオンの錯体構造制御につながる構造的知見を得ることを目的とする。

実験：

今回の実験は、産業利用ビームライン BL14B2 において行った。測定試料として、ヘキサクロロ白金酸(IV)六水和物 0.1 mmol、酢酸ニッケル(II)四水和物 0.8 mmol および Pd 前駆体塩(①酢酸パラジウム(II)、②塩化パラジウム(II)、③テトラクロロパラジウム酸カリウム(II)のうちいずれか)0.1 mmol を 1-ヘプタノール 20 ml、オレイルアミン x mmol の混合溶媒に溶解させ、それぞれの溶液を用意し、使用する Pd 前駆体塩の種類やオレイルアミン濃度の影響を調査した。調製した試料溶液を、本実験のために設計した XAS-UV-Vis 同時測定セルに入れ、室温から昇温速度 2°C/min で 130°C まで加熱し、その温度で 1 時間保持した。その間に、1 回約 6 分の Pd K 吸収端における XAFS 測定実験を、19 素子 SSD を用いた蛍光収量モードで繰り返し行った。

結果および考察：

Pd K XAFS および UV-Vis スペクトルについて、昇温中の変化を測定した。オレイルアミンの量を 0.1 mmol とした Pd-Pt-Ni 反応溶液の昇温中における Pd K XANES および UV-Vis スペクトルの温度依存変化を、Pd 前駆体塩に酢酸パラジウム(II)および塩化パラジウム(II)を用いた場合についてそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 をみればわかるように、Pd 前駆体に酢酸塩を用いた時、XANES スペクトルは 82.9°C に達するまで変化がみられなかったが、UV-Vis スペクトルはそれより低温領域の 30°C から 46°C にかけて吸光度が減少、以後増加するという変化を示した。この現象を考察するために、前駆体塩に酢酸パラジウム(II)のみ、ヘキサクロロ白金酸(IV)六水和物のみ単独で 1-ヘプタノールおよびオレイルアミンの混合溶媒に投入し、In situ UV-Vis を測定した結果である Fig. 5 をみると、Fig. 5(a)に示す Pt 溶液のスペクトルの温度変化との対応から Fig. 3 における 300 nm の吸収ピークの減少は Pt に由来すると考えられる。これは $Pt^{4+} \rightarrow Pt^{2+}$ によることが前回の SPring-8 を利用した産業利用課題実験(2017B1623)で明らかとなっている。しかしながら、Pt 単独溶液に対して Ni および Pd が添加されると、Pt イオンの還元が促進され、より低温で起きることが確認できる。これは、Ni 前駆体塩から供給された酢酸イオンが還元を促進させたためと考えられる。一方、Pd 単独溶液のスペクトルの温度変化を示す Fig. 5(b)と照らし合わせることで、全体的な吸光度の増加は Pd に由来していることが示唆される。Pd 粒子が Pt や Ni 粒子よりも先に析出し、UV-Vis 光を散乱、もしくは遮光したために UV-Vis スペクトルのベースラインが上昇したと推測できる。また、Pd 前駆体塩の種類が異なる溶液に対する測定結果 Fig. 3 および Fig. 4 を比較することにより、塩化物の系では酢酸塩の系に比べ、Pd の還元開始温度が高いことが確認できる。Cl⁻は金属イオンの還元を抑制するという報告例もあることから、それが原因と考えられる。

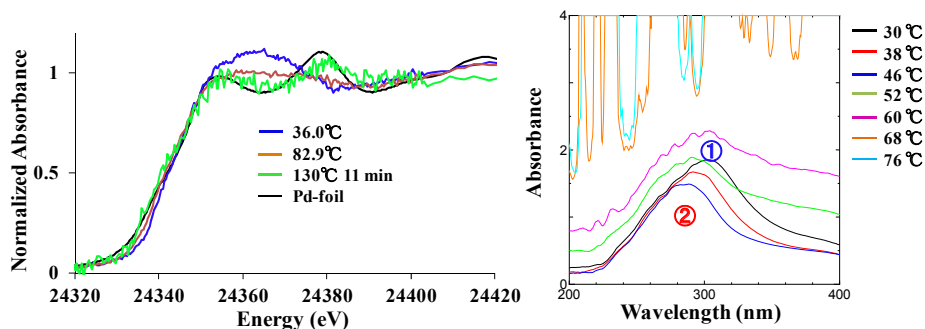


Fig. 3 XANES spectra at Pd K-edge and UV-Vis spectra for Pd(OAc)₂ + H₂PtCl₆ + Ni(OAc)₂ in oleylamine and 1-heptanol solution at different temperatures during heating.

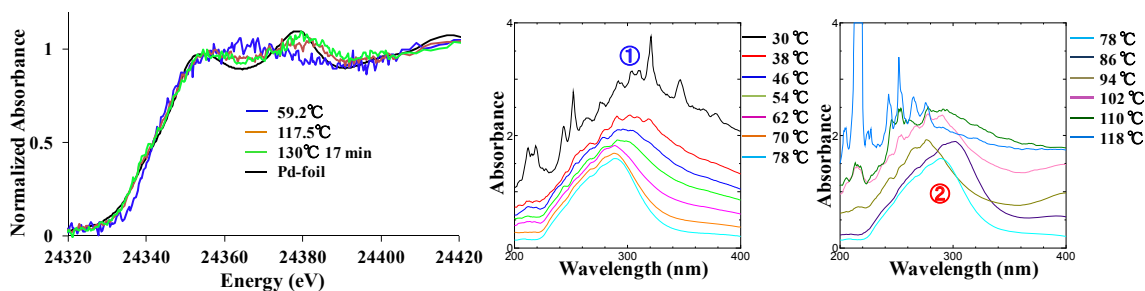


Fig. 4 XANES spectra at Pd K-edge and UV-Vis spectra for $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Ni}(\text{OAc})_2$ in oleylamine and 1-heptanol solution at different temperatures during heating.

一方で、Pd 前駆体塩にテトラクロロパラジウム酸カリウム(II)を用いた系の測定も試みたが、溶解度が極めて低く溶液を得ることができず、測定データを得ることは出来なかった。しかし、オレイルアミンの添加量を 0.1 mmol から 2.0 mmol まで増加すると、Pd 前駆体塩は溶解し、Fig. 6 に示すように昇温によって還元されることを発見した。Pd K 吸収端における XANES

測定においては、117.5°C に達するまで Pd による X 線吸収は観測されず、117.5°C から 129.1°C にかけて X 線吸収度が増加していることを確認した。これは、117.5°C 付近でテトラクロロパラジウム酸カリウム(II)の溶解が始まったことを示している。同時測定を行った UV-Vis 結果から、Fig. 6 (b) に示すように 110°C で 275 nm にそれまでみられなかった特徴的な吸収ピークが現れ、130°C ではその吸収ピーク強度が増加している。Fig. 6 (c) に示すテトラクロロパラジウム酸カリウム(II)単独溶液の In situ UV-Vis 測定結果においても、275 nm に特徴的な吸収ピークが観測された。これより、275 nm の吸収ピークは溶解したテトラクロロパラジウム酸カリウム(II)に由来するものと考えられる。これは、XANES 結果とも矛盾なく対応する。さらに、130°C 到達後の Pd K XANES スペクトル変化より、この系においては Pd 前駆体塩の溶解後、直ちに Pd イオンの還元が始まっていることが確認できる。したがって、Pd 前駆体塩の溶解および Pd 還元開始時期(温度)を、系に添加するオレイルアミン濃度によって制御できることが、新たな発見となった。以上から①Cl⁻の濃度、②オレイルアミンの濃度の 2 つが Pd の還元時期を制御するパラメーターであると結論付けた。これは、Ni-Pt-Pd ナノ粒子における合成プロセスを設計する上で、重要な知見となる。

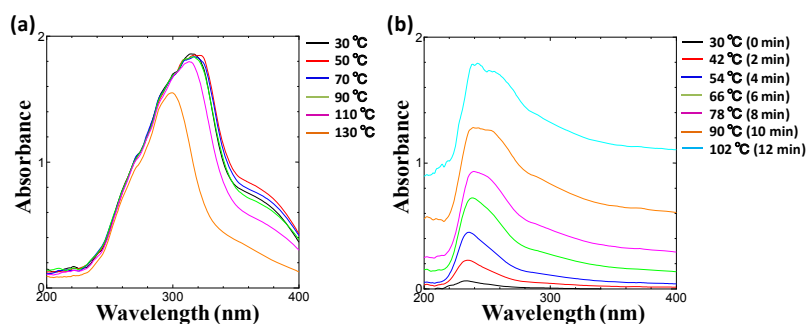


Fig. 5 UV-Vis spectra for (a) H_2PtCl_6 and (b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in oleylamine and 1-heptanol solution (ratio of oleylamine/metal = 1) at different temperatures during heating.

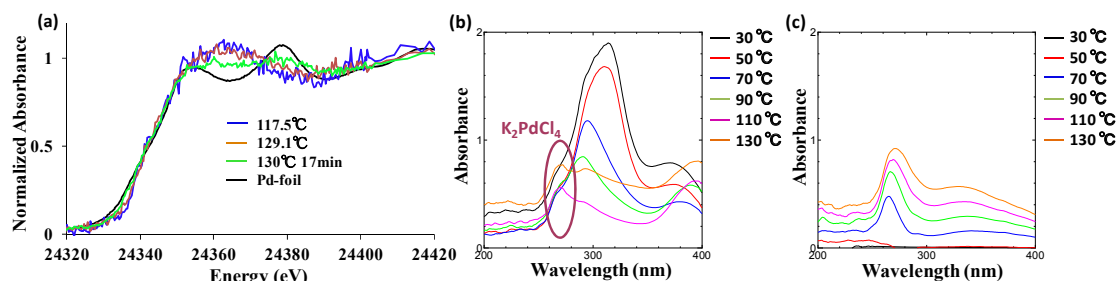


Fig. 6 (a) XANES spectra at Pd K-edge, (b) UV-Vis spectra for $\text{K}_2\text{PdCl}_4 + \text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Ni}(\text{OAc})_2$ and (c) K_2PdCl_4 in oleylamine and 1-heptanol solution (ratio of oleylamine/metal = 20) at different temperatures during heating.

今後の課題：

今回得られた知見を基に、Cl⁻の濃度やオレイルアミンの濃度を制御し Ni-Pt-Pd ナノ粒子の合成を

行う。最終目標として、組成・粒径・元素分布の制御された Ni-Pt-Pd ナノ粒子を作製し、自動車の排ガス浄化触媒等への応用を目指す。

参考文献：

- [1] 神谷信行, 水素エネルギーシステム Vol.32, No.2 (2007)
- [2] A.I. Boronin, et al., Catalysis Today 144 (2009), 201–211