

Ni-Pt 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 Nanoparticles

谷口 兼之^a, 篠田 弘造^b, 打越 雅仁^b, 金子 尚志^a, 寺田 航平^a

バラチャンドラン ジャヤデワン^a

Kaneyuki Taniguchi^a, Kozo Shinoda^b, Masahito Uchikoshi^b, Hisashi Kaneko^a,
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 ナノ粒子合成中の錯体挙動を解明する目的で、1-ヘプタノールに Ni および Pt 金属塩およびオレイルアミン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 Pt 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。温度変化に伴い価数や錯体構造に変化が見受けられた。

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

背景と研究目的：

白金族金属の一つである白金 (Pt) は、触媒活性能、化学的安定性、耐熱性などに優れていることから様々な触媒分野で使用されている。一方で、Pt は高価で枯渇の恐れも危惧されている。そのため、少ない Pt 使用量で高い触媒活性能・安定性を有する材料の開発が望まれている。この目標を達成するために、ナノ粒子化による比表面積の増加、安価で中程度の触媒活性能を示す Ni による補完、形態の制御などのプロセスを経た。結果として、Pt が辺と頂点に偏在したキューブ状 Ni₉₅Pt₅ ナノ粒子 (Fig. 1) を得る、アルコール還元法を用いた合成技術の確立に成功した。液相法の一つであるポリオール/アルコール還元プロセスにおいては、溶媒であるアルコールが還元剤としてもはたらき、簡便・穏和な条件下で金属ナノ構造材料を得ることができ、また大量合成を可能とする。また、このナノ粒子は従来の Pt 触媒と比較して、Pt 質量当たりで3倍も高い触媒活性能を示した。しかしながら、この合成プロセスにおいて出発原料に対する Pt の反応収率が低く、また粒径も比較的大きいことが課題であった。そこで、Pt 反応収率の向上に伴う粒径の減少による触媒活性能の向上が期待できるため、これらの課題解決により優れたナノ粒子触媒の開発を目指した。本プロセスでは金属塩の溶解・錯体形成、アルコールによる金属イオン還元、そして、核生成・粒子成長という一連の過程により生成物を得る。しかし、得られるナノ粒子の収率や粒径に作用する極めて重要な金属塩の錯体形成や反応中の配位子置換への理解

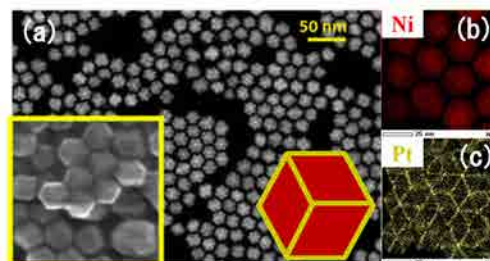


Fig. 1 (a) High angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image and (b), (c) energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) elemental mapping images of Ni-Pt nanoparticles. (b) Ni K edge, and (c) Pt M edge.

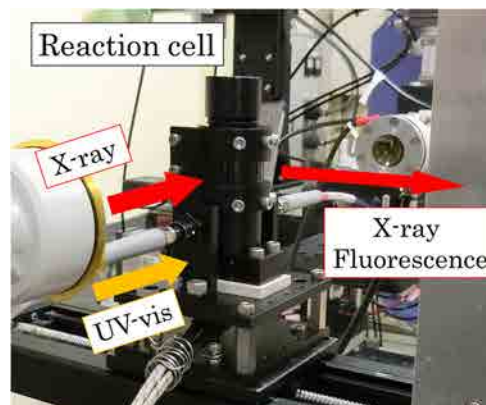


Fig. 2 Setup of the reaction cell for in-situ XAFS and UV-vis measurements.

が不十分である。したがって、高収率かつ 10 nm 程度の Ni-Pt 粒子合成を達成するためには反応中の溶液を詳細に観察することが不可欠である。そこで 2016B2 期、Fig. 2 に示す UV-vis および X 線吸収分光の同時測定可能な反応セルを用い、錯体挙動の解明を目指した。特に、反応温度に達するまでの昇温段階における錯体や価数変化と、到達後の経時変化を追跡して、錯体変化の理解に資する構造情報を得ることを目的とした。

実験：

X 線吸収分光測定実験は、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 0.02 mmol、酢酸ニッケル(II)四水和物 0.02 mmol およびオレイルアミン 2.24 g を 1-ヘプタノール 20 ml に溶解させた溶液を用意した。また、白金単独およびオレイルアミンの 1-ヘプタノール溶液、1-ヘプタノール溶液、オレイルアミン溶液、さらに 2 価の塩化白金 1-ヘプタノール溶液を用意した。それらの溶液を XAFS-UV-vis 同時測定可能なセルに導入し測定に用いた。白金単独 1-ヘプタノール溶液試料においては室温から昇温速度 2°C/min で特定の温度まで加熱し、その温度で特定の時間保持した。一方、白金およびニッケルを含む 1-ヘプタノール溶液試料においては昇温速度 1°C/min で 173°C まで加熱し、その温度で 3 時間保持した。その間に、Pt L3 および Ni 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行った。

結果および考察：

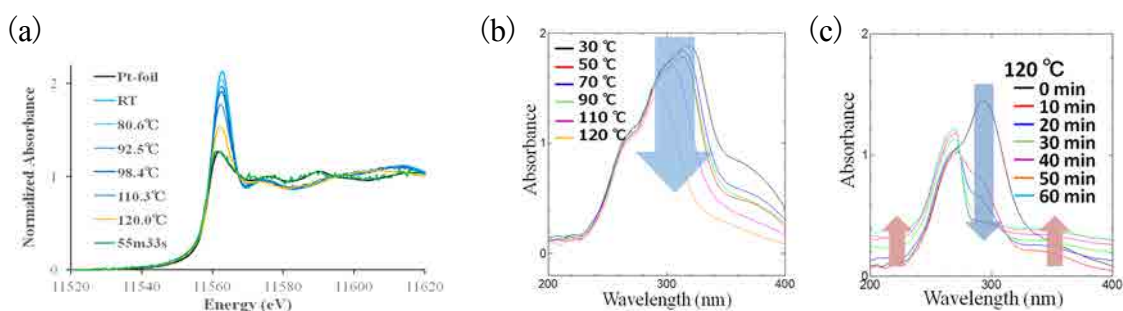


Fig. 3 (a) XANES spectra at Pt L3-edge and UV-vis spectra for $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -1-heptanol solution at (b) different temperatures during heating and (c) different reaction times at 120°C.

Fig. 3(a)に様々な反応温度における白金単独 1-ヘプタノール溶液試料の Pt L3 XANES スペクトルを示す。図からも分かるように反応温度の上昇に伴って吸収端直上の吸収ピークの減少を観測した。また、1-ヘプタノール溶液の XANES スペクトルは 120°C に到達してから約 55 分経過時に Pt-foil のものと完全に一致し、この時点で Pt イオンが還元され Pt ナが生成していることを確認した。この結果は溶液中の Pt の化学状態に関する重要な知見である。反応温度の上昇に伴って、Pt⁴⁺イオンは Pt²⁺イオンへの還元反応を経て Pt⁰ に還元されていることが考えられる。また同時に行った UV-Vis 測定結果(Fig. 3(b))からも、昇温段階において吸収スペクトルの変化を観測した。室温下で 260 nm, 300 nm, 320 nm 付近にそれぞれピークを観測した。また、反応温度の上昇に伴って初期状態から XANES スペクトルの形状が変化し始めると同時に、UV-vis スペクトル中の 300 nm および 320 nm 付近の吸収ピークも減少した。したがって、300 nm および 320 nm 付近の吸収ピークは Pt⁴⁺由来の吸収ピークであると考えられる。また、260 nm 付近の吸収ピークは Pt²⁺と考えられる。加えて、エチレングリコール溶媒中においても、Pt⁴⁺は室温下で 212 nm および 268 nm に、Pt²⁺は 212 nm および 228 nm に吸収ピークを持ち、Pt⁴⁺は Pt²⁺に比べ長波長側に持つ[1]ことが知られていることから推測できる。また、120°C 到達後は Pt⁴⁺由来の吸収ピークは消滅し、吸収スペクトルのベースラインの上昇が確認できる(Fig. 3(c))。これは Pt ナノ粒子が生成し、ハロゲン光が透過しないことに由来する。また、XANES スペクトルの形状からも Pt ナノ粒子が生成していることは判断できる。白金 1-ヘプタノール溶液中に少量のオレイルアミン(Pt⁴⁺/オレイルアミン = 1)を添加し、合成を行った際に得られた XANES 測定結果では、Pt⁴⁺イオンから Pt²⁺イオンへの還元時期は同程度であったが、Fig. 4(a)に示すように、Pt²⁺から Pt⁰への還元がオレイルアミンを添加していない系と比較して遅れていることを確認した。一方 130°C に到達してからその温度を維持して 60 min 経過以降においては、UV-Vis 吸収スペクトルに大きな変化は観測されなかった。上記の結果からは、添加されたオレイルアミンが Pt イオンに配位し Pt-NH₂ 錯体が形成すると考えられるが、Pt⁴⁺から Pt²⁺への還元は容易に起こり、一方で、Pt²⁺から Pt⁰への還元が困難であることが考えられる。

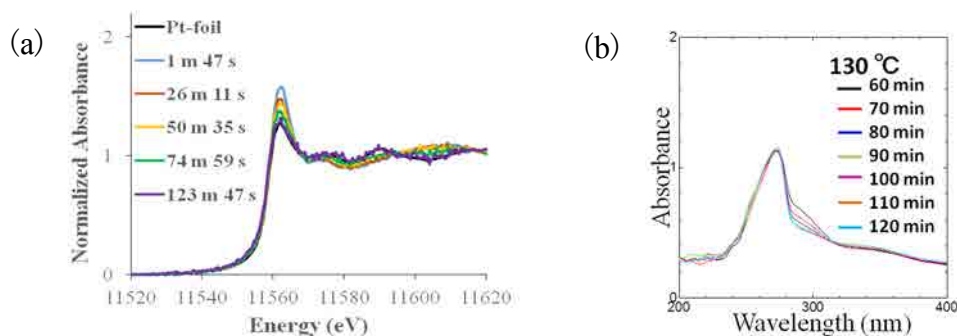


Fig. 4 (a) XANES spectra at Pt L3-edge and (b) UV-vis spectra for oleylamine- $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ -1-heptanol solution at 130°C for different reaction times.

次に、室温および Pt^{4+} イオンから Pt^{2+} イオンへの還元が完了したと考えられる反応温度 (Pt-Hep は 120 °C, Pt-Hep-Oam および Pt-Oam は 130 °C) における各溶液試料の Pt L3 EXAFS スペクトルを Fig. 5(a)に、またそのフーリエ変換を Fig. 5(b)に示す。1-ヘプタノールのみ溶媒 (Pt-Hep) および 1-ヘプタノール-オレイルアミン溶媒 (Pt-Hep-Oam (Oam/Pt = 1)) では、4 価状態でのそれぞれの EXAFS スペクトル、2 価状態でのそれぞれの EXAFS スペクトル共に大きな違いを示さなかった。一方で、Fig.5 中にあわせて示したオレイルアミンの添加量が極めて大きい従来の実験系 (Pt-Hep-Oam (Oam/Pt = 200)) では、オレイルアミンをまったく添加しない Pt-Hep 系および添加量がわずかである Pt-Hep-Oam (Oam/Pt = 1)系と比較して EXAFS スペクトルの形状が大きく異なっている。オレイルアミンが大量に存在する溶液においては Pt に O またはアミノ基由来の N が配位していると考えられる。原子番号の隣り合う O と N では後方散乱振幅および位相シフトの値がほぼ等しく、判別は不可能であるが、オレイルアミンが存在しないか少量の場合、最近接配位に帰属される EXAFS 振動は周期がほぼ等しいのに対して、位相のずれが大きい。これは配位元素が異なることを示している。すなわち、オレイルアミンが存在しない、または少量の存在下では O または N が配位していないことが示唆された。配位元素としては、前駆体塩 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ に含まれる Cl が考えられる。実際に過去に行った Cu-Ni 系溶液の XAFS 実験 (課題番号: 2017A1575) でも、120°C で Cu に Cl が配位している結果を得ており、この可能性は十分にあり得る。この系においては、溶媒のモル比が 1-ヘプタノール/オレイルアミン = 30 と、溶液中において $-NH_2$ 基が Cl や $-OH$ 基と比べ少量であるにもかかわらず、優先的に Pt に配位しているという結果は、本実験において重要な知見となる。以上の結果から、溶媒中における Pt イオンとオレイルアミンのモル比をさらに詳細に制御することで収率の向上に繋がると期待できる。また、一般的に反応速度の増大に伴って生成する核のサイズが小さくなる[2]ことを考慮すると、Pt イオンとオレイルアミンのモル比を制御し合成を行えば、収率の向上だけでなく粒径の減少も期待でき、収率向上によるコスト抑制を図りながら高度に粒径を制御することが可能となる機能粒子開発の大きな発展が見込める。

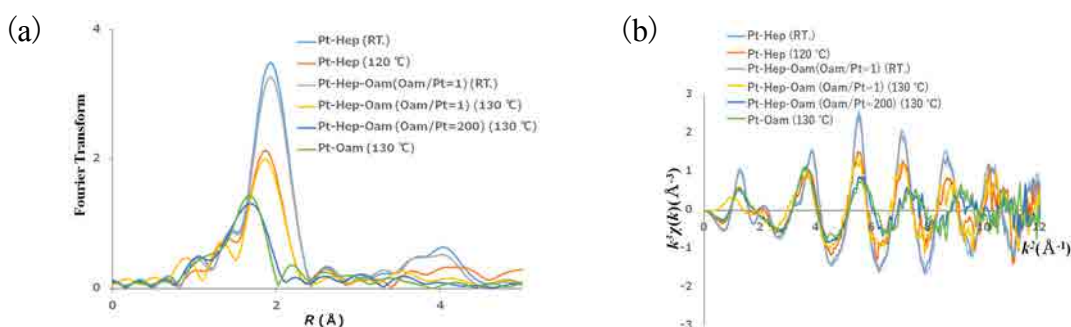


Fig. 5 Radial distribution function of Pt at room temperature and after heating

今後の課題：今回得られた知見を基に、Ni-Pt ナノ粒子の合成を行う。また、Ni-Pt ナノ粒子に一酸化炭素の浄化触媒として特化している Pd を添加して、三元系 Ni-Pt-Pd ナノ粒子の作製を目論んでいる。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や燃料電池に適した触媒を目指す。そのためには溶液中の Pd 錯体について調査する必要がある。

参考文献：

- [1] Thurston Herricks, Jingyi Chen, and Younan Xia Nano Lett., 2004; Vol. 4, No. 12 ;2367–2371.
- [2] LaMer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, J A m Chem Soc. 1950;72:4847–4854.