

博士後期課程学位論文

マイクロ波加熱を利用した金属ナノ粒子の合成と
触媒反応への応用に関する研究

**Synthesis of Metal Nanoparticles with Microwave Heating
and Its Application for Catalytic Reactions**

西田 吉秀

目次

第1章

緒論 「液相還元法で合成される金属ナノ粒子触媒の研究開発動向」	1 - 27
---------------------------------	--------

1-1. 緒言	1
1-2. 液相還元法の成り立ち	2
1-3. Ru ナノ粒子の合成例	5
1-4. Rh ナノ粒子の合成例	8
1-5. Pd ナノ粒子の合成例	11
1-6. Ir ナノ粒子の合成例	15
1-7. Pt ナノ粒子の合成例	18
1-8. 卑金属ナノ粒子の合成例	21
1-9. まとめ	23
1-10. 本研究の目的	25
1-11. 引用文献	26

第2章

マイクロ波加熱を利用した液相還元法による金属ナノ粒子の合成	28 - 63
-------------------------------	---------

2-1. 緒言	28
2-2. 実験	29
2-3. 液相還元法におけるマイクロ波加熱の有用性	30
2-3-1. マイクロ波の加熱特性	
2-3-2. マイクロ波加熱と外部加熱の比較	
2-4. モノメタルナノ粒子の合成	33
2-4-1. エチレングリコールを還元剤とした合成	
2-4-2. エタノールを還元剤とした合成	
2-5. ナノ粒子の簡便なサイズ制御	41
2-5-1. 還元剤の違いがナノ粒子のサイズに与える影響	
2-5-2. 還元剤の濃度がナノ粒子のサイズに与える影響	
2-6. バイメタルナノ粒子の合成	54
2-7. 結論	62
2-8. 引用文献	63

第3章

CO酸化反応におけるRhナノ粒子の触媒評価 64 - 89

- 3-1. 緒言 64
- 3-2. 触媒評価 65
 - 3-2-1. 実験
 - 3-2-2. CO酸化活性の粒径依存性
 - 3-2-3. CO酸化活性のPVP量依存性
- 3-3. *Operando* XAFS-IR分析 81
 - 3-3-1. 実験
 - 3-3-2. Rh-PVP/ γ -Al₂O₃触媒の活性発現機構
- 3-4. 結論 88
- 3-5. 引用文献 89

第4章

PVP保護金属ナノ粒子によるニトリルの水素化反応 90 - 114

- 4-1. 緒言 90
- 4-2. 実験 92
- 4-3. ニトリルの水素化による2級イミンの選択的合成 93
 - 4-3-1. 加熱加圧下での触媒評価
 - 4-3-2. 常温常圧下での触媒評価
- 4-4. ニトリルの水素化による2級アミンの選択的合成 102
- 4-5. 結論 112
- 4-6. 引用文献 114

第5章

総括 115 - 118

第1章: 緒論

「液相還元法で合成される金属ナノ粒子触媒の研究開発動向」

1-1. 緒言

現在までに科学技術や産業が発達し、多くの資源やエネルギーが消費されるようになった。また、その際に排出される廃棄物が環境を汚染することが問題視されている。このような社会的背景から、近年では省エネルギーかつ低環境負荷型の化学プロセスが強く望まれており、用いられる触媒にもますますの高性能化が求められている。一方、優れた触媒性能を示す貴金属は埋蔵量が限られていることから、その使用量の削減が求められており、低金属使用量で優れた性能を示す触媒の開発が求められている。

金属ナノ粒子は量子サイズ効果や高い比表面積を有するため、高い触媒性能を示す。その合成法は物理的方法と化学的方法に大別され、前者ではバルク金属の細分化によってナノ粒子を合成するが、後者では金属塩(イオン)を出発源とした粒子成長によってナノ粒子を合成する。ナノ粒子の物理化学的特性評価では「ナノ粒子の均一性」が重要であり、一般に小さなナノ粒子が優れた触媒性能を示すことから、触媒分野では主に化学的方法を用いてナノ粒子が合成される。

金属ナノ粒子触媒の高性能化には、粒径や露出結晶面の制御、異元素ドーピングによる多元素化が有効である。このようなナノ粒子の制御を行う場合、ナノ粒子の成長(凝集)過程を制御する必要があるため、金属保護剤(安定剤)を用いる化学的還元法(液相還元法_Fig. 1-1)がナノ粒子の合成に広く用いられている。

本章では、まず液相還元法の成り立ちについて概観し、次に元素ごとに分類して報告されているナノ粒子の制御技術を解説する。また、ナノ粒子の制御が触媒性能に与える影響やナノ粒子の特性評価方法についても併せて解説する。

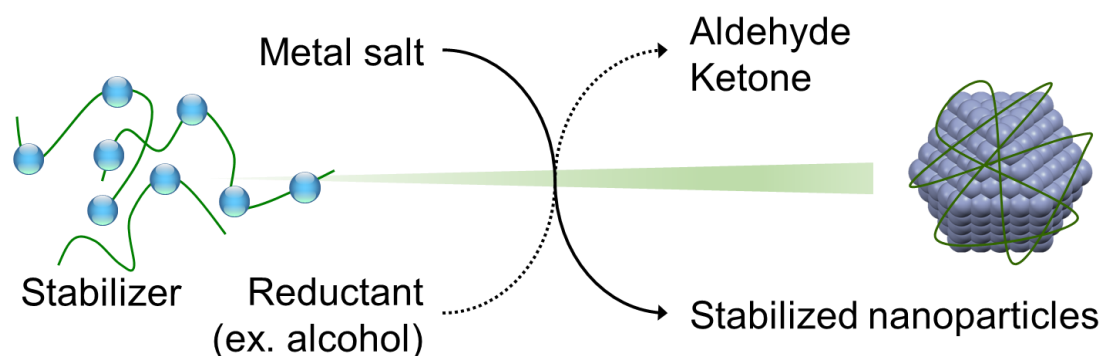


Fig. 1-1. Formation-mechanism of stabilized nanoparticles in chemical reduction method.

1-2. 液相還元法の成り立ち

金ナノ粒子は表面プラズモン共鳴によって赤色を呈することから、古代よりステンドグラスの着色材として利用されてきたが、最初の学術的な研究は1857年にFaradayによって報告された^[1]。Faradayはリン系の還元剤を用いて金ナノ粒子を合成し、光学特性の粒径依存性について議論を行った。

その後Nordらが液相還元法で合成した金属ナノ粒子を触媒として応用した^[2]。Nordらはpolyvinyl alcohol (PVA)などの合成ポリマーを金属保護剤として利用し、水素を還元剤とする液相還元法によってPdナノ粒子とPtナノ粒子を合成した。合成したナノ粒子をnitrobenzeneの水素化用触媒として使用し、既存のPd/C触媒などと比較して高い反応効率を得られることを示した(Fig. 1-2)。一方で、過剰なPVAを用いた場合では反応効率が低下した。また、PVAで保護した金属ナノ粒子触媒は水もしくはアルコール水溶液中での反応に有効であり、有機溶媒中での反応にはmethyl methacrylateやmethyl ether of polyacrylic acidで保護したPdやPtナノ粒子が有効であることを明らかにした。

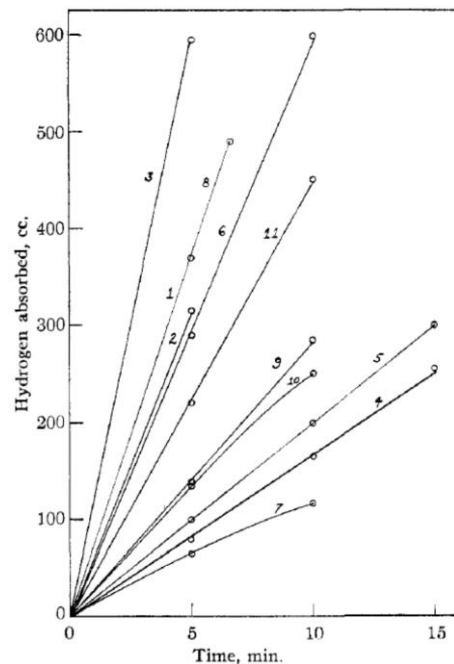


Fig. 1-2. Comparison of Pd-PVA and other catalysts. Reaction mixture: 1 cc. nitrobenzene, 50 cc. 50% alcohol, 2% sodium hydroxide. Curve (1) 10 mg. Pd, 250 mg. PVA; (2) 20 mg. Pd in 2 g. Pd-BaSO₄; (3) 50 mg. Pd in 1 g. Pd-Charcoal (data by Baker and Co.); (4) 10 mg. Pd in 200 mg. Pd-Charcoal (Baker); (5) 10 mg. Pd in 200 mg. Pd-Charcoal (neutral medium); (6) 10 mg. Pd, 100 mg. PVA; (7) 10 mg. Pd, 100 mg. gum arabic; (8) 20 mg. Pd, 100 mg. PVA; (9) 20 mg. Pd, 100 mg. gum tragacanth; (10) 20 mg. Pd, 100 mg. gum arabic; (11) 10 mg. Pd, 100 mg. gum arabic, 1.6% HCl. The PVA in these experiments was a specially purified I. G. Product.

Nordらに続き、Turkevichらはsodium citrateを還元剤兼保護剤とする液相還元法を開発した。1951年にTurkevichらは煮沸したchloroauric acid水溶液にsodium citrateを添加することで、再現性良く球状の金ナノ粒子が得られることを発見した(Fig. 1-3)^[3]。さらに、金ナノ粒子の粒径が合成温度や還元剤、前駆体の濃度に依存していることを示した。

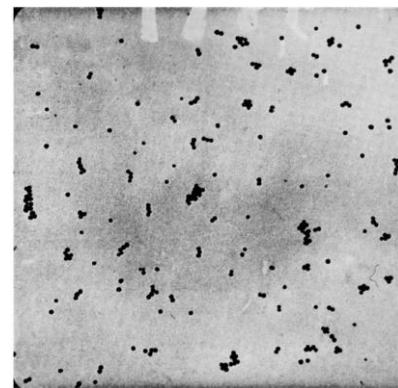


Fig. 1-3. Electron micrograph of a gold sol reduced with sodium citrate (standard citrate sol) magnification 50,000 diameters.

次に, Turkevichらは本法をPdナノ粒子の合成に応用した(合成時間:6 h)^[4]. また, Pdナノ粒子の形状, サイズ, 粒径分布を決定するために, 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた分析が導入された. その結果, Pdナノ粒子の粒径は原料濃度に依存しており, 希薄な原料を用いた時に小粒径のPdナノ粒子が形成することが明らかとなった(Fig. 1-4). また, Pdナノ粒子の粒径や凝集状態は原料のpHに依存しており, pH=6.1のときに均一なPdナノ粒子(75 Å)が得られることを示した. さらに ethylene の水素化反応では, sodium citrate を用いて合成したサンプル(Sample No. 59-73)が sodium formate で合成したサンプル(Sample No. 24-29)よりも高い触媒重量当たりの活性を示した(Table 1-1). これは, 前者が小粒径であり, 高い金属表面積を有するためである. 一方, 両サンプルにおける表面積当たりの活性は粒径に依らず一定であり, 特別な活性点が存在しないことが明らかとなった.

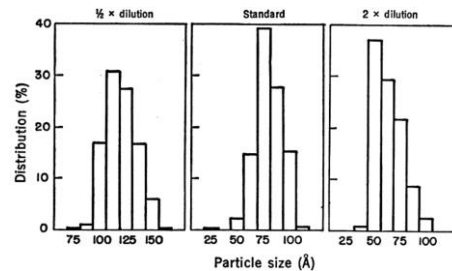


Fig. 1-4. Size distribution of palladium particles as a function of preparative conditions.

Table 1-1. Catalytic activity as a function of particle size.

Sample No.	Diameter (Å)	Pd content (ppm)	Percentage conversion per 25 mg catalyst	Relative activity	
				Per unit wt. Pd*	Per unit surface
64	55	170	50	294	12.8
64	55	170	45	265	11.5
59	75	250	45	180	10.6
60	75	200	43	215	12.7
60	75	200	40.5	203	11.9
63	115	250	38.5	154	14.0
73	145	250	29	116	13.5
24	125	940	33	35.1	3.5
28	250	830	21	25.3	5.0
29	450	770	6	7.8	2.8
	(70)	(5%) Baker catalyst		147	7.3

* The relative activity per unit weight refers to 25 mg of alumina catalyst with 0.1 percent palladium by weight.

また, 秋鹿と Turkevichらは sodium citrate を用いた液相還元法により, 34 Å の Ptナノ粒子が得られることも報告している^[5].

現在でも広く利用されているアルコール還元法(アルコールを還元剤とする液相還元法)は, 1976年に戸嶋らによって初めて報告された^[6]. 戸嶋らは PVA を用いる Nordらの研究を進展させ, methanol(MeOH)を還元剤として Rhナノ粒子を合成した(合成時間:4 h). また, この際に生成する formaldehyde を定量し, 生成した formaldehyde が Rh塩の還元に参加しないことを示した. TEM分析では, 一次粒子の凝集体が観察され, ナノ粒子の平均粒径は 40 Åであった(Fig. 1-5). olefin の水素化反応では, Rh-PVAナノ粒子が Rh/C(市販品)の 4.6 倍の活性を示すことが明らかとなった(Table 1-2). また, 本 Rh-PVAナノ粒子は大気下でも安定であり, 合成から 20 日後においても活性の低下は見られなかった. 基質拡張では, カルボニル基や芳香環は水素化されず, C=C結合のみが選択的に水素化されることが明らかとなった. MeOH水溶液中では 0 価の Rhコロイドが得られたが, 非含水中では 0 価のコロイドが得られないため, 水の存在が Rh塩の還元を促進させたと戸嶋らは推察している.

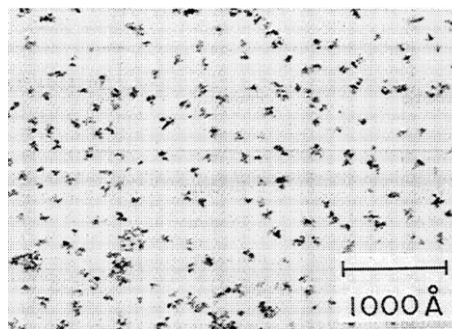


Fig. 1-5. Electron Micrograph of Rh-PVA (x100,000).

Table 1-2. Hydrogenation of olefins by rhodium catalysts ^a.

Catalyst	Substrate	Product	Initial rate of hydrogenation (H ₂ mol/Rh g-atom.sec)
Rh-PVA ^{b)}	1-Hexene	n-Hexane	15.2
Rh-PVA ^{c)}	1-Hexene	n-Hexane	12.6
Nord's Rh-PVA ^{d)}	1-Hexene	n-Hexane	5.9
Rh/C(5%) ^{e)}	1-Hexene	n-Hexane	3.6
Rh-PVA	Cyclohexene	Cyclohexane	3.1
Rh-PVA	2-Hexene	n-Hexane	1.6
Rh-PVA	Styrene	Ethylbenzene	1.6
Rh-PVA	Mesityl oxide	Methyl isobutyl ketone	3.6
Rh-PVA	Methyl vinyl ketone	Methyl ethyl ketone	6.7

a) Temp. 30.0°C, total press. 1 atm., [Rh]=0.01 mM, [Substrate]=25 mM, solvent [methanol/water(130/1)]=20 ml.

b) Just after preparation.

c) After standing in air for 20 days.

d) Colloidal rhodium prepared by Nord's method,⁴⁾ solvent[methanol/water(3/1)]=20 ml.

e) Rhodium on charcoal(5%), commercial catalyst(Nippon Engelhard Ltd.), solvent [methanol]=20 ml.

その後戸嶋らはアルコール還元法を Rh, Pd, Os, Ir, Pt ナノ粒子の合成に応用した^[7]. 保護剤や還元剤のスクリーニングにより, ビニル系のポリマー (Polyvinylpyrrolidone(PVP)等)が金属保護剤として有効であること, tert-butyl alcohol, 2-aminoethanol, tetrahydrofuran を除く 10 種の有機溶媒が Rh 塩の還元にも有効であることが明らかとなった(Table 1-3, 合成時間:3 h). さらに合成したサンプルは, 2,2,2-trifluoroethanol で合成したサンプルを除き, 高い cyclohexene の水素化活性を示した.

Table 1-3.

Colloidal dispersions of Rhodium prepared by reduction with various water-soluble alcohols and ethers in presence of poly(vinyl alcohol)^a.

Alcohol or ether	Refluxing temp. (°C)	Colloidal dispersion	
		Formation	Catalytic activity (H ₂ mole/Rh g-atom·sec) ^b
Methanol	79	Yes	3.1
Ethanol	83	Yes	3.4
1-Propanol	88	Yes	2.6
2-Propanol	83	Yes	3.4
Tert-butyl alcohol	81	No	0
2,2,2-Trifluoroethanol	82	Yes	0.8
2-Aminoethanol	108	No	0
Ethylene glycol	92 ^c	Yes	1.7
2-Methoxyethanol	100	Yes	3.5
1,2-Dimethoxyethane	83	Yes	3.5
Diethylene glycol dimethyl ether	100	Yes	3.1
1,4-Dioxane	100	Yes	1.9
Tetrahydrofuran	69	No	0

^aRefluxing time: 2 hr.

^bConditions for hydrogenation of cyclohexene: temperature 30.0°C, total pressure 1 atm, [Rh] = 0.01 mM, [cyclohexene] = 25 mM, solvent comprised of methanol (19.7 ml) and alcohol or ether (0.15 ml)-water (0.15 ml) used in the preparation.

^cNo refluxing; since refluxing of the solution at 105°C gave a black precipitate.

以上のように, 液相還元法は 1940 年以降に Nord, Turkevich, 戸嶋らによって確立されていった. 以降, 液相還元法は実用的かつシンプルなナノ粒子の合成法として, 現在も分野を問わず幅広く利用されている.

1-3. Ru ナノ粒子の合成例

Ru イオンは他の貴金属と比較して酸化還元電位が低く、液相還元法で0価のナノ粒子を合成することが難しい。これに対し Liu らは強力な還元剤である NaBH_4 を用い、Ru ナノ粒子の合成を試みた(合成時間:6 h)^[8]。Table 1-4 に使用された合成パラメーターを示す。5 等量の PVP を保護剤として用いた場合では 1.8 nm のナノ粒子が得られたが、50 等量の PVP を用いた場合では 1.3 nm のナノ粒子が得られ、Ru 粒径が PVP の使用量に依存していることが明らかとなった。一方、 NaBH_4 の使用量は Ru 粒径にほとんど影響を与えなかった。X 線光電子分光(XPS)分析では、合成された Ru ナノ粒子が Ru バルクと同程度の束縛エネルギーを示し、0 価の金属表面を有することが明らかになった(Fig. 1-6)。

一方、Zhou らは Ru 塩の還元を促進させるために塩基添加材(KOH)を用い、アルコール還元法によって Ru-PVP/ Al_2O_3 を合成した(合成時間:2.5 h)^[9]。X 線回折(XRD)パターン測定では、Ru や Ru oxide 種に由来するピークが観測されなかったため、Ru ナノ粒子が担体上に高分散していると考えられる(Fig. 1-7)。一方、XPS 分析では Ru^0 種と $\text{Ru}^{\delta+}$ 種が観測され、一部の Ru 塩が未還元の状態であることが示唆された。*m*-dinitrobenzene の水素化反応では、Ru-PVP/ Al_2O_3 が PVP を含まない Ru/ Al_2O_3 よりも高い活性を示した(Fig. 1-8)。これは両方で合成法が異なり、Ru-PVP/ Al_2O_3 が高い Ru 分散度を有するためと Zhou らは考察している。また、繰り返し反応実験では Ru-PVP/ Al_2O_3 が高い再利用性を示した。

Table 1-4.
Preparation Conditions of Ru Colloids ^a.

Ru colloid	PVP	NaBH_4	Average diameter (nm)	Standard deviation σ (nm)
Ru 1	5	10	1.8	0.72
Ru 2	10	10	1.4	0.61
Ru 3	20	10	1.4	0.51
Ru 4	50	10	1.3	0.43
Ru 5	20	5	1.4	0.47
Ru 6	20	20	1.3	0.47
Ru 7	20	50	1.3	0.49

^a The numbers in the columns of PVP and NaBH_4 are the molar ratio of them to Ru.

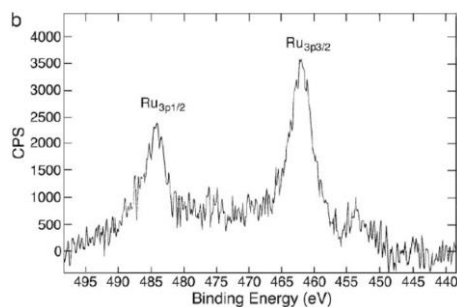


Fig. 1-6. X-ray photoelectron spectra of Ru colloids: (b) $\text{Ru}_{3p1/2}$ and $\text{Ru}_{3p3/2}$ of Ru 3.

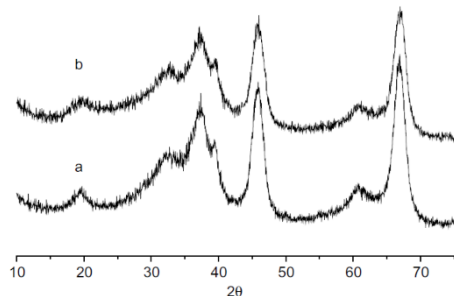


Fig. 1-7. XRD patterns of Al_2O_3 (a) and PVP-Ru/ Al_2O_3 catalyst (b).

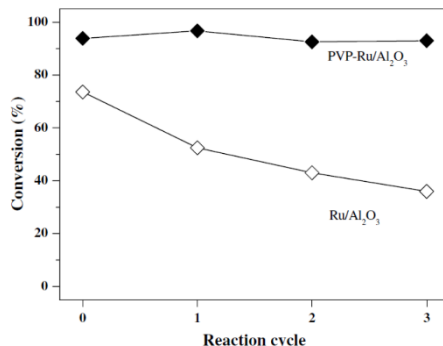


Fig. 1-8. Catalytic activity of PVP-Ru/ Al_2O_3 and Ru/ Al_2O_3 catalysts in the three subsequent reaction cycles. Reaction conditions were the same as those in Table 1. Methanol used as solvent.

Li らは Ru ナノ粒子の粒径を広い範囲で制御するための合成法を開発した^[10]. 粒径制御では還元温度, 還元時間, 添加材の有無, 金属塩の注入方法がコントロールされており, 1.5 ~ 6.5 nm の Ru ナノ粒子が得られた(Table 1-5, 合成時間: 3 ~ 4 h). 還元温度が高い, もしくは塩基添加材を用いる場合は Ru 塩の還元速度が向上するため, より小さな Ru ナノ粒子が形成する. 一方, 15 s ごとに Ru 塩を還元させると, Ru ナノ粒子が逐次的に成長するため, 大きな Ru ナノ粒子を合成することが可能になる.

Table 1-5. Preparation conditions and dimensions of Ru nanoparticles ^a.

Sample	Mode of addition of reactants	Temperature /°C	Reduction time /h	Mean diameter, d/nm	Standard deviation, σ /nm
1	a	160	3	1.5	0.25
2	a	198	3	1.2	0.25
3	b	160	3	3.7	0.68
4	b	198	3	2.0	0.39
5	c	Increase from 25 to 160, then maintain at 160.	3.6	4.2	0.63
6	c	Increase from 25 to 198, then maintain at 198.	3.6	2.6	0.34
7	d	160	~4	6.5	1.16
8	d	198	~4	4.0	0.69

a: PVP-Ru³⁺-EG solution with 1 mL NaOH solution (0.5 M) was stirred and refluxed.

b: PVP-Ru³⁺-EG solution was added to EG rapidly, stirred and refluxed.

c: PVP-Ru³⁺-EG solution was stirred and refluxed.

d: PVP-Ru³⁺-EG solution was added to EG every 15 s over 45 min, stirred and refluxed.

^a The concentration of Ru(NO)(NO₃)₃ in ethylene glycol was 1.12 mM and the molar ratio of PVP (as monomeric unit) to Ru metal was 10:1.

Liu らはマイクロ波を利用した液相還元法により, Ru ナノロッドが得られることを見出した^[11]. Rh ナノロッドは Ru 塩と PVP が溶解した 1-Propanol(1-PrOH)をマイクロ波オーブンで加熱することにより合成されている. 紫外可視分光(UV-vis)分析により, Ru 塩の完全な還元には 3 h の加熱が必要であることが明らかとなった. また, TEM 分析では平均 325 nm(length)の Ru ナノロッドが観察され(Fig. 1-9), XPS 分析では Ru ナノロッドが 0 価の状態であることが明らかになった.

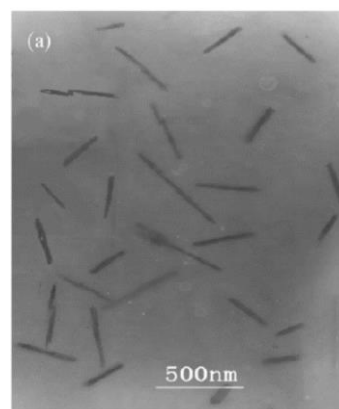


Fig. 1-9. Typical TEM image (a).

Somorjai らは Ru ナノ粒子の粒径変化が CO 酸化活性に与える影響を評価した^[12]. Ru ナノ粒子の粒径制御では, 還元剤の種, Ru 塩の濃度, 還元温度がコントロールされている(Table 1-6, 合成時間: 2 h). また, 比較的大きな Ru ナノ粒子の合成には, 3.1 nm の Ru ナノ粒子を核とした seeded-growth 法が用いられている. seeded-growth 法とは, 核となるナノ粒子上で新たに金属塩を還元し, ナノ粒子を大きく成長させる方法である. 傾向として還元温度が低く, 金属塩濃度が濃くなるにつれて大きなナノ粒子が得られた. 2.1 ~ 6.0 nm の Ru ナノ粒子を用いた触媒評価では, 粒径が大きくなるにつれて反応の Turnover frequency(TOF)が向上し, 6.0 nm Ru ナノ粒子で

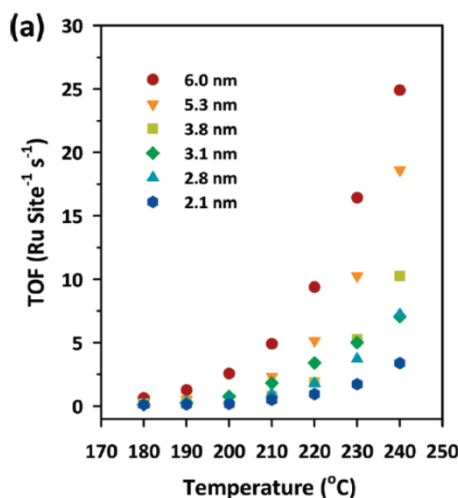


Fig. 1-8. CO oxidation activity of 2D model catalysts based on Ru NPs: (a) change of CO oxidation activity with temperature.

Table 1-6. Experimental conditions for synthesis of size-controlled Ru NPs.

Sample	Solvent	Ru (acac) ₃ Concentration (mM)	Final Reaction Temp. (°C)	Overgrowth	NP size (nm)
1	EG	5	180		2.1
2	Butanediol	5	215		2.8
3	Butanediol	10	215		3.1
4	Butanediol	5	215	Yes	3.8
5	Butanediol	10	215	Yes	5.0
6	Butanediol	10	195	Yes	5.3
7	Butanediol	10	175	Yes	6.0

は 2.1 nm と比較して 8 倍の TOF が得られた (Fig. 1-10). これは、小粒径化によって Ru 酸化物表面が形成しやすくなり、これが CO 酸化反応に不活性であるためと Somorjai らは推察している。

Ru の金属結晶は六方最密充填 (hcp) 構造であるが、北川らは液相還元法により面心立方 (fcc) 構造の Ru ナノ粒子が得られることを発見した。RuCl₃·nH₂O の ethylene glycol (EG) 還元では hcp Ru ナノ粒子、Ru(acac)₃ の triethylene glycol (TEG) 還元では fcc Ru ナノ粒子が形成する (合成時間: 3 h)。また、金属塩の濃度と PVP 量を変化させることで Ru ナノ粒子の粒径を制御することが可能である (Fig. 1-11)。XRD パターン測定では、fcc 構造由来の 111, 200, 220 面に対応する回折ピークが得られた (Fig. 1-12)。高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 分析においても fcc 構造の十面体 Ru ナノ粒子が観察された (Fig. 1-13)。結晶構造の違いは金属塩の違いに由来し、イオン状に分散する RuCl₃·nH₂O では hcp 構造、分子状に分散する Ru(acac)₃ では fcc 構造の Ru ナノ粒子が形成すると北川らは結論付けている。

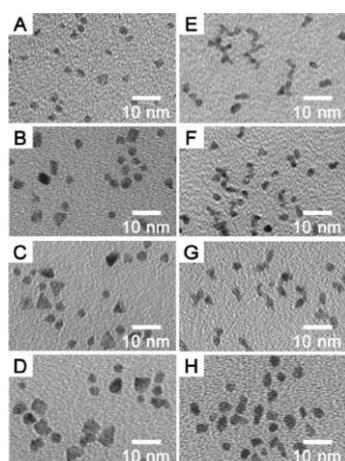


Fig. 1-11. TEM images of synthesized (A–D) fcc and (E–H) hcp Ru nanoparticles with diameters of (A) 2.4, (B) 3.5, (C) 3.9, (D) 5.4, (E) 2.2, (F) 3.5, (G) 3.9, and (H) 5.0 nm.

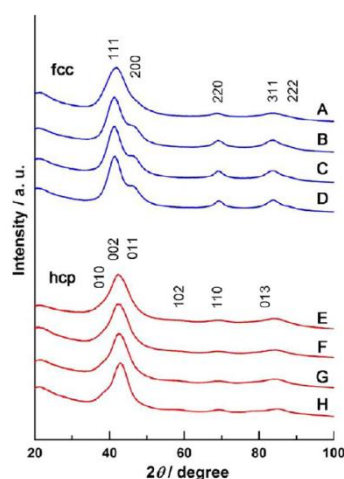


Fig. 1-12. PXRD patterns for (A–D) fcc and (E–H) hcp Ru nanoparticles at room temperature. The radiation wavelength was 1.54 Å (Cu Kα).

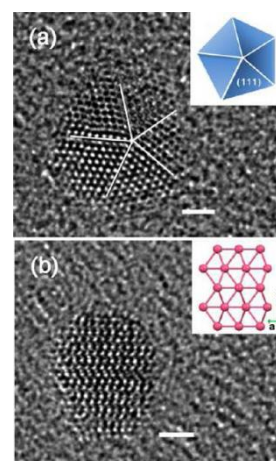


Fig. 1-13. (a) HRTEM image of an fcc nanoparticle in sample D. The inset is an illustration of the decahedral structure. (b) HRTEM image of an hcp nanoparticle in sample H. The inset is an illustration of the hcp lattice viewed along the [100] direction. The scale bars are 1.0 nm.

1-4. Rh ナノ粒子の合成例

Somorjai らは 100 面が露出した Rh nano-cube の選択的合成法を確立した^[14]. 一般的な $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の EG 還元では様々な形状の Rh ナノ粒子が形成するが, trimethyl(tetradecyl)ammonium bromide(TTAB)の添加により 100 面が Br^- で保護されるため, Rh nano-cube の選択的合成が可能になる(Fig. 1-14, 1-15, 合成時間: 1.5 h). 広域でのエネルギー分散型 X 線(EDX)分析では多量の Br 種($\text{Br}/\text{Rh} = 0.41$)が検出されたのに対し, 1 粒子の範囲では少量の Br 種が検出された. また XPS 分析により, Rh nano-cube は Rh^0 (76%) と Rh^{+} (24%) から成ることが明らかとなった. 金属塩として RhBr_3 を用いた場合には, cube 選択性は 40% 程度だった. 一方, 1 等量の TTAB を用いた場合には単分散な truncated cube が選択的に得られ, 5 等量の TTAB を用いた場合には cube 選択性が 80% まで向上した. このことから, 100 面の保護には TTAB 由来の Br^- が有効であると考えられる.

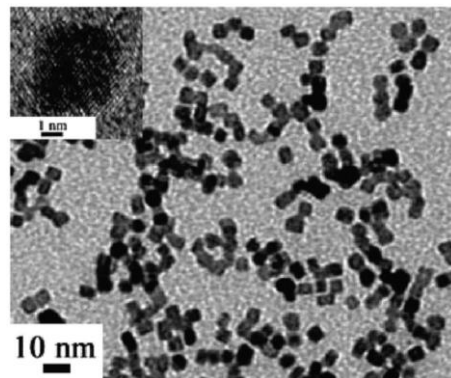


Fig. 1-14. TEM and HRTEM (inset) images of as-obtained Rh nanocubes.

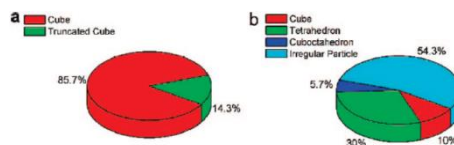


Fig. 1-15. Shape distributions of Rh nanocrystals synthesized in the (a) presence and the (b) absence of TTAB.

Somorjai らは粒径が異なる Rh-PVP ナノ粒子を合成し, 粒径の違いや保護剤の有無が CO 酸化活性に与える影響を評価した^[15]. Rh ナノ粒子は $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の 1,4-butanediol 還元で合成されている(合成時間: 2 h). また Rh ナノ粒子の粒径制御では, 原料濃度, 塩基添加材の有無, 合成温度がコントロールされている(Table 1-7). 合成された Rh-PVP ナノ粒子は SBA-15 に担持され, PVP の除去には高温の O_2 および H_2 処理が用いられた. PVP を除去した場合には, 粒径に依らず CO 酸化反応の TOF が一定であるのに対し, PVP を除去しない場合には小粒径化によって TOF が向上し, 1.9 nm サンプルが最も高い TOF を示した(Fig. 1-16). この傾向の違いを明らかにするために CO ガスをプローブとした *in-situ* でのフーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析が行われた(Fig. 1-17).

Table 1-7. Synthetic conditions for Rh Nanoparticles.

sample	Rh(acac) ₃ (mM)	PVP (mM)	Na citrate (mM)	1,4-butanediol (mL)	final temp (K)	TEM size (nm)
Rh(1.9 nm)	5	50	15	40	493	1.9 ± 0.3
Rh(1.9 nm)a	5	50	5	40	493	1.9 ± 0.3
Rh(2.4 nm)	5	50	1.25	40	493	2.4 ± 0.4
Rh(3.6 nm)	5	50	0.5	40	493	3.6 ± 0.6
Rh(5.1 nm)	5	50	0.25	40	493	5.1 ± 0.7
Rh(6.7 nm)	1.25	12.5	0	120	498	6.7 ± 0.7
Rh(11.3 nm)	5	50	0	40	478	11.3 ± 1.6

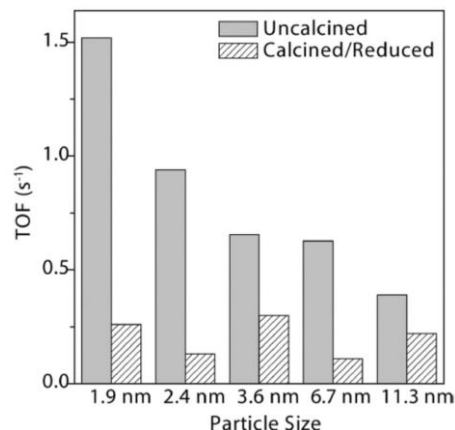


Fig. 1-16. Turnover frequency as a function of particle size for Rh(X)/SBA-15 (as-synthesized) and Rh(X)/SBA-15-c (calcined and reduced). The reaction conditions are 443 K, 40 Torr CO, and 100 Torr O_2 .

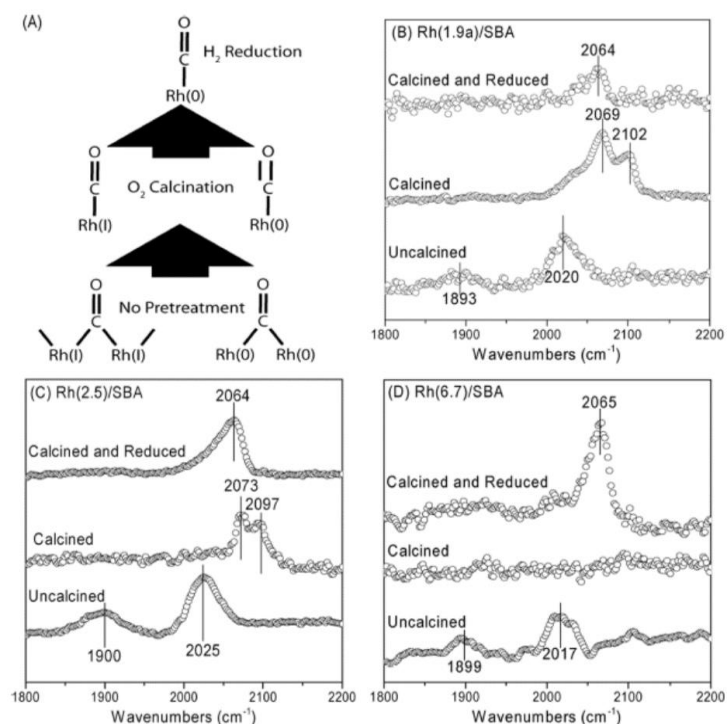


Fig. 1-17. DRIFTS of CO adsorbed on Rh catalysts with (A) a schematic of the binding of CO to Rh after different pretreatments, and infrared spectra of CO at room temperature on (B) Rh(1.9 nm)/SBA-15, (C) Rh(2.4 nm)/SBA-15, and (D) Rh(6.7 nm)/SBA-15.

PVP 除去前では $\text{Rh}^+_2(\text{CO})$ や $\text{Rh}^0_2(\text{CO})$ に帰属される吸収が 2025 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} 付近に見られた。一方 O_2 処理後では, $\text{Rh}^+(\text{CO})$ や $\text{Rh}^0(\text{CO})$ に帰属される吸収が 2100 cm^{-1} , 2070 cm^{-1} 付近に見られ, H_2 処理後では $\text{Rh}^0(\text{CO})$ に帰属される吸収のみが見られた。つまり, 保護剤である PVP が CO の吸着状態を変化させており, $\text{Rh}^+_2(\text{CO})$ や $\text{Rh}^0_2(\text{CO})$ がより活性な反応中間体だと考えられる。また, $\text{Rh}^+_2(\text{CO})$ や $\text{Rh}^0_2(\text{CO})$ と吸着 O 原子の反応が構造敏感反応であるため, 小粒径化により反応の TOF が向上したと Somorjai らは結論付けている。

Diao らは, 液相還元法で用いる溶媒の極性が Rh-PVP ナノ粒子の凝集状態に与える影響を評価した^[16]。Rh ナノ粒子は, Rh 塩と PVP の水溶液に NaBH_4 を加えることで合成されており, 水溶液の一部を ethanol(EtOH)で置換することにより溶媒の極性がコントロールされている(合成時間: 0.5 h)。TEM 分析では凝集状態が異なる Rh ナノ粒子が観察され, 水の使用量が多い場合(高極性)に Rh ナノ粒子の凝集が進行しやすいことが明らかとなった(Fig. 1-18)。水の使用量が多い場合, PVP の大部分を占める疎水性の炭素鎖同士が強く相互作用するため, 凝集が起こりやすくなると Diao らは推察している。

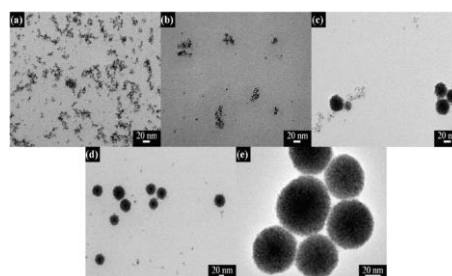


Fig. 1-18. TEM images of Rh particles synthesized by using different ethanol-water mixtures as solvents. The volume ratios of water to ethanol are (a) 0%, (b) 15%, (c) 25%, (d) 50%, and (e) 100%.

佃らは世界で初めて RhCu ナノ合金を合成することに成功した^[17]. RhCu ナノ合金は Rh 塩と Cu 塩を NaBH₄ で共還元することにより合成されている(合成時間:0.5 h). XRD パターン測定により, RhCu(40/60)は Cu₂O の相を含むが, RhCu(75/25)や RhCu(50/50)は単一の fcc 構造であることが明らかとなった(Fig. 1-19). また, Rh 組成の増加に伴って 111 面の回折ピークが低角度側へシフトし, 格子定数が Rh 量に対してリニアに増加したことから, RhCu(75/25)と RhCu(50/50)はランダム合金構造であることが明らかとなった. RhCu ナノ合金を用いた 4-nitrobenzaldehyde の水素化反応では, 組成に依らず高い転化率が得られた(Fig. 1-20). また, 中間体(d)の生成が見られないことから, 反応が中間体(b)を経由して進行していることが示唆された. RhCu(50/50)を用いた場合では中間体(b)から(c)への水素化が起こりにくく, 中間体(b)が選択的に得られた.

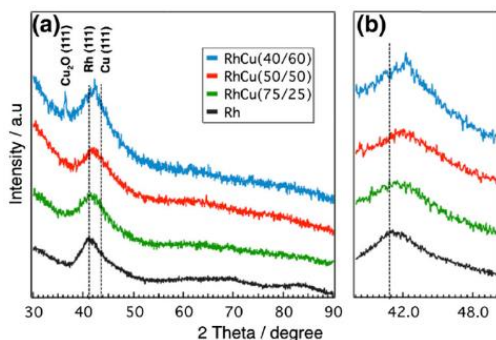


Fig. 1-19. PXRD profiles of (a) RhCu(x/100-x):PVP and Rh:PVP, and (b) expanded view around the position of the 111 planes.

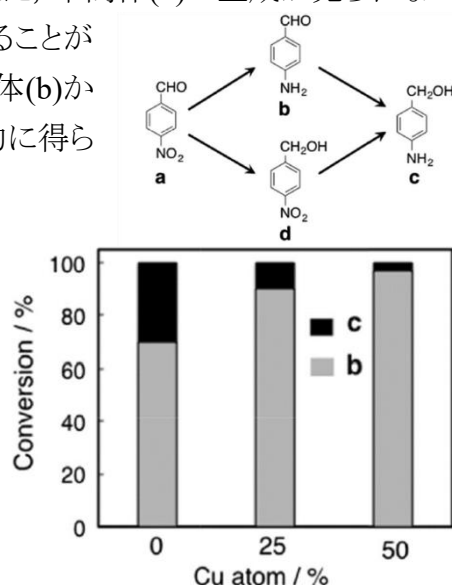


Fig. 1-20. Composition dependency of RhCu(x/100-x):PVP on hydrogenation of 4-nitrobenzaldehyde (a).

芳香環の C=C 結合はオレフィンのそれと比較して水素化が難しく, 工業触媒(Pd/C)を用いた場合でも厳しい反応条件(150 °C, 150 bar)が必要である. これに対し Garcia-Suarezらは Rh-PVP が常温常圧での核水添反応に高い活性を示すことを見出した^[18]. Rh-PVP は Rh 塩の H₂(3 bar)還元により合成され(合成時間:16 h), 様々な基質に対して 74%以上の転化率を示した(Table 1-8). また, 基質(9)を除いて芳香環のみが選択的に水素化された. バイオマス原料である levulinic acid の水素化による γ -valerolactone の合成では, 既報(200 °C, 40 bar)と比較して温和な条件下(120 °C, 20 bar)で反応が進行し, 20 h の反応で 100%の転化率と 99%の選択率が得られた.

Table 1-8. Hydrogenation of alternative arenes ^a.

Entry	Substrate	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)
1		74	73	>98	26.4
2		100	99	>99	35.7
3		100	97	>97	35.7
4		100	99	>99	35.7
5		93	92	>98	33.2
6		86	85	>98	30.6
7		100	99	>99	35.7
8		100	99	>99	35.7
9		100	20	20	35.7

^a Reaction conditions: 0.5 mmol substrate, 10 mg RhNPs/PVP (7.36 wt% Rh), 1.4 mol%, 50 mL solvent, 25 °C, 2 h, 320 rpm, 1 bar H₂.
^b Selectivity to ring hydrogenation product. ^c Calculated as mol cyclohexane carboxamide per mol Rh per hour.

1-5. Pd ナノ粒子の合成例

三宅らは金属保護剤や還元剤の濃度、種類が Pd ナノ粒子の粒径に与える影響を評価した^[19]. Pd 量に対して 0.1, 1.0, 10, 40 等量の PVP を用いた合成では, PVP の使用量が多くなるにつれて小粒径かつ分布が狭い Pd ナノ粒子が形成した(合成時間: 3 h). また, 還元剤である EtOH の濃度が 20 ~ 40% のときに小粒径の Pd ナノ粒子が得られた. これは Pd 塩が純粋なアルコールには溶解しないためである. 使用する PVP 量を 10 もしくは 40 等量に固定し, 還元剤を MeOH や 1-PrOH に変化させた場合, 1-PrOH を用いた時に最も小さな Pd ナノ粒子が得られた(Fig. 1-21). 還流法によるナノ粒子合成では, アルコールの沸点が高くなるにつれて合成温度が高くなり, Pd 塩の還元速度が増加するため, 小粒径のナノ粒子が得られたと三宅らは結論付けている.

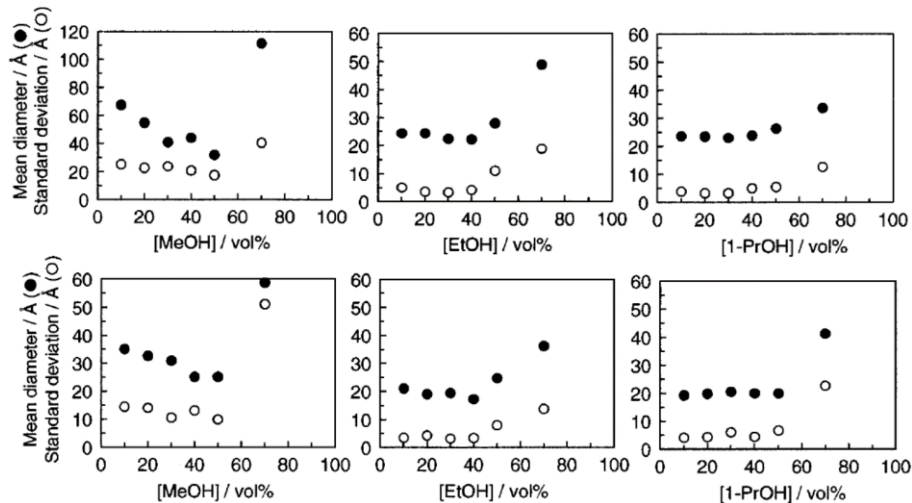


Fig. 1-19. Mean diameters and standard deviations of PVP-Pd nanoparticles synthesized at various alcohol concentration. PVP/Pd) 10 (upper), 40 (lower).

Liu らは, マイクロ波を熱源とした液相還元法により Pd nano-cube を合成することに成功した^[20]. 100 面の保護剤には, cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)が用いられており, Pd/PVP/CTAB = 1/4/4 の TEG 水溶液を加熱することで Pd nano-cube が合成されている(Fig. 1-22 b, 合成時間: 80 s). PVP を用いない場合では, 凝集した Pd 粒子が形成した(Fig. 1-22 a). また, CTAB の使用量を 3 もしくは 10 等量とした場合では様々な形状の Pd ナノ粒子が形成した(Fig. 1-22 c, d). 以上の結果より, Pd nano-cube の合成には等量の PVP と CTAB の使用が有効である.

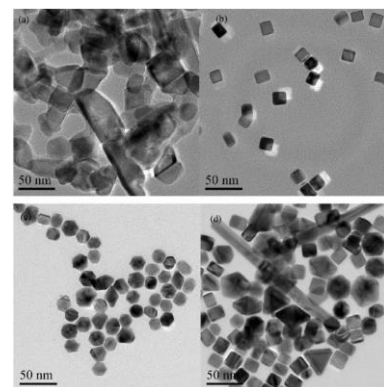


Fig. 1-20. TEM images of Pd nanoparticles with different amounts of CTAB and PVP. (a) $H_2PdCl_4/CTAB = 1/4$, without PVP; (b) $H_2PdCl_4/CTAB/PVP = 1/4/4$; (c) $H_2PdCl_4/CTAB/PVP = 1/3/4$; (d) $H_2PdCl_4/CTAB/PVP = 1/10/4$. In all cases, the concentration of the precursor was 3 mmol/L.

北川らは、Pd と Ru を原子レベルで混合させた PdRu ナノ合金を世界で初めて合成した^[21]。PdRu ナノ合金は、Pd と Ru 塩の同時還元により合成されている。また、金属塩の仕込み量を変化させることで、組成が異なる PdRu ナノ合金を合成することができる。走査透過型電子顕微鏡(STEM)による EDX 分析では、Pd L と Ru L のマッピング像が重なり、ラインスキャンでも同じ位置に Pd L と Ru L のシグナルが得られることから、Pd と Ru がランダムに固溶していることが分かる(Fig. 1-23)。また、PdRu ナノ合金は Pd や Ru モノメタルよりも高い CO 酸化活性を示し、高価な Rh ナノ粒子の活性をも凌駕した(Fig. 1-24)。一方、Pd と Ru モノメタルナノ粒子の物理混合では高い CO 酸化活性が発現しなかった。このことから PdRu ナノ合金の優れた CO 酸化活性は、原子レベルでの合金化による金属の電子状態の変化に由来すると考えられる。さらに、組成が異なる PdRu ナノ合金の活性評価では、 T_{50} 値(転化率が 50%に達する温度)が逆火山型の傾向で変化し、Pd_{0.5}Ru_{0.5} が最も高い活性を示すことが明らかとなった。

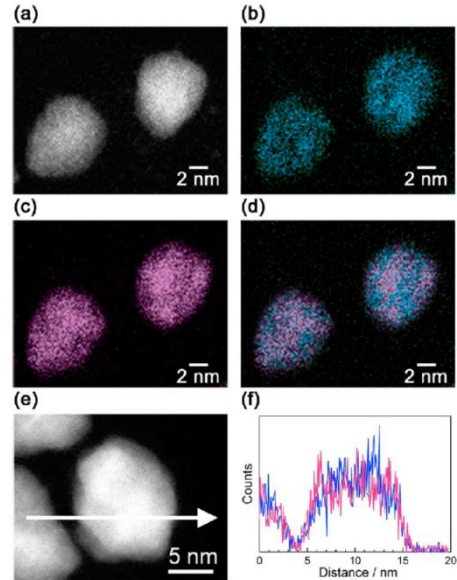


Fig. 1-23. (a) HAADF-STEM image, (b) Pd-L STEM-EDX map and (c) Ru-L STEM-EDX map obtained for a group of prepared Pd_{0.5}Ru_{0.5} nanoparticles. (d) Reconstructed overlay image of the maps shown in panels b and c (blue, Pd; red, Ru). (f) Compositional line profiles of Pd (blue) and Ru (red) for the Pd_{0.5}Ru_{0.5} nanoparticle recorded along the arrow shown in the STEM image (e).

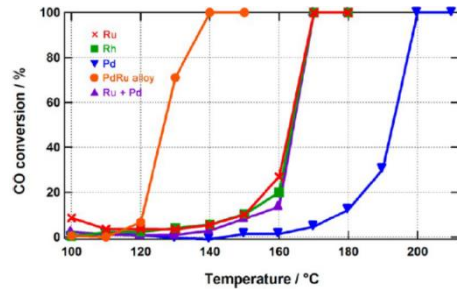


Fig. 1-24. Temperature dependence of CO conversion in Ru (×), Rh (■), Pd (▼), Pd_{0.5}Ru_{0.5} solid solution (●), and Ru+Pd mixture (▲) nanoparticles supported on γ -Al₂O₃.

近年、金属有機構造体(MOF)の触媒担体としての利用が検討されている。Liang らは zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8)で包摂した Pd nano-cube を 1,4-butyndiol(BYD)の水素化用触媒として応用した^[22]。Pd nano-cube は、PVP と KBr の存在下で Pd 塩を ascorbic acid で還元することにより合成されている(合成時間:3 h)。また、2-methyl imidazole と Pd nano-cube の混合水溶液に Zn(NO₃)₂·6H₂O 水溶液を加えることで Pd-PVP@ZIF-8 が合成されている。TEM 分析では、

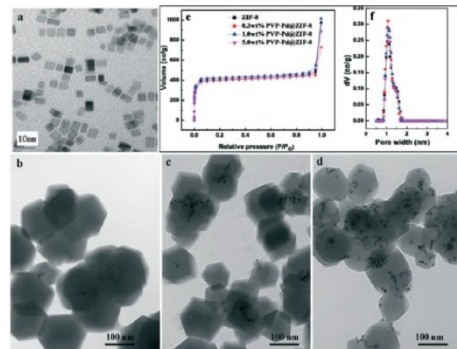


Fig. 1-25. TEM images of PVP-Pd colloid (a) and PVP-Pd@ZIF-8 (0.3 wt% (b), 1 wt% (c), 5 wt% (d)) and N₂ adsorption results (e, f) for PVP-Pd@ZIF-8 catalysts.

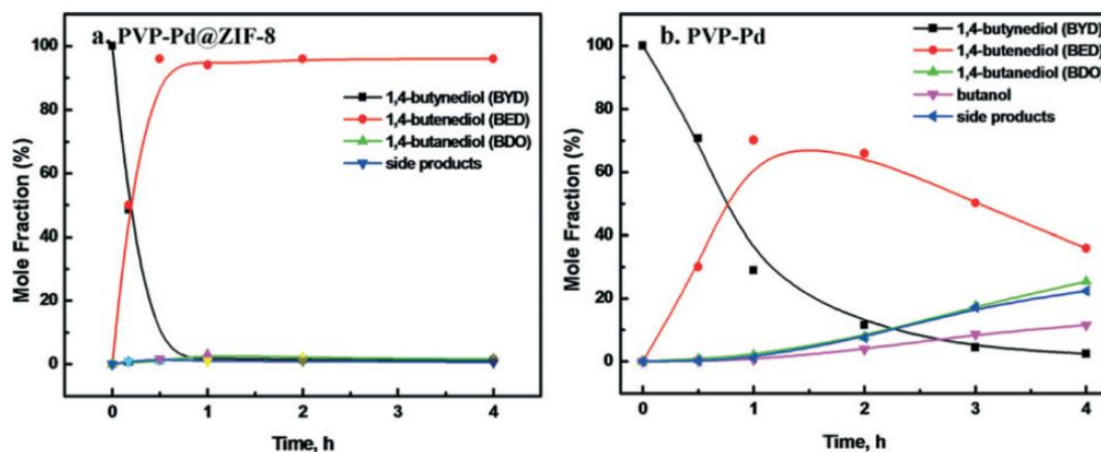


Fig. 1-26. Kinetic data for hydrogenation of 1,4-butyne diol obtained for 1 wt% PVP-Pd@ZIF-8 (a) and PVP-Pd colloid (b).

ZIF-8 での包摂前後において Pd nano-cube のモルフォロジーが変化しないことが明らかとなった(Fig. 1-25). また N₂ 吸着測定では, ZIF-8 と Pd-PVP@ZIF-8 が I 型の吸着等温線を示し, 1 ~ 1.7 nm の細孔径を有することが分かった. 触媒評価では 1 wt% Pd-PVP@ZIF-8 を 50 °C, 2 MPa で用いたときに, 目的生成物である 1,4-butenediol(BED) が選択的に得られた(Fig. 1-26). 一方, Pd-PVP のみでは生成した BED が 1,4-butanediol(BDO)に過水素化され, BED の選択性が低下することが分かった. これは, 二重結合の水素化に活性な edge サイトが ZIF-8 によって被覆されたためと Liang らは推察している.

Cazorla-Amoros らは, Pd と PVP の相互作用がギ酸分解活性に与える影響を評価した^[23]. Pd ナノ粒子は 1, 10, 20 等量の PVP を用いて合成されており(合成時間: 2 h), 得られた Pd-PVP ナノ粒子は MeOH 中で 1 もしくは 6 か月間保存することによりエージングされた. Fresh なサンプルでは, PVP 量が少なくなるにつれて, 活性の低下が見られた(Fig. 1-27). これは, 省 PVP 量化によって Pd

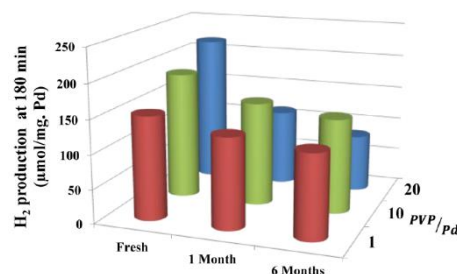


Fig. 1-27. H₂ production after 180 min of reaction at 30 °C for all the studied Pd/SiO₂ catalysts normalized by the Pd weight.

ナノ粒子が凝集するためである. この時の反応の TOF は PVP/Pd=1 で 17.2 h⁻¹, PVP/Pd=10 で 18.4 h⁻¹, PVP/Pd=40 で 23.4 h⁻¹であった. またエージング後では, Fresh なサンプルと比較して活性が低下した. これは, 長期間のエージングにより PVP が MeOH 中へ溶出するためである. XPS 分析では, 1 もしくは 10 等量の PVP で合成されたサンプル(Fresh)が約 27%の Pd⁰⁺種を含むことが明らかとなった. これは, PVP 中の電子吸引性カルボニル基が Pd 表面へ吸着しているためと考えられる. 一方, 20 等量の PVP で合成されたサンプルの Pd 3d XPS スペクトルは低エネルギー側へシフトしており, Pd⁰⁺種が 19%まで減少することが明らかとなった(Fig. 1-28 A). また N 1s のス

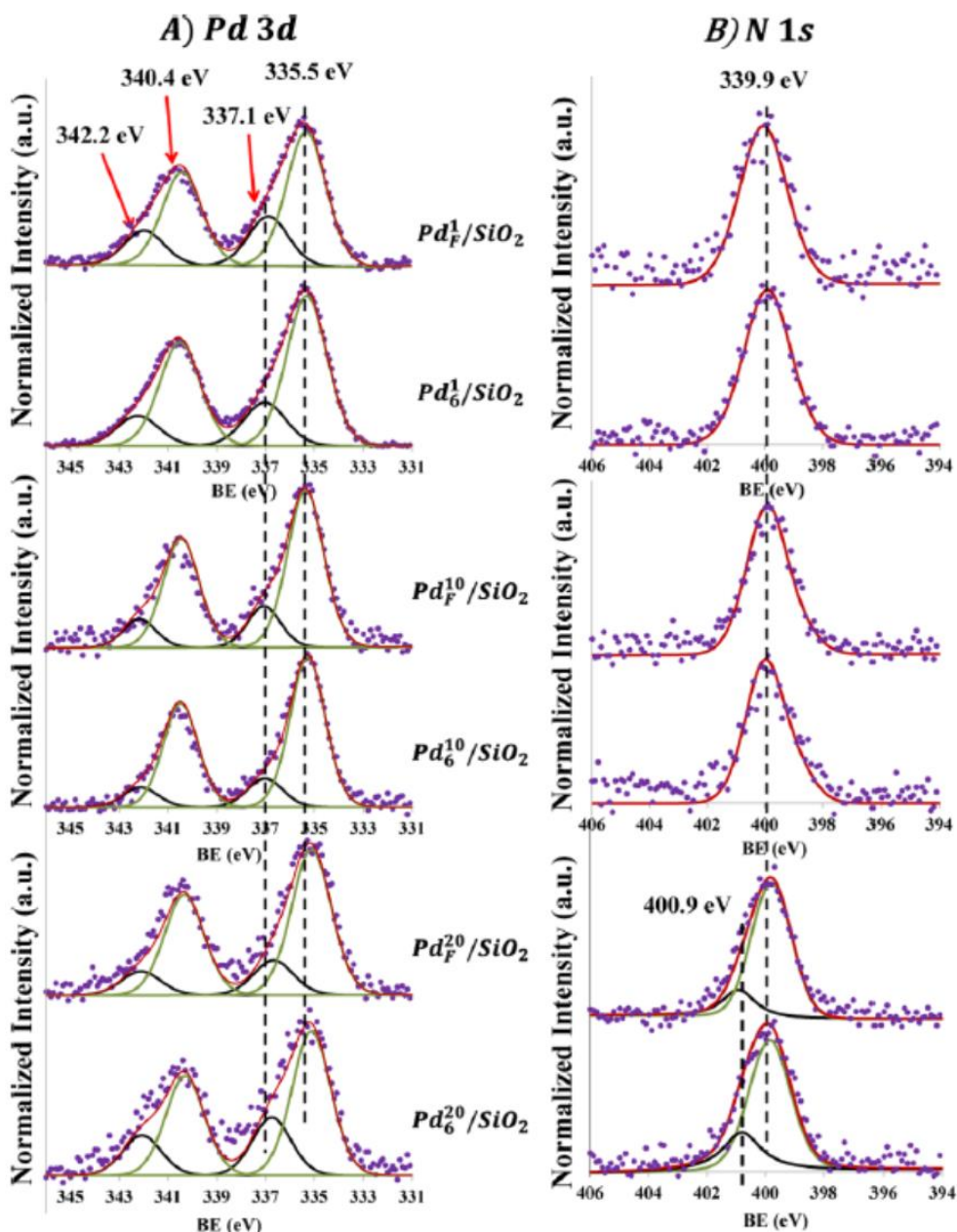


Fig. 1-28. (A) Pd (3d) and (B) N (1s) spectra of the fresh and 6 months aged catalysts.

ペクトルでは、ピロリドン環窒素に帰属される 339.9 eV のピークに加えて 400.9 eV に新たなピークが出現しており、ピロリドン環窒素が Pd へ電子を供与していることが示唆された(Fig. 1-28 B). この様に Pd ナノ粒子の電子状態が変化することで、反応の TOF が向上したと考えられる。

1-6. Ir ナノ粒子の合成例

佃らは、PVP で保護された Ir ナノ粒子を nitrobenzene の水素化用触媒として応用した^[24]. Ir ナノ粒子は NaBH₄ 還元(Ir-PVP(A))と EG 還元(Ir-PVP(B))によって合成されている(合成時間:3 ~ 4 h). TEM 分析では両サンプルが均一に分散しており, Ir(A)の粒径は 1.8 nm, Ir(B)の粒径は 2.2 nm であることが分かった(Fig. 1-29). 広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)分析では Ir(A)が 9.3, Ir(B)が 9.8 の平均配位数(Ir-Ir)を有することが明らかとなった(Fig. 1-30 a). また, 両サンプルは少量の Ir 酸化物種を含むことが分かった. XPS 分析では, 59.7 ~ 59.8 eV と 62.7 ~ 62.8 eV 付近に Ir 4f_{7/2} と 4f_{5/2} に帰属されるピークが現れ, Ir-PVP は Ir バルクよりも低い束縛エネルギーを示すことが分かった(Fig. 1-30 b). これは保護剤である PVP から Ir へ電子が供与され, 一部の Ir 表面が電子リッチになるためである. 一方, Ir(A)では 7%, Ir(B)では 11%の IrO₂ が確認された. 4-nitrobenzaldehyde(1)をモデル基質とした触媒評価では, Ir, Pd, Pt, Rh-PVP がほぼ 100%の転化率を示し, Ir のみが 4-aminobenzaldehyde(2)に対して高い選択性を示すことが分かった(Fig. 1-31). ニトロ化合物は酸化物表面に吸着しやすく, H₂ 分子の解離は金属表面で促進されるため, 部分的に酸化された Ir 上で(2)が効率的かつ選択的に得られたと考えられる. また, Ir(A)は Ir(B)と比較してより多くの edge サイトを有しており, アルデヒド基の還元が促進されてしまうため, (2)の選択性が低下したと考えられる. Ir(B)を用いた基質拡張実験では, アセチル基やシアノ基の還元, 脱ハロゲン化が起こらず, ニトロ基のみが選択的に還元されることが明らかとなった. 触媒のリサイクル実験では, 3 回使用後においても Ir(B)の活性低下は見られなかった.

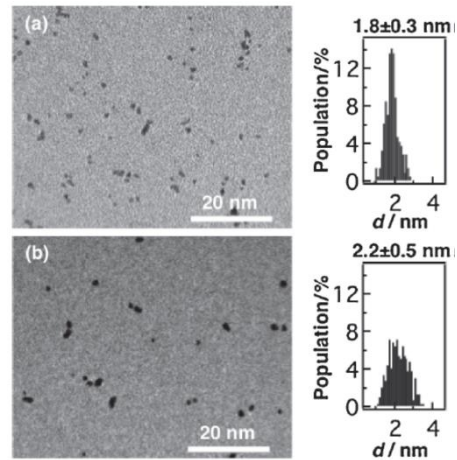


Fig. 1-29. TEM images and size distribution of (a) Ir:PVP(A) and (b) Ir:PVP(B).

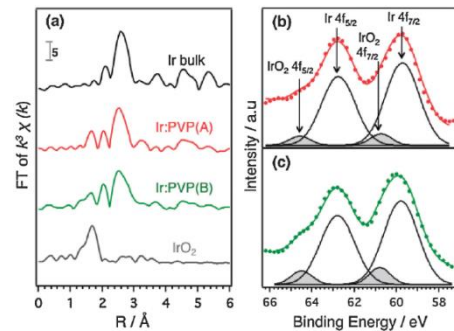


Fig. 1-30. (a) Fourier transformed EXAFS spectra of Ir bulk, Ir:PVP(A), Ir:PVP(B), and IrO₂. XP spectra of (b) Ir:PVP(A) and (c) Ir:PVP(B). The experimental data (dotted points) and deconvoluted spectra (black curves) are offset for clarity.

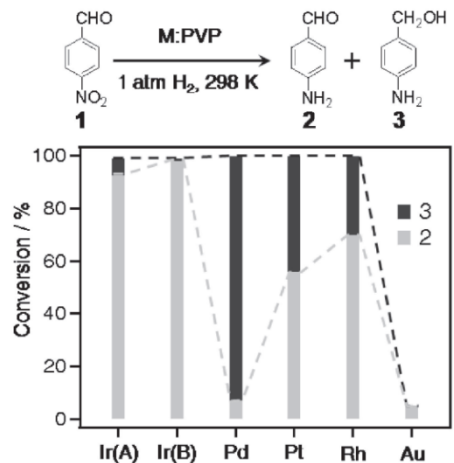


Fig. 1-31. Catalytic hydrogenation of 4-nitrobenzaldehyde by PVP-stabilized metal NPs.

北川らは、Ir と Cu を原子レベルで混合させた IrCu ナノ合金を世界で初めて合成した^[25]。IrCu ナノ合金は、Ir と Cu 塩の EG 溶液を予め加熱した TEG 溶液に加えることで合成されている。この時、Cu 塩の還元を促進させるために塩基添加材 (KOtBu) が使用されている。また、金属塩の仕込み量を変えることで、組成が異なる IrCu ナノ合金が合成された。TEM 分析では、約 2 nm の Ir_xCu_{1-x} や Ir ナノ粒子が見られ、Cu 量の増加に伴って粒径がわずかに増加した (Fig. 1-32 a ~ d)。また XRD パターン測定では、Ir_xCu_{1-x} は fcc 構造であり (Fig. 1-32 e)、Cu 量の増加に伴い格子定数が低下したことから、ランダム合金構造であることが明らかとなった。本合金構造は STEM-EDX 分析においても同定されている。一方、Ir_{0.19}Cu_{0.81} の XRD パターンでは少量の Cu₂O 層が検出された。XPS 分析では、Cu 量の増加に伴って Ir 4f スペクトルが低エネルギー側へシフトしており、Cu が Ir へ電子を供与していることが示唆された。次に、アルカリ水溶液中の水電解反応で触媒評価が行われた。酸素還元反応 (ORR) では、Ir_{0.44}Cu_{0.56} や Ir_{0.71}Cu_{0.29} が Ir モノメタルよりも高い活性を示し、0.8 V における電流密度は Cu 量に対して火山型の傾向で変化した (Fig. 1-33 a)。合金化の効果は酸素発生反応 (OER) でも見られ、Ir_{0.71}Cu_{0.29} や Ir_{0.44}Cu_{0.56} が Ir モノメタルよりも高い活性を示した (Fig. 1-31 b)。北川らは原子レベルでの合金化によって Ir の電子状態が変化し、高い ORR や OER 活性が発現したと結論付けている。

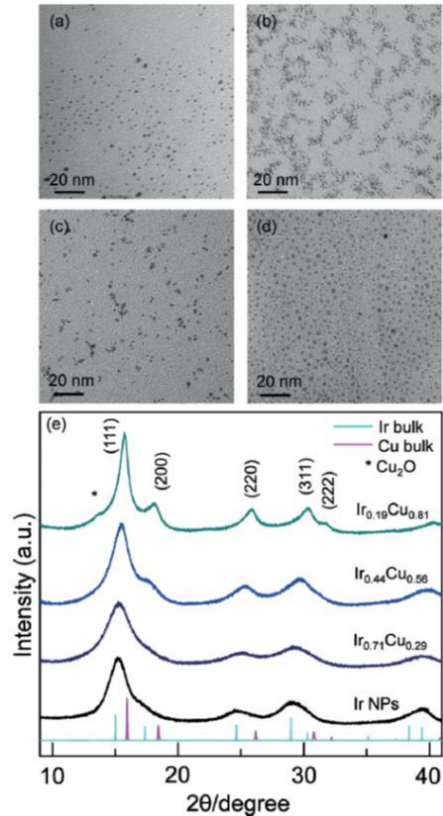


Fig. 1-32. a)–d) TEM images of a) Ir NPs, b) Ir_{0.71}Cu_{0.29}, c) Ir_{0.44}Cu_{0.56}, and d) Ir_{0.19}Cu_{0.81}. e) Synchrotron XRD patterns of the synthesized Ir_xCu_{1-x} NPs, bulk Ir, and bulk Cu obtained on the beamline 02B2, at SPring-8. The radiation wavelength was 0.5785 Å.

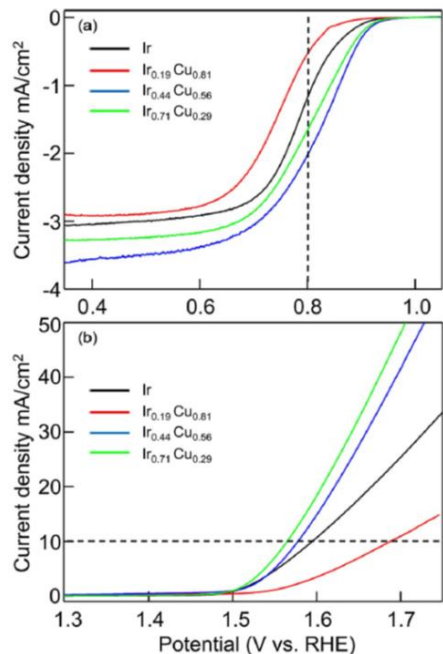


Fig. 1-33. Polarization curves for a) ORR and b) OER recorded on Ir NPs, Ir_{0.71}Cu_{0.29}, Ir_{0.44}Cu_{0.56}, and Ir_{0.19}Cu_{0.81} in an O₂-saturated 1.0 M NaOH solution with a sweep rate of 5 mV s⁻¹ and a rotation rate of 1600 rpm.

PVP などの金属保護剤はナノ粒子上に吸着し、粒子間の凝集を防いでいる。一方、金属保護剤は一部のナノ粒子表面を覆っているため、ナノ粒子表面の全原子が反応に関与できるわけではない。Escudero-Escribano らは、Ir-PVP ナノ粒子を合成し、PVP 量の違いが OER 活性に与える影響を評価した^[26]。Ir ナノ粒子は、Ir 塩と PVP の EG 溶液をマイクロ波で加熱還流することにより合成されている(合成時間:15 min)。TEM 分析では PVP の有無に依らず分散した Ir ナノ粒子が観察され、小角 X 線散乱(SAXS)分析では各サンプルの粒径が約 2 nm であることが明らかとなった。OER では、PVP を含まない Ir ナノ粒子が市販の Ir black と同等の活性を示した(Fig. 1-34)。また 1.7 等量の PVP を使用した場合には、活性の向上が見られたが、活性の相対標準偏差は $\pm 40\%$ であった。1.7 等量以上の PVP を使用した場合には、活性が著しく低下し、多くの活性点が PVP によって被覆されていることが示唆された。耐久性試験では、市販の Ir black が 8 h で失活したのに対し、PVP を含まない、もしくは 1.7 等量の PVP を含む Ir ナノ粒子が 8 h 以上の耐久性を示した(Fig. 1-35 a)。さらに 1.7 等量の PVP を含む Ir ナノ粒子は耐久試験後に活性が向上することが明らかとなった(Fig. 1-35 b)。これは、耐久試験の過程で PVP が分解し、より多くの表面原子が反応に関与できるようになったためと考えられる。以上の結果より、Escudero-Escribano らは少量の PVP の使用は Ir ナノ粒子の触媒性能を向上させると結論付けている。

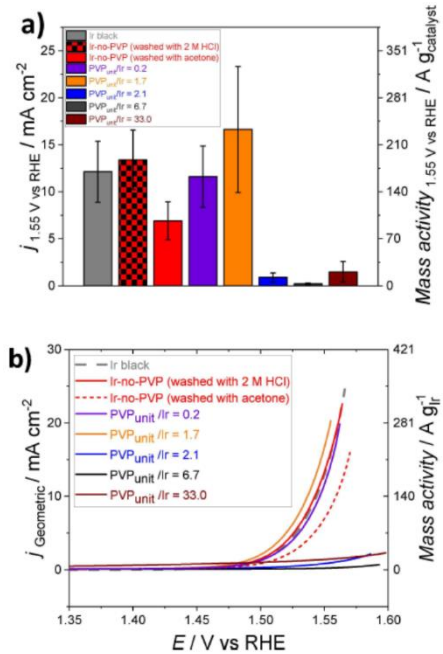


Fig. 1-34. a) Comparison of the mass activity at 1.55 V vs. RHE. b) Cyclic voltammograms in the oxygen evolution region. Mass activity is calculated based on the nominal mass of Ir on the electrode ($71.3 \mu\text{g}_{\text{Ir}}\text{cm}^{-2}$). All the experiments were performed at room temperature in 0.5 M H_2SO_4 bubbled continuously with Ar and a rotation speed of 1600 rpm of the working electrode.

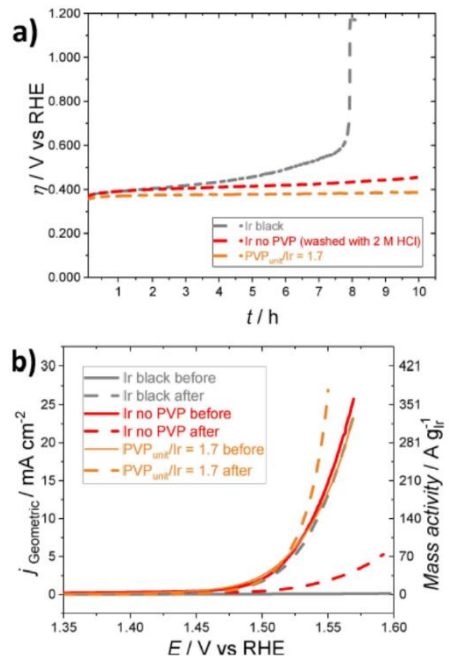


Fig. 1-35. a) Chronopotentiometric measurements at geometric current density, $j=10 \text{ mAcm}^{-2}$ for 10 h. b) Polarisation curves in the oxygen evolution region before and after 10 h chronopotentiometric experiments. Mass activity is calculated based on the nominal mass of Ir loaded on the electrode ($71.3 \mu\text{g}_{\text{Ir}}\text{cm}^{-2}$). All the experiments were performed at room temperature in 0.5 M H_2SO_4 bubbled continuously with Ar and a rotation speed of 1600 rpm of the working electrode.

1-7. Pt ナノ粒子の合成例

三宅らは、還元剤の種類や濃度の違いが Pt ナノ粒子の粒径に与える影響を評価した^[27]. Pt ナノ粒子の合成には、水で希釈された MeOH, EtOH, 1-PrOH が還元剤として用いられた(合成時間:3 h). TEM 分析では、1-PrOH を用いた時に小粒径の Pt ナノ粒子が得られることが分かった (Fig. 1-36). これは 1-PrOH の沸点が高く、還流時に Pt 塩の還元速度が向上するためである. また、アルコール濃度の増加に伴い Pt ナノ粒子の粒径が低下した. これは、高濃度条件下で Pt 塩の還元速度が向上するためである. XRD パターン測定では 39.7°, 46.2°, 67.4°, 81.2°, 85.7° にピークが得られ、HR-TEM 分析では 2.3 Å の面間隔(111 面)が観察された. これらの結果より、合成された Pt ナノ粒子は fcc 構造であることが明らかとなった.

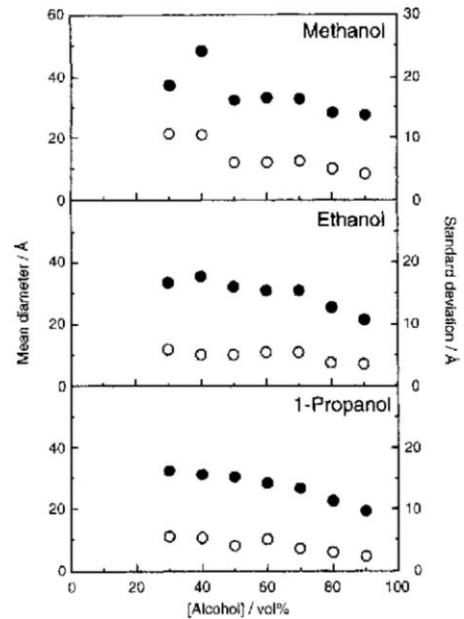


Fig. 1-36. Mean diameters (●) and standard deviations (○) of PVP-protected ultrafine Pt particles (PVP/Pt = 10) prepared in alcohol/water mixed solvent under reflux for 3 h. Methanol (top), ethanol (middle), and 1-propanol (bottom) were employed.

Eichhorn らは、RhPt バイメタルナノ粒子の構造が CO 選択酸化(PROX)活性に与える影響を評価した^[28]. Rh 塩と Pt 塩を同時還元では PtRh ナノ合金が、Rh 塩に続く Pt 塩の逐次還元では Rh@Pt ナノ粒子(コアシェル)が得られた. ナノ粒子の構造解析には STEM-EDX 分析が用いられている. Rh@Pt ナノ粒子では、粒子の端で Pt M, 粒子の中央で Rh L のシグナルが顕著に得られた(Fig. 1-37). 一方 PtRh ナノ合金では、両シグナルの正規分布が得られ、ランダム合金構造の形成が確認された. PROX 反応では Rh@Pt, PtRh ナノ合金, Pt+Rh, Pt の順に light-off 温度が低下した(Fig. 1-38).

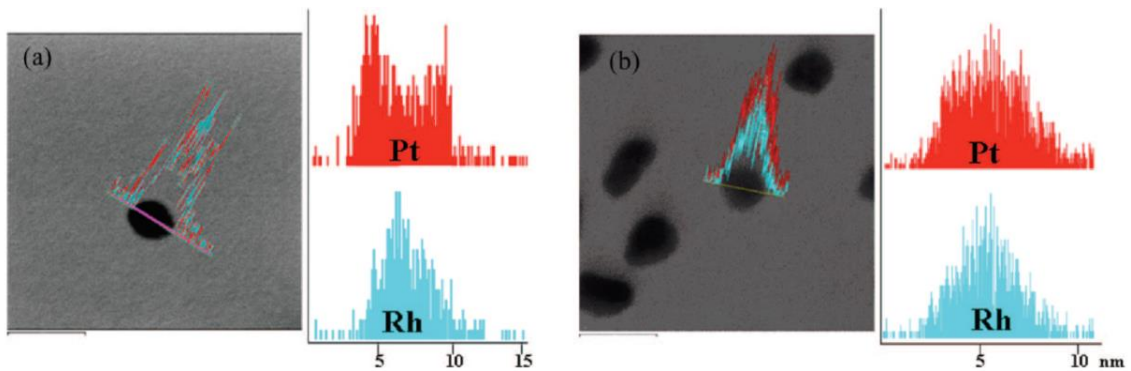


Fig. 1-37. Representative STEM-EDS line spectra of (a) a 5.1 nm Rh@Pt NP with 3.9 nm Rh core and 2 ML Pt shell and (b) a 5 nm PtRh alloy nanoparticle. Relative atomic % composition (vertical axis) of Pt (red) and Rh (blue) are plotted against the line scan probe position (horizontal axis) and given next to STEM images. A 1.5 nm probe was used to trace 10-15 nm scans across each particle. The particle center is at ~6.5 nm in a and ~ 5.5 nm in b.

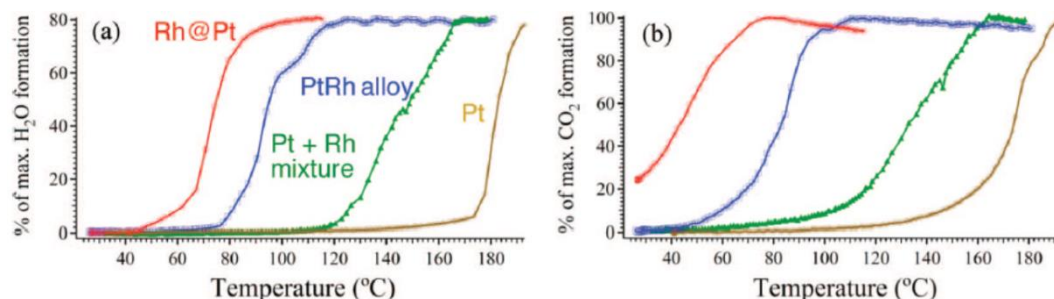
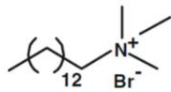
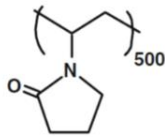
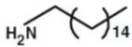



Fig. 1-38. TPR plots showing (a) H₂O formation and (b) CO₂ formation for monometallic Pt NPs, monometallic mixtures of Pt NPs, and 2.7 nm Rh particles, 4.9 nm Pt₅₀Rh₅₀ alloy NPs, and 3.2 nm Rh@Pt NPs for H₂ streams contaminated with 2000 ppm CO. Percent of maximum H₂O formation was calculated from the limiting reactant, O₂, and % of maximum CO₂ formation is relative to the CO inlet concentration.

Eichhorn らは、複合化によって各金属の電子状態が変化し、PROX 活性が大きく変化したと結論付けている。

Somorjai らは、Pt ナノ粒子上の金属保護剤の違いが CO 酸化活性に与える影響を評価した^[29]。Pt ナノ粒子の合成には TTAB, PVP, hexadecylamine(HAD), hexadecylthiol(HDT)が保護剤として用いられており、Pt-TTABはNaBH₄還元、Pt-PVPはEG還元によって合成されている(合成時間:7h)。またPt-HADとPt-HDTは、Pt ナノ粒子のモルフォロジー変化を防ぐために、Pt-TTABとの保護剤交換により合成されている。触媒評価では、Pt-TTABを用いた時に最も高いTOFが得られた(Table 1-9_活性点数はSEM像より算出)。これは、TTABとPtの相互作用が弱く、より多くの表面原子が反応に関与できるためと考えられる。一方、Pt-HADやPt-HDT上ではTOFが低いことから、アミノ基や硫黄がPtと強く結合し、活性点を被覆していると考えられる。しかしこれらの活性差は30%以下であり、サンプル間で活性化エネルギーが大きく変化しないことから、保護剤の違いはCO酸化活性にそれほど大きな影響を及ぼさないことが分かった。加えて、Somorjai らはUV-ozone処理によって保護剤を部分的に除去し、これがCO酸化活性に与える影響を評価した。XPS分析では、UV-ozone処理(2h)によってC 1sのピーク強度が減少し、また一部のPt⁰がPt²⁺やPt⁴⁺へ酸化されることが明らかとなった。触媒評価では、UV-ozone処理を施したサンプルを用いた時に高いTOFが得られたが、反応の活性化エネルギーは変化しないことが明らかとなった

Table 1-9. Turnover rate measured (at 240 °C) and activation energy measured on Pt nanoparticles with capping layers of TTAB, PVP, HDA, and HDT

Types of capping layers	TTAB	PVP	HDA	HDT
Chemical structure				
Turnover rate (/Pt site/s) at 240 °C	4.7 ± 0.3	4.0 ± 0.2	3.5 ± 0.2	3.2 ± 0.2
Activation energy (kcal/mol)	27.5 ± 0.9	26.7 ± 1.1	27.2 ± 0.8	28.1 ± 0.7

(Fig. 1-39). つまり, UV-ozone 処理によって一部の保護剤が分解し, 活性な Pt サイト数が増加したことで TOF が向上したと考えられる. また, UV-ozone 処理による Pt 酸化物種の形成も TOF の向上に寄与した可能性があると Somorjai らは推察している.

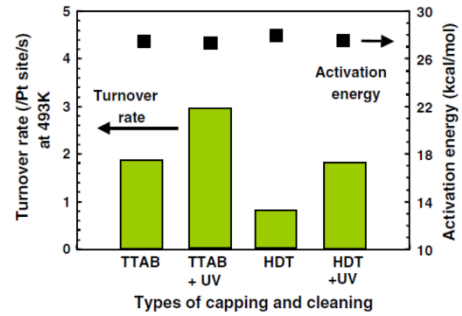


Fig. 1-39. Turnover rate and activation energy measured on TTAB and HDT before and after UV-ozone cleaning.

Park らは, Pt nano-cube と Pt nano-sphere を合成し, アルコールの電解酸化活性を比較した^[30]. Pt nano-cube は, Pt 塩の oxalic acid 還元で合成されており, 金属保護剤として PVP と oleylamine が使用されている(合成時間: 2 h). oleylamine は Br と同様に 100 面を保護するため, Pt nano-cube が選択的に得られる. TEM 分析では, 平均粒径が 4.5 nm の Pt ナノキューブが観察され, ナノ粒子が 100 面方向へ成長していることが分かった (Fig. 1-40). MeOH の酸化反応では, 0.6 V において Pt nano-cube が Pt nano-sphere と比較して 2.4 倍の活性を示した (Fig. 1-41 a). また, EtOH の酸化反応においても Pt nano-cube が高い活性を示し, 反応の開始電位は Pt nano-sphere よりも 0.1 V 低かった (Fig. 1-41 b). さらに, Pt nano-cube は formic acid の酸化反応においても Pt nano-sphere より高い活性を示した (Fig. 1-41 c). 以上の結果より, MeOH, EtOH, formic acid の電解酸化反応は Pt ナノ粒子の 100 面上で促進されると Park らは結論付けている.

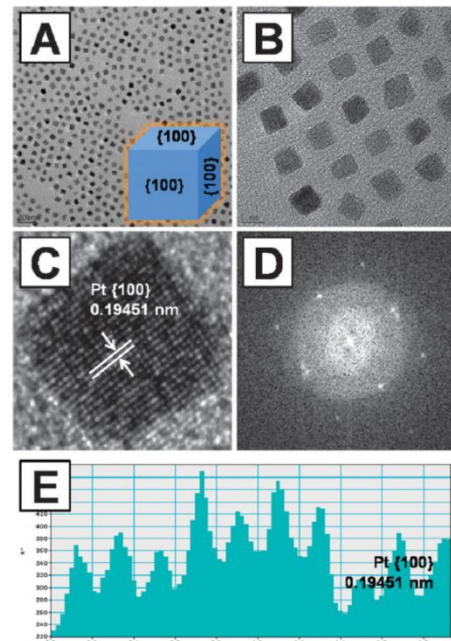


Fig. 1-40. (A) TEM and (B) HR-TEM images of the Pt nanocubes. (C) HR-TEM image of a single Pt nanocube containing {100} facets. (D) The fast Fourier-transform (FFT) pattern of the Pt nanocube in Fig. 1C. (E) The profile of the lattice fringes of the Pt nanocube with {100} facets in Fig. 1C.

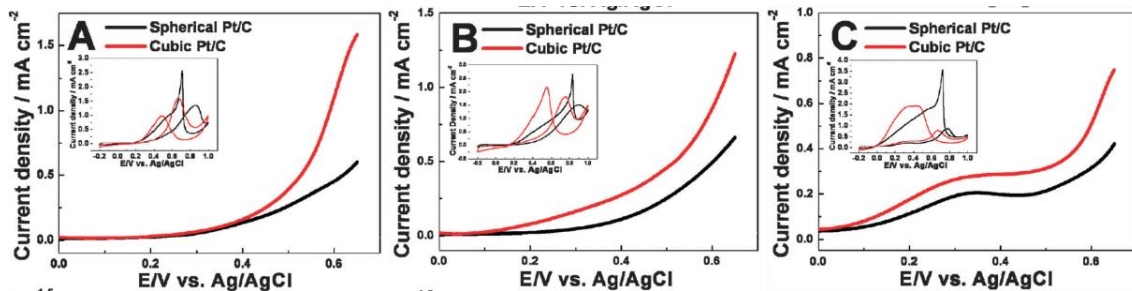


Fig. 1-41. CVs of cubic Pt/C and spherical Pt/C in Ar-saturated 0.1 M HClO₄ + 2.0 M CH₃OH (A), 2.0 M C₂H₅OH (B) and 0.2 M HCOOH (C) at a scan rate of 50 mV s⁻¹ at 25 °C.

1-8. 卑金属ナノ粒子の合成例

卑金属は酸化還元電位が低いため、一般的な液相還元法では金属ナノ粒子を合成することが難しい。これに対し Özkar らは、強力な還元剤である NaBH_4 を用いて Co ナノ粒子を合成することに成功した^[31]。一般的に NaBH_4 還元は室温付近で行われるが、本 Co ナノ粒子は Co 塩/PVP/ NaBH_4 の MeOH 水溶液を加熱還流することで合成されている。TEM 分析では、平均粒径が 7.2 ± 2.1 nm の Co ナノ粒子が観察された(Fig. 1-42)。XPS 分析では、0 価と 2 価の Co 種に帰属されるピークが得られ、一部の Co ナノ粒子が大気下で酸化されることが明らかとなった。本 Co ナノ粒子は NaBH_4 や H_3NBH_3 の加水分解反応に高い活性を示し、その Turnover number(TON)は 12650(NaBH_4), 5100(H_3NBH_3)に達した。

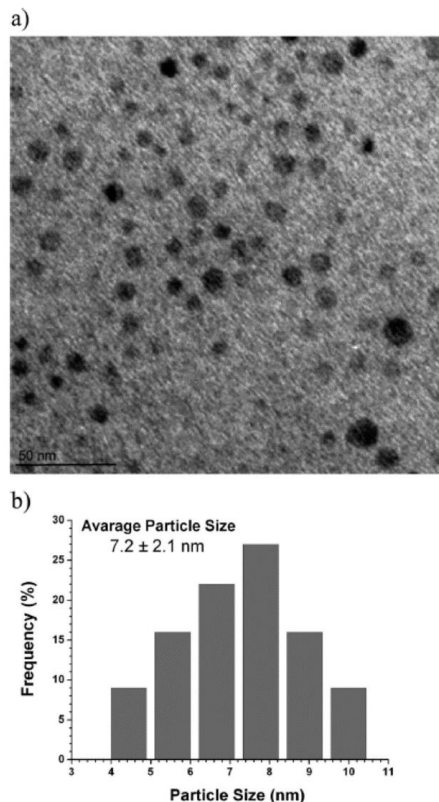


Fig. 1-42. (a) TEM image and (b) associated histogram for PVP-stabilized cobalt (0) nanoclusters sample isolated from the reduction of cobalt (II) chloride (8.4 mM) in the presence of PVP (42 mM) by sodium borohydride (150 mM) after 1 h reflux in methanol at 80 °C.

同様に、Zabin らは NaBH_4 を還元剤とすることで、Ni ナノ粒子を合成することに成功した^[32]。Ni ナノ粒子は、140 °C に加熱された Ni 塩と PVP の EG 溶液に NaBH_4 水溶液を添加することで合成されている(合成時間: 2 h)。また、保護剤である PVP の仕込み量を変化させることで、PVP 量が異なる Ni-PVP ナノ粒子が合成された。XRD パターン測定では、いずれもサンプルも fcc 構造の Ni 結晶であり、PVP 量の増加に伴って Ni ナノ粒子の結晶子径が 7.7 nm から 3.4 nm まで低下することが明らかとなった。また TEM 分析により、PVP を使用しない場合では大きな凝集体が形成するのに対し、1 等量の PVP を使用した場合には分散した球状の Ni ナノ粒子が形成することが明らかとなった(Fig. 1-43)。

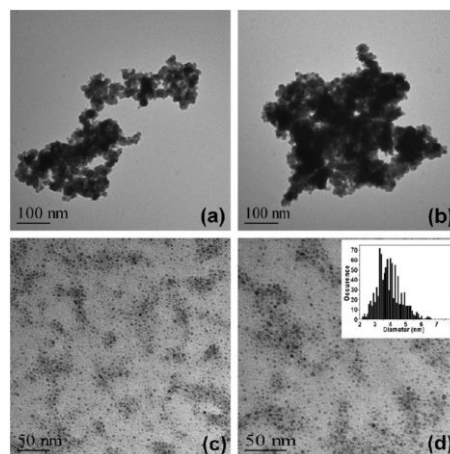


Fig. 1-43. TEM images of the samples: (a, b) non-PVP-Ni; (c, d) Ni-PVP-1/1. The inset shows the size histogram of the sample.

Zengらは ascorbic acid を還元剤とすることで、低温で Cu ナノ粒子を合成することに成功した^[33]. Cu ナノ粒子は, Cu 塩/PVP/ascorbic acid の水溶液を 45 °C に保持することで合成されている(合成時間:3 h). TEM 分析では, 平均粒径が 3.4 nm の球状 Cu ナノ粒子が観察され, 粒径の分布幅は狭いことが明らかとなった(Fig. 1-44). TEM 像から算出された面間隔は 0.21 nm(111 面)であり, XRD パターンは fcc Cu 結晶のそれと一致していたことから, 合成された Cu ナノ粒子は大気下においても 0 価で安定であることが明らかとなった. これは還元剤として使用した ascorbic acid が Cu ナノ粒子の酸化防止剤としても作用するためと考えられる.

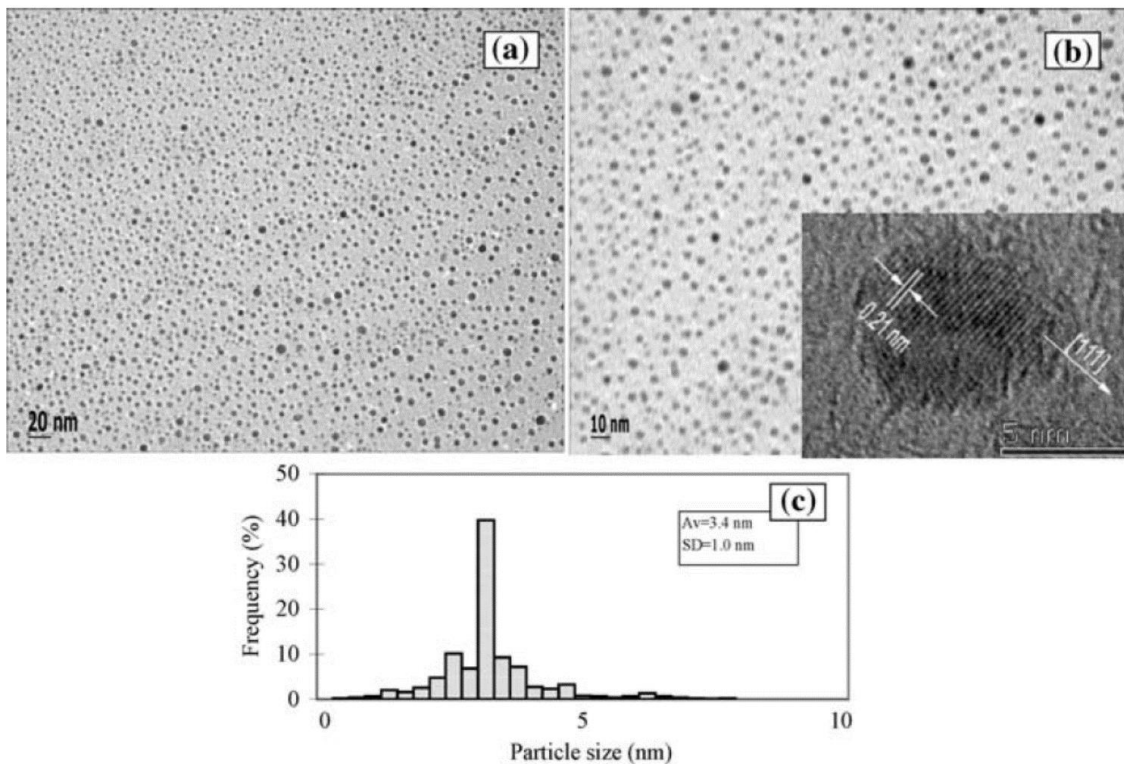


Fig. 1-44. TEM images, (a) and (b) of PVP stabilized copper nanoparticles and a histogram, (c) of particle size distribution based on (a) (average particle diameter=3.4 nm and standard deviation=1.0 nm). Totally counted number of particles is 729.

1-9. まとめ

本章では、液相還元法で合成された金属ナノ粒子触媒の研究開発動向について取り上げた。以下にまとめを示す。

- Faraday が液相での金ナノ粒子の形成を発見し、Nord, Turkevich, 戸嶋らが研究を推進したことで、液相還元法が確立された。
- Ru ナノ粒子の合成には比較的強力な還元力が必要であり、 NaBH_4 や塩基添加材の使用が有効である。3 nm 以上の Ru ナノ粒子の合成には、逐次的な粒成長を行う seeded-growth 法が有効である。また、金属塩の種を最適化することで hcp と fcc 構造の Ru ナノ粒子を作り分けることが可能になる。Ru は酸化されやすい金属であるため、CO 酸化反応では耐酸化性のある大きな Ru ナノ粒子が高い活性を示す。
- Rh ナノ粒子の合成では、TTAB の使用により 100 面が露出した Rh nano-cube を選択的に得ることができる。Rh ナノ粒子の凝集状態は合成時に用いる溶媒の極性に依存している。また、金属塩の同時還元により RhCu ナノ合金を合成することが可能になる。Rh-PVP ナノ粒子上の CO 酸化反応は構造敏感反応であり、小粒径化によって TOF が向上する。また、Rh-PVP ナノ粒子や RhCu ナノ合金は有機化合物の水素化反応に優れた触媒性能を示す。
- Pd ナノ粒子の合成では、PVP の使用量、還元剤の種、還元剤の濃度を変えることで粒径の制御が可能になる。Pd nano-cube の合成には CTAB や KBr の添加が有効である。また、金属塩の同時還元によって PdRu ナノ合金を得ることができ、合金化によって CO 酸化活性が大きく向上する。ZIF-8 を触媒担体に用いることで、反応の選択性を改善することが可能になる。PVP の使用量が多い場合、PVP はカルボニル基だけでなくピロリドン環を介して Pd 表面へ吸着し、Pd 表面へ電子を供与する。これによってギ酸分解反応の TOF が大きく向上する。
- Ir ナノ粒子の合成では、小粒径のナノ粒子が形成しやすく、部分的に酸化した Ir ナノ粒子が nitrobenzene の水素化反応に高い活性を示す。また、金属塩の同時還元によって IrCu ナノ合金を得ることができ、合金化によって水電解の活性が大きく向上する。保護剤である PVP の使用量は OER 活性に影響を与え、少量の PVP を用いた時に高い活性と耐久性が得られる。

- Pt ナノ粒子の合成では, Pd と同様にナノ粒子の粒径が還元剤の種や濃度に依存している. また, 金属塩の還元手順を変えることで Rh@Pt ナノ粒子や PtRh ナノ合金を作り分けることが可能であり, これらのバイメタルナノ粒子は PROX 反応に高い活性を示す. 金属保護剤の違いはCO酸化活性に大きな影響を及ぼさないが, UV-ozone 処理によって保護剤の一部が分解し, CO酸化活性が向上する. また, oleylamine の添加によって Pt nano-cube が選択的に得られ, アルコールの電解酸化に高い活性を示す.
- 卑金属ナノ粒子の合成には, 強力な還元力を有する NaBH₄ が有効である. また, Cu 塩の還元には ascorbic acid が有効であり, ascorbic acid はナノ粒子の酸化防止剤としても作用する.

1-10. 本研究の目的

本章で取り上げたように、液相還元法では金属ナノ粒子の粒径、形状、構造を制御することができ、多元ナノ粒子を合成することも可能である。特に、アルコールとPVPを用いた合成では、アルコールの還元力が比較的弱いいため、ナノ粒子の形成過程を変化させやすい。さらに、このようなナノ粒子の制御により、優れた触媒性能を発現させることができる。一方、従来の液相還元法では外部加熱ヒーターが熱源として使用されており、液相が不均一かつ緩やかに加熱されるため、均一なナノ粒子の合成に長時間(> 2 h)が必要である。また、ナノ粒子の状態に影響を及ぼす因子(原料や濃度、還元温度や時間など)の体系化が困難であり、単純なパラメーターコントロールではナノ粒子の状態を制御することができなかった。このような背景から、液相還元法で合成された金属ナノ粒子は優れた触媒性能を示すにも関わらず、担持金属ナノ粒子触媒と比較して研究例が乏しいという問題があった。

そこで本研究は、均一かつ急速加熱が可能なマイクロ波を液相還元法の熱源として応用し、ナノ粒子の状態制御因子を体系化することで、高性能金属ナノ粒子触媒を開発すること、またその合成手法を確立することを目的とした。さらに、開発した触媒を気相や液相反応へ応用し、ナノ粒子の物理化学的特性の違いが触媒性能へ与える影響を明らかにすることを目指した。

第2章では、液相還元法におけるマイクロ波加熱の有用性を評価した。次に、マイクロ波加熱を用いてRu, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子を合成し、アルコールの還元力や還元速度がナノ粒子のサイズに与える影響を体系化することで、ナノ粒子のサイズを簡便に制御することを試みた。最後に、バイメタルナノ粒子の合成について検討を行った。

第3章では、Rh ナノ粒子の粒径やPVP量の違いが気固反応であるCO酸化反応に与える影響を評価した。また、*Operando* XAFS-IR分析を行うことでCO酸化反応動作下におけるRh ナノ粒子やCO吸着状態の変化を追跡し、活性の発現機構や活性種を明らかにすることを検討した。

第4章では、PVP保護金属ナノ粒子を固液反応であるニトリルの水素化反応に触媒として応用した。本章では金属ナノ粒子や反応条件の最適化により、温和な条件下でニトリルを化学産業上有用なアミンやイミンへ選択的に変換することを目指した。

第5章では、本研究の全体を総括した。また、今後の展望についても述べた。

1-11. 引用文献

- [1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1857**, 147, 145-181
- [2] L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 2745-2749
- [3] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday. Soc.*, **1951**, 11, 55-75
- [4] J. Turkevich, G. Kim, *Science*, **1970**, 169, 873-879
- [5] K. Aika, L. Ban, I. Okura, S. Namba, J. Turkevich, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **1976**, 24, 54-64
- [6] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett.*, **1978**, 7, 545-548
- [7] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1979**, A13, 727-750
- [8] W. Yu, M. Liu, H. Liu, X. Ma, Z. Liu, *J. colloid interface sci.*, **1998**, 208, 439-444
- [9] S. Zhao, H. Liang, Y. Zhou, *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 1305-1309
- [10] Y. Chen, K. Y. Liew and J. Li, *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 1018-1021
- [11] S. G. Peng, X. P. Gao, Y. K. Guo, Y. Q. Zhang, H. F. Liu, *Chinese Chemical Letters*, **2010**, 21, 628-631
- [12] S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, G. A. Somorjai, *Nano lett.*, **2010**, 10, 2709-2713
- [13] K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5493-5496
- [14] Y. Zhang, M. E. Grass, J. N. Kuhn, F. Tao, S. E. Habas, W. Huang, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5868-5869
- [15] M. E. Grass, S. H. Joo, Y. Zhang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8616-8623
- [16] N. Gacem, P. Diao, *Colloids Surf. A*, **2013**, 417, 32-38
- [17] M. J. Sharif, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Top. Catal.*, **2014**, 57, 1049-1053
- [18] M. Ibrahim, R. Poreddy, K. Philippot, A. Riisager, E. J. Garcia-Suarez, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 19368-19373
- [19] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 594-600
- [20] Y. Yu, Y. Zhao, T. Huang, H. Liu, *Mater. Res. Bull.*, **2010**, 45, 159-164
- [21] K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1864-1871
- [22] M. Zhang, Y. Yang, C. Li, Q. Liu, C. T. Williams, C. Liang, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 329-332

- [23] J. Garcia-Aguilar, M. Navlani-Garcia, A. Berenguer-Murcia, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, D. Cazorla-Amoros, *Langmuir*, **2016**, 32, 12110-12118
- [24] M. J. Sharif, P. Maity, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 1023-1025
- [25] F. Wang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nanba, M. Koyama, H. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 4505-4509
- [26] J. A. Arminio-Ravelo, J. Quinson, M. A. Pedersen, J. J. K. Kirkensgaard, M. Arenz, M. Escudero-Escribano, *ChemCatChem*, **2020**, 12, 1282-1287
- [27] T. Teranishi, M. Miyake, M. Hosoe, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 65-67
- [28] S. Alayoglu, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17479-17486
- [29] J. Y. Park, C. Aliaga, J. R. Renzas, H. Lee, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.*, **2009**, 129, 1-6
- [30] Y. W. Lee, S. B. Han, D. Y. Kim, K. W. Park, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6296-6298
- [31] Ö. Metin, S. Özkar, *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 3517-3526
- [32] G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. de Oliveira, A. J. Zarbin, *J. colloid interface sci.*, **2007**, 311, 461-468
- [33] C. Wu, B. P. Mosher, T. Zeng, *J. Nanopart. Res.*, **2006**, 8, 965-969

第 2 章

マイクロ波加熱を利用した液相還元法による金属ナノ粒子の合成

2-1. 緒言

世界的な資源, 環境, エネルギー問題を解決するために, 今日では低金属使用量で優れた性能を示す触媒の開発が求められている. これまでに様々な触媒が報告されているが, その中でも金属ナノ粒子は量子サイズ効果や高い比表面積を有するため, 最適な設計により高い触媒性能を発現させることができる. 金属ナノ粒子の合成にはボトムアップ型の液相還元法が広く用いられているが, 外部加熱ヒーターを用いるため短時間で均一なナノ粒子を得ることが難しい. そこで本章では, 急速かつ均一加熱が可能なマイクロ波を液相還元法の熱源として利用することを検討した.

既報では, Liu らがマイクロ波の昇温速度がオイルバスの 20 倍に相当することを報告している^[1]. また, Humphrey らはマイクロ波加熱の利用で均一かつ結晶性の高いナノ粒子が得られ, これがシクロヘキセンの水素化反応に高い活性を示すことを報告している^[2]. 一方, マイクロ波加熱を利用した液相還元法で様々な金属ナノ粒子を体系的に合成した研究例はあまりない. また, 加熱方式に関わらずナノ粒子の状態制御には複雑なパラメーターコントロールが必要という課題がある.

そこで本章では, マイクロ波を利用した液相還元法で様々な金属ナノ粒子を体系的に合成するための方法を確立するとともに, アルコールの還元力や還元速度がナノ粒子のサイズに与える影響を評価することで, ナノ粒子のサイズを簡便に制御することを試みた.

2-2. 実験

液相還元法により金属ナノ粒子を合成した。基本的な原料の配合として、0.25 mmol の金属塩、1.25 mmol の PVP、20 mL のアルコール(水溶液)をバイアルに入れ、攪拌および超音波処理により均一に溶解させた。次に、原料の Ar バブリング(200 mL/min)を 5 min 行い、キャップを付けることでバイアルを密封した。そしてバイアルをマイクロ波加熱装置(Initiator, Biotage)にセットし、400 W(2.45 GHz)のマイクロ波を照射することで 165 °C まで原料を加熱した。15 min の加熱保持後、エアブローによって原料を 50 °C まで冷却した。次に、diethyl ether と acetone を用いて得られた金属コロイドを凝析し、沈殿物を純水で 3 回洗浄した。そして、洗浄した沈殿物を EtOH に再分散させ、これを diethyl ether で凝析することにより、サンプルの脱水を行った。最後に、得られた沈殿物を一晩真空乾燥し、サンプルをメノウ乳鉢で粉砕することで、粉末状の PVP 保護金属ナノ粒子を合成した。

TEM 分析には、JEM-2010 および JEM-2100 Plus(JEOL)を用いた。TEM 分析ではナノ粒子のモルフォロジーや凝集状態を観察し、粒径の算出を行った。凝集体の粒径算出では、粒界が見える場合は一次粒子の大きさ、粒界が見えない場合は二次粒子の大きさを測定した。熱重量分析(TGA)には、ThermoPlus(Rigaku)を用いた。TGA では、Air 流通下(200 mL/min)でサンプルを 1000 °C(10 °C/min)まで加熱することにより、サンプルの PVP 量および金属含有量を算出した。XRD パターン測定には、Smart Lab X-ray Diffractometer (Rigaku)を用いた。XRD パターン測定では、サンプルの結晶構造の同定および結晶子径の算出を行った。STEM-EDX 分析には、JEM-ARM200F(JEOL)を用いた。STEM-EDX 分析では、原子分解能観察や複合構造の同定を行った。電気化学測定には、HZ-7000 electrochemical analyzer (Hokuto Denko)と RRDE-3A(ALS)を用いた。電気化学測定では、Pt/C を作用電極、Ag/AgCl を参照電極、Pt ワイヤを対極とし、アルコールの酸化挙動を観察した。

2-3. 液相還元法におけるマイクロ波加熱の有用性

2-3-1. マイクロ波の加熱特性

液相還元法による Rh-PVP ナノ粒子の合成をモデルとし、マイクロ波加熱の有用性を評価した。金属塩には $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、還元剤には diethylene glycol(DEG)を用いた。Fig. 2-1 にマイクロ波加熱を用いた時の加熱プロファイルを示す。400 W のマイクロ波を照射すると、原料溶液が 1 min 以内に目的の温度(165 °C)まで加熱され、温度のオーバーシュートはほとんど見られなかった。15 min の加熱保持時では、マイクロ波の出力が 40 W 程度に自動調節され、合成温度が一定に保たれた。加熱保持後、エアークOMPRESSORを用いたエアブローによりサンプルが迅速に冷却され、僅か 25 min 程度で Rh コロイドを得ることができた。本工程におけるバイアルの内圧は 1 bar(Gauge) 以下であり、これは溶媒兼還元剤である DEG の沸点(244 °C)が合成温度よりも十分に高いためである。

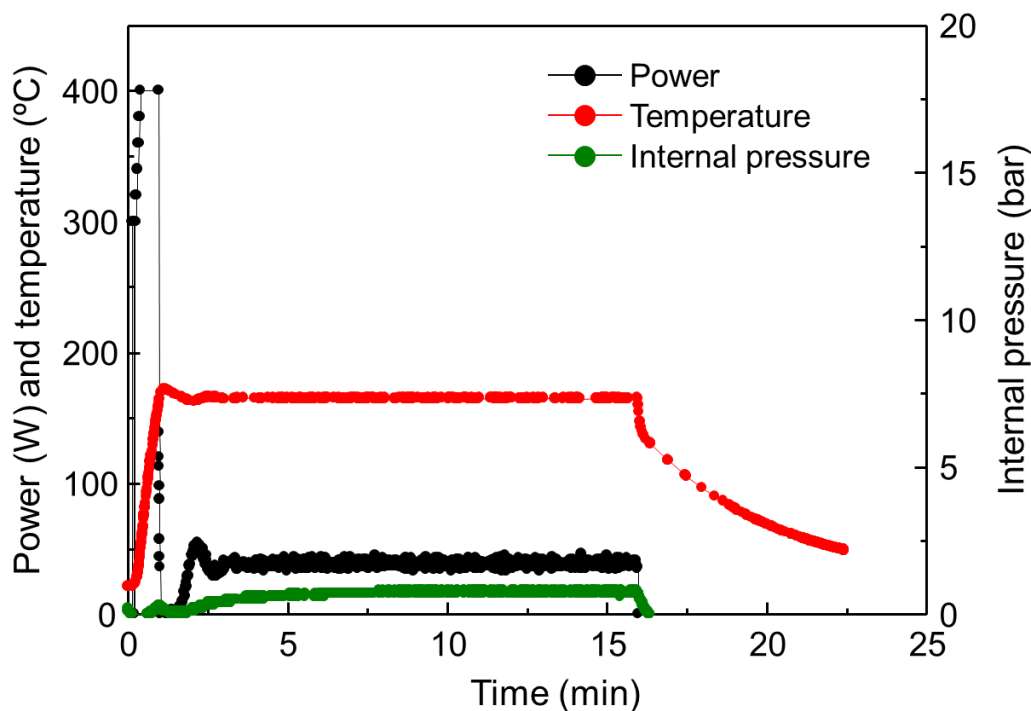


Fig. 2-1. Time course of power, temperature and internal pressure in the synthesis of Rh-PVP nanoparticles using microwave heating.

2-3-2. マイクロ波加熱と外部加熱の比較

次にマイクロ波加熱と外部加熱の加熱特性を比較した。金属塩には $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、還元剤には DEG を用い、同バイアルに封入した原料をマイクロ波とブロックヒーターで加熱した。Fig. 2-2 にマイクロ波加熱とブロックヒーターを用いた時の合成温度の経時変化を示す。マイクロ波加熱を用いた場合では原料が 1 min 以内に昇温されたが、ブロックヒーターでは原料が緩やかに加熱され、目的温度までの昇温に 15 min を要した。マイクロ波加熱では、加熱対象であるアルコールが 1 s 当たり 24 億 5 千万回振動し、分子同士の摩擦によって発熱が起こるため、急速な加熱が達成されたと考えられる。一方、ブロックヒーターでは熱伝導によってアルコールが加熱されるため、熱が逃げやすく、結果として原料が緩やかに加熱されたと考えられる。

得られた Rh-PVP ナノ粒子の TEM 像を Fig. 2-3 に示す。マイクロ波加熱で 15 min の加熱保持を行ったサンプルが(A)、ブロックヒーター加熱で 15 min の加熱保持を行ったサンプルが(B)、60 min の加熱保持を行ったサンプルが(C)である。マイクロ波加熱を用いた場合では、比較的大きさや形状が均一な Rh-PVP ナノ粒子が得られた。これはマイクロ波が誘電体であるアルコールと直接作用し、均一かつ急速に原料が加熱されたためと考えられる。一方ブロックヒーターを用いた場合では、大きさや形状が不均一な Rh-PVP ナノ粒子が得られ、これは加熱の不均一さに由来するものだと考えられる。粒成長によってナノ粒子を均一化させるために、ブロックヒーターの加熱保持時間を 15 min から 60 min まで延長したが、Rh-PVP ナノ粒子のモルフォロジーに変化は見られなかった。

以上の結果より、マイクロ波加熱は液相還元法の熱源に有効であることが明らかとなった。マイクロ波加熱の昇温速度は外部加熱の 15 倍である。また、マイクロ波加熱では原料が均一に加熱されるため、均一な Rh コロイドの高速合成が可能である。以降では、マイクロ波加熱を利用した液相還元法を「マイクロ波液相還元法」と表記する。

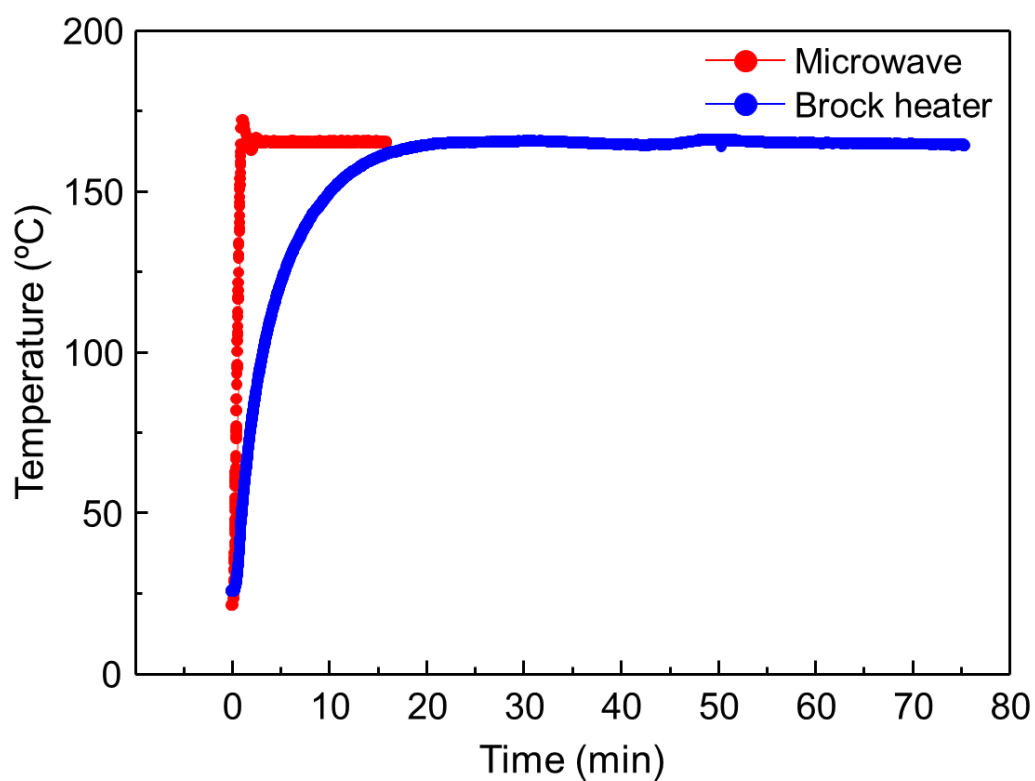


Fig. 2-2. Time course of temperature in the synthesis of Rh-PVP nanoparticles using microwave and external heating.

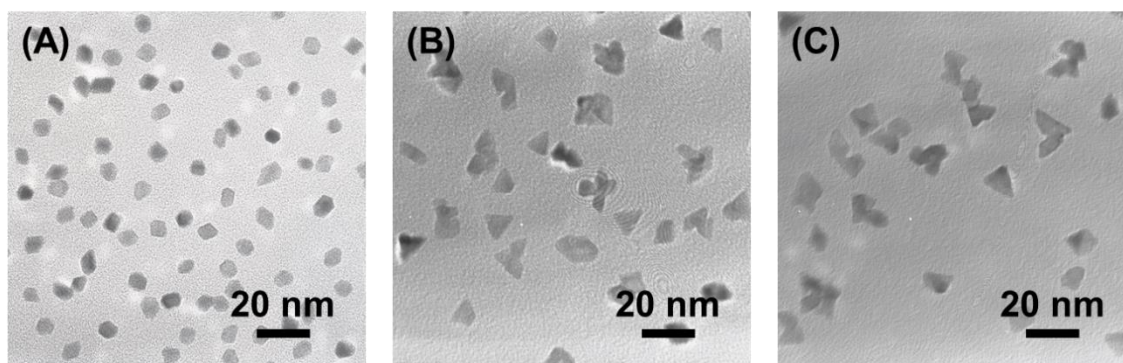


Fig. 2-3. TEM images of Rh-PVP nanoparticles synthesized by (A) microwave heating for 15 min, (B) external heating for 15 min and (C) external heating for 60 min.

2-4. モノメタルナノ粒子の合成

2-4-1. エチレングリコールを還元剤とした合成

本項では、マイクロ波液相還元法を用いた Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子の合成を検討した。金属塩には $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ を用い、還元剤には一般的に広く用いられる EG を用いた。Fig. 2-4 に合成時の加熱プロファイルを示す。各原料は 1 min 以内に 165 °C まで同様に加熱された。サンプル間で加熱特性に変化が見られないことから、マイクロ波は主に EG に作用していると考えられる。各サンプルの PVP 量は約 70 ~ 80 wt% であり、仕込んだ 5 等量のうち約 4 等量の PVP がナノ粒子に吸着していることが分かった(Table 2-1)。一方、Ir-PVP ナノ粒子の PVP/Metal 値が 5.8 であること、Ir コロイドの洗浄時に Ir 塩の色が確認されたことから、一部の Ir 塩が未還元の状態であることが示唆された。

TEM 分析では、いずれのサンプルにおいてもナノ粒子の形成が確認された(Fig. 2-5)。Ru, Rh, Ir サンプルでは少量の不均一粒子や凝集体が見られたが、Pd, Pt サンプルでは均一に分散した球状のナノ粒子が見られた。200 粒子の平均粒径は Ru が 3.2 ± 0.8 nm, Rh が 5.0 ± 0.8 nm, Pd が 4.9 ± 0.7 nm, Ir が 1.8 ± 0.5 nm, Pt が 4.3 ± 0.5 nm であり、マイクロ波加熱の使用で均一な貴金属ナノ粒子の短時間合成が可能であることが明らかとなった(Fig. 2-6)。

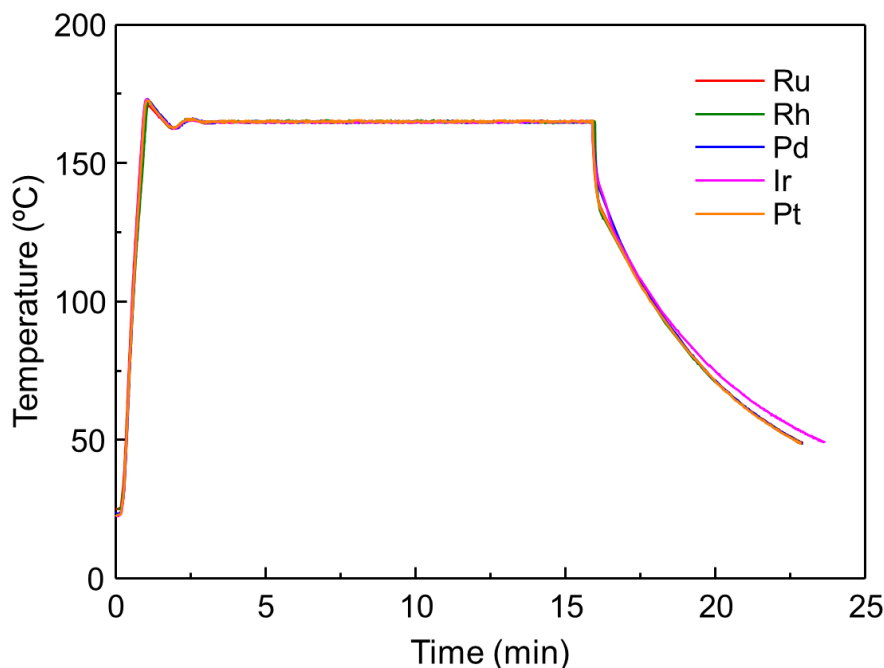


Fig. 2-4. Time course of temperature in the synthesis of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt-PVP nanoparticles using microwave heating and EG as the reductant.

Table 2-1. Amount of PVP on metal nanoparticles synthesized by EG reduction.

	Amount of PVP (wt%)	PVP/Metal (mol/mol)
Ru-PVP	81.8	3.7
Rh-PVP	82.0	3.8
Pd-PVP	82.0	3.8
Ir-PVP	78.7	5.8
Pt-PVP	71.7	4.0

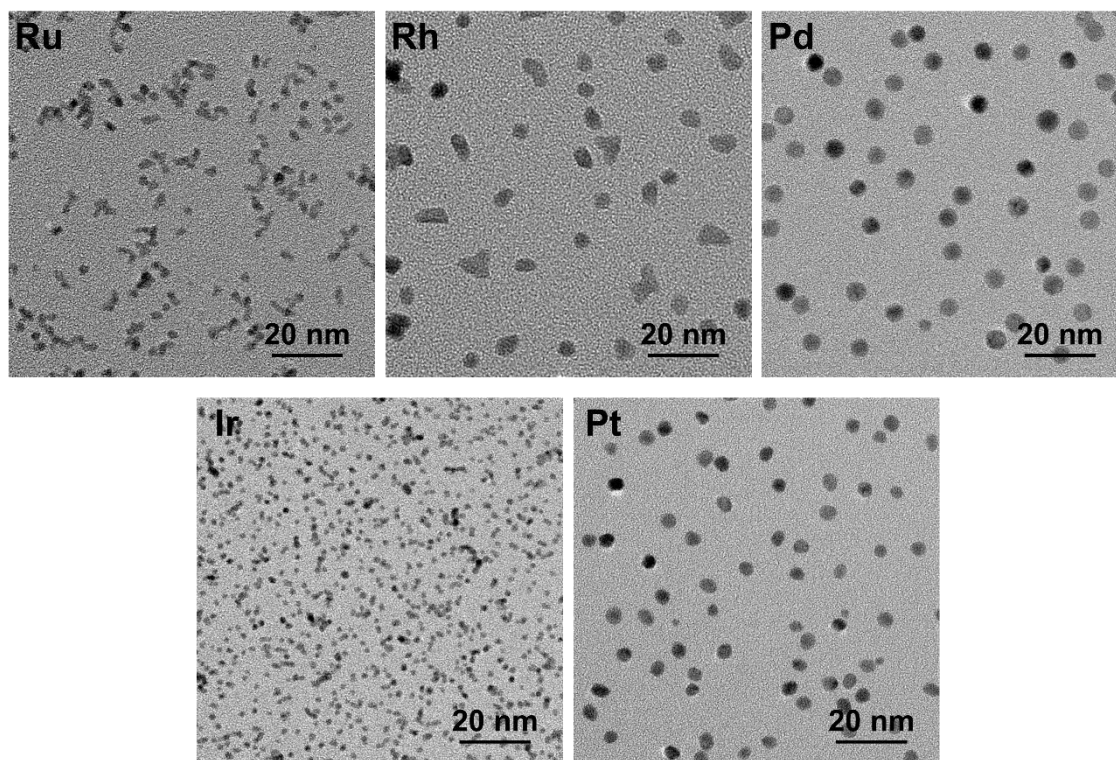


Fig. 2-5. TEM images of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt nanoparticles reduced by EG for 15 min.

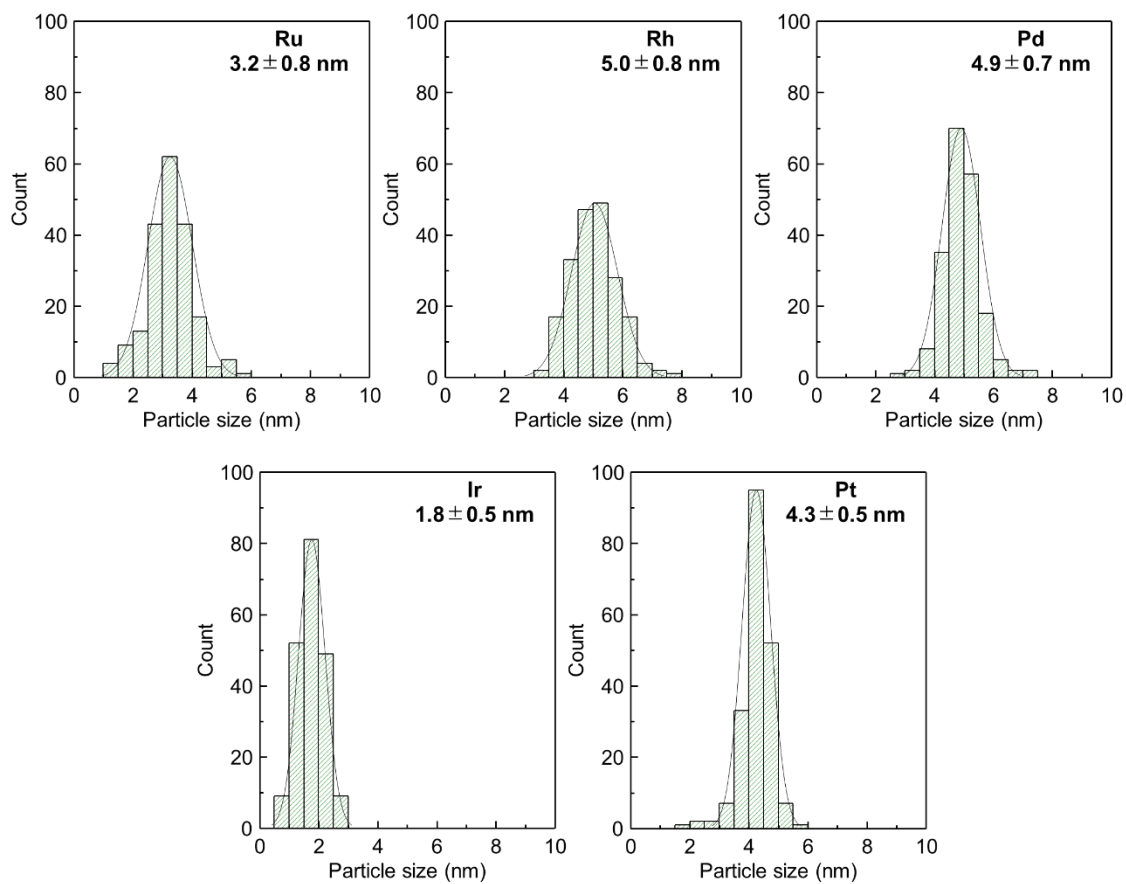


Fig. 2-6. Particle size distributions of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt nanoparticles reduced by EG for 15 min.

2-4-2. エタノールを還元剤とした合成

従来法はアルコールの還流によってナノ粒子を合成しており、EtOHのような低沸点アルコールを用いた場合では還元温度が低下するため、還元可能な金属が易還元性のPdやPtに限定されていた^{[3][4]}。一方、密閉バイアルを用いる本合成ではEtOHを沸点に依らず高温まで加熱することができるため、難還元性のRuやIrも還元することが可能だと期待される。そこで本項では、EtOHを還元剤としてRu, Rh, Pd, Ir, Ptを同一合成条件下(165 °C, 15 min)で合成することを検討した。また、EGとEtOH還元で得られた各貴金属ナノ粒子の粒径を比較し、粒径の還元力依存性を評価した。

金属塩には $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, IrCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ を用いた。 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, IrCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ は純粋なEtOHに溶解しないため、蒸留水で希釈されたEtOHを用いた。EtOH水溶液の濃度がナノ粒子のサイズに与える影響については2-5-2項で述べる。Fig. 2-7に合成時の加熱プロファイルを示す。EG還元と同様に各サンプルは1 min以内に165 °Cまで加熱された。得られたサンプルのPVP量はEG還元のサンプルと同程度であり、合成前に仕込んだ5等量のうち約4等量のPVPがナノ粒子に吸着していた(Table 2-2)。またEG還元と比較して、Ir-PVPナノ粒子のPVP/Metal値は5に近づいた。これは、EtOHの還元力が強く、Ir塩の還元が促進されたためと考えられる。しかしPVP/Metal値は依然として5を超えており、Ir塩の完全な還元には高温還元もしくは長時間還元が必要だと考えられる。

XRDパターン測定では、いずれのサンプルも金属結晶のリファレンスと同様のパターンを示し、Ruナノ粒子はhcp構造、Rh, Pd, Ir, Ptナノ粒子はfcc構造の金属結晶であることが分かった(Fig. 2-8)。Scherrer式を用いて第一強線から算出された結晶子径は、Ruが1.3 nm, Rhが2.8 nm, Pdが3.5 nm, Irが1.1 nm, Ptが3.2 nmであった(Table 2-3)。また、いずれのサンプルにおいても金属酸化物に由来するピークが検出されなかったことから、各金属ナノ粒子は大気下においても0価で安定であることが示唆された。

TEM分析では、いずれのサンプルにおいてもナノ粒子の形成が確認された(Fig. 2-9)。Ruサンプルでは依然として凝集体が見られたが、RhやIrサンプルではEG還元と比較して良好に分散したナノ粒子が見られた。また、Ptサンプルでは大きさが不均一な粒子が見られた。TEM像から算出された平均粒径はRuが 3.0 ± 0.9 nm, Rhが 3.3 ± 0.5 nm, Pdが 4.1 ± 0.5 nm, Irが 2.1 ± 0.3 nm, Ptが 3.9 ± 1.0 nmであった(Fig. 2-10)。Rh, Pd, Ptナノ粒子の結晶子径は粒径に類似していることから、これらのナノ粒子のほとんどは単結晶として存在していると考えられる(Table 2-3)。一方、Ruナノ粒子の

粒径は結晶子径の2~3倍であった。これは、Ru ナノ粒子が多結晶体である、もしくは粒径の一部が凝集体の大きさに基づき算出されているためだと考えられる。また、Ir ナノ粒子の粒径は結晶子径の約2倍であった。これは、Ir ナノ粒子が多結晶体(2量体)であるためと考えられる。

EG と EtOH 還元で得られたナノ粒子の粒径を比較したところ、EtOH の使用で Rh ナノ粒子の粒径が大きく低下することが分かった(Fig. 2-11)。これは Rh が他の貴金属と比較して中程度の酸化還元電位を有しており、Rh 塩の還元温度がアルコールの還元力に依存するためと考えられる。一方 Ru, Ir, Pt ナノ粒子の粒径に大きな変化は見られなかった。これは、Ru や Ir が難還元性、Pt が易還元性であり、これらの核発生が還元力の影響を受けにくいためと考えられる。

各元素は全く異なる性質を有するため、一般的な触媒合成法では同一の合成条件下で粒径が同程度のナノ粒子を得ることは困難である^[5]。一方、マイクロ波液相還元法では EtOH を還元剤とすることで、同一合成条件下で 3 nm 前後の Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子を体系的に合成することができ、実用上の利便性は極めて高いと言える。

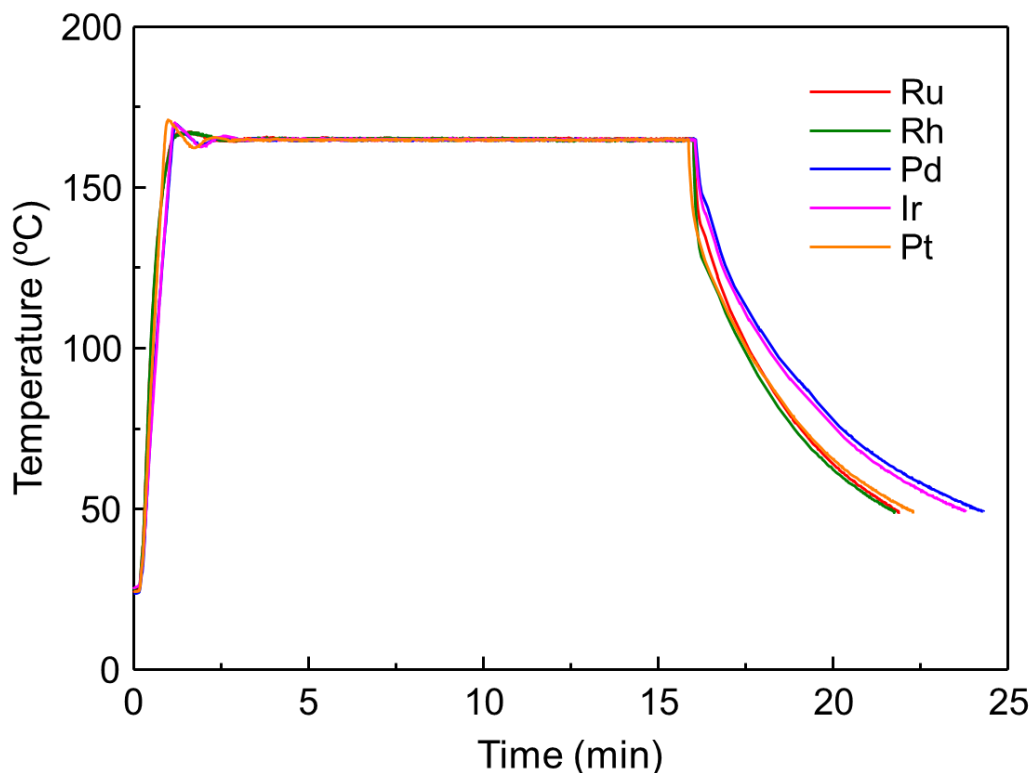


Fig. 2-7. Time course of temperature in the synthesis of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt-PVP nanoparticles using microwave heating and EtOH as the reductant.

Table 2-2. Amount of PVP on metal nanoparticles synthesized by EtOH reduction.

	Amount of PVP (wt%)	PVP/Metal (mol/mol)
Ru-PVP	84.2	4.2
Rh-PVP	83.7	4.2
Pd-PVP	84.5	4.5
Ir-PVP	77.7	5.3
Pt-PVP	74.1	4.3

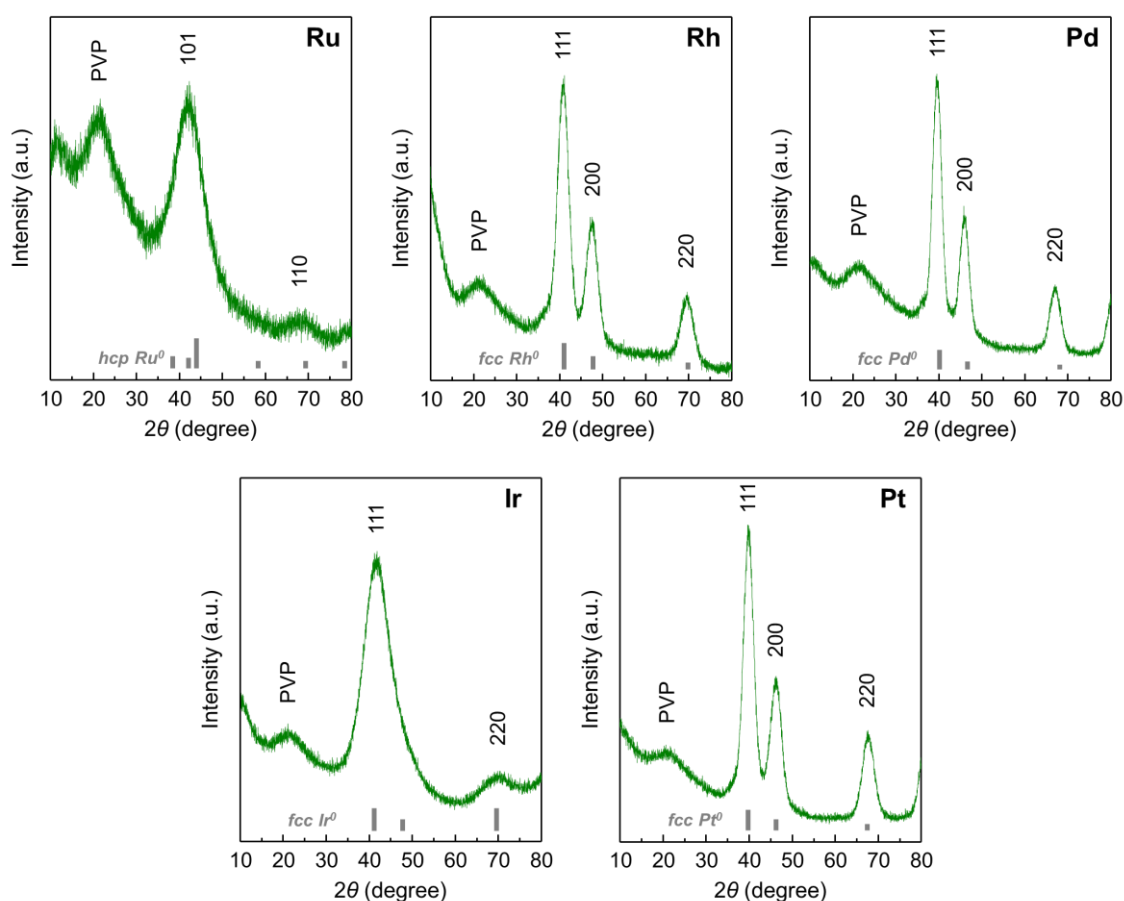


Fig. 2-8. XRD patterns of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt nanoparticles reduced by EtOH for 15 min. Reference patterns are inserted with gray line.

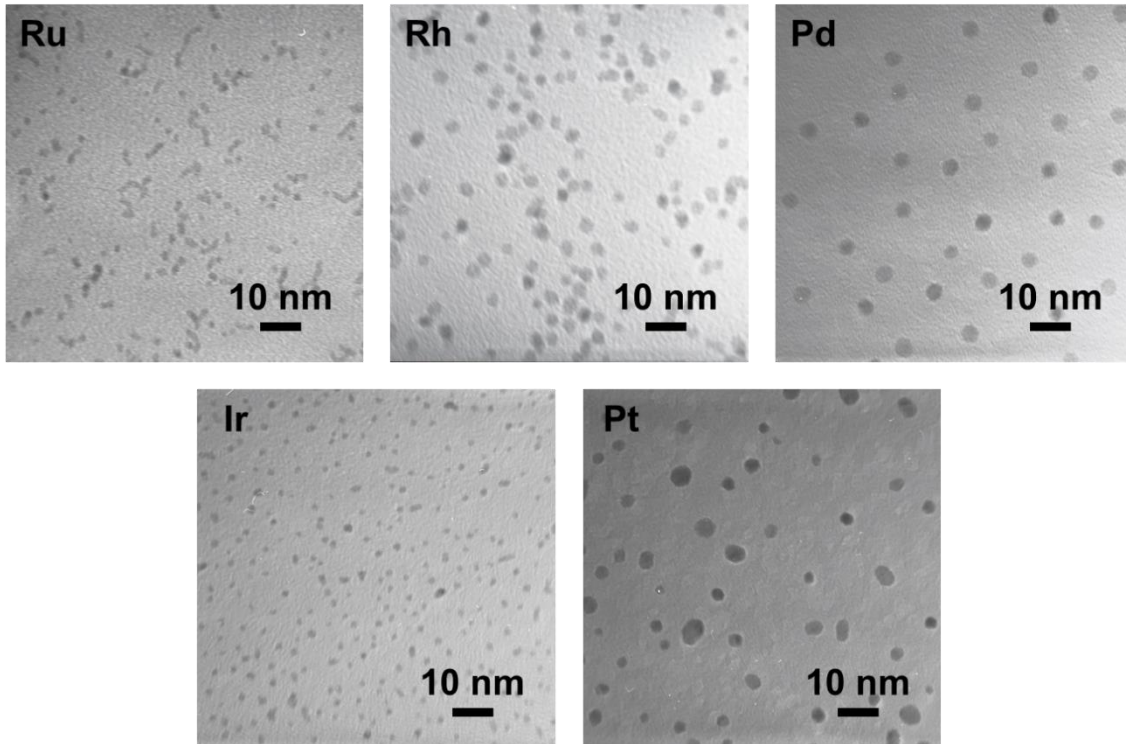


Fig. 2-9. TEM images of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt nanoparticles reduced by EtOH for 15 min.

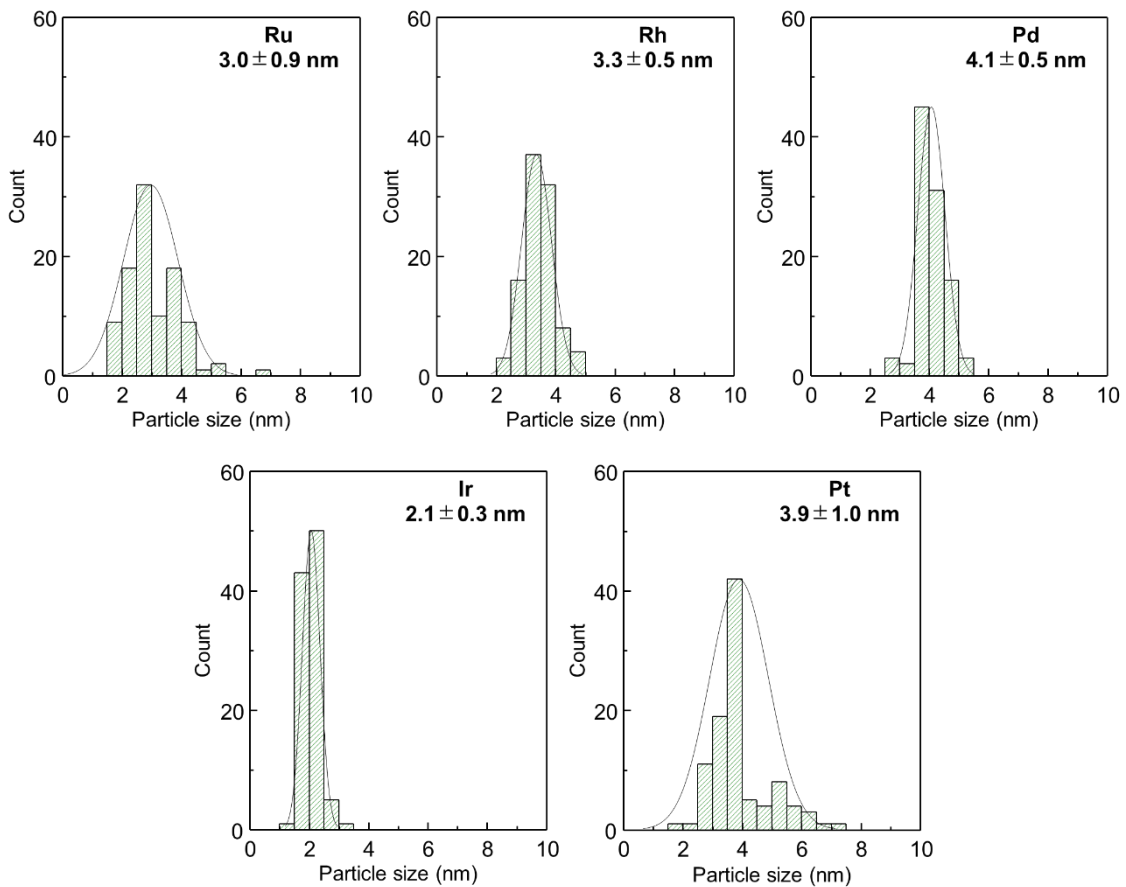


Fig. 2-10. Particle size distributions of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt nanoparticles reduced by EtOH for 15 min.

Table 2-3. Comparison between crystallite and particle size of metal nanoparticles reduced by EtOH for 15 min.

	Crystallite size (nm)	Particle size (nm)
Ru-PVP	1.3	3.0
Rh-PVP	2.8	3.3
Pd-PVP	3.5	4.1
Ir-PVP	1.1	2.1
Pt-PVP	3.2	3.9

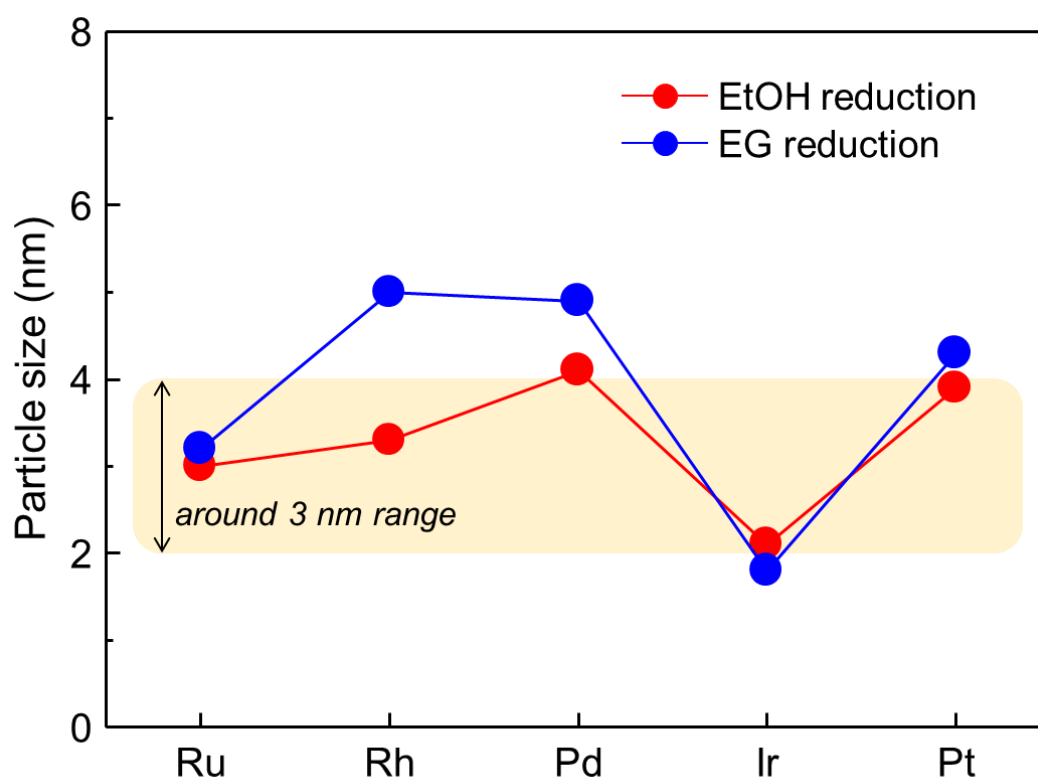


Fig. 2-11. Comparison of reductant effect on particle size of metal nanoparticles.

2-5. ナノ粒子の簡便なサイズ制御

2-5-1. 還元剤の違いがナノ粒子のサイズに与える影響

ナノ粒子の触媒性能はそのサイズに強く依存するため、触媒の高性能化にはナノ粒子のサイズ制御が不可欠である。液相還元法は焼成など高エネルギーを加える過程を経ないため、ナノ粒子のサイズが合成条件で大きく変化する。そのため従来法では、以下に示す複数の合成パラメーターをコントロールすることで、ナノ粒子のサイズが制御されていた^{[6]-[8]}。

- | | |
|--|-------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">(1) 金属塩の種類(2) 金属塩と保護剤の比(3) 金属塩と保護剤の濃度(4) 塩基の添加(5) 還元温度, 還元時間 | — ナノ粒子のサイズに影響を及ぼすパラメーター |
|--|-------------------------|

一方、2-4 節では還元剤を EG から EtOH へ変更した時に、同合成条件下においても異なる粒径の Rh や Pd ナノ粒子が形成した。このことから、還元剤の違いはナノ粒子のサイズに強く影響を及ぼすと考えられる。しかし従来から利用されている還元法では、還元剤の種類(沸点)によって合成温度が異なり、還元剤と合成温度の違いがナノ粒子のサイズに与える影響を独立して評価することができなかつた。対照的に密閉バイアルを用いる本合成では、沸点に依らず様々なアルコールを 165 °C まで加熱することができるため、還元剤の違いがナノ粒子のサイズに与える影響を独立して評価することができる。そこで本項では、還元剤の違いが Rh や Pd ナノ粒子のサイズに与える影響を評価するとともに、還元剤の種類を変えるだけでナノ粒子のサイズを簡便に制御することを試みた。

金属塩を $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、合成温度を 165 °C に固定し、還元剤に 2-PrOH, EtOH, EG, DEG, 2-ethoxyethanol(2-eEtOH), TEG, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol (2-2-eeEtOH)を用いて Rh-PVP ナノ粒子を合成した。Fig. 2-12 に還元剤として用いたアルコールの構造式, Fig. 2-13 に合成時の加熱プロファイルを示す。各アルコールは多少異なる誘電特性を持つと考えられるが、2.45 GHz のマイクロ波によって急速に加熱された(Fig. 2-13)。また、2-PrOH, EtOH, 2-eEtOH の沸点は合成温度よりも低い、これらは他の高沸点アルコールと同様に急速に加熱された。

XRD パターン測定では、いずれのサンプルも Rh^0 結晶と同様のパターンを示し、fcc 構造から成る 0 価の金属結晶が形成していることが分かった(Fig. 2-14). Scherrer 式を用いて 111 面の回折ピークから Rh ナノ粒子の結晶子径を算出したところ、2-PrOH で 1.7 nm, EtOH で 2.8 nm, EG で 4.8 nm, DEG で 6.3 nm, 2eEtOH で 8.1 nm, TEG で 8.4 nm, 2-2-eeEtOH で 9.5 nm の Rh ナノ粒子が形成していた(Table 2-4). また、いずれのサンプルにおいても Rh 酸化物種に由来するピークは検出されなかった。

TEM 分析では、使用した還元剤によって大きさや形状が異なる Rh-PVP ナノ粒子が形成することが明らかとなった(Fig. 2-15). TEM 像から平均粒径を算出したところ、2-PrOH で 2.7 ± 0.5 nm, EtOH で 3.3 ± 0.5 nm, EG で 5.7 ± 1.3 nm, DEG で 6.7 ± 0.8 nm, 2eEtOH で 8.9 ± 1.1 nm, TEG で 9.5 ± 1.4 nm, 2-2-eeEtOH で 10.9 ± 2.1 nm の Rh ナノ粒子が形成しており、還元剤の種類を変えるだけで Rh ナノ粒子のサイズ制御が可能であることが明らかとなった(Fig. 2-16).

各サンプルの結晶子径と粒径は類似しており、得られた Rh ナノ粒子のほとんどが単結晶であることが示唆された(Table 2-4). そこで次に、原子分解能透過型電子顕微鏡を用いて、得られた Rh-PVP ナノ粒子の格子観察を行った。その結果、各サンプルの格子は連続的であり、各 Rh ナノ粒子は単結晶であることが明らかとなった(Fig. 2-17). 格子間隔はおよそ 0.22 nm であり、これは Rh^0 結晶の 111 面に相当する。

TGA による PVP 量の評価では、DEG で合成したサンプルを除き約 4 等量の PVP がナノ粒子上に吸着していることが分かった(Table 2-4).

低沸点アルコールを用いた時に小粒径の Rh ナノ粒子が得られたが、アルコールの沸点と Rh 粒径の間に明確な相関は見られなかった。そこで次に、電気化学的手法を用いてアルコールの還元力を評価し、Rh 粒径との相関を調べた。本実験では電解質に溶解したアルコールに過電圧を加え、アルコールの酸化が駆動したときの電位と電流値を測定しており、低電位で高い電流密度を示すアルコールが強い還元剤であることを意味している。測定の結果、アルコールの還元力が強い場合に小粒径の Rh ナノ粒子が形成することが明らかとなった(Fig. 2-18). 還元力が強い場合では、Rh の核発生温度が低下し、ナノ粒子同士の凝集が抑制されるため、小粒径の Rh ナノ粒子が形成したと考えられる。

以上の結果より、還元剤の違いが Rh ナノ粒子のサイズに与える影響は大きく、還元力が強いアルコールを用いた時に小粒径の Rh ナノ粒子が形成することが明らかとなった。マイクロ波液相還元法では、沸点に依らず様々なアルコールを高温まで加熱す

ることができるため、還元剤の種類を変えるだけで Rh ナノ粒子のサイズ制御が可能になる。本研究は、低沸点から高沸点アルコールを同一合成条件で使用し、Rh ナノ粒子のサイズを制御した世界初の例である。

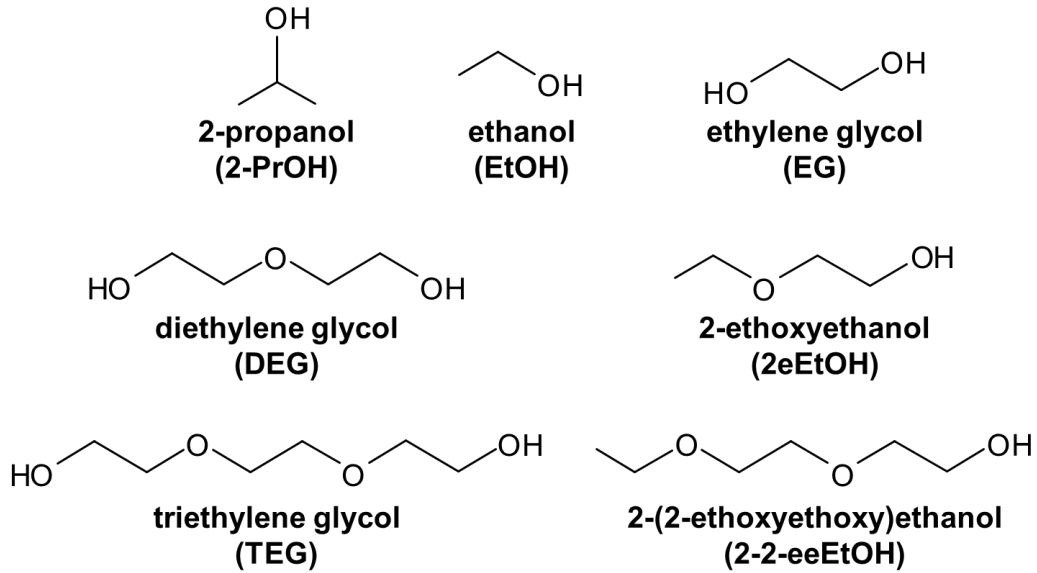


Fig. 2-12. Structure of employed reductants in the synthesis of size-controlled Rh nanoparticles.

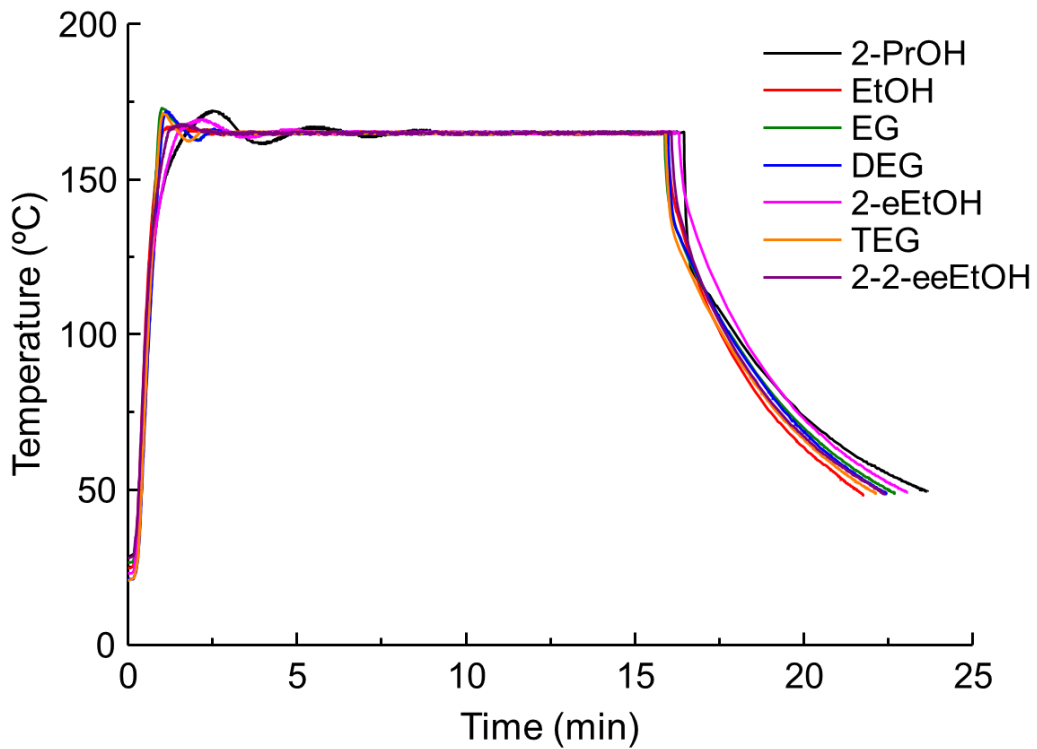


Fig. 2-13. Time course of temperature in the synthesis of Rh nanoparticles using microwave heating and various alcohols as reductant.

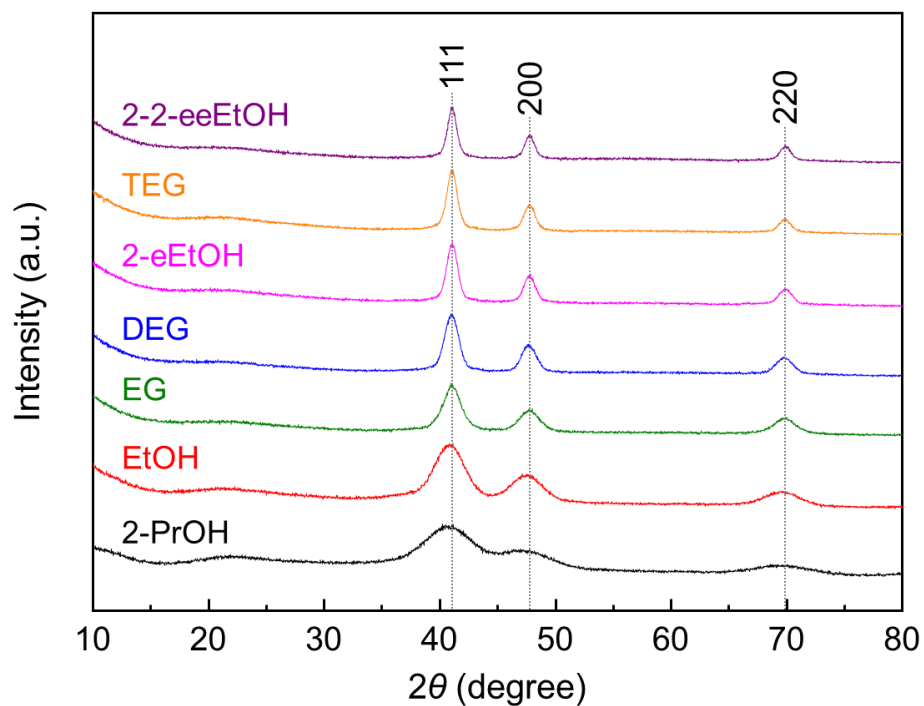


Fig. 2-14. XRD patterns of Rh nanoparticles reduced by various alcohols for 15 min. Reference lines are shown with gray dotted line.

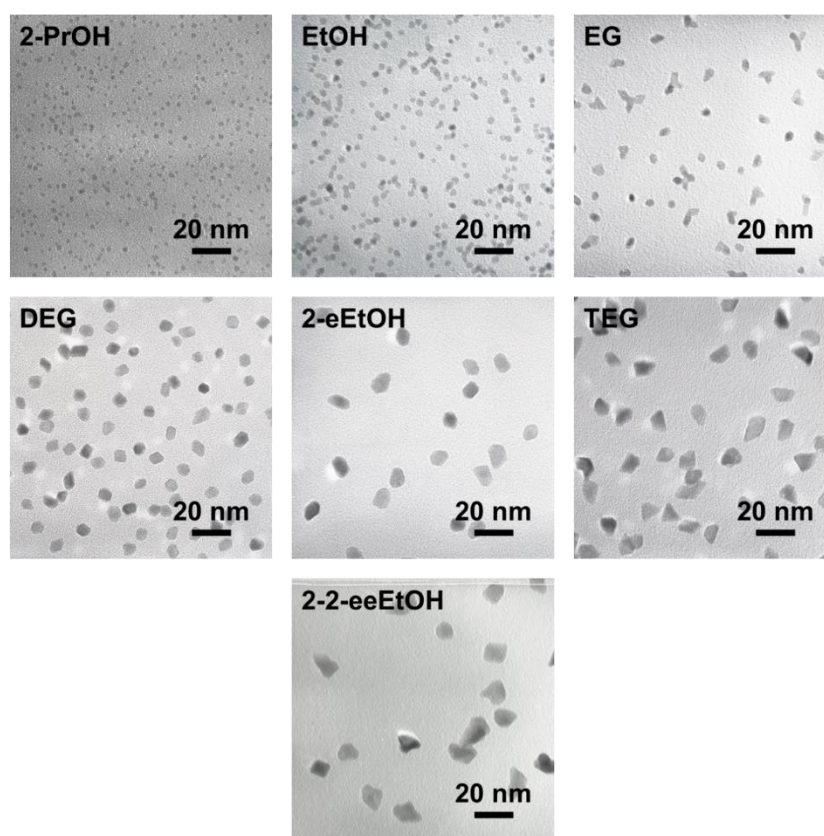


Fig. 2-15. TEM images of Rh nanoparticles reduced by various alcohols for 15 min.

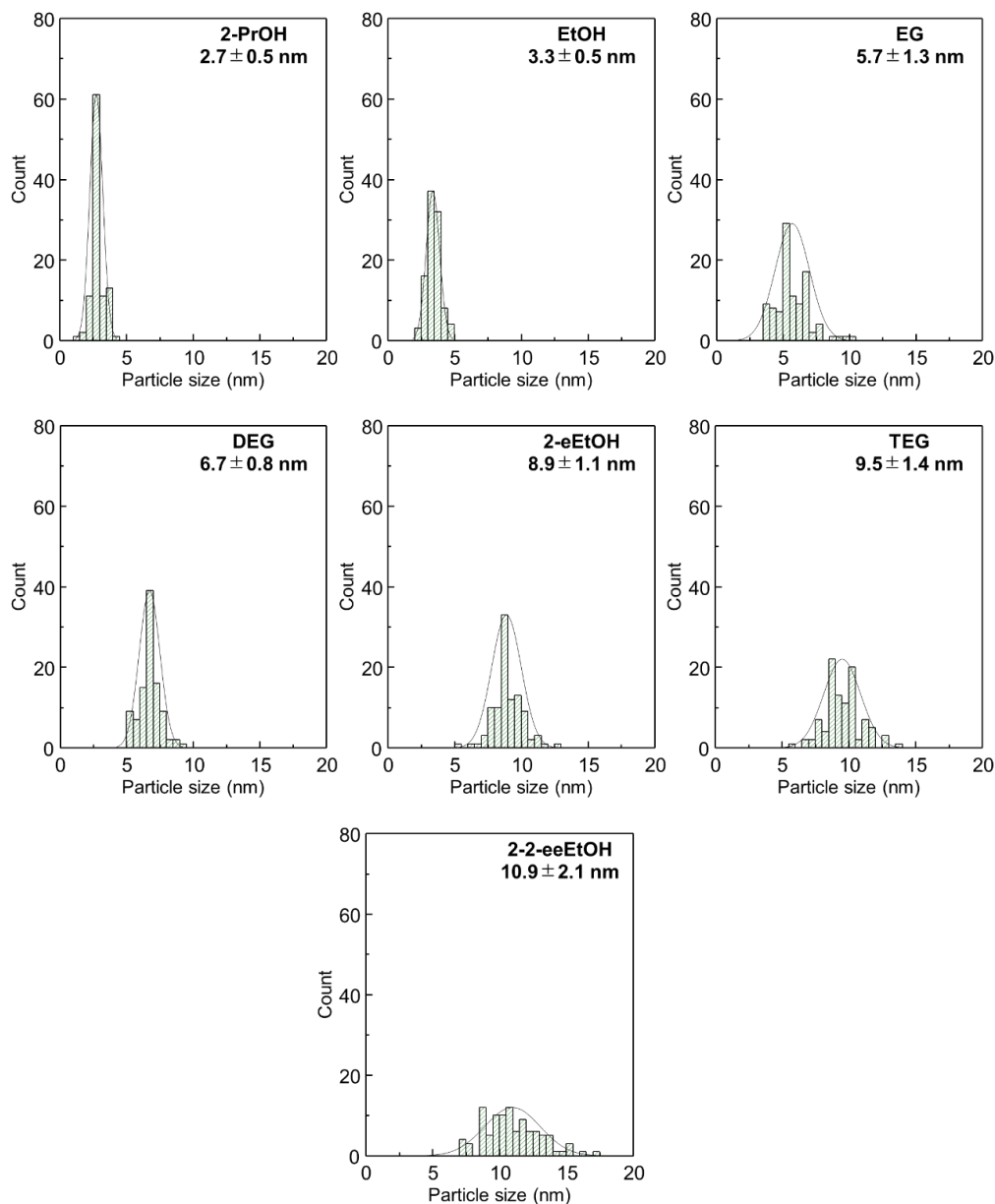


Fig. 2-16. Particle size distributions of Rh nanoparticles reduced by various alcohols for 15 min.

Table 2-4. Physical properties of Rh nanoparticles reduced by various alcohols for 15 min.

	Crystallite size (nm)	Particle size (nm)	Amount of PVP (wt%)	PVP/Rh
2-PrOH	1.7	2.7	84.9	4.5
EtOH	2.8	3.3	80.7	3.5
EG	4.8	5.7	82.3	3.8
DEG	6.3	6.7	72.3	2.1
2eEtOH	8.1	8.9	83.6	4.2
TEG	8.4	9.5	84.1	4.4
2-2-eeEtOH	9.5	10.9	83.5	4.2

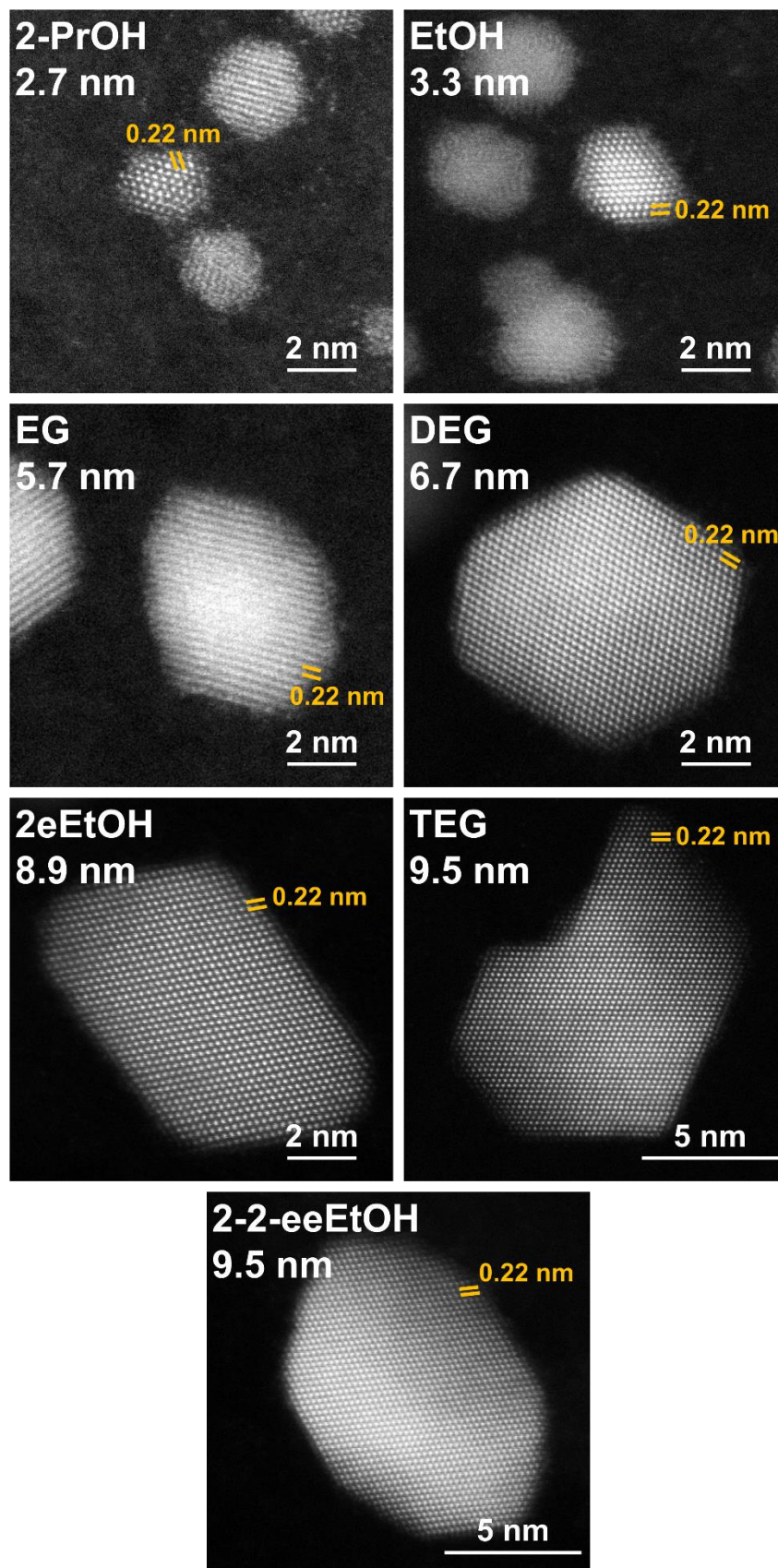


Fig. 2-17. HAADF images of Rh nanoparticles with different particle sizes.

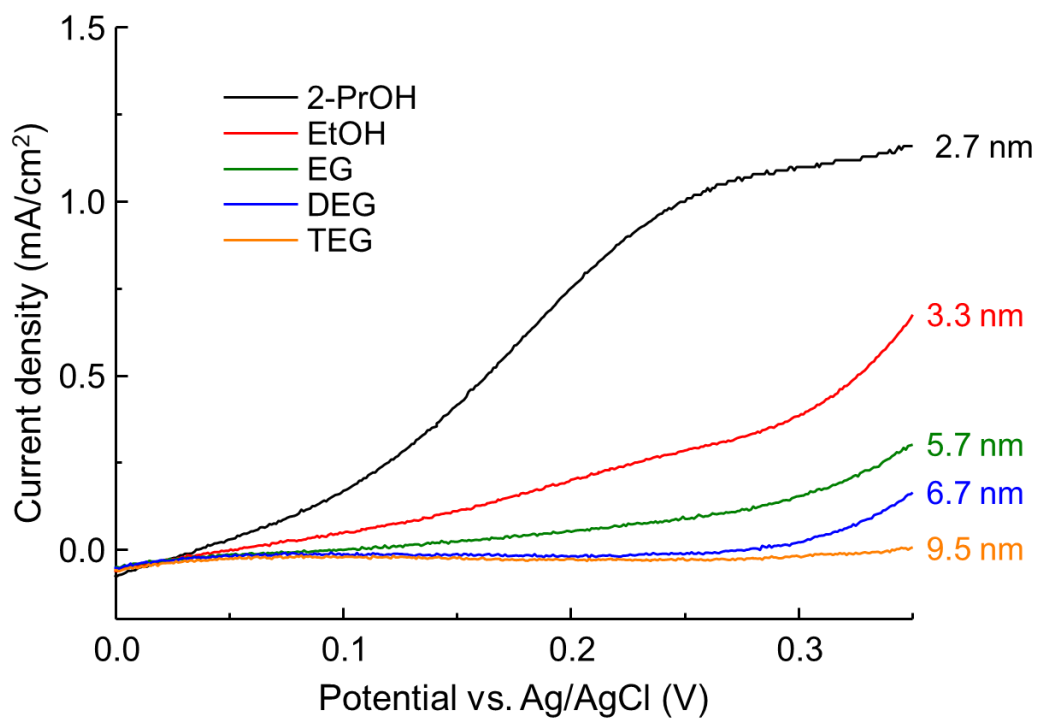


Fig. 2-18. Linear sweep voltammogram for various alcohols (0.25 M) in the presence of 0.1 M HClO₄.

次に還元剤の違いが Pd ナノ粒子のサイズに与える影響を評価した。金属塩を $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、合成温度を 165 °C に固定し、還元剤に EtOH, EG, 2-eEtOH, TEG を用いて Pd-PVP ナノ粒子を合成した。Pd 塩は純粋な EtOH や 2-eEtOH に溶解しないため、蒸留水で 50 vol% に希釈された EtOH や 2-eEtOH を用いた。また本実験では、XRD パターンから算出される結晶子径により Pd ナノ粒子のサイズを評価した。その結果、Rh と同様にアルコールの還元力が強くなるにつれて Pd ナノ粒子の結晶子径が低下することが明らかとなった (Fig. 2-19)。一方、結晶子径の変化幅は約 1.5 nm と小さく、Pd ナノ粒子の結晶子径は還元力の影響を受けにくいことが分かった。これは、Pd の酸化還元電位が Rh よりも高く、核の発生温度が還元力に影響されにくいと考えられる。

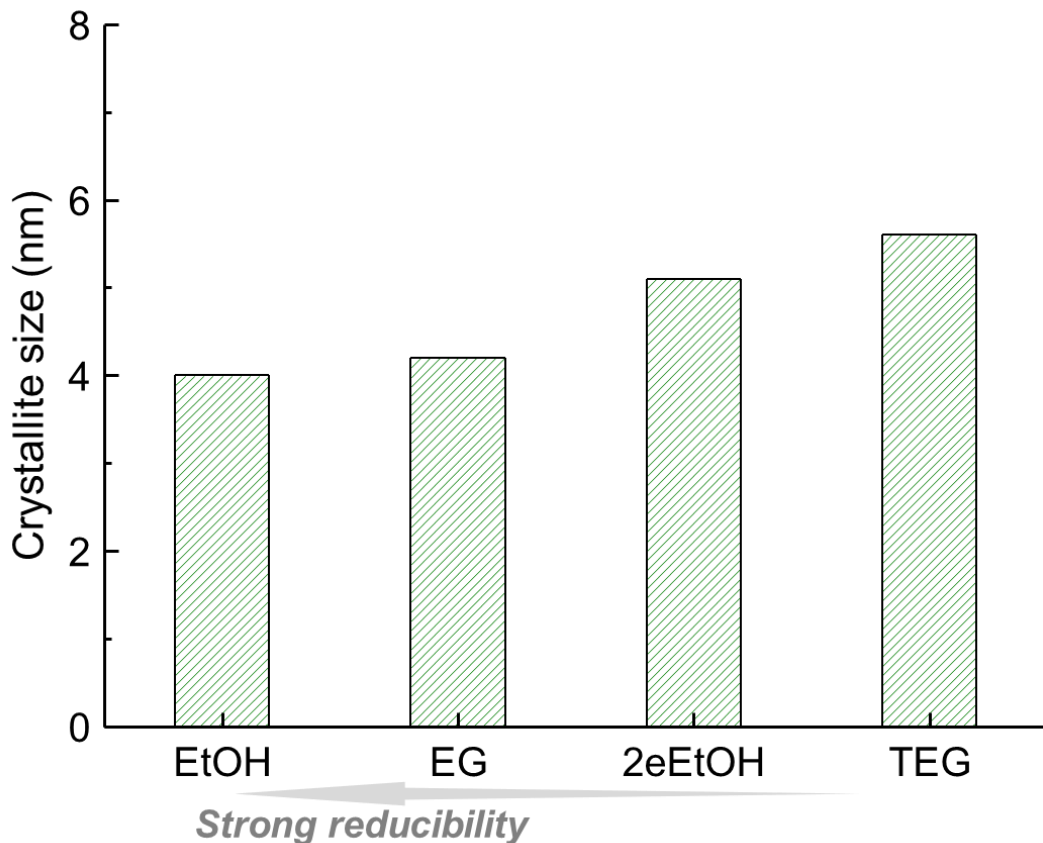


Fig. 2-19. Crystallite size-dependence of the kind of alcohol as reductant in the synthesis of Pd nanoparticles.

2-5-2. 還元剤の濃度がナノ粒子のサイズに与える影響

金属塩が純粋なアルコール(還元剤)に溶解しない場合、蒸留水等でアルコールを希釈する必要がある。そこで本項では、希釈されたアルコールの濃度が金属ナノ粒子のサイズに与える影響について検討を行った。既報の還流法では、Pd ナノ粒子の粒径が EtOH 濃度に対して逆火山型の傾向で変化することが報告されている^[9]。これは、本来高濃度な EtOH 中では還元速度が向上するため小さな Pd ナノ粒子が得られるが、高濃度な EtOH 中では Pd 塩が均一に分散されず、Pd ナノ粒子が肥大化するためと考えられている。一方、EtOH に可溶性塩を用いた Pt ナノ粒子の合成(還流法)では、高濃度な EtOH 中で小さな Pt ナノ粒子が得られており、これは還元速度の向上によるものだと考えられている^[10]。そこで本項では、高濃度 EtOH に分散しにくい Pd, Pt, Ir 塩を原料とし、マイクロ波液相還元法において EtOH 濃度が Pd, Pt, Ir ナノ粒子のサイズに与える影響を評価した。

Pd ナノ粒子合成では、金属塩を $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、合成温度を 165 °C に固定し、還元剤には濃度が異なる EtOH を用いた。また本実験では、XRD パターンから算出される結晶子径により Pd ナノ粒子のサイズを評価した。その結果、マイクロ波液相還元法においても Pd ナノ粒子のサイズは EtOH 濃度に強く依存しており、低濃度 EtOH を用いた時に小さな Pd ナノ粒子が得られることが明らかとなった(Fig. 2-20)。本傾向は既報の還流法で見られた傾向と大まかに一致している^[9]。

ナノ粒子のモルフォロジーや分散状態を確認するため、30 vol %, 50 vol %, 70 vol % EtOH で合成された Pd ナノ粒子に対して TEM 分析を行った。その結果、いずれのサンプルも球状粒子であり、粒子間に凝集は見られないことが分かった(Fig. 2-21)。TEM 像から平均粒径を算出したところ、30 vol%では 4.1 ± 0.5 nm, 50 vol%では 4.4 ± 0.3 nm, 70 vol%では 5.9 ± 1.1 nm の Pd ナノ粒子が形成していた(Fig. 2-22)。各サンプルの結晶子径と粒径は類似しているため、得られた Pd ナノ粒子のほとんどが単結晶として存在していると考えられる。

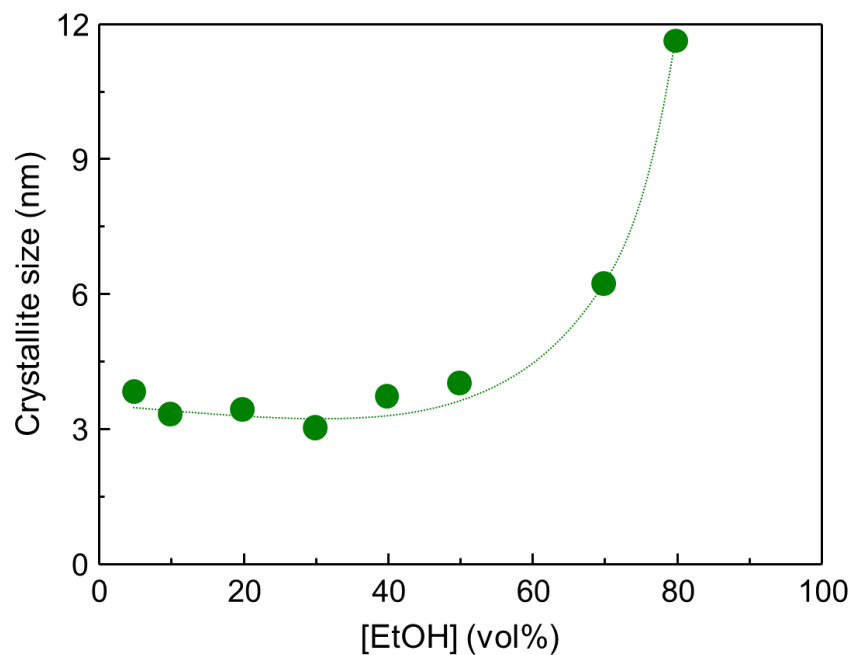


Fig. 2-20. Crystallite size-dependence of the concentration of EtOH as reductant in the synthesis of Pd nanoparticles.

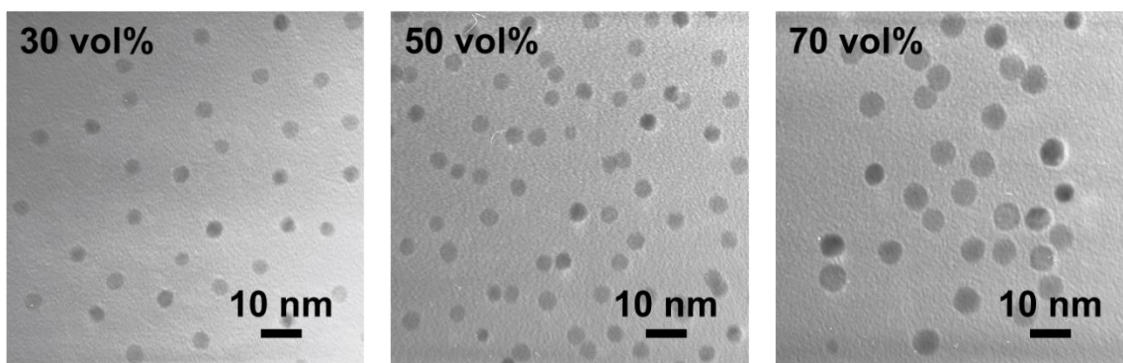


Fig. 2-21. TEM images of Pd nanoparticles reduced by EtOH with different concentrations for 15 min.

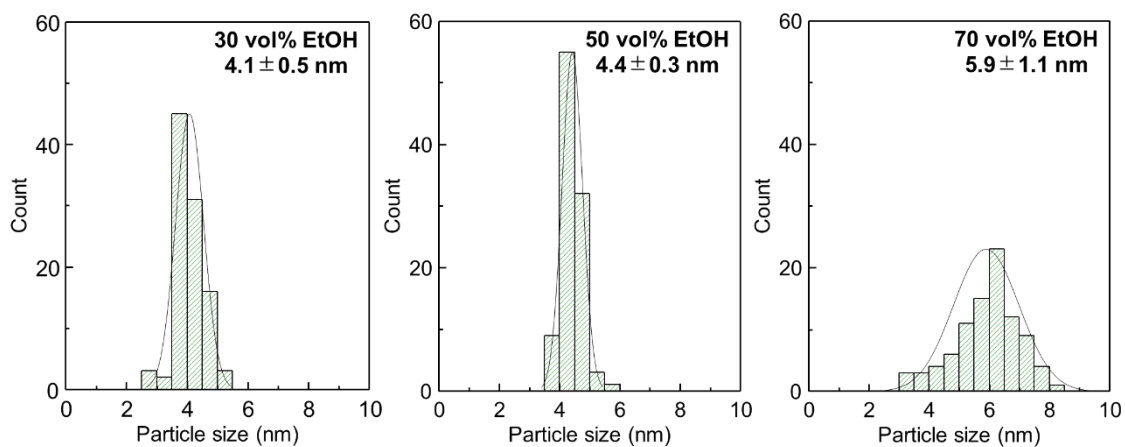


Fig. 2-22. Particle size distributions of Pd nanoparticles reduced by EtOH with different concentrations for 15 min.

Pt ナノ粒子合成では、金属塩を $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ 、合成温度を 165 °C に固定し、還元剤には濃度が異なる EtOH を用いた。また、XRD パターンから算出される結晶子径により Pt ナノ粒子のサイズを評価した。その結果、Pt ナノ粒子のサイズは EtOH 濃度に対して単調に低下することが明らかとなった(Fig. 2-23)。本傾向は既報の還流法で見られた傾向と大まかに一致している^[10]。

ナノ粒子のモルフォロジーや分散状態を確認するため、80 vol% EtOH で合成された Pt ナノ粒子に対して TEM 分析を行った(Fig. 2-9)。その結果、凝集体はほとんど見られなかったが、大きさが不均一な球状のナノ粒子が観察された。これは、高濃度な EtOH 中では Pt 塩が均一に分散されないためと考えられる。TEM 像から算出された平均粒径は 3.9 ± 1.0 nm であった(Fig. 2-10)。

既報の還流法では EtOH に可溶性 Pt 塩を用いた時に高濃度 EtOH 中で小さな Pt ナノ粒子が形成したが、本研究では EtOH に不溶性 Pt 塩を用いた場合でも小さな Pt ナノ粒子が高濃度 EtOH 中で形成した(Fig. 2-23)。このことから、高濃度な EtOH 中で Pd ナノ粒子が肥大化する理由は Pd 塩の分散状態が悪化するためではなく、還元速度が変化するためと考えられ、Pd や Pt ナノ粒子の結晶子径は還元速度の影響を受けやすいことが明らかとなった。これは、Pd や Pt が易還元性であり、これらの塩の還元が比較的低温で緩やかに起こるためと考えられる。

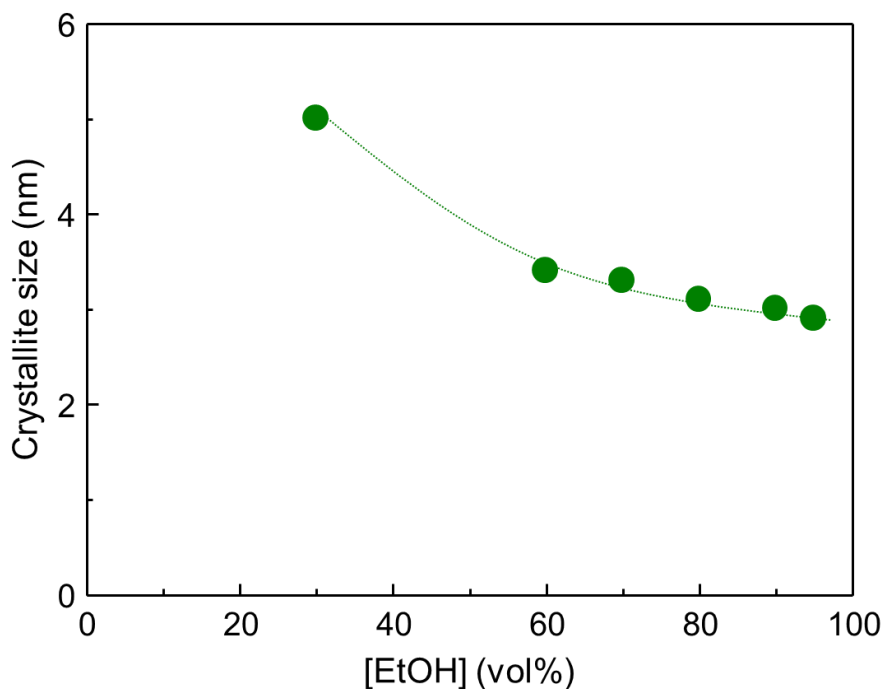


Fig. 2-23. Crystallite size-dependence of the concentration of EtOH as reductant in the synthesis of Pt nanoparticles.

Ir ナノ粒子合成では、金属塩を IrCl_4 、合成温度を $165\text{ }^\circ\text{C}$ に固定し、還元剤には濃度が異なる EtOH を用いた。また、XRD パターンから算出される結晶子径により Ir ナノ粒子のサイズを評価した。その結果、Ir ナノ粒子の結晶子径は EtOH 濃度に依存しないことが明らかとなった(Fig. 2-24)。これは、Ir が難還元性であり、Ir 塩の還元が EtOH 濃度に依らず高温で高速に起こるためと考えられる。

ナノ粒子のモルフォロジーや分散状態を確認するため、50 vol%、100 vol% EtOH で合成された Ir ナノ粒子に対して TEM 分析を行った。その結果、EtOH の希釈により Ir ナノ粒子の凝集が緩和されることが明らかとなった(Fig. 2-25)。これは、蒸留水で希釈された EtOH 中で Ir 塩が均一に分散するためと考えられる。

以上の結果より、還元剤の濃度がナノ粒子のサイズに与える影響は大きく、低濃度 EtOH を用いた時に小さな Pd ナノ粒子、高濃度 EtOH を用いた時に小さな Pt ナノ粒子が得られることが明らかとなった。一方、Ir ナノ粒子のサイズは EtOH の濃度に依存しないことが分かった。本節では、マイクロ波液相還元法により還元剤の効果を独立的に評価したことで、各金属の還元特性が以下のように明らかとなった。

- Ru は難還元性であり、核発生が高温で高速に起こるため、Ru ナノ粒子のサイズはアルコールの還元力に依存しない(Fig. 2-11)。
- Rh は中程度の酸化還元電位(0.758 V)を有するため、還元力が強いアルコールを用いた場合に Rh 塩の還元温度が低下し、小さな Rh ナノ粒子が形成する(Fig. 2-18)。
- Pd は高い酸化還元電位(0.915 V)を有しており、核発生が低温で緩やかに起こるため、ナノ粒子のサイズはアルコールの還元力よりも還元速度の影響を受けやすい。特に、低濃度 EtOH を用いた低速還元で小さな Pd ナノ粒子が形成する(Fig. 2-20)。
- Ir は難還元性であり、核発生が高温で高速に起こるため、Ir ナノ粒子のサイズはアルコールの還元力や還元速度に依存しない(Fig. 2-11, 2-24)。
- Pt は高い酸化還元電位(1.188 V)を有しており、核発生が低温で緩やかに起こるため、ナノ粒子のサイズはアルコールの還元力よりも還元速度の影響を受けやすい。特に、高濃度 EtOH を用いた高速還元で小さな Pt ナノ粒子が形成する(Fig. 2-23)。

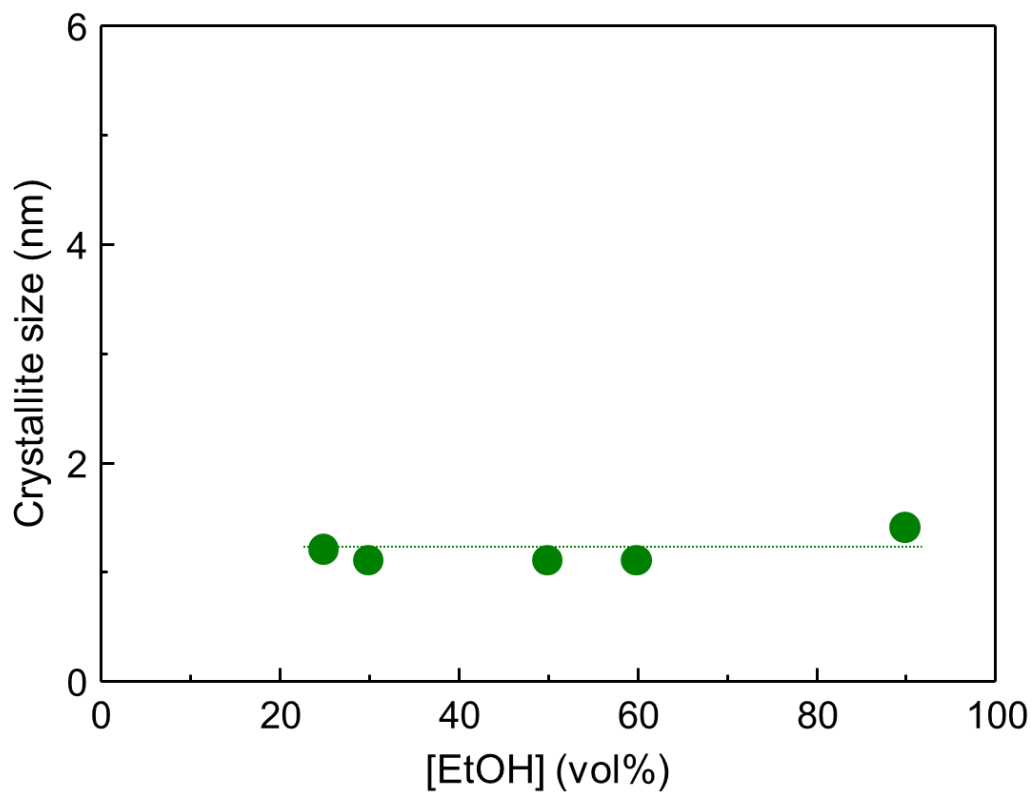


Fig. 2-24. Crystallite size-dependence of the concentration of EtOH as reductant in the synthesis of Ir nanoparticles.

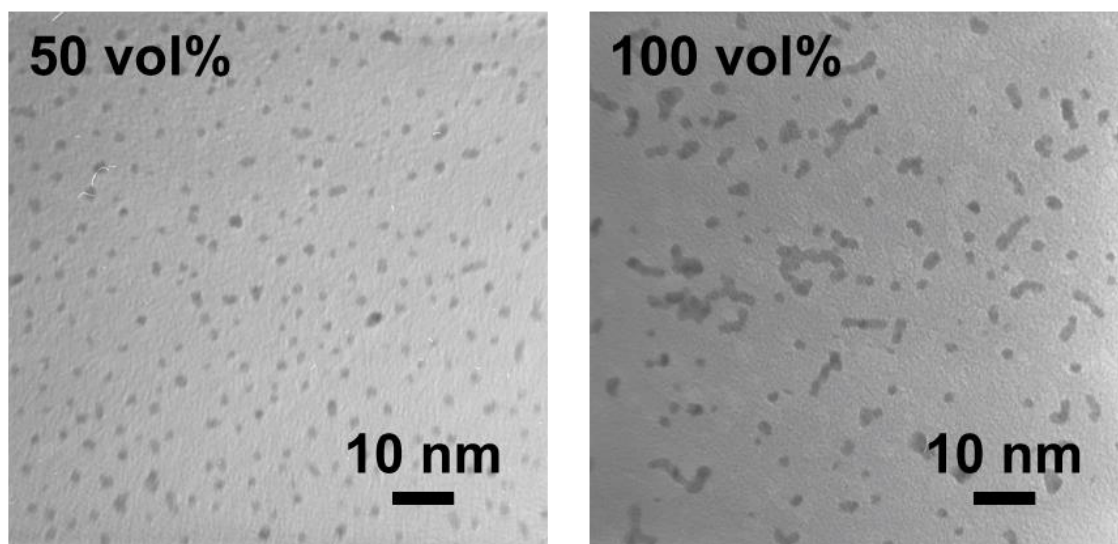


Fig. 2-25. TEM images of Ir nanoparticles reduced by EtOH with different concentrations for 15 min.

2-6. バイメタルナノ粒子の合成

金属ナノ粒子はバイメタル化によって触媒性能が大きく変化する。これはバイメタル化によって金属の原子配列が変化する効果(アンサンブル効果)や異元素間の電子授受により金属の電子状態が変化する効果(リガンド効果)が発現するためと考えられている^[11]。また、バイメタル化ではランダム合金型、規則合金型、コアシェル型、分相型のいずれかの構造体を得られ(Fig. 2-26)、その選択性は使用する金属の組み合わせに依存している。本節では、異元素がランダムに混合することで強力なアンサンブル効果とリガンド効果が発現すると期待される「ランダム合金型」の金属ナノ粒子をマイクロ波液相還元法で合成することを試みた。

任意の二元素がランダム合金構造を形成するか否かは二元状態図(相図)から読み取ることができるが、ナノ粒子の形成に有効な低温域(~200 °C)でランダム合金を形成する貴金属の組み合わせは Pd-Ag, Pd-Au, Ag-Au のみである。一方、北川らは液相還元法を用い、金属塩の還元速度をコントロールすることで相図上固溶が困難な金属同士を合金化させることに成功している^[12-15]。

マイクロ波液相還元法では還元剤が急速に加熱されるため、2 つの金属塩の還元反応がほぼ同時に起き、ランダム合金構造のナノ粒子(ナノ合金)が形成すると期待される。そこで本節では、770 °C 以下では固溶が困難とされる Pd-Pt の系をモデルとし、マイクロ波液相還元法によるナノ合金の合成を試みた(Fig. 2-27¹⁶⁾。

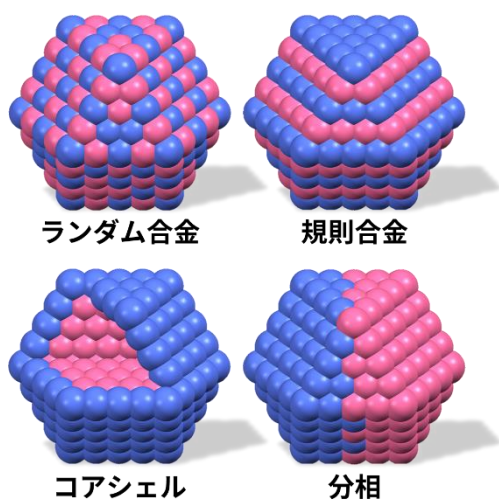


Fig. 2-26.
Possible structures in bimetalization.

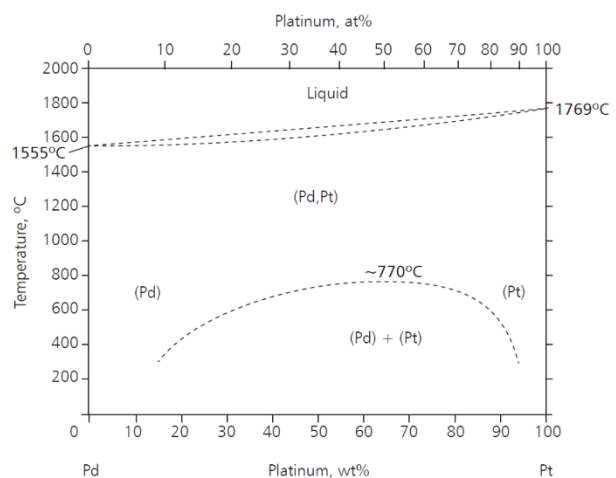


Fig. 2-27.
Palladium-Platinum phase diagram.

金属塩には 0.125 mmol の $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ と 0.125 mmol の $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ を用い、還元剤には EG を用いた。また全金属量を固定し、Pd と Pt 塩の仕込み量を変化させることで、組成が異なる PdPt ナノ粒子を合成した。

TGA による PVP 量の評価では、Pt の仕込み量が増加するにつれてサンプルの PVP 量(wt%)が低下した。これは、Pt の原子量が大きく、サンプルの平均原子量が増加するためである(Table 2-5)。

TEM 分析ではナノ粒子の形成が確認され、金属の組成に依らず球状のナノ粒子が形成することが分かった(Fig. 2-28)。また、いずれのサンプルも均一に分散しており、粒子間に凝集は見られなかった。TEM 像から算出された平均粒径は PdPt(90:10)が 5.3 ± 0.5 nm, PdPt(70:30)が 4.7 ± 0.7 nm, PdPt(50:50)が 4.6 ± 0.8 nm, PdPt(30:70)が 4.4 ± 0.9 nm, PdPt(10:90)が 4.4 ± 0.8 nm であり、サンプル間の粒径差は小さかった(Fig. 2-29)。

次に PdPt ナノ粒子の結晶構造を XRD パターン測定により評価した。その結果、リファレンスとなる Pd-PVP や Pt-PVP ナノ粒子の XRD パターンは fcc 構造から成る金属結晶のパターンと一致していた(Fig. 2-30)。また、PdPt ナノ粒子は Pd-PVP や Pt-PVP ナノ粒子と類似したパターンを示したことから、同様に fcc 構造から成る金属結晶であると考えられる。Scherrer 式を用いて第一強線から算出された結晶子径は、Pd が 4.3 nm, PdPt(90:10)が 4.0 nm, PdPt(70:30)が 3.9 nm, PdPt(50:50)が 4.4 nm, PdPt(30:70)が 4.1 nm, PdPt(10:90)が 3.7 nm, Pt が 3.4 nm であった。算出された結晶子径は粒径と類似しており、得られたナノ粒子のほとんどが単結晶として存在していると考えられる(Table 2-5)。また、111 面の回折ピークを詳細に観察したところ、Pt 仕込み量の増加に伴い回折ピークが低角度側へシフトすることが分かった。これは、原子半径の小さな Pd(1.69 Å)格子の一部が原子半径の大きな Pt(1.77 Å)に置換され、格子が広がったためである。しかし、Pd-PVP と Pt-PVP ナノ粒子の格子定数は非常に類似しており、PdPt ナノ粒子のピークシフトを定量的に評価することは困難であった。

そこで次に、STEM-EDX 分析により PdPt(50:50)ナノ粒子の詳細な構造解析を行った。その結果、Pd L と Pt L の EDX マッピング像が重なり、PdPt ナノ粒子の構造が目的のランダム合金構造であることが明らかとなった(Fig. 2-31)。これは Pd 塩と Pt 塩の還元温度が近く、マイクロ波の急速加熱によって Pd 塩と Pt 塩が同時に還元されたためと考えられる。

次に PdPt(50:50)ナノ合金の粒径制御について検討した。本実験で使用した Pd 塩や Pt 塩は 1 価アルコールに溶解しないため、2-5-1 項で示したように様々なアルコールを還元剤に用いて粒径を制御することが難しい。また、蒸留水で 1 価アルコールを希釈する場合、Pd と Pt ナノ粒子のサイズは異なる傾向で変化する(Fig. 2-20, 2-23)。そこで本実験では、金属塩と PVP の仕込み比を 5 に固定し、これらの濃度を変化させることで PdPt(50:50)ナノ合金の粒径制御を試みた(Table 2-6)。TEM 分析では、異なる大きさのナノ粒子が観察され、サンプルの分散性はいずれも良好だった(Fig. 2-32)。TEM 像から算出された平均粒径は(A)が 3.9 ± 0.5 nm, (B)が 4.6 ± 0.8 nm, (C)が 6.8 ± 1.0 nm, (D)が 8.4 ± 1.4 nm であり、PdPt(50:50)ナノ合金の粒径は原料濃度に対して直線的に変化することが明らかとなった(Fig. 2-33, 2-34)。原料濃度が薄い場合、発生した核の衝突頻度が低下するため、小粒径のナノ合金が形成したと考えられる。

以上の結果より、マイクロ波液相還元法を用いることで、低温では固溶化が難しい Pd と Pt のランダム合金ナノ粒子を合成することに成功した。さらに本合成では、Pd と Pt の仕込み量を変えることで組成の制御、原料濃度を変えることで粒径の制御が可能であることも明らかとなった。

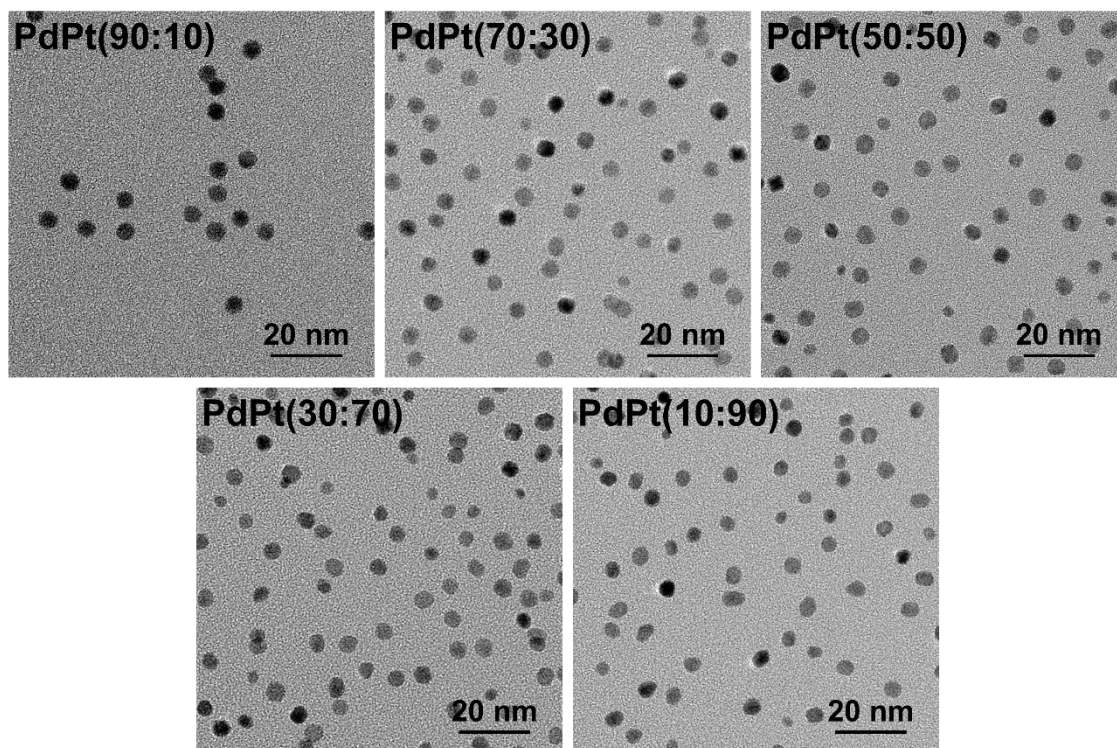


Fig. 2-28. TEM images of PdPt nanoparticles with different metal proportions.

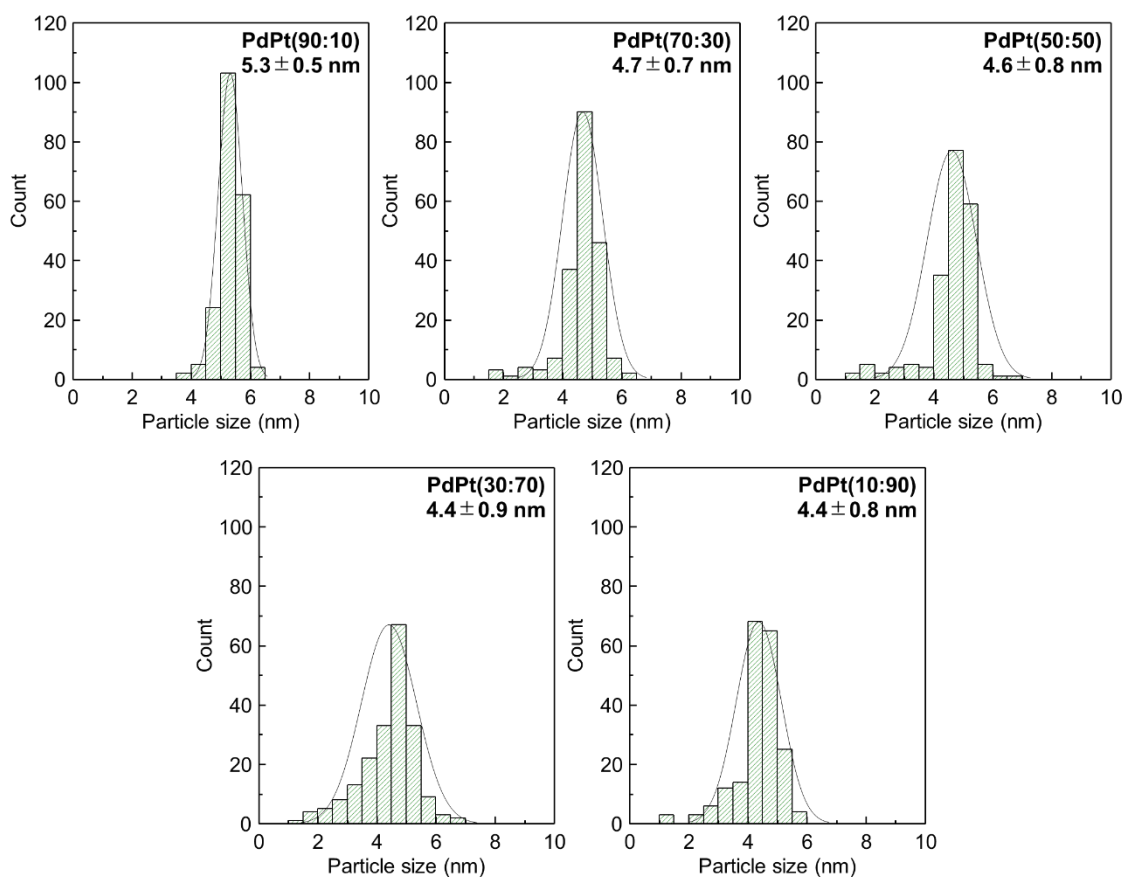


Fig. 2-29. Particle size distributions of PdPt nanoparticles with different metal proportions.

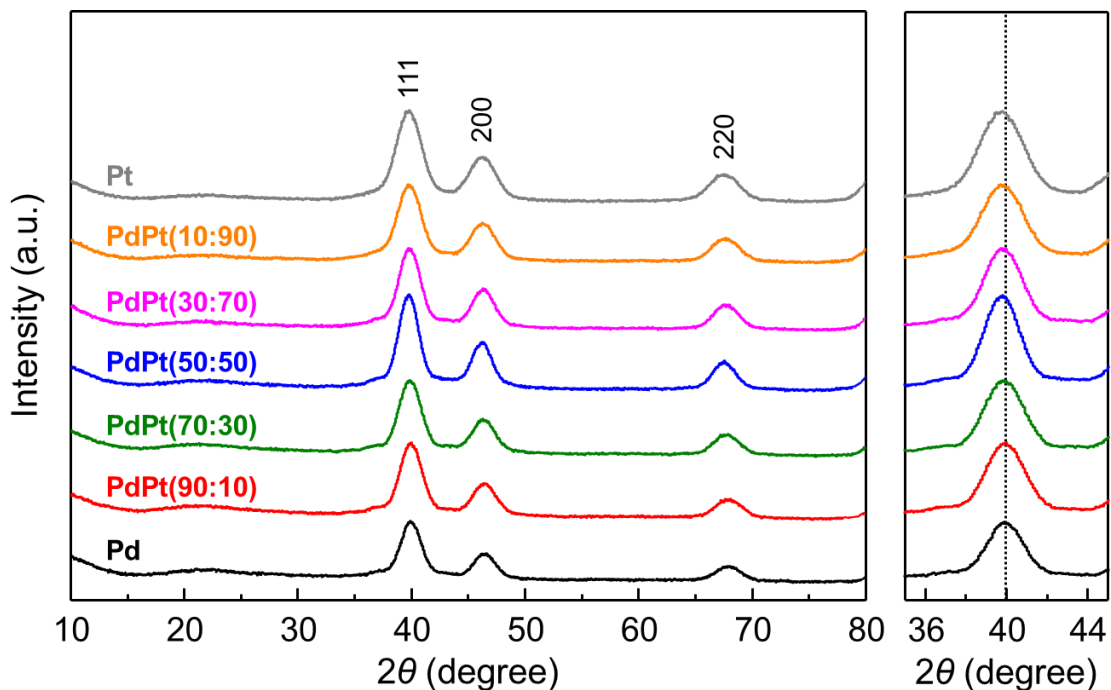


Fig. 2-30. XRD patterns of PdPt nanoparticles with different metal compositions. XRD patterns of monometallic Pd and Pt nanoparticles are also shown as references.

Table 2-5. Physical properties of PdPt nanoparticles with different metal proportions.

	Crystallite size (nm)	Particle size (nm)	Amount of PVP (wt%)
Pd	4.3	4.9	82.0
PdPt(90:10)	4.0	5.3	81.4
PdPt(70:30)	3.9	4.7	79.3
PdPt(50:50)	4.4	4.6	78.0
PdPt(30:70)	4.1	4.4	75.7
PdPt(10:90)	3.7	4.4	73.7
Pt	3.4	4.3	71.7

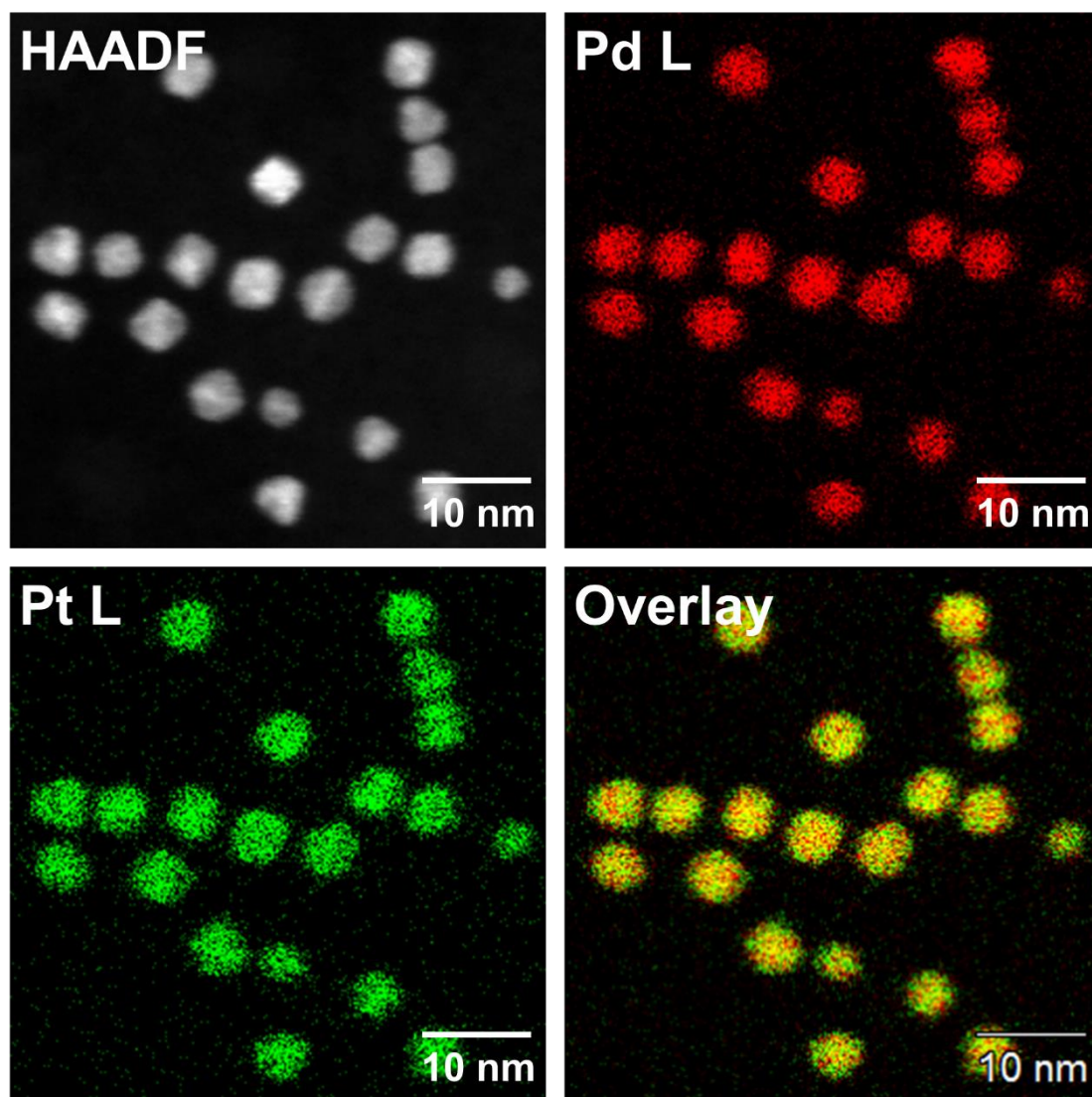


Fig. 2-31. EDX maps of the PdPt(50:50) nanoparticles.

Table 2-6. Synthesis conditions of PdPt(50:50) nanoparticles with different particle sizes.

Sample	Pd salt (mmol)	Pt salt (mmol)	PVP (mmol)	PVP/Metal	EG (mL)	Total metal conc. (mM)
A	0.050	0.050	0.50	5	20	5.0
B	0.125	0.125	1.25	5	20	12.5
C	0.250	0.250	2.50	5	20	25.0
D	0.375	0.375	3.75	5	20	37.5

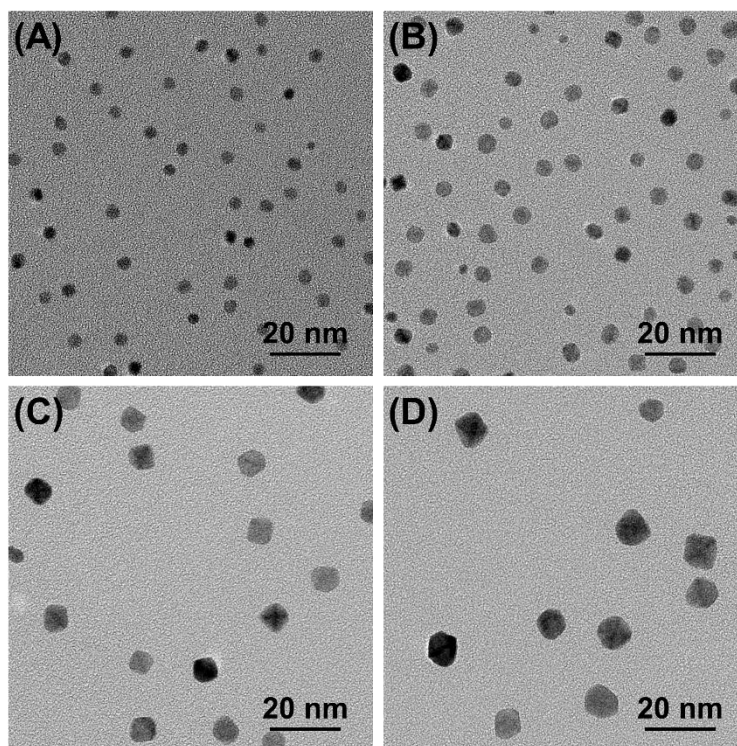


Fig. 2-32. TEM images of PdPt(50:50) nanoparticles with different particle sizes.

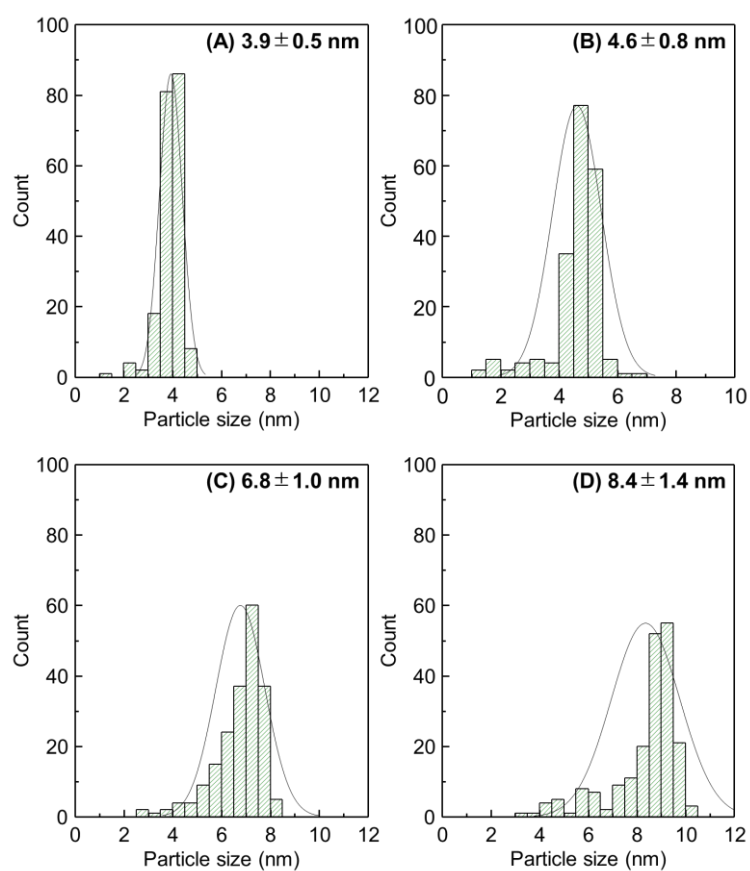


Fig. 2-33. Particle size distributions of PdPt(50:50) nanoparticles with different particle sizes.

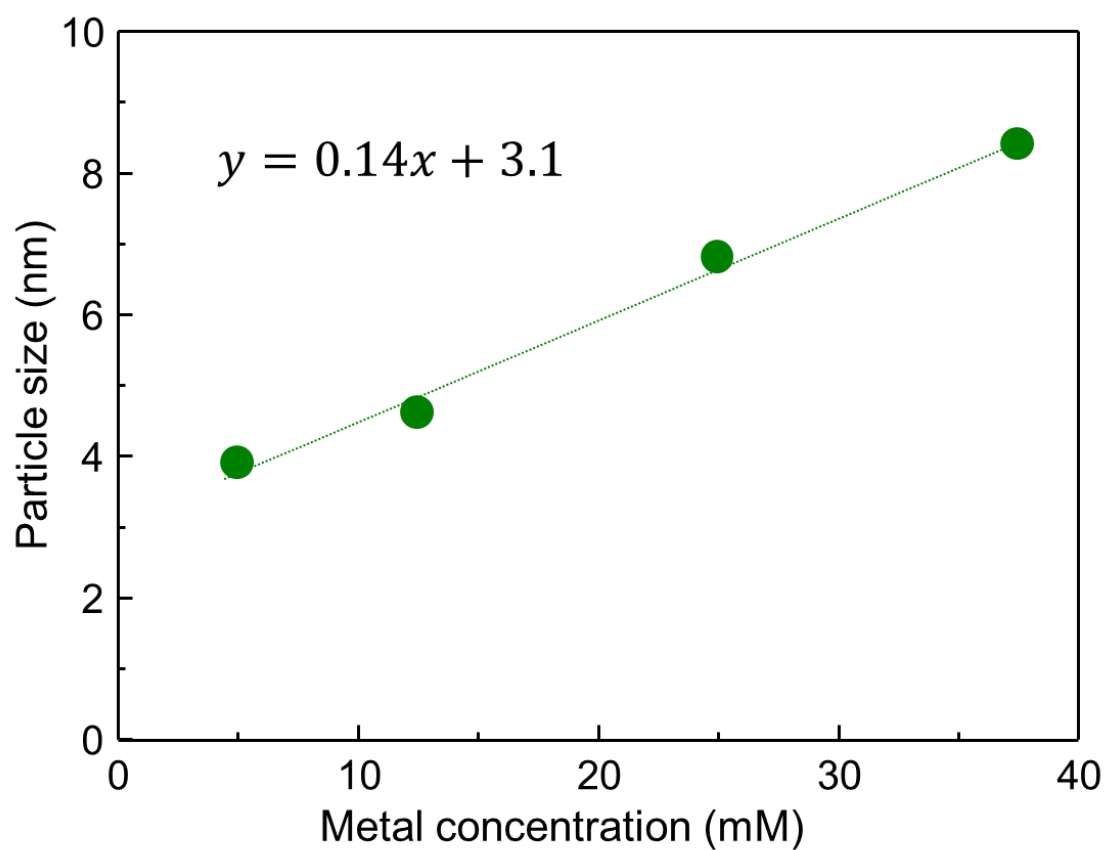


Fig. 2-34. Particle size-dependence of metal concentration in the synthesis of PdPt(50:50) nanoparticles.

2-7. 結論

本章では、均一かつ急速加熱が可能なマイクロ波加熱を液相還元法の熱源として応用し、均一な貴金属(合金)ナノ粒子の短時間合成を検討した。また、密閉バイアルの特徴を活かすことでアルコールの還元力や還元速度が金属ナノ粒子のサイズに与える影響を独立して評価し、ナノ粒子のサイズを簡便に制御することを試みた。以下にまとめを示す。

- 均一かつ急速加熱が可能なマイクロ波加熱を液相還元法の熱源とすることで、均一な金属ナノ粒子の短時間合成が可能になる。
- マイクロ波液相還元法では、EG や EtOH を還元剤とすることで Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子を合成することができる。特に、還元力が強い EtOH を用いた場合には、同一合成条件下で 3 nm 前後のナノ粒子が形成する。
- マイクロ波液相還元法では密閉バイアルを用いるため、沸点に依らず様々なアルコールを還元剤として使用することが可能である。この時、用いるアルコールの種類を変えるだけで Rh ナノ粒子のサイズを広い範囲で制御することができる。これは、各アルコールが異なる還元力を持つためであり、還元力が強い場合に小さな Rh ナノ粒子が形成する。
- 金属塩が純粋なアルコールに溶解しない場合、蒸留水等でアルコールを希釈する必要があり、得られる Pd や Pt ナノ粒子の結晶子径はアルコール濃度に依存する。そのため、用いるアルコールの濃度を変えるだけで Pd や Pt ナノ粒子のサイズ制御が可能となり、低濃度 EtOH を用いた場合には小さな Pd ナノ粒子、高濃度 EtOH を用いた場合には小さな Pt ナノ粒子が形成する。
- マイクロ波液相還元法では、低温で固溶化が難しい Pd と Pt のランダム合金ナノ粒子を合成することが可能である。これはマイクロ波の急速加熱効果によって、還元温度が近い Pd と Pt 塩がほぼ同時に還元されるためと考えられる。また、Pd と Pt の仕込み量を変えることで組成の制御、原料濃度を変えることで粒径の制御を行うことが可能である。

2-8. 引用文献

- [1] W. Tu, H. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2207-2211
- [2] N. Dahal, S. Garcia, J. Zhou, S. M. Humphrey, *ACS nano*, **2012**, 6, 9433-9446
- [3] R. Narayanan, M. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8340-8347
- [4] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3818-3827
- [5] J. Liu, B. Liu, Y. Wu, X. Chen, J. Zhang, Y. Deng, W. Hu, C. Zhong, *Catalysts*, **2018**, 9, 4-18
- [6] M. E. Grass, S. H. Joo, Y. Zhang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8616-8623
- [7] X.-Y. Quek, Y. Guan, E. J. M. Hensen, *Catal. Today*, **2012**, 183, 72-78
- [8] T. Ikeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, K. Maeda, K. Domen, T. Teranishi, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 117, 2467-2473
- [9] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 594-600
- [10] T. Teranishi, M. Miyake, M. Hosoe, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 65-67
- [11] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 1179-1201
- [12] K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15896-15898
- [13] K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1864-1871
- [14] Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 510-518
- [15] K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, W. Xie, M. Koyama, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 652-656
- [16] G. Rakhtsaum, *Platinum Metals Review*, **2013**, 57, 202-213

第3章

CO 酸化反応における Rh ナノ粒子の触媒評価

3-1. 緒言

本章では、ナノ粒子の状態制御が触媒性能に与える影響を気相反応で評価することを目的とした。本研究で合成された金属ナノ粒子は有機配位子によって保護されているが、小分子は触媒上へ吸着することが可能である¹。一方、有機配位子の耐熱温度が低いため、本金属ナノ粒子の触媒評価は低温で行うことが望ましい。そこで本研究では、工業的に重要であり、比較的低温で反応が進行する CO 酸化反応で触媒性能を評価した。また、CO 酸化反応に高い活性を示す Rh を活性金属とし、Rh ナノ粒子の物理化学的特性の違いが CO 酸化活性に与える影響を評価した。

既報では、Somorjai らが Rh-PVP ナノ粒子の小粒径化によって CO 酸化活性が向上することを2報の論文で報告している。1報目の論文では、小粒径 Rh ナノ粒子の表面が反応ガス雰囲気下で酸化されやすく、この酸化物レイヤーが CO 酸化反応に活性であることが示されている^[2]。一方2報目の論文では、CO の吸着状態が Rh-PVP ナノ粒子上ではリニア型からブリッジ型へ変化することで構造敏感性が発現し、 $\text{Rh}^+_2(\text{CO})$ や $\text{Rh}^0_2(\text{CO})$ が活性な反応中間体であることが報告されている^[3]。しかし、これらは反応ガス雰囲気下で定常状態に達した後の XPS 分析もしくは IR 分析の結果に基づくものであり、CO 酸化反応で反応条件が変化する雰囲気下において Rh-PVP ナノ粒子の状態や CO の吸着状態を動的に観察した研究例は未だ報告されていない。

そこで本章では、Rh ナノ粒子の粒径や PVP 量の違いが CO 酸化活性に与える影響を評価するとともに、*Operando* XAFS-IR 分析によって CO 酸化反応動作下における Rh-PVP ナノ粒子の状態や CO の吸着状態変化を追跡し、活性の発現機構を明らかにすることを目指した。

3-2. 触媒評価

3-2-1. 実験

含浸法により評価用サンプルを調製した。バイアル1に Rh-PVP ナノ粒子を秤量し、蒸留水で分散させた。バイアル 2 に 700 °C で予備焼成された γ -Al₂O₃(AKP-G15)を秤量し、蒸留水で分散させた。次にこれらを一晩混合させ、ロータリーエバポレーターで脱溶媒した後に、一晩 70 °C で乾燥した。最後に得られた固形物を粉碎し、プレス機と篩を用いて顆粒状(180 ~ 250 μ m)に成形した。触媒粉末の Rh 担持量は 1 wt%とした。

触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた。 ϕ 10×7 mm のガラス直管中にガラスウールを用いて触媒粉末(150 mg)を固定した(Fig. 3-1)。次に、N₂ ガス(50 mL/min)流通下で触媒層を 110 °C まで加熱し、流通ガスを反応ガス(CO/O₂/N₂ = 0.5/0.5/49 mL/min)へ切り替えた。その後、触媒層を 1 °C/min で 165 °C まで加熱し、流通ガスを N₂ に切り替えて触媒層の冷却を行った(Fig. 3-2)。出口ガス分析には、microGC(GL SCIENCES)を用いた。

CO 化学吸着量測定には、自作の評価装置を用いた。200 mg の触媒粉末に He 前処理(165 °C, 30 min)を行い、その後-74 °C で既知量の CO ガスを触媒層へ導入することで CO 化学吸着量を算出した。XPS 分析には、ESCA-3400 spectrophotometer (Shimadzu)を用い、C1s の内殻準位を 284.6 eV と仮定することで束縛エネルギーを校正した。XPS 分析では、Rh 表面の電子状態を評価した。XAFS 分析には、SPring-8 bl01b1 ビームラインを利用した(課題番号:2018B1711)。Rh-PVP 粉末と窒化ホウ素を 20 min 間混合し、XAFS 分析に適した厚さの 7 mm ペレットを作製した。また、Rh powder 及び Rh-PVP を空気下 1000 °C で焼成することにより作製した Rh₂O₃ を標準試料として用いた。モノクロメーターには Si(311)面を使用し、大気下で XAFS スペクトルを透過法により測定した。得られたスペクトルの解析には、Athena(ver. 0.9.26)及び Artemis(ver. 0.96.26, FEFF6)を用いた。STEM分析には、JEM-ARM200F(JEOL)を用いた。STEM 分析では、担持後サンプルのモルフォロジーを観察した。TGA には、ThermoPlus(Rigaku)を用いた。TGA では、Air 流通下(200 mL/min)でサンプルを 1000 °C(10 °C/min)まで加熱することにより、PVP 量および金属含有量を算出した。XRD パターン測定には、Smart Lab X-ray Diffractometer (Rigaku)を用いた。XRD パターン測定では、サンプルの結晶構造の同定および結晶子径の算出を行った。TEM 分析には、JEM-1010(JEOL)を用いた。TEM 分析では、ナノ粒子のモルフォロジーや凝集状態を観察し、粒径の算出を行った。凝集体の粒径算出では、粒界が見える場

合は一次粒子の大きさ, 粒界が見えない場合は二次粒子の大きさを測定した.

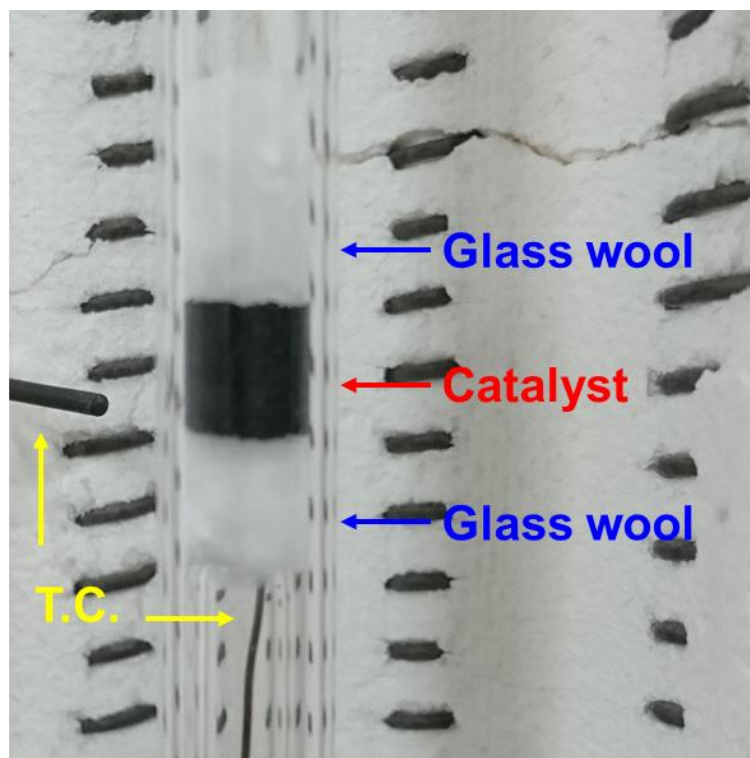


Fig. 3-1. Image of catalyst bed.

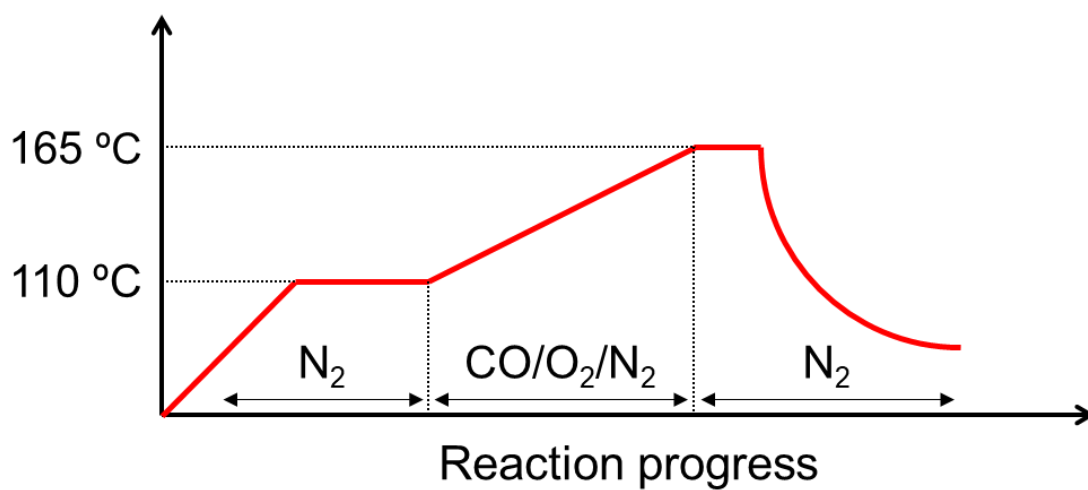


Fig. 3-2. Procedure of CO oxidation reaction.

3-2-2. CO 酸化活性の粒径依存性

本項では, Rh ナノ粒子の粒径が CO 酸化活性に与える影響を評価した. 評価用サンプルには, 2-5-1 項で合成した粒径が異なる Rh-PVP ナノ粒子を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した粉末を用いた. Fig. 3-4 に粒径が異なる Rh ナノ粒子の触媒重量当たりの活性を示す. 触媒評価の結果, Rh ナノ粒子の小粒径化によって CO の転化温度が低下し, 触媒重量当たりの活性が向上していくことが明らかとなった. そこで次に, CO 化学吸着量を測定し, 127 °C における 1 活性点当たりの反応頻度(TOF)を算出した. その結果, 小粒径化により CO 化学吸着量だけでなく TOF も同様に向上していくことが明らかとなった(Fig. 3-5). 平均粒径から幾何学的に算出される Rh 分散度と CO 化学吸着量から算出される Rh 分散度を比較したところ, 後者の値が前者と比べて約 90%小さくなることが分かった. これは約 90%の Rh 表面が PVP によって保護されており, 残り 10%の Rh 表面が活性点として機能することを意味している(Fig. 3-6).

Rh-PVP ナノ粒子の XPS 分析では, 小粒径化によって Rh 3d 軌道の XPS スペクトルが低エネルギー側へシフトし, Rh ナノ粒子の表面が電子リッチな状態へ変化することが明らかとなった(Fig. 3-7). これは保護剤である PVP のピロリドン環窒素が Rh 表面へ電子を供与するためと考えられる(Fig. 3-8). 小粒径化によって反応の TOF が向上することから, この電子状態の変化が TOF を向上させた要因の一つだと考えられる.

次に, Rh-PVP ナノ粒子の XAFS 分析を行った. その結果, 各サンプルは Rh powder に類似した XANES スペクトルを示し, 粒径に依らずメタリックな電子状態であることが明らかとなった(Fig. 3-9). 小粒径化に伴いホワイトライン(23240 eV 付近)の吸収強度がやや増加しているが, これは本 XAFS スペクトルが大気下で測定されており, Rh ナノ粒子表面の電子状態が大気中の分子の吸着に影響を受けたためと考えられる. また, 各サンプルは Rh powder と類似した FT-EXAFS スペクトルを示し, 粒径に依らず Rh ナノ粒子の近接原子種や原子間距離が純粋な Rh 結晶と同様であることが明らかとなった(Fig 3-10). 一方, Rh ナノ粒子の小粒径化によって FT-EXAFS 振動の振幅が減少し, Rh-Rh 結合の平均配位数が小さくなることが示唆された. そこで次に, fcc 構造の Rh 結晶をモデルとし, FEFF から求めた理論モデルで FT-EXAFS スペクトルをフィッティングすることにより構造パラメーターを算出した. その結果, 比較的大きな 9.5 nm や 6.7 nm サンプルは, 標準試料である Rh powder と同様に平均配位数がおおよそ 12 となる最密充填の構造であることが分かった(Table 3-1). 一方, 粒径が 6.7 nm から小さくなると平均配位数が徐々に低下し, 最も粒径が小さい 3.3 nm サンプルの平均配位数は 9.4 であることが明らかとなった. これは, 小粒径化によって多くの Rh 原子が表面へ露出し, 配位不飽和な Rh 原子の数が増加したためと考えられる. フィッティング

の妥当性を示す R factor はいずれも非常に小さく、良好なフィッティング結果が得られたと考えられる。小粒径化によって反応の TOF が向上することから、CO 酸化の反応速度は配位不飽和な Rh ナノ粒子上で向上すると考えられる。

一般に貴金属ナノ粒子上の CO 酸化反応は Langmuir-Hinshelwood 機構で進行し、低温もしくは低 O₂ 分圧下では CO が触媒上に強く吸着するため、O₂ の吸着及び活性化が阻害される^[2-4]。一方、本研究で得られた Rh ナノ粒子は電子リッチかつ配位不飽和な表面を有しており、O₂ の吸着や活性化が促進されるため、小粒径化によって CO 酸化反応の TOF が向上したと推察される。

次に、3.3 nm Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ と従来触媒である Rh/ γ -Al₂O₃ の活性を比較した。後者は Rh ナノ粒子が大気酸化で失活していることが懸念されたため、反応の前処理として 400 °C、20 min の水素処理を行った(前者は前処理なし)。比較の結果、light-off 温度に大きな違いは見られず、両触媒が同程度の触媒重量当たりの活性を示すことが分かった(Fig. 3-11)。一方、CO 化学吸着量から算出される Rh 分散度には 2 倍程度の差が見られ、Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 上で CO 酸化反応の TOF が向上することを見出した(Fig. 3-12)。これは、PVP の電子供与効果によって電子リッチな Rh 表面が形成し、O₂ の活性化が促進されたためと考えられる。

最後に 3.3 nm Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ を用いて繰り返し反応実験を行った。本実験では、反応終了後に触媒層を N₂ ガス流通下で放冷し、再度 110 °C から反応ガスを流通させ、加熱を行うことで反応を繰り返した。その結果、3.3 nm Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ は 3 サイクル目においても安定した活性を示した(Fig. 3-13)。反応前後における触媒の STEM 像を比較したところ、Rh ナノ粒子のモルフォロジーに変化は見られず、本触媒が高い再利用性を有することが明らかとなった(Fig. 3-14)。

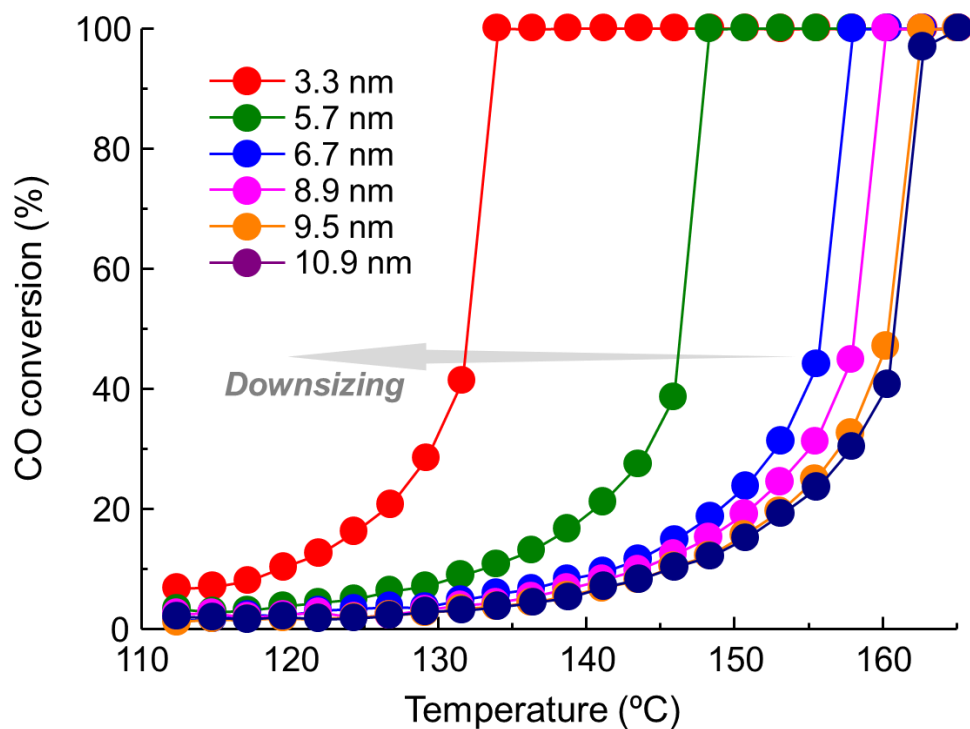


Fig. 3-4. Particle size-dependence of catalytic activity per catalyst weight in CO oxidation over 1 wt% Rh-PVP/ γ -Al₂O₃.

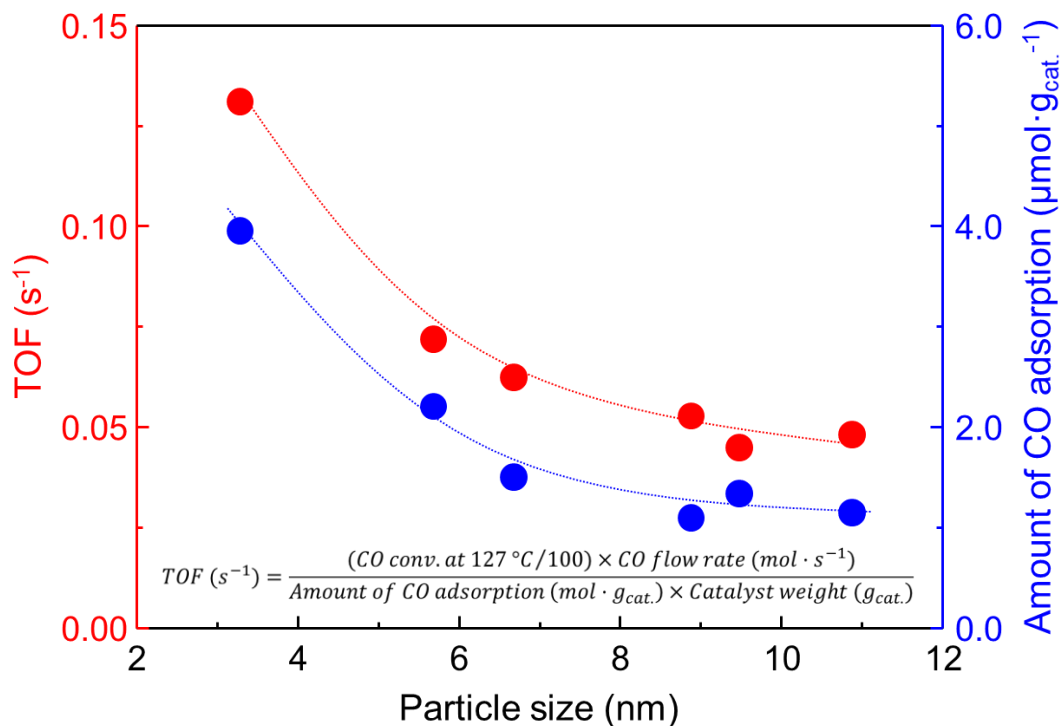


Fig. 3-5. Particle size-dependence of the amount of CO adsorption and TOF in CO oxidation over 1 wt% Rh-PVP/ γ -Al₂O₃. TOF was calculated by inserted equation.

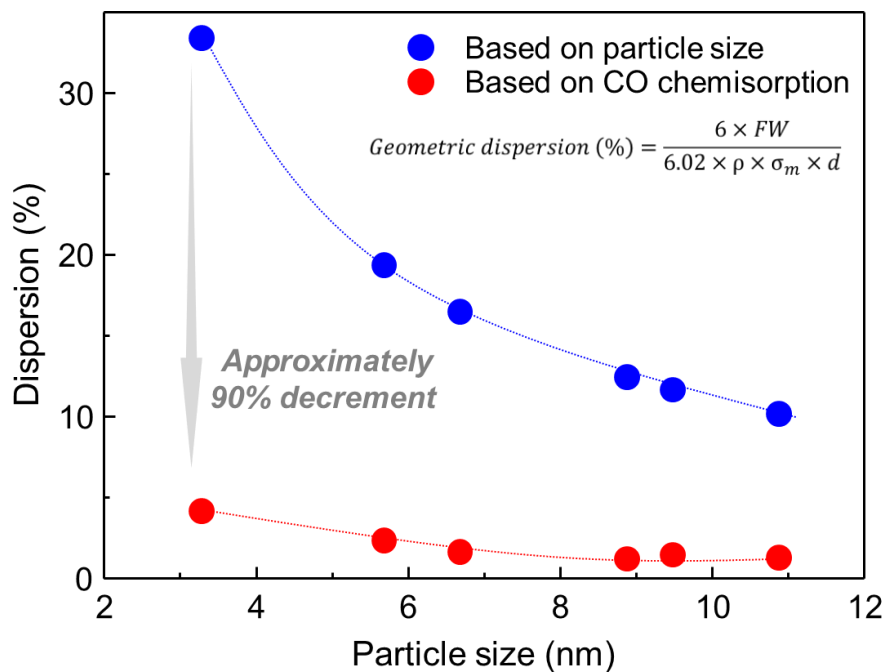


Fig. 3-6. Comparison of Rh dispersion based on particle size and amount of CO chemisorption. Geometric dispersion based on particle size was calculated by inserted equation. *FW*: formula weight (g/mol), ρ : metal density (g/cm³), σ_m : metal cross-sectional area (nm²) and *d*: particle size(nm)

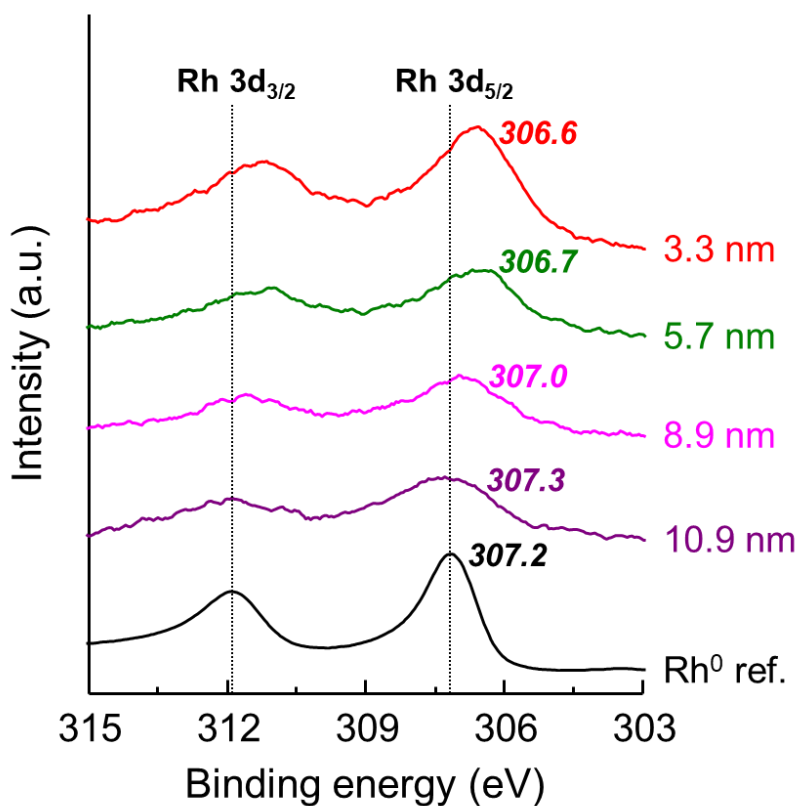


Fig. 3-7. XP spectra of Rh 3d orbital of the Rh-PVP nanoparticles with different particle sizes.

Polyvinylpyrrolidone (PVP)

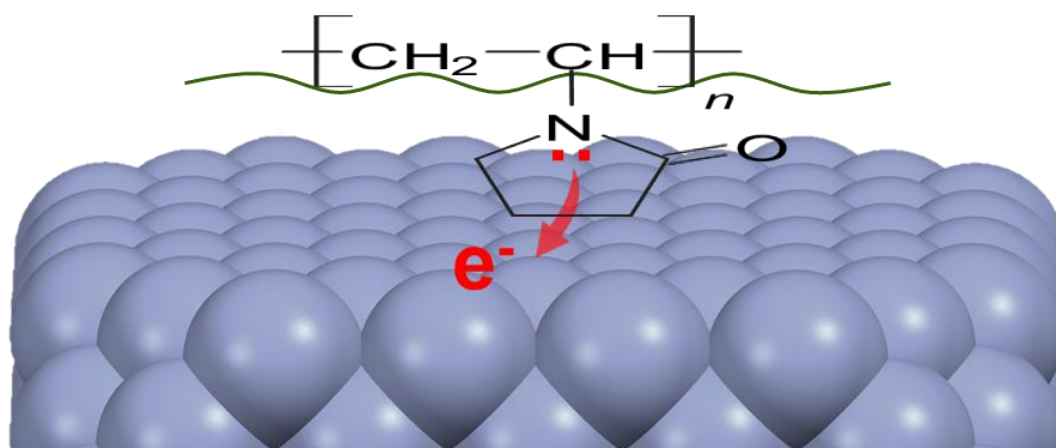


Fig. 3-8. Plausible mechanism of charge-transfer from PVP to Rh surface.

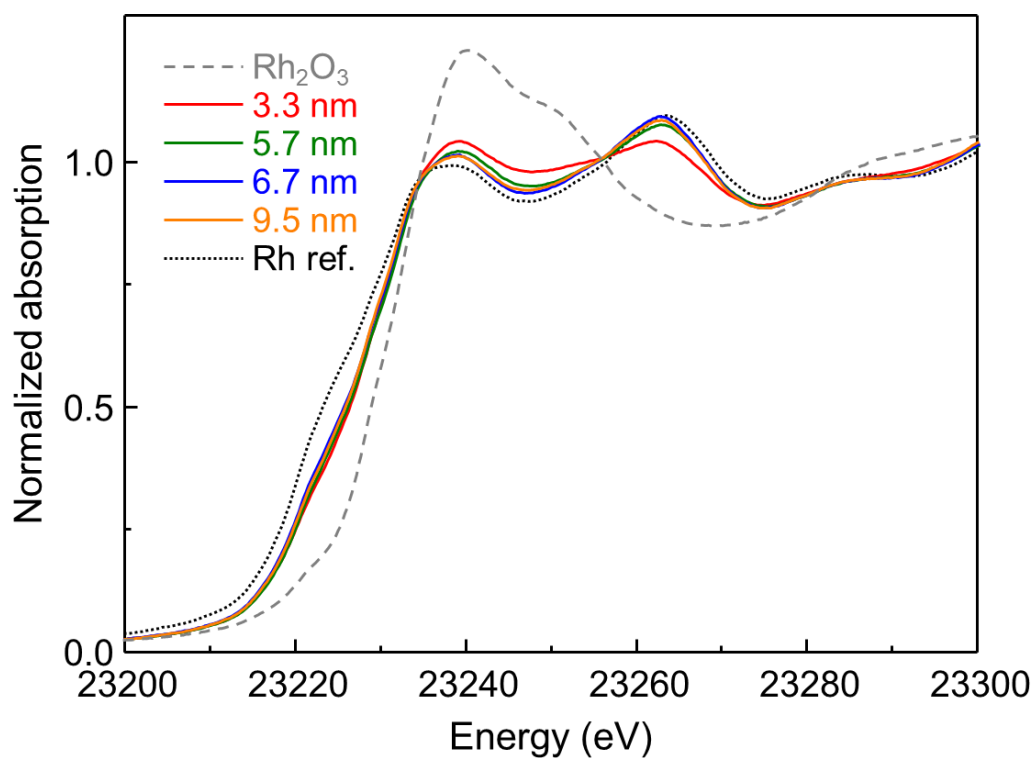


Fig. 3-9. XANES spectra of Rh K edge of the Rh-PVP nanoparticles with different particle sizes. Reference samples are shown with dotted line.

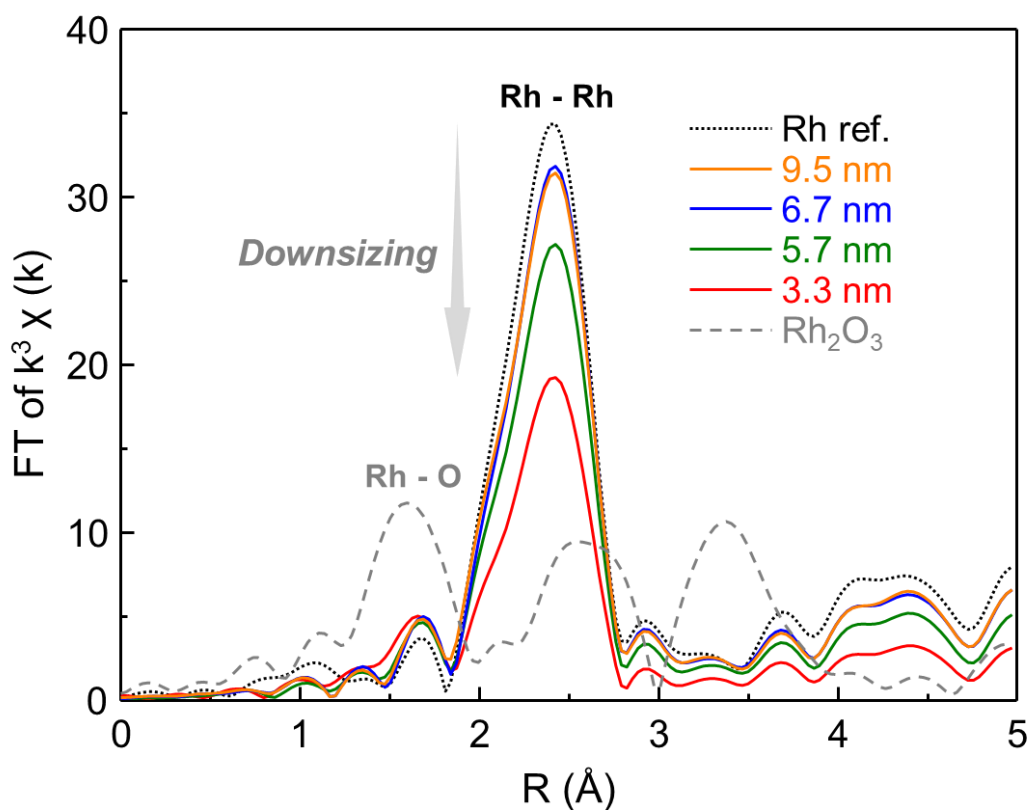


Fig. 3-10. FT-EXAFS spectra of the Rh-PVP nanoparticles with different particle sizes. Reference samples are shown with dotted line.

Table 3-1. Curve-fitting results of Rh-K edge.

Sample	Shell	CN ^a	R (Å) ^b	σ^2 (Å ²) ^c	R factor
3.3 nm Rh	Rh-Rh	9.4 ± 0.7	2.689 ± 0.003	0.0059 ± 0.0004	0.002
5.7 nm Rh	Rh-Rh	11.6 ± 0.8	2.690 ± 0.002	0.0051 ± 0.0003	0.002
6.7 nm Rh	Rh-Rh	12.5 ± 0.7	2.692 ± 0.002	0.0047 ± 0.0002	0.001
9.5 nm Rh	Rh-Rh	12.5 ± 1.1	2.690 ± 0.003	0.0047 ± 0.0004	0.002
Rh powder	Rh-Rh	12.0 ^d	2.684 ± 0.003	0.0041 ± 0.0003	0.002

^aCoordination number, ^bRadial distance ^cDebye-Waller factor,

^dSet number (range: $\Delta k = 3 - 13.5 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta R = 1.8 - 2.9 \text{ \AA}$).

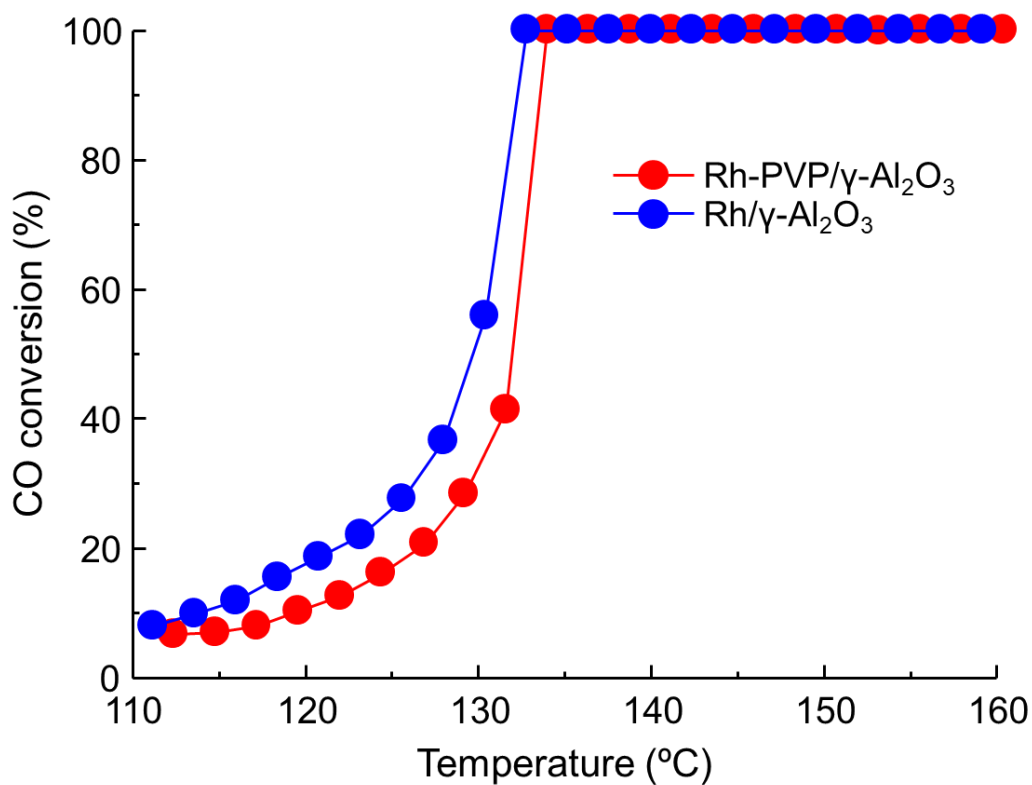


Fig. 3-11. Comparison of activity between Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ and Rh/ γ -Al₂O₃. Rh loading was 1 wt% in both samples

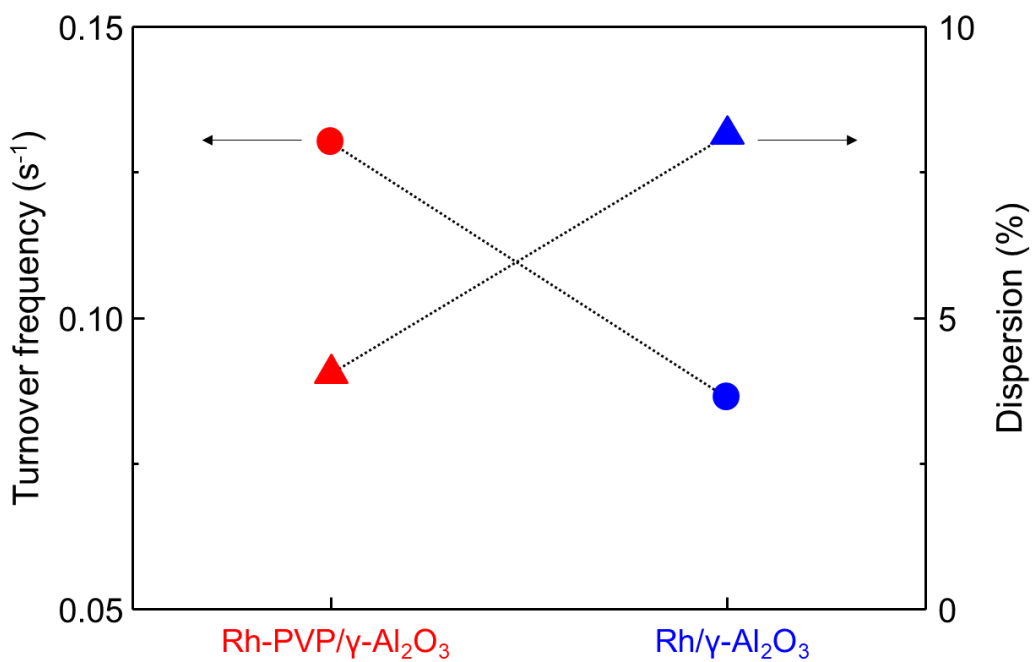


Fig. 3-12. Comparison of TOF and dispersion based on CO chemisorption between Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ and Rh/ γ -Al₂O₃. TOF was calculated with CO conversion at 127 °C.

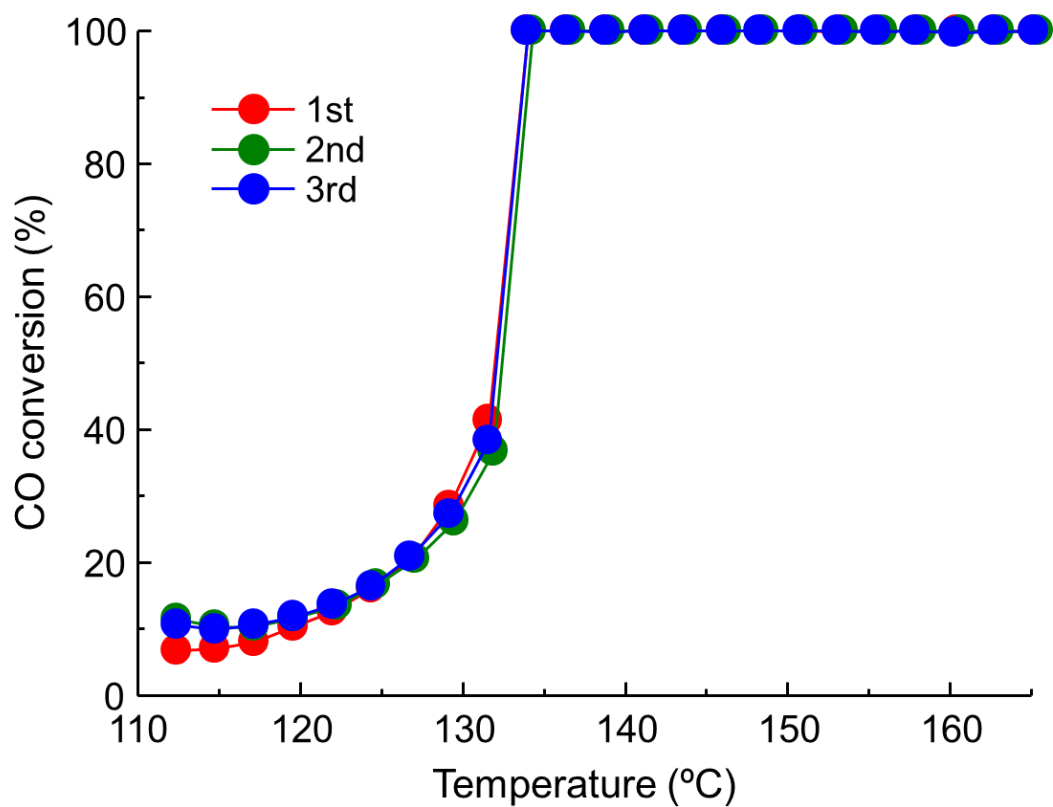


Fig. 3-13. Recyclability of 3.3 nm Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ through 3 cycles.

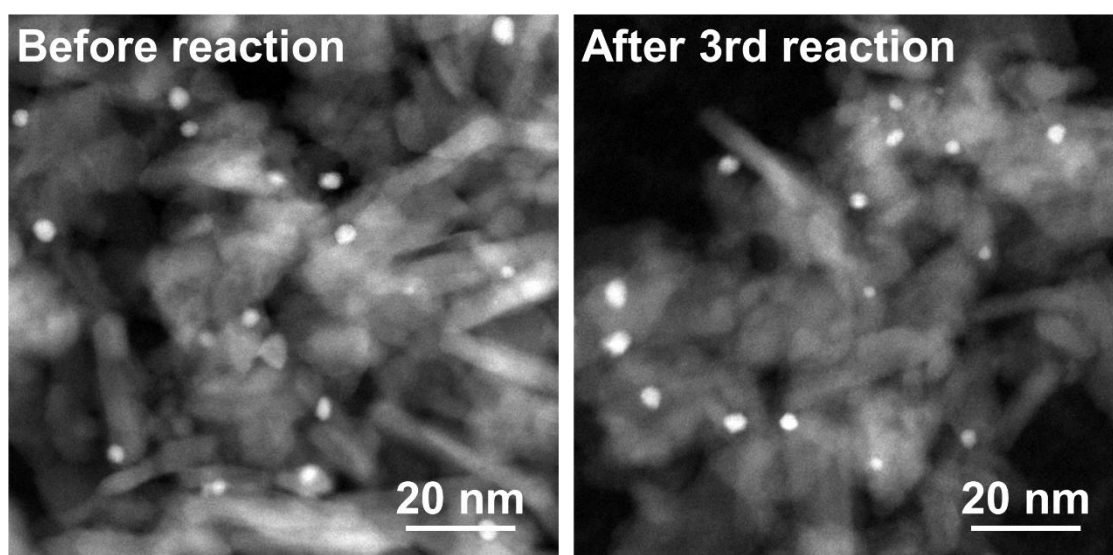


Fig. 3-14. HAADF images of 3.3 nm Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ before and after reaction.

3-2-3. CO 酸化活性の PVP 量依存性

3-2-2 項では, Rh ナノ粒子に吸着した PVP が CO 化学吸着量や Rh の電子状態を変化させることが明らかとなった. そこで本項では, Rh ナノ粒子に吸着した PVP 量を変化させ, これが CO 酸化活性に与える影響を評価した. これまでの検討では, Rh 塩に対して 5 等量の PVP を用いていたが, 本実験では 1 ~ 40 等量の PVP を用いて Rh ナノ粒子を合成した. 合成条件は 165 °C, 15 min であり, 還元剤には EtOH を用いた. TGA の結果より, 仕込みの PVP 量(PVP/Rh used)が増加するにつれて各サンプルの PVP 量が増加することが分かった(Table 3-2, Fig. 3-15). 一方, PVP/Rh(used)が 20 以上の場合ではサンプルの PVP 量が緩やかに増加した(Fig. 3-15).

XRD パターン測定では, いずれのサンプルもリファレンスである Rh⁰ 結晶と同様のパターンを示したため, fcc 構造の金属結晶であると考えられる(Fig. 3-16). また, PVP/Rh(used)の増加に伴い PVP 由来の回折ピーク(20 °付近)が顕著に表れた. Scherrer 式を用いて 111 面の回折ピークから Rh ナノ粒子の結晶子径を算出したところ, PVP/Rh(used)が 2.5 ~ 5.0 の時に結晶子径が最も小さくなることが明らかとなった(Table 3-3).

TEM 分析では, PVP/Rh(used)が 5.0 以下の時に凝集した粒子が見られた(Fig. 3-17). 一方, PVP/Rh(used)が 5.0 以上の場合では球状のナノ粒子が良好に分散していた. TEM 像から算出された平均粒径は(A)が 5.9 ± 2.6 nm, (B)が 5.7 ± 2.3 nm, (C)が 5.4 ± 2.2 nm, (D)が 3.5 ± 0.6 nm, (E)が 3.9 ± 1.0 nm, (F)が 4.8 ± 0.8 nm, (G)が 5.3 ± 0.9 nm であり, XRD パターンから算出された結晶子径と同じ傾向で変化した(Fig. 3-18, Table 3-3). つまり, PVP/Rh(used)が 5 以上の場合では PVP 量の増加に伴い粒径が増加しており, これは過剰量の PVP を使用したことでアルコールの粘度が増加し, 金属塩の分散性がやや低下したためと考えられる. 一方, PVP 量が少ない場合では Rh ナノ粒子が十分に保護されず, 粒子が凝集するため, 最適な PVP/Rh(used)は 5 ~ 10 であると考えられる.

次に PVP 量が異なる Rh-PVP ナノ粒子を含浸法により γ -Al₂O₃ へ担持し, これらの CO 酸化活性を比較した. Rh 担持量は 1 wt%とした. その結果, PVP/Rh(used) = 5 の時に最も高い触媒重量当たりの活性が得られ, T₁₀₀(転化率が 100%になる温度)は PVP/Rh(used)に対して逆火山型の傾向で変化した(Fig.3-19, 3-20). PVP 量が少ない場合, ナノ粒子は凝集するが, PVP による CO 吸着の阻害は起きにくい. 対照的に PVP 量が多い場合, ナノ粒子は凝集しにくい, Rh 粒径がやや増加すると共に PVP による CO 吸着の阻害が起きてしまう. 特に, 40 等量の PVP で合成された 5.3 nm Rh

ナノ粒子の CO 酸化活性は、5 等量の PVP で合成された 5.7 nm Rh ナノ粒子の CO 酸化活性よりも大きく低下しており、PVP が CO 吸着を阻害する影響は大きい(Fig. 3-4, 3-19). つまり PVP/Rh(used) = 5 の場合では、粒子の凝集を抑制するために必要な最低限量の PVP が Rh 上を保護しているために、最も高い触媒重量当たりの活性が得られたと考えられる. 既報の研究では主に 10 等量以上の PVP が使用されているが^{[2],[3],[5],[6]}, 本研究では Rh ナノ粒子の凝集状態と触媒活性を考慮して、最適な PVP の使用量が 5 等量であると判断した.

Table 3-2. TGA results of Rh-PVP synthesized by EtOH reduction with different amount of PVP.

Sample	PVP/Rh (used)	PVP/Rh (adsorbed on Rh)	Amount of PVP (wt%)
(A)	1.00	0.6	39.6
(B)	1.25	0.8	44.9
(C)	2.50	2.2	70.6
(D)	5.00	4.5	82.8
(E)	10.00	9.0	90.7
(F)	20.00	14.9	94.1
(G)	40.00	24.8	96.4

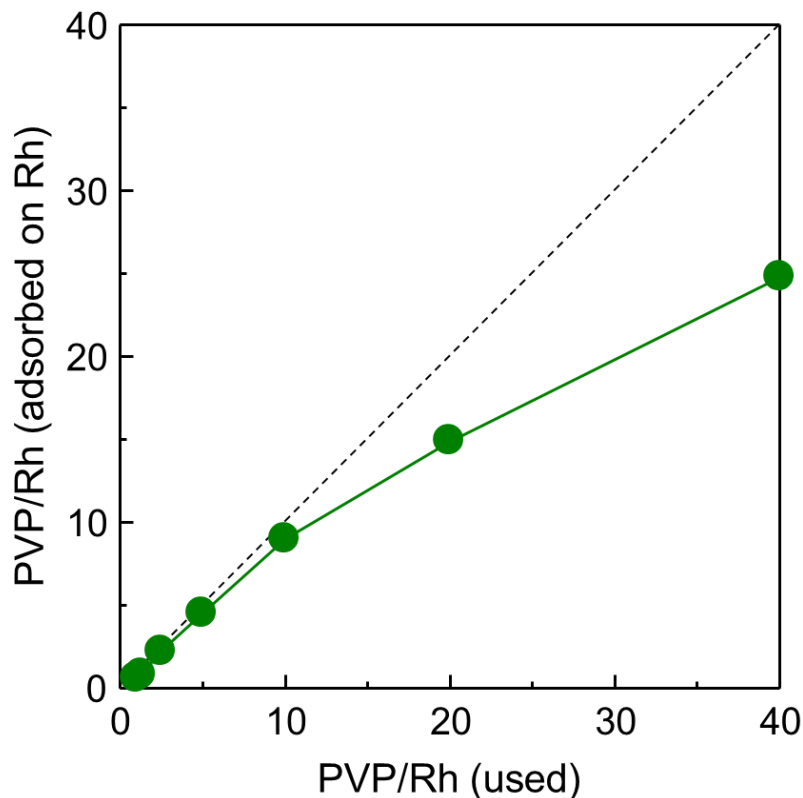


Fig. 3-15. Relationship of PVP/Rh between used and adsorbed on Rh.

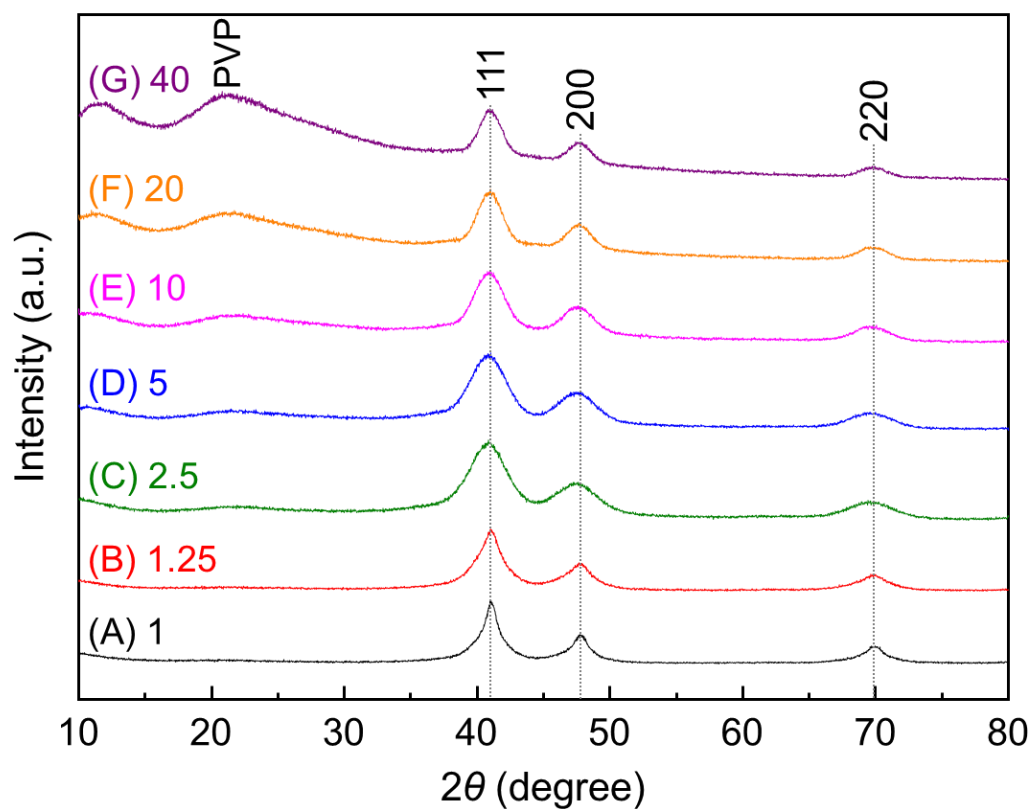


Fig. 3-16. XRD patterns of Rh nanoparticles with different amount of PVP. Reference lines are shown with gray dotted line. Inserted labels mean the PVP/Rh(used) ratio.

Table 3-3. Physical properties of Rh nanoparticles with different amount of PVP.

Sample	PVP/Rh (used)	Crystallite size (nm)	Particle size (nm)
(A)	1.00	6.4	5.9
(B)	1.25	4.0	5.7
(C)	2.50	2.6	5.4
(D)	5.00	2.7	3.5
(E)	10.00	3.3	3.9
(F)	20.00	4.1	4.8
(G)	40.00	4.7	5.3

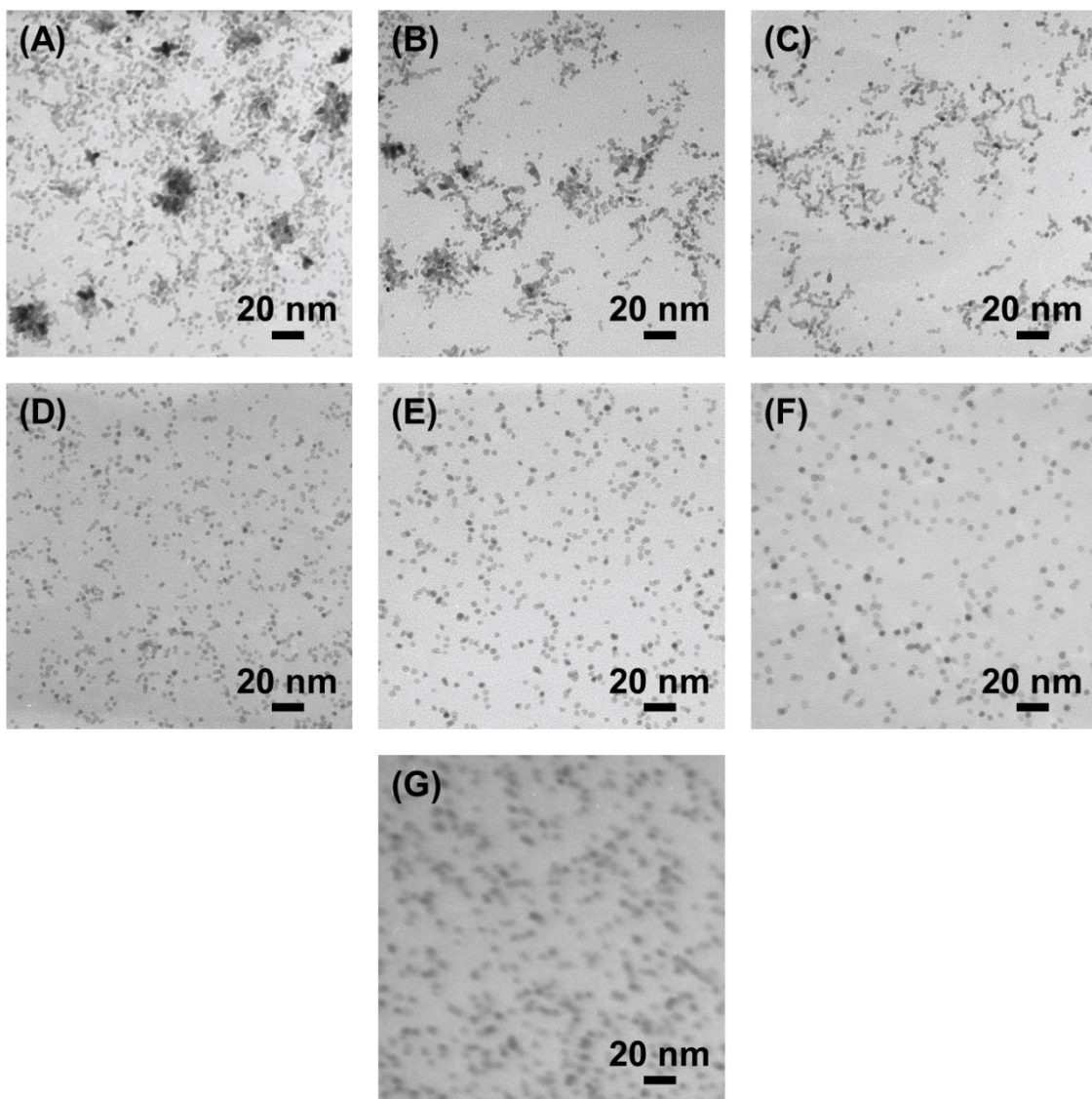


Fig. 3-17. TEM images of Rh nanoparticles with different amount of PVP. Ratios of PVP/Rh(used) are (A) 1, (B) 1.25, (C) 2.5, (D) 5, (E) 10, (F) 20 and (G) 40.

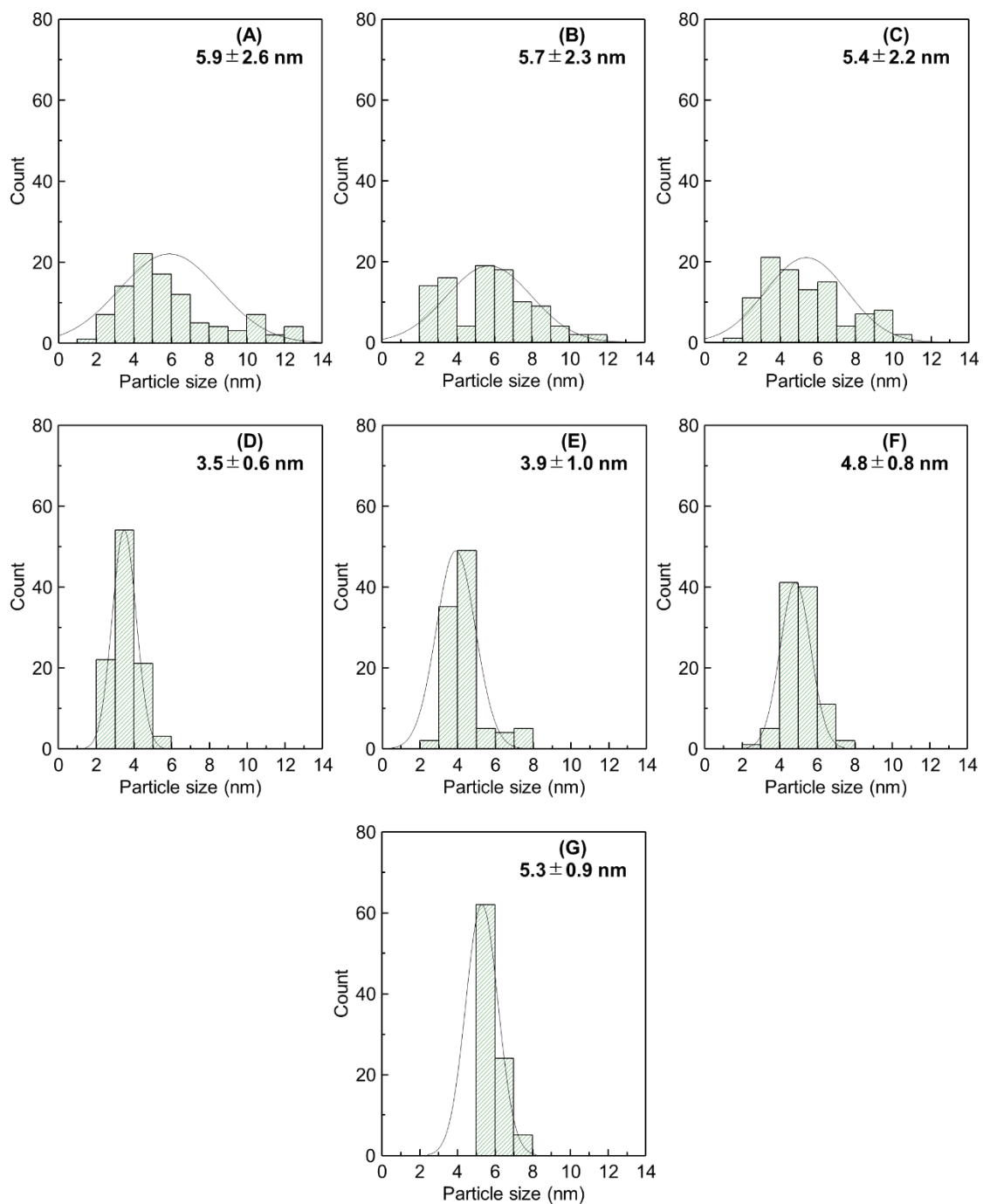


Fig. 3-18. Particle size distributions of Rh nanoparticles with different amount of PVP. Ratios of PVP/Rh(used) are (A) 1, (B) 1.25, (C) 2.5, (D) 5, (E) 10, (F) 20 and (G) 40.

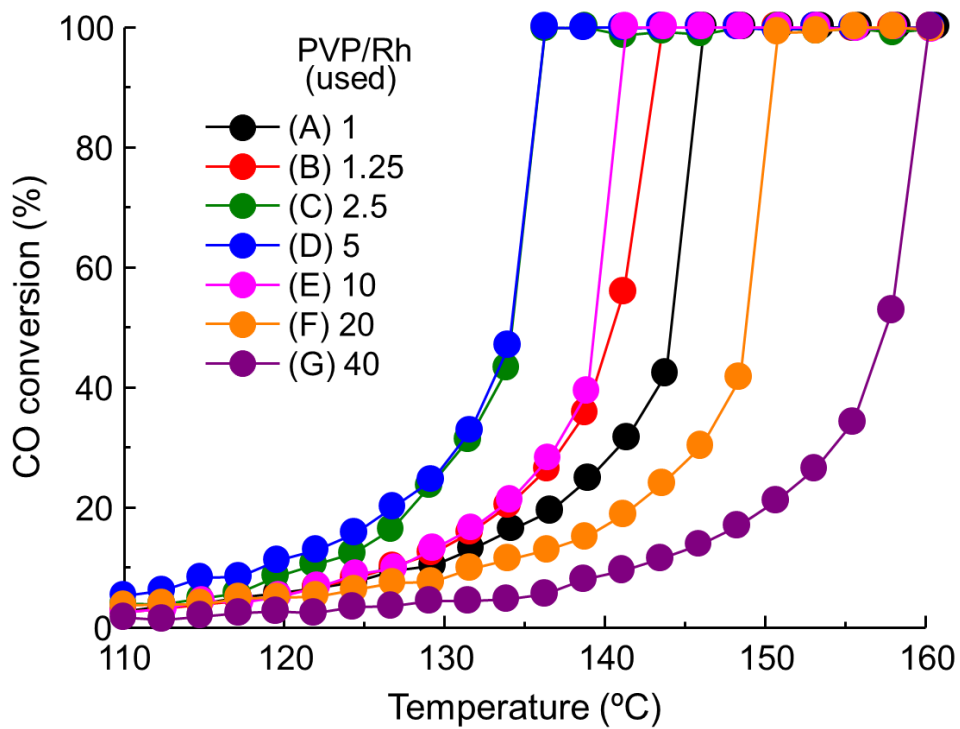


Fig. 3-19. CO oxidation activity per catalyst weight over 1 wt% Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ with different amount of PVP.

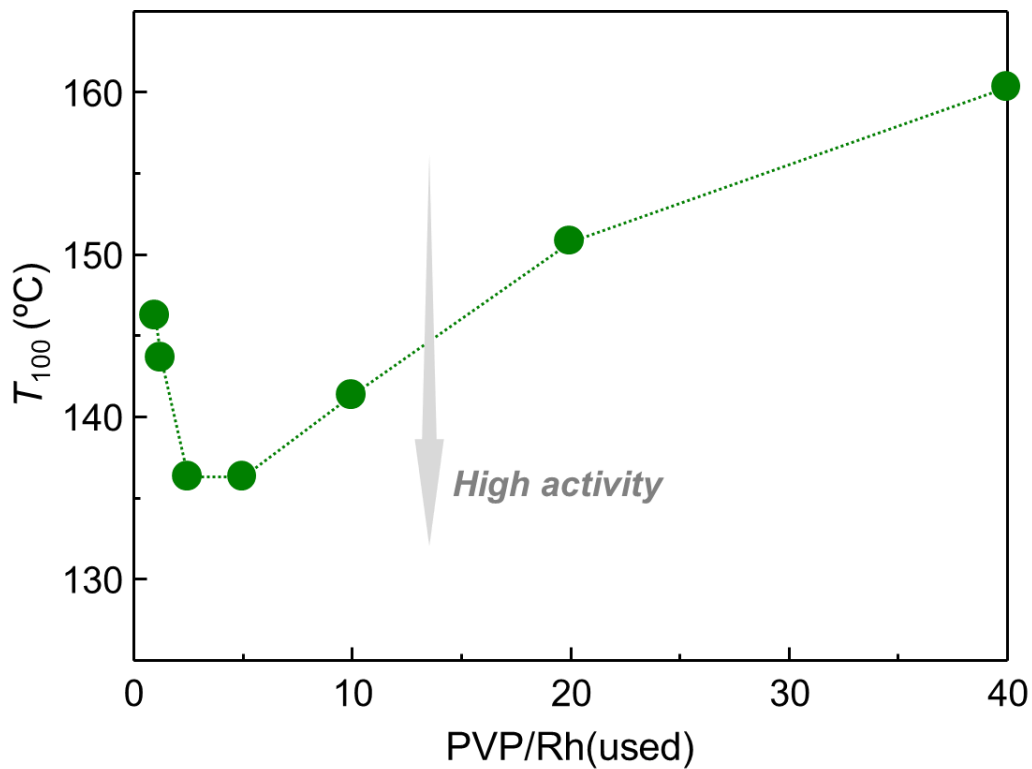


Fig. 3-20. Relationship between PVP/Rh(used) and T_{100} .

3-3. Operando XAFS-IR 分析

3-3-1. 実験

含浸法により評価用サンプルを調製した。バイアル1に 3.3 nm Rh-PVP ナノ粒子を秤量し、蒸留水で分散させた。バイアル 2 に 700 °C で予備焼成された γ -Al₂O₃(AKP-G15)を秤量し、蒸留水で分散させた。次にこれらを一晩混合させ、ロータリーエバポレーターで脱溶媒した後に、一晩 70 °C で乾燥した。最後に得られた固形物をメノウ乳鉢で粉碎し、錠剤成型機を用いて 7 mm ペレット(50 mg)を作製した。触媒粉末の Rh 担持量は 2.5 wt%とした。

Operando XAFS-IR 分析には SPring-8 bl01b1 ビームラインを利用した(課題番号:2019A1703, 2020A1692)。分析条件を以下に示す。また、評価装置の詳細図を Fig. 3-21 に示す。

・触媒評価(Fig. 3-22)

前処理: He 処理(160 °C, 30 min)

反応ガス: CO/O₂/He = 0.15/0.15/29.7 mL/min (O₂リッチ条件)

温度プログラム: 74 ~ 165 °C(1 °C/min)

出口ガス分析: microGC(GL SCIENCES)

・XAFS 分析

ミラー: Si(311)

吸収端: Rh K

測定モード: 透過法

参照試料: Rh powder(186-00151, 和光), Rh₂O₃(183-00421, 和光)

解析ソフト: Athena(Ver. 0.9.26)

・IR 分析

測定装置: VERTEX70(Bruker)

検出器: MCT detector

測定モード: 拡散反射法

スキャン速度: 20 kHz

アパーチャー: 4 mm

バックグラウンド: 74 °C, He 流通下における触媒ペレット

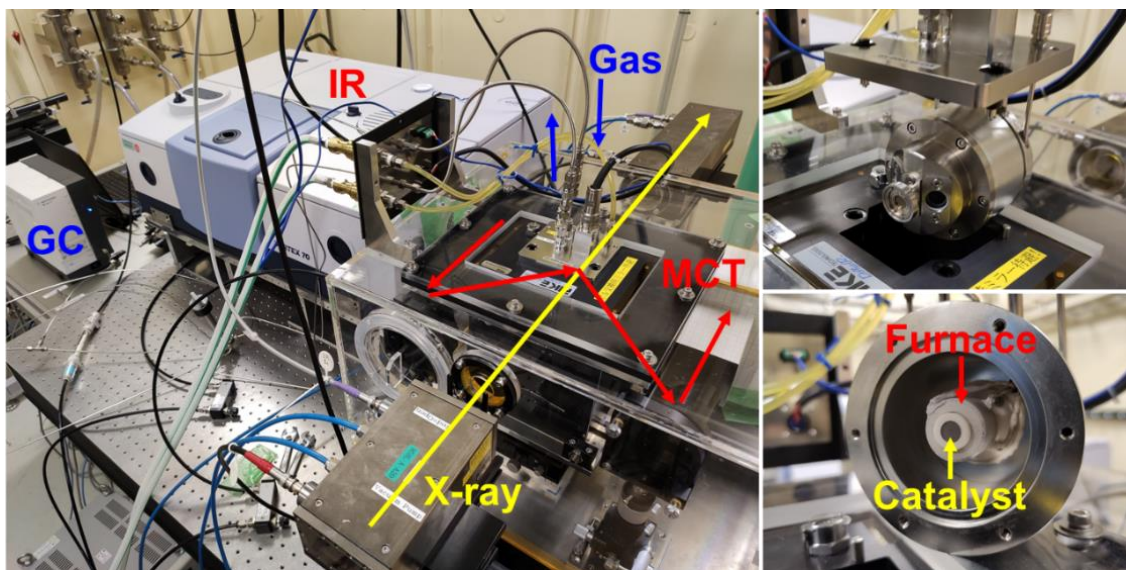


Fig. 3-21. Experimental arrangement for *Operando* XAFS-IR analysis.

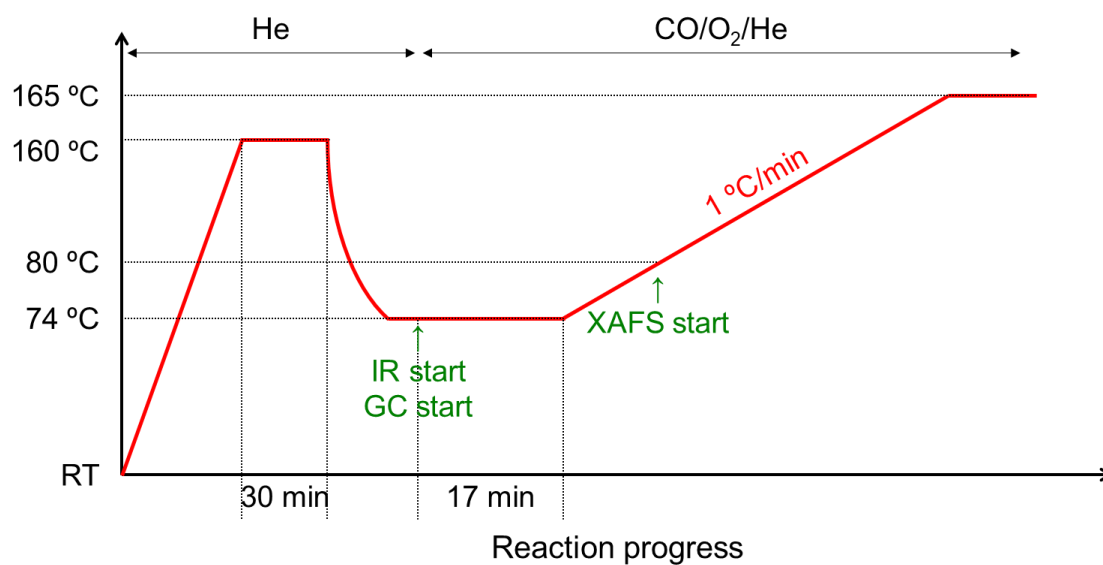


Fig. 3-22. Procedure of *Operando* XAFS-IR analysis.

触媒の過渡応答試験には、FT/IR-6600(Jasco)を使用した。3.3 nm Rh-PVP/ γ -Al₂O₃を10 mm ペレット(25 mg)へ成形し、H型セル(幕張理化学硝子製作所)にセットした。次に、反応ガス流通下で触媒ペレットの前処理を行い、130 °Cで0.5% CO/Heガスを15 min 導入した。その後、0.5% CO/HeガスにO₂ガスを0.5%となるよう混合させ、IRスペクトルを透過法により測定した。

3-3-2. Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒の活性発現機構

本項では Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒の活性発現機構を明らかとするために, *Operando* XAFS-IR 分析による触媒の特性評価を行った. 評価用サンプルには, 3-2-2 項や 3-2-3 項の CO 酸化反応で最も高い活性を示した 3.3 nm Rh-PVP ナノ粒子(PVP/Rh=5)を γ -Al₂O₃ に担持した触媒ペレットを用いた.

Fig. 3-23, 3-24 に CO 酸化反応動作下における Rh K 端の XANES スペクトルを示す. 前処理前(As prepared)では, Fig. 3-9 で見られたようにホワイトラインの吸収強度が Rh powder と比較してやや増加したが, 前処理後では吸収強度が低下し, Rh がメタリックな状態へ変化することが分かった. これは, Rh ナノ粒子表面に吸着した大気中の分子が He 前処理によって脱離したためと考えられる. また, 低温領域での XANES スペクトルにはほとんど変化が見られなかったが, 反応温度が 140 °C 以上になるとホワイトラインの吸収強度が増加し, Rh 酸化物種が形成することが明らかとなった. これは O₂ リッチな反応ガスによって Rh ナノ粒子の一部が酸化されたためと考えられる. 一方, 高温域においても FT-EXAFS スペクトルでは Rh-O 結合のピークに変化が見られないことから, Rh ナノ粒子の大部分はメタリックな Rh 種で構成されており, 主に表面近傍の Rh 原子が酸化物種へ変化していると予想される(Fig. 3-25).

Fig. 3-26, 3-27 に Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒上に吸着した CO の DRIFTS スペクトルを示す. Fig. 3-26 は 74 °C で反応ガスを触媒層に導入した時の経時変化(17 min)を示しており, CO の強吸着サイトが 3 つ存在することが明らかとなった. 1860 cm⁻¹ 付近のピークは Rh⁰₂(CO)(Rh⁰ 上に Bridge 吸着した CO), 2010 cm⁻¹ 付近のピークは Rh⁺²(CO)(Rh⁺上に Bridge 吸着した CO)に帰属される^[7-9]. 一方, 2160 cm⁻¹ 付近のピークは高波数側に位置しているため, Rh^{x+}(CO)(Rh 酸化物種上に弱クリニア吸着した CO)に由来すると考えられる. また, 反応温度の上昇に伴って Rh⁰₂(CO)や Rh⁺²(CO)のピーク強度は大きく増加したが, Rh^{x+}(CO)のピーク強度はそれほど増加しないことが分かった. さらに高温域ではこれら 3 つのピーク強度が減少し, 2350 cm⁻¹ 付近に CO₂(gas)に帰属されるピークが顕著に表れた. また, 2240 cm⁻¹ 付近のピークは Al³⁺(CO)に帰属される^[10-12].

次に CO₂ 収率, DRIFTS スペクトルにおける各ピークの吸収強度の最大値, XANES スペクトルにおけるホワイトライン強度の最大値を反応温度に対してプロットした(Fig. 3-28). Region①では, CO₂ 収率はほとんど変化しないが, DRIFTS スペクトルの各ピーク強度は大きく増加した. これは, 反応ガス下での昇温過程において CO の吸着に有利な活性サイトが現れたためと考えられる. この時, XANES スペクトルには大きな変化が

見られず, Rh ナノ粒子の大部分はメタリックな状態であることが分かる. 次に Region②では, CO₂ 収率の増加に伴い Rh^{x+}(CO)のピーク強度が大きく減少したが, Rh⁰₂(CO)や Rh⁺₂(CO)のピーク強度は依然として増加し続けた. つまり CO₂ 収率の増加に伴い, ピーク強度が減少する Rh^{x+}(CO)が最も高活性な反応中間体だと推察される. また, light-off時には XANES スペクトルの吸収強度が大きく増加した. これは light-off時に触媒層温度が上昇し, Rh ナノ粒子の一部が酸化されたためと考えられる. Region③では, XANES スペクトルの吸収強度の増加に伴い, Rh⁰₂(CO)や Rh⁺₂(CO)のピーク強度が大きく減少した. これは Rh ナノ粒子の酸化によって, これらの吸着サイトが消失したためと考えられる.

次に, 触媒の過渡応答試験を行った. 130 °C の触媒層に CO/He ガスを 15 min 流通させ, その後 O₂ ガスを 0.5%となるよう混合したところ, Rh⁰₂(CO)や Rh⁺₂(CO)のピーク強度はガス変動に影響されず単調に増加し続けることが分かった(Fig. 3-29). 一方, Rh^{x+}(CO)のピーク強度は徐々に低下し, 同時に CO₂ 由来のピーク強度が増加したことから, 本反応条件では Rh^{x+}(CO)が反応に関与していることが明らかとなった.

従来の研究では, Rh⁰₂(CO)や Rh⁺₂(CO)が Rh-PVP 触媒での活性な反応中間体だと考えられていたが^[3], 本 *Operando* 分析によって高活性な反応中間体が Rh^{x+}(CO)であり, 本活性サイトが反応過程で出現することが明らかとなった. このように *Operando* 分析を使用することで, 反応動作下において触媒や吸着分子の状態を時間分解で観察することができ, 活性の発現機構を詳細に解析することができた.

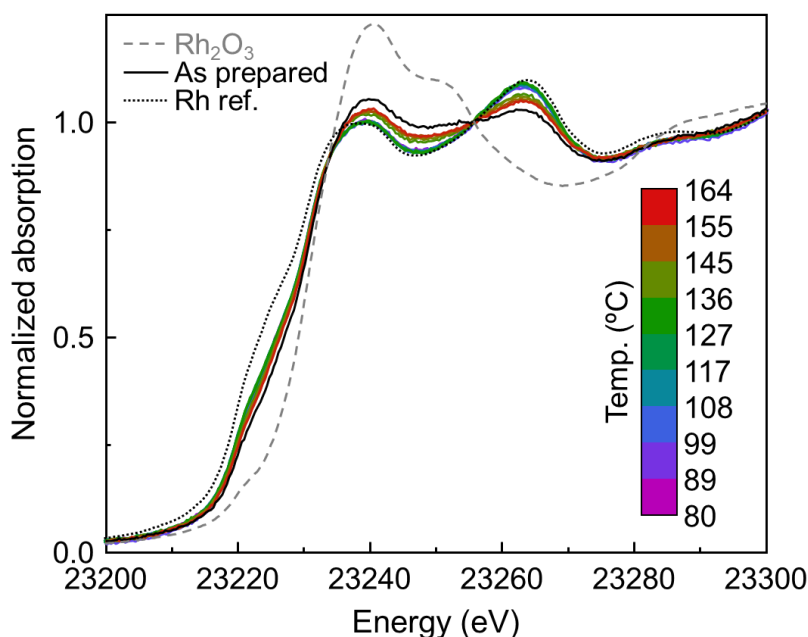


Fig. 3-23. XANES spectra of Rh k edge of the Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ during CO oxidation reaction.

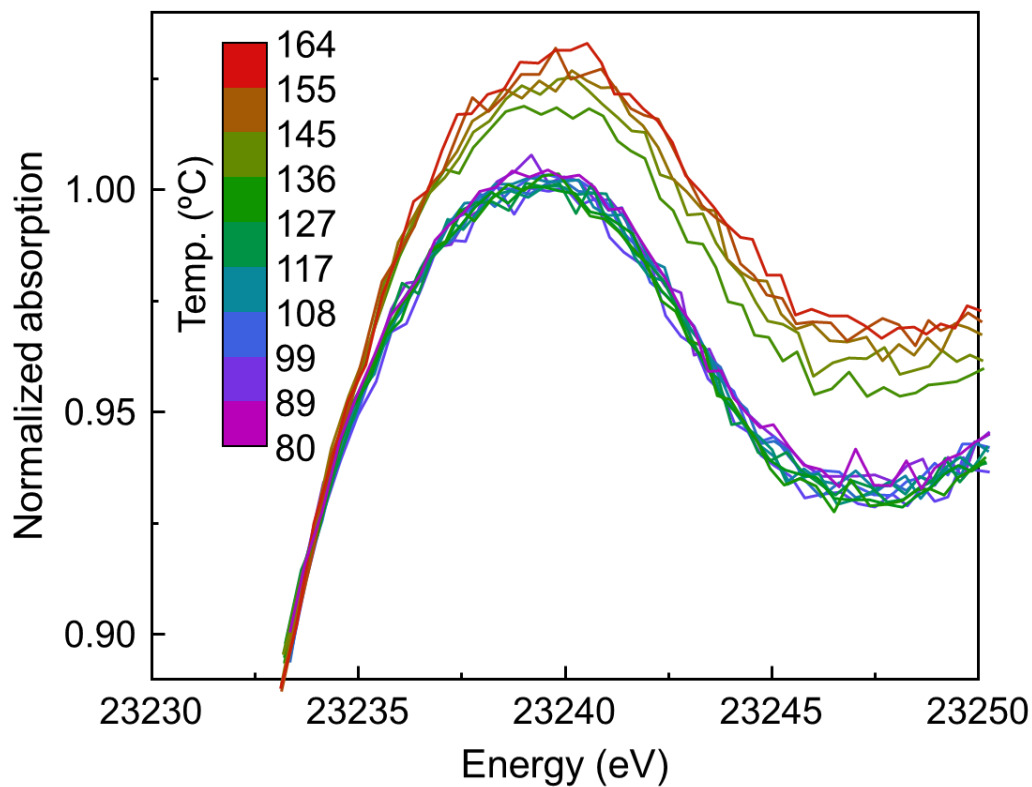


Fig. 3-24. Enlarged XANES spectra shown in Fig. 3-23.

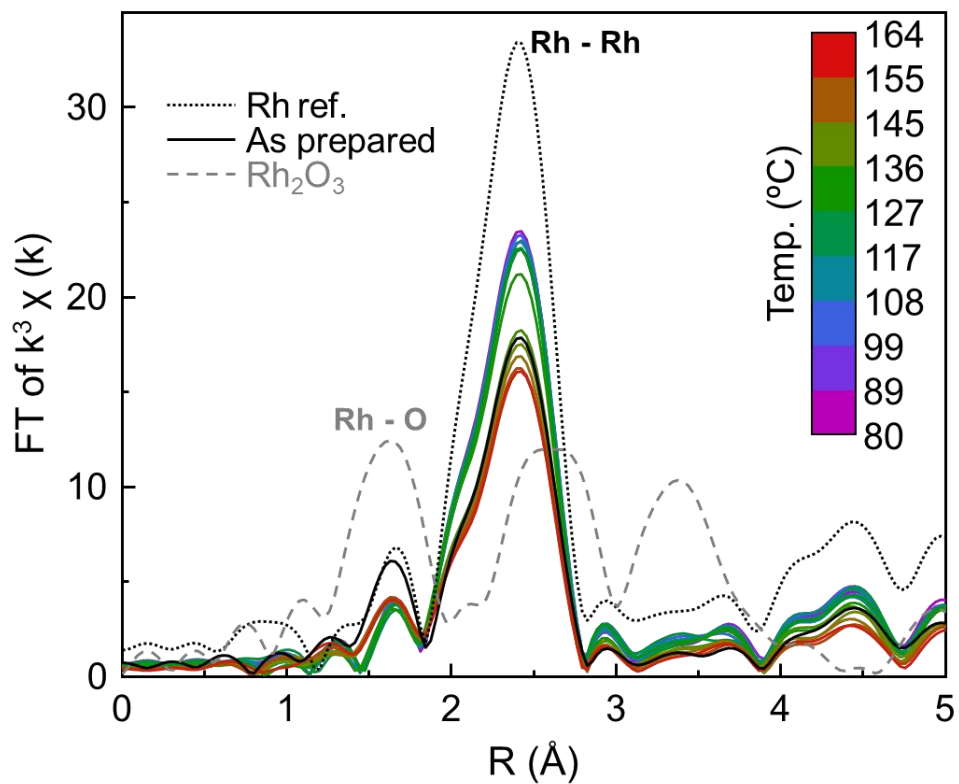


Fig. 3-25. FT-EXAFS spectra of the Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ during CO oxidation reaction.

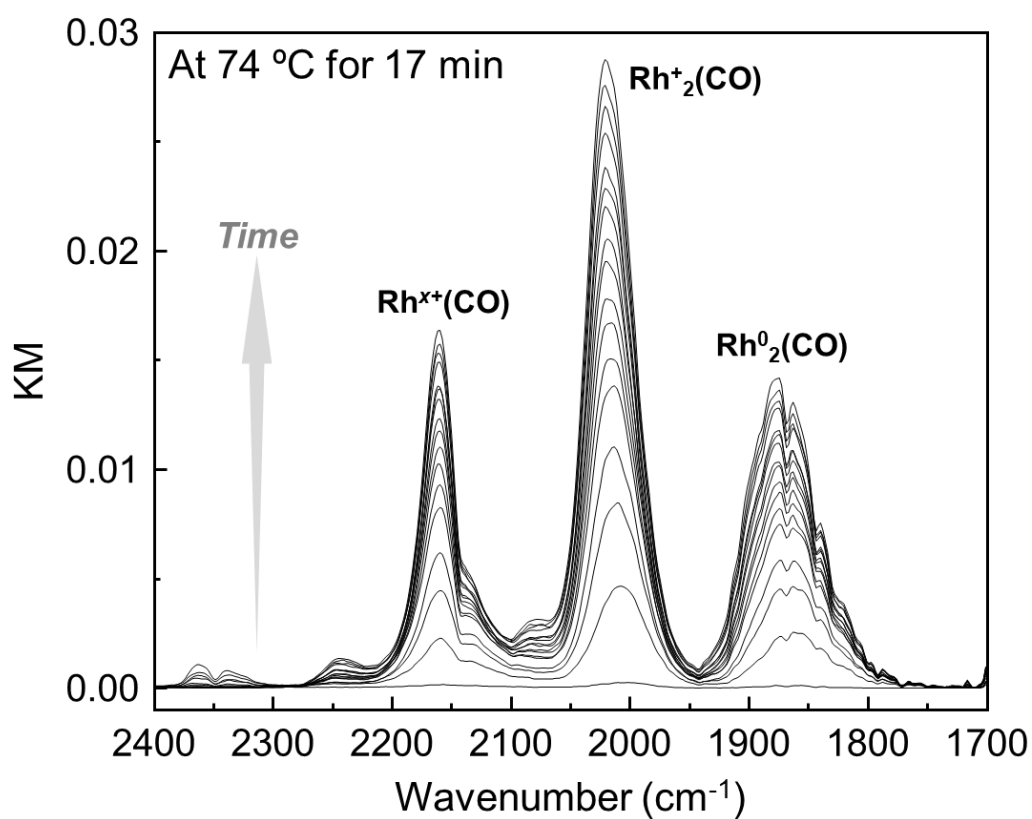


Fig. 3-26. DRIFTS spectra of CO adsorbed on Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ in the introduction of reaction gas.

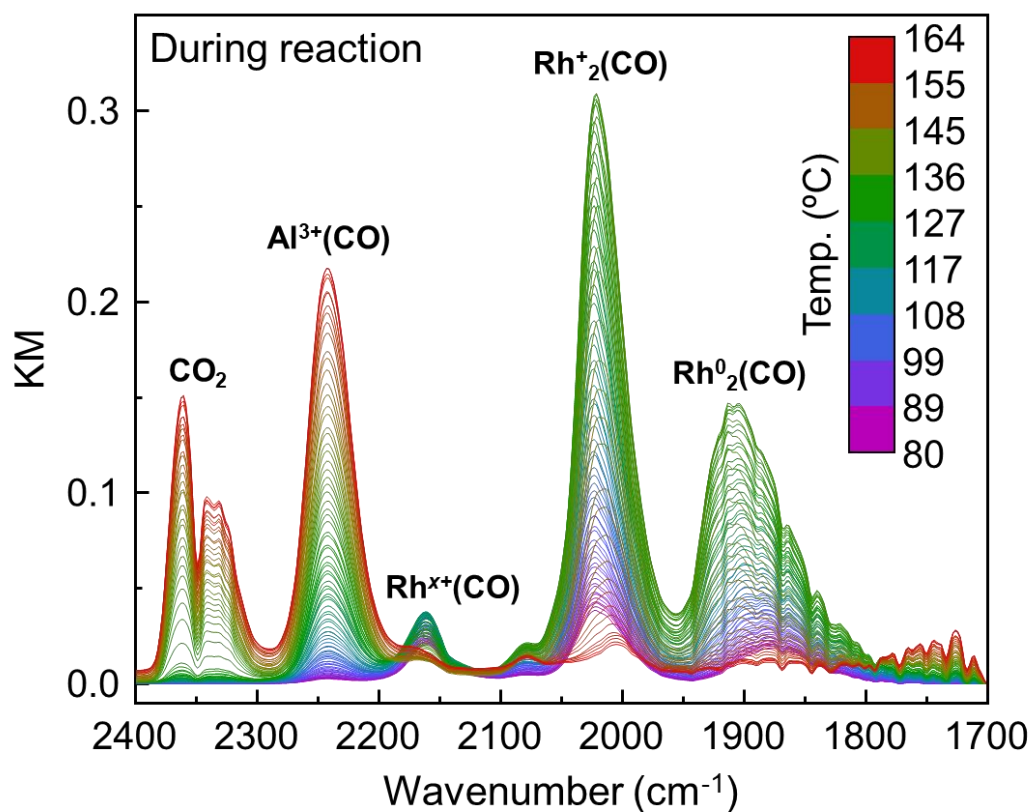


Fig. 3-27. DRIFTS spectra of CO adsorbed on Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ during CO oxidation reaction.

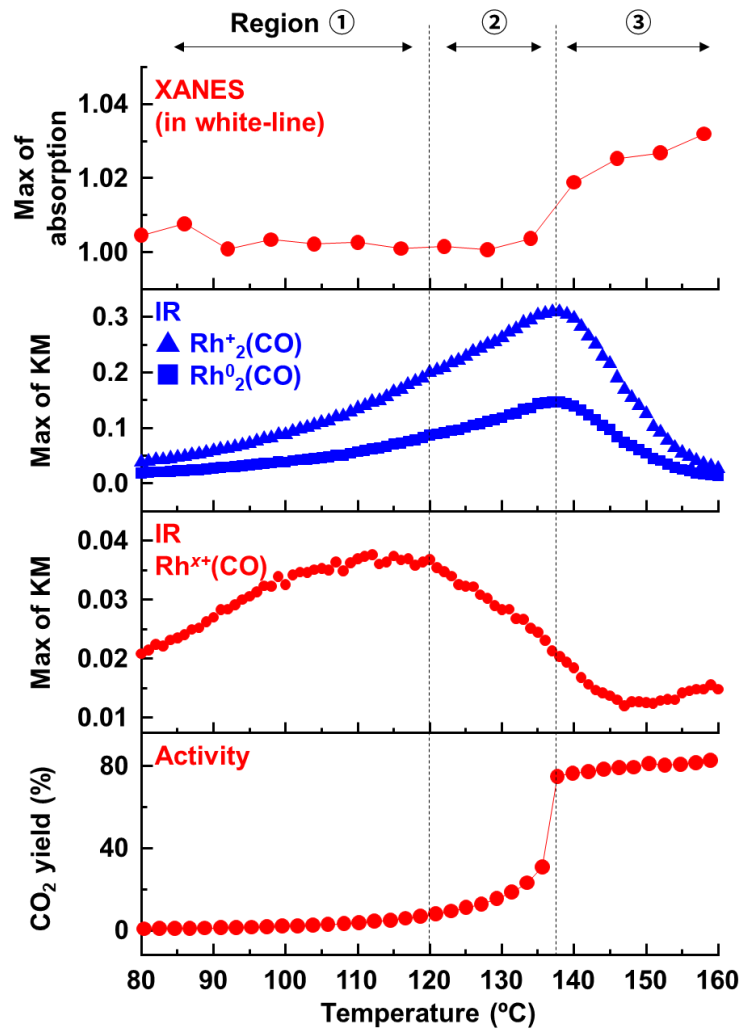


Fig. 3-28. Stacked profiles of activity, DRIFTS and XANES data during CO oxidation reaction over Rh-PVP/ γ -Al₂O₃.

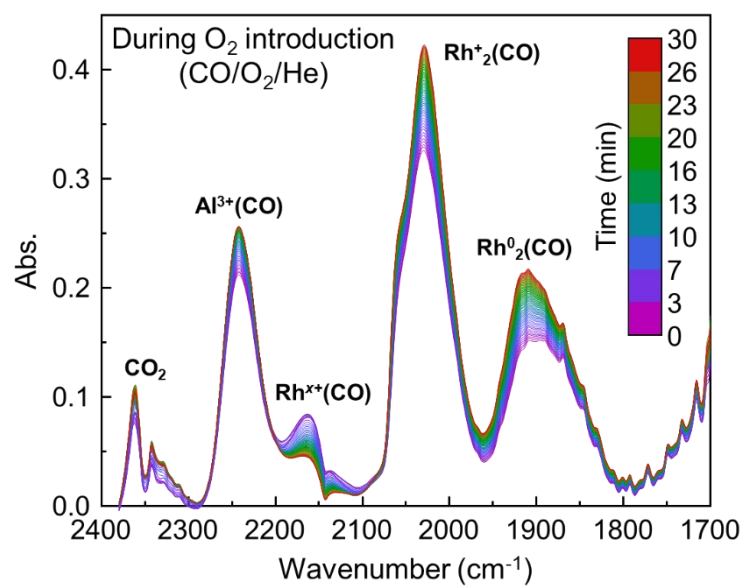


Fig. 3-29. IR spectra of CO adsorbed on Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ during O₂ introduction for 30 min.

3-4. 結論

本章では、粒径や PVP 量が異なる Rh ナノ粒子の触媒性能を CO 酸化反応で評価した。また、*Operando* XAFS-IR 分析により Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒の活性発現機構を明らかにすることを試みた。以下にまとめを示す。

- Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒の CO 酸化活性は Rh ナノ粒子の粒径に強く依存しており、小粒径化によって触媒重量当たりの活性が大きく向上する。これは小粒径化により、CO の化学吸着量と反応の TOF が向上するためである。
- 小粒径化による TOF の向上は、Rh ナノ粒子の表面電子状態及び構造の変化に起因する。特に、電子リッチで配位不飽和な Rh 表面で反応の TOF が向上する。これは、O₂ 分子が配位不飽和な Rh 原子上に吸着しやすく、電子リッチな Rh 表面から強い電子の逆供与を受け、活性化されるためと考えられる。
- Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒では約 90%の活性点が PVP で覆われているが、PVP からの電子供与効果が発現するため、従来の Rh/ γ -Al₂O₃ 触媒よりも高い TOF が得られる。
- Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ 触媒の CO 酸化活性は Rh ナノ粒子の PVP 量にも強く依存しており、5 等量の PVP を用いて合成した Rh ナノ粒子が最も高い触媒重量当たりの活性を示す。PVP 量が 5 等量以下の場合ではナノ粒子の凝集、5 等量以上の場合では CO 吸着の阻害により CO 酸化活性が低下する。
- *Operando* XAFS-IR 分析により、Rh-PVP ナノ粒子触媒を用いた CO 酸化反応では Rh⁺(CO)が高活性な反応中間体であることが明らかとなった。また時間分解測定により、本活性サイトが反応ガス下での昇温過程で出現することを見出した。
- スタティックな条件での XPS, XAFS 分析結果と *Operando* XAFS-IR 分析結果に基づき、高活性な Rh⁺(CO)サイトは、電子リッチかつ配位不飽和な Rh ナノ粒子表面で O₂ 分子が反応過程で活性化されることにより形成する。

3-5. 引用文献

- [1] H. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, K. Al-Shamery, M. Baumer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2923-2926
- [2] M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. Y. Park, Y. Li, H. Bluhm, K. M. Bratlie, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8893-8896
- [3] M. E. Grass, S. H. Joo, Y. Zhang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8616-8623
- [4] S. Neumann, H. H. Doebler, S. Keil, A. J. Erdt, C. Gutsche, H. Borchert, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, M. Bäumer, S. Kunz, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 4136-4150
- [5] J. Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Nano lett.*, **2008**, 8, 673-677
- [6] J. Y. Park, C. Aliaga, J. R. Renzas, H. Lee, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.*, **2009**, 129, 1-6
- [7] J. T. Yates, T. M. Duncan, S. D. Worley, R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 1219-1224
- [8] R. R. Cavanagh, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 4150-4155
- [9] C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin, A. R. Tarrer, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 6487-6497
- [10] L. E. S. Rygh, O. H. Ellestad, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 1835-1846
- [11] M. Haneda, c. Emmanuel Joubert, J.-C. Me'ne'zo, D. Duprez, J. Barbier, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, H. Hamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1366-1370
- [12] M. Haneda, c. Emmanuel Joubert, J.-C. Me'ne'zo, D. Duprez, J. Barbier, N. Bion, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, H. Hamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1371-1375

第4章

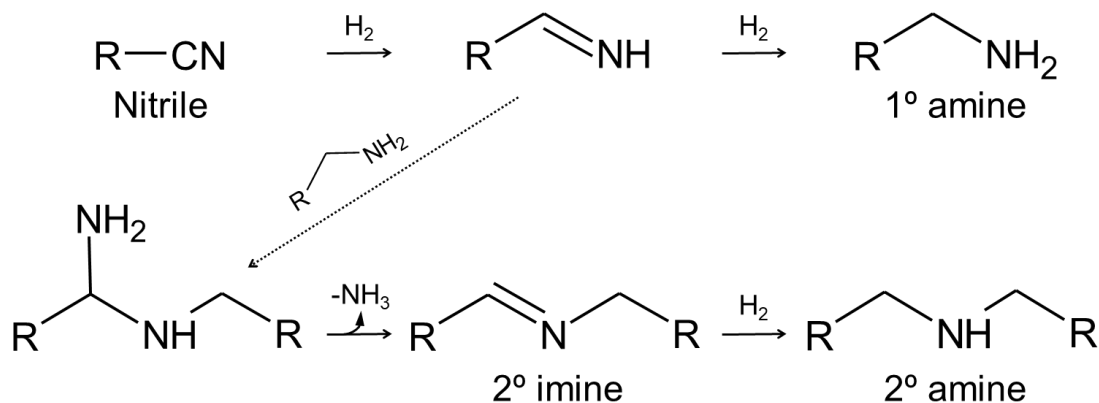
PVP 保護金属ナノ粒子によるニトリルの水素化反応

4-1. 緒言

液相還元法において金属ナノ粒子はコロイドとして得られるが、2章と3章ではコロイドを凝析することで粉末状の金属ナノ粒子を得ていた。一方、本金属ナノ粒子粉末を溶媒へ分散させた場合、再度均一なコロイド溶液を得ることが可能である(Fig. 4-1)。また、PVPで保護された金属ナノ粒子は大気下においても0価で安定であることから、高いH₂解離活性を示すと期待される。そこで本章では、PVP保護金属ナノ粒子を液相での水素化反应用触媒として応用することを検討した。特に本研究では、安価なニトリルの水素化によって化学産業上有用なアミンやイミンを合成することを目的とした。

従来、2級アミンやイミンの合成には1級アミンのアルキル化や酸化的自己カップリング反応が用いられてきたが^{[1],[2]}、原料である1級アミンが高価であり、アルキル化にはハロゲン化アルキルなどのアルキル化剤を使用する必要があった。一方、ニトリルは比較的安価であり、シアノ基の選択的水素化で1級アミンが形成するが、これを中間体と反応させることで、2級イミンや2級アミンの1段合成が可能となる(Scheme 4-1)。しかしニトリルの水素化反応では、この化学的多様性に起因して目的生成物を選択的に合成することが難しい。また、報告されている選択的合成用触媒は活性が低く、常温常圧付近での反応に成功した研究例は乏しい(Table 4-1^[3-8])。

そこで本章では金属ナノ粒子触媒や反応条件の最適化により、温和な条件下でニトリルをアミンやアミンへ選択的に変換することを目指した。



Scheme 4-1. Reaction flow of nitrile hydrogenation using H₂ gas as hydrogen source.

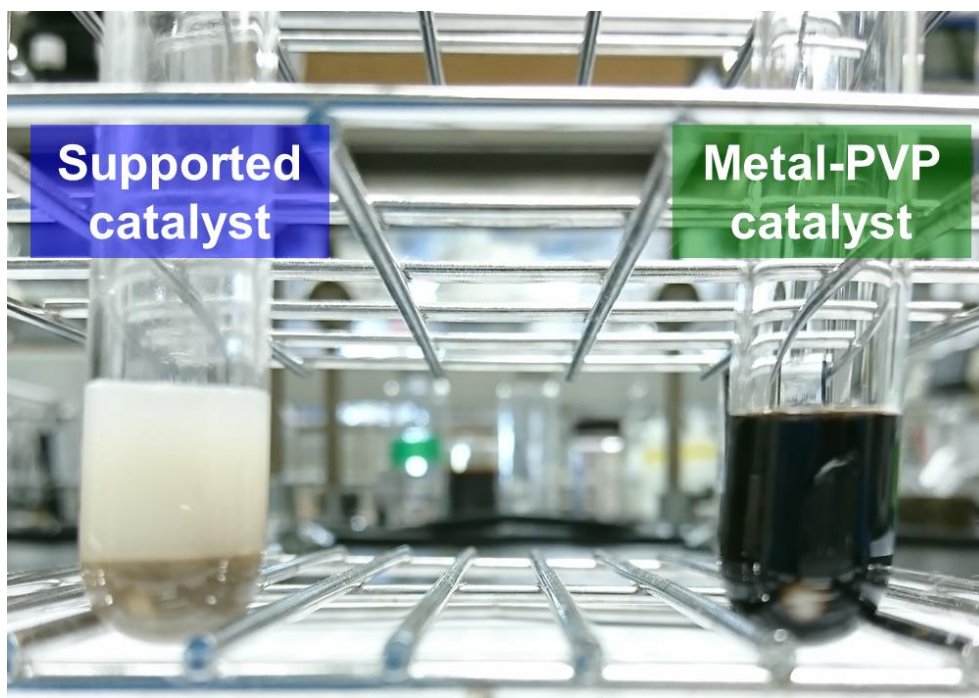


Fig. 4-1. Comparison of dispersibility for solvent between supported catalyst and metal-PVP catalyst.

Table 4-1. Previous study in nitrile hydrogenation^a.

Catalyst	Target product	Temp. (°C)	H ₂ (bar)	Cat. (mol%)	Time (h)	Yield (%)	Ref.
Rh/Al ₂ O ₃	2° amine	23	1	54	24	85	[3]
RuH ₂ (H ₂) ₂ (Pcyp ₃) ₂	1° amine	23	3	0.5	24	95	[4]
Ru carbonyl hydrido	2° imine	50	4	0.5	20	99	[5]
Rh/C	2° amine	25	1	5	24	89 ^b	[6]
Pd nanoparticles	1° amine	25	1	4	3	99	[7]
Pd/SiC	1° amine	30	1	0.9	6	92	[8]
NiO-Pd/SiC	2° amine	30	1	1.1	5	96	[8]

^a Benzonitrile was used as substrate.

^b Cyclohexanecarbonitrile was used as substrate.

4-2. 実験

触媒評価にはバッチ式反応器を使用した。試験管に PVP 保護金属ナノ粒子(1 mol%), ニトリル化合物(1 mmol), 内部標準(dodecane, 50 μ L)秤量し, MeOH(500 μ L)に分散させた。加圧実験を行う場合は, 本試験管をオートクレーブ反応器に封入し, 反応器内の大気を H₂ ガスで置換した。常圧実験を行う場合は, 本試験管に H₂ ガスを充填したテドラーバックを接続し, 試験管内の大気を H₂ ガスで置換した。その後, 試料を有機合成反応装置にセットし, 試料を攪拌することで反応を開始させた。反応温度は 25 °C もしくは 30 °C とした。

定量分析には, GC-2014(Shimadzu)もしくは GC353B(GL SCIENCES)を用いた。キャピラリーカラムには, HP-5(Agilent)もしくは Inertcap5(GL SCIENCES)を使用した。定量分析では, 内部標準法によりニトリルの転化率及び生成物の収率を算出した。定性分析には, GCMS-QP2010 Ultra(Shimadzu)を用いた。キャピラリーカラムには, HP-5(Agilent)を使用した。TEM 分析には, JEM-2010 および JEM-2100 Plus(JEOL)を用いた。TEM 分析ではナノ粒子のモルフォロジーや凝集状態を観察し, 粒径の算出を行った。凝集体の粒径算出では, 粒界が見える場合は一次粒子の大きさ, 粒界が見えない場合は二次粒子の大きさを測定した。XPS 分析には, ESCA-3400 spectrophotometer(Shimadzu)を用い, C1s の内殻準位を 284.6 eV と仮定することで束縛エネルギーを校正した。XPS 分析では, 金属ナノ粒子表面の電子状態を評価した。XAFS 分析には, SPring-8 bl01b1 ビームラインを利用した(課題番号:2020A1692)。PVP 保護金属ナノ粒子粉末と窒化ホウ素を 20 min 間混合し, XAFS 分析に適した厚さの 7 mm ペレットを作製した。モノクロメーターには Si(311)面と Si(111)面を使用し, 大気下で XAFS スペクトルを透過法により測定した。得られたスペクトルの解析には, Athena(ver. 0.9.26)を用いた。CO をプローブガスとした FT-IR 分析には, FT/IR-6600 (Jasco)を使用した。SiO₂(OX-50)に担持した PVP 保護金属ナノ粒子粉末(5 wt%, 20 mg)を 10 mm ペレットへ成形し, H 型セル(幕張理化学硝子製作所)にセットした。触媒ペレットの He 前処理(165 °C, 30 min)を行い, 50 °C で 0.5% CO/He ガスを 15 min 導入した。測定モードは透過法, アパーチャーは 1.8 mm, 分解能は 4 cm⁻¹ とした。STEM-EDX 分析には, JEM-ARM200F(JEOL)を用いた。STEM-EDX 分析では, ナノ粒子のモルフォロジー観察や複合構造の同定を行った。

4-3. ニトリルの水素化による 2 級イミンの選択的合成

4-3-1. 加熱加圧下での触媒評価

ニトリルの水素化反応において、2 級イミンは反応中に 2 級アミンへ水素化されやすいため、選択的に合成することが最も難しい。本項では、まず 30 °C、3 bar(Gauge) 下で 2 級イミンを選択的に合成することを試みた。活性金属をスクリーニングするために、benzonitrile をモデル基質として 4 h の反応実験を行った。その結果、Ru や Ir ナノ粒子を用いた場合には低いニトリルの転化率が得られた(Table 4-2)。これは、Ru や Ir ナノ粒子の表面が大気下で酸化され、H₂ 解離活性が低下したためと考えられる。一方、Rh、Pd、Pt ナノ粒子を用いた場合には高いニトリルの転化率が得られ、2 級イミン、1 級アミン、2 級アミンがそれぞれ選択的に得られた。

次に活性金属を Rh に固定し、溶媒の最適化を行った。PVP はプロトン性極性溶媒に高分散するため、複数のアルコール溶媒を使用したところ、MeOH を用いた時に最も高い転化率が得られた(Table 4-3)。これは、MeOH の誘電率(=極性)が高く、PVP で保護された金属ナノ粒子が MeOH 中で高分散するためと考えられる。

次に Rh ナノ粒子上で 2 級イミンが選択的に得られる理由を明らかとするために、Rh と Pt ナノ粒子を触媒とした時の反応の経時変化を比較した。その結果、Rh ナノ粒子を用いた場合には、ニトリルが完全に転化されるまで 2 級イミンが 2 級アミンへ水素化されないことが分かった(Fig. 4-2 left)。一方 Pt ナノ粒子を用いた場合には、僅かな 2 級イミン収率しか得られず、形成した 2 級イミンが瞬時に 2 級アミンへ水素化されることが分かった(Fig. 4-2 right)。つまり、Rh ナノ粒子上では形成した 2 級イミンが触媒上から脱離し、空サイトにニトリルが競争吸着する。そのため、ニトリルが完全に消費されるタイミングで反応を停止させることにより、Rh ナノ粒子を用いた場合には 2 級イミンの選択的合成が可能となることが明らかとなった。

次に 2.7 nm Rh-PVP 触媒の基質拡張性を評価した。その結果、様々な芳香族ニトリルが短時間で 2 級イミンへ選択的に変換されることが明らかとなった(Fig. 4-3)。一方、脂肪族ニトリルを用いた場合には、2 級イミンが 2 級アミンへ水素化されやすく、2 級イミンの収率が低下した。これは、脂肪族ニトリルの立体障害が小さく、Rh ナノ粒子上への再吸着が起きやすいためと考えられる。また、官能基の電子供与性または電子吸引性に関わらず、本 Rh 触媒は高いニトリルの転化率を示した。

次に触媒のリーチング試験を行った。リーチング試験では、反応開始 1 h 後に反応

液から触媒を取り除き、残差を再度反応させた。その結果、反応開始 3 h 後では転化率に変化が見られず、触媒が反応液にリーチングしていないことが示唆された(Fig. 4-4)。次に触媒の再利用試験を行った。再利用試験では、反応終了後の触媒を EtOH と diethyl ether で洗浄・凝析し、乾燥後の触媒粉末を再度反応に使用した。その結果、3 回使用時においても触媒性能の低下は見られなかった(Fig. 4-5)。さらに、反応前後における触媒の TEM 像を比較したところ、Rh ナノ粒子のモルフォロジーに変化が見られず、本 Rh 触媒が高い再利用性を有することが明らかとなった(Fig. 4-6, 4-7)。

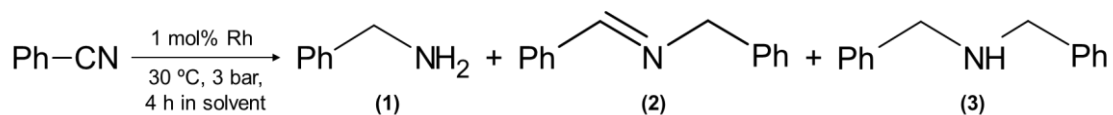
次に、Rh-PVP と従来触媒である Rh/ γ -Al₂O₃ の活性を比較した。また、比較対象として Rh-PVP を γ -Al₂O₃ に担持したサンプルを含浸法により調製した。Rh/ γ -Al₂O₃ では Rh ナノ粒子が大気酸化で失活していることが懸念されたため、反応の前処理として 300 °C、60 min の水素処理を行った(Rh-PVP と Rh/ γ -Al₂O₃ は前処理なし)。比較の結果、Rh-PVP や Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ は従来の Rh/ γ -Al₂O₃ よりも高い活性を示すことが明らかとなった(Fig. 4-8)。これは、Rh-PVP がよりメタリックな状態であり、水素化反応が促進されたためと考えられる。また、Rh-PVP を γ -Al₂O₃ に担持した場合は、やや活性が低下した。これは、MeOH 溶媒に対する触媒粉末の分散性が低下したためと考えられる。本 2.7 nm Rh-PVP 触媒は、既報の中で最も高活性である均一系 Ru 触媒よりも温和な条件で使用することができ(Table 4-1, Ref.[5])、世界最高の二級イミン合成活性を有していることが明らかとなった。

Table 4-2. Reaction results of nitrile hydrogenation over various catalysts under 30 °C and 3 bar.

$$\text{Ph-CN} \xrightarrow[4 \text{ h in MeOH}]{1 \text{ mol\% cat.}, 30 \text{ }^\circ\text{C}, 3 \text{ bar}} \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \text{ (1)} + \text{Ph-CH=CH-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph} \text{ (2)} + \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph} \text{ (3)}$$

Catalyst	Size (nm)	PVP (wt%)	Conv. (%)	Yield (%)		
				(1)	(2)	(3)
Ru-PVP	3.0	85.0	4	0	4	0
Rh-PVP	2.7	83.5	99	0	93	5
Pd-PVP	5.4	83.7	60	46	1	9
Ir-PVP	2.5	77.3	18	0	1	12
Pt-PVP	2.9	74.2	64	0	2	54

Table 4-3. Solvent effect on the activity in nitrile hydrogenation over 2.7 nm Rh-PVP.



Solvent	Relative permittivity	Volume (μL)	Conv. (%)	Yield (%)		
				(1)	(2)	(3)
MeOH	32.7	500	99	0	93	5
EtOH	24.6	500	46	0	45	2
1-PrOH	20.5	500	38	0	36	1
1-BtOH	17.5	500	34	0	32	1

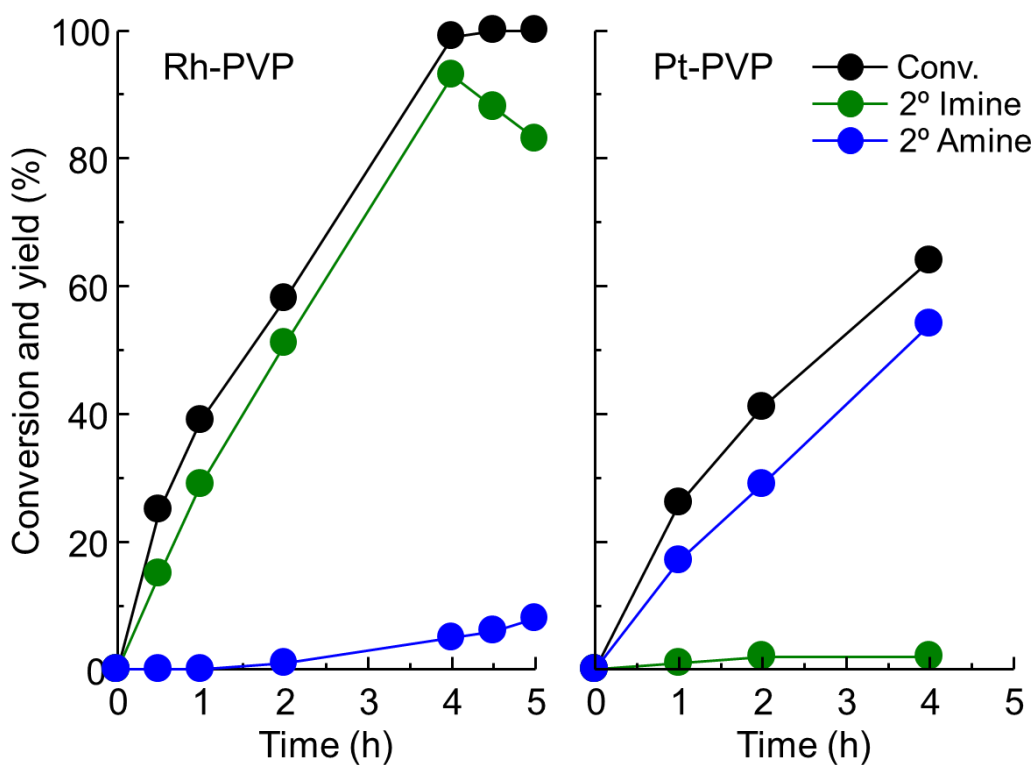


Fig. 4-2. Comparison of time course in hydrogenation of benzonitrile at 30 °C under 3 bar of H_2 . 500 μL of MeOH was used as the solvent.

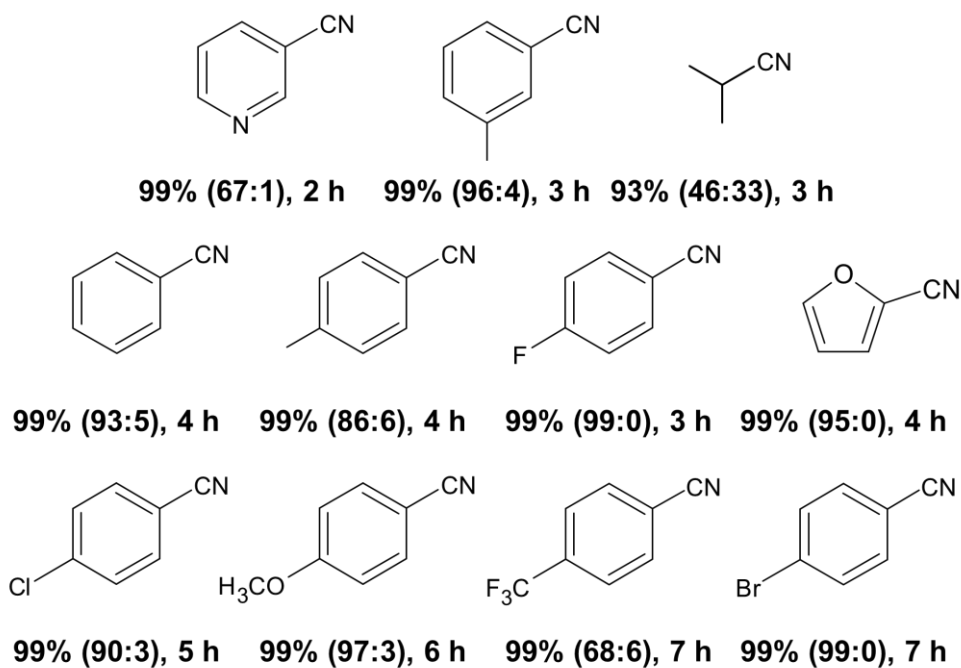
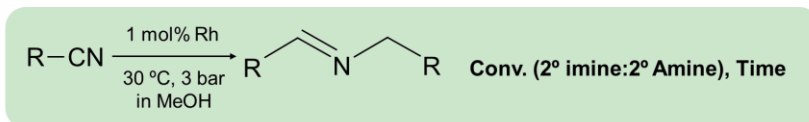


Fig. 4-3. Substrate scope in nitrile hydrogenation over 2.7 nm Rh-PVP catalyst.

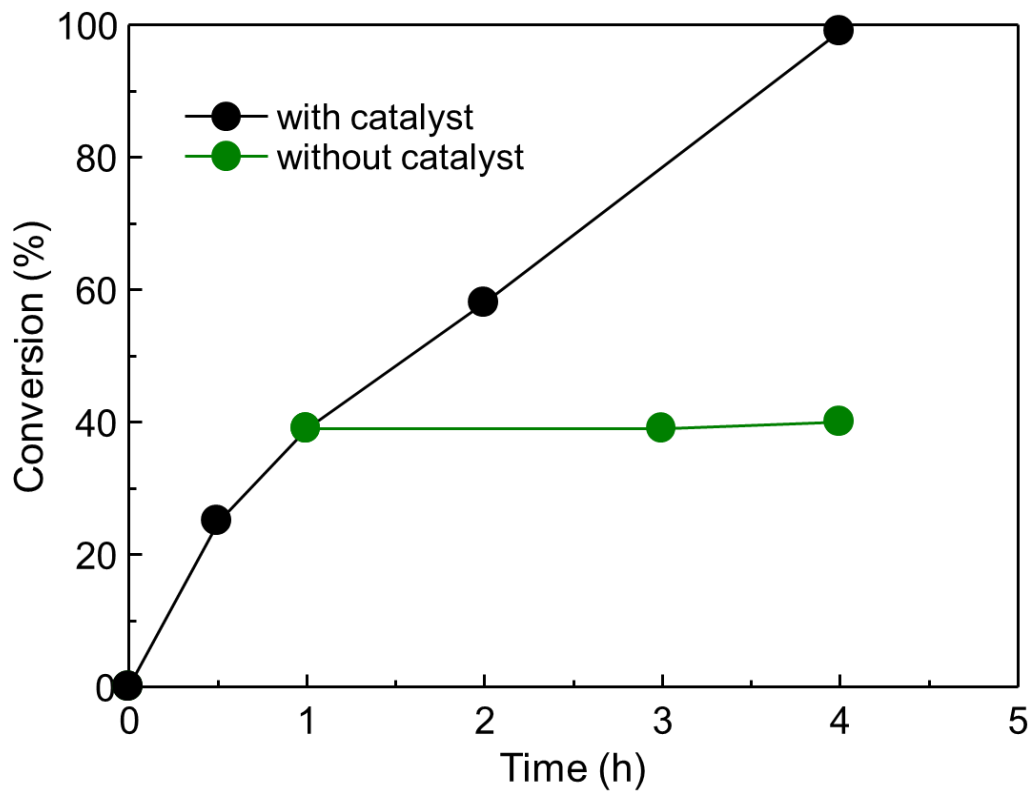


Fig. 4-4. Leaching test with 2.7 nm Rh-PVP catalyst.

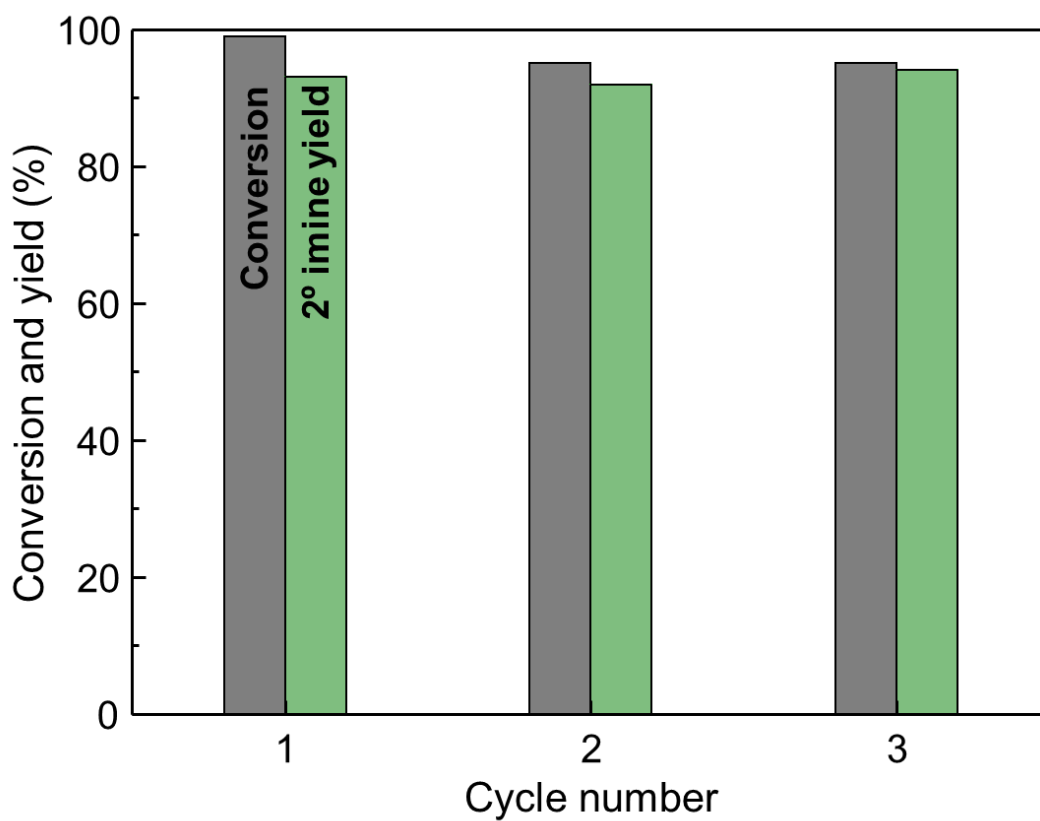


Fig. 4-5. Recycling test with 2.7 nm Rh-PVP catalyst.

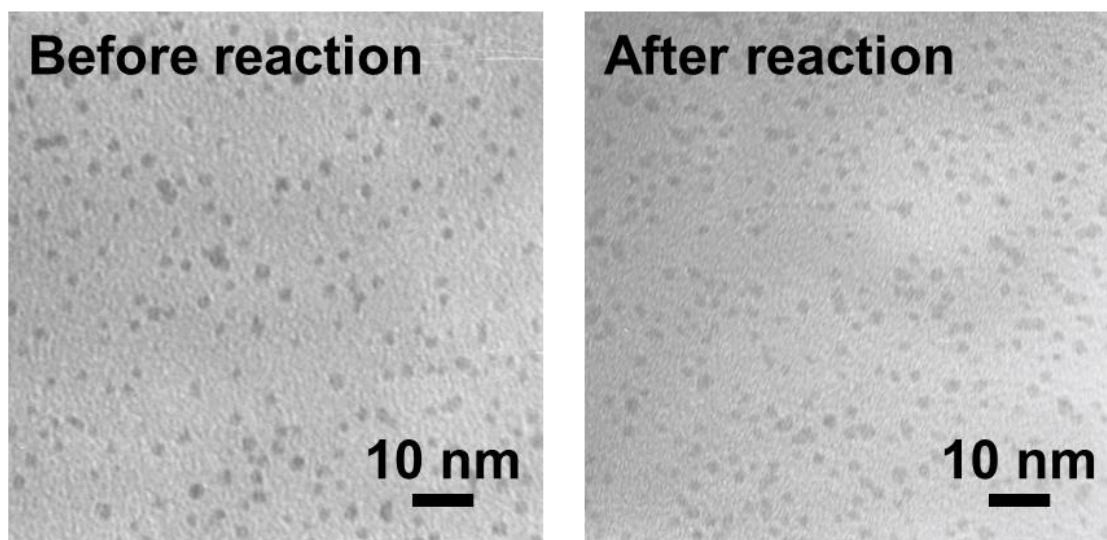


Fig. 4-6. TEM images of 2.7 nm Rh-PVP catalyst before and after reaction.

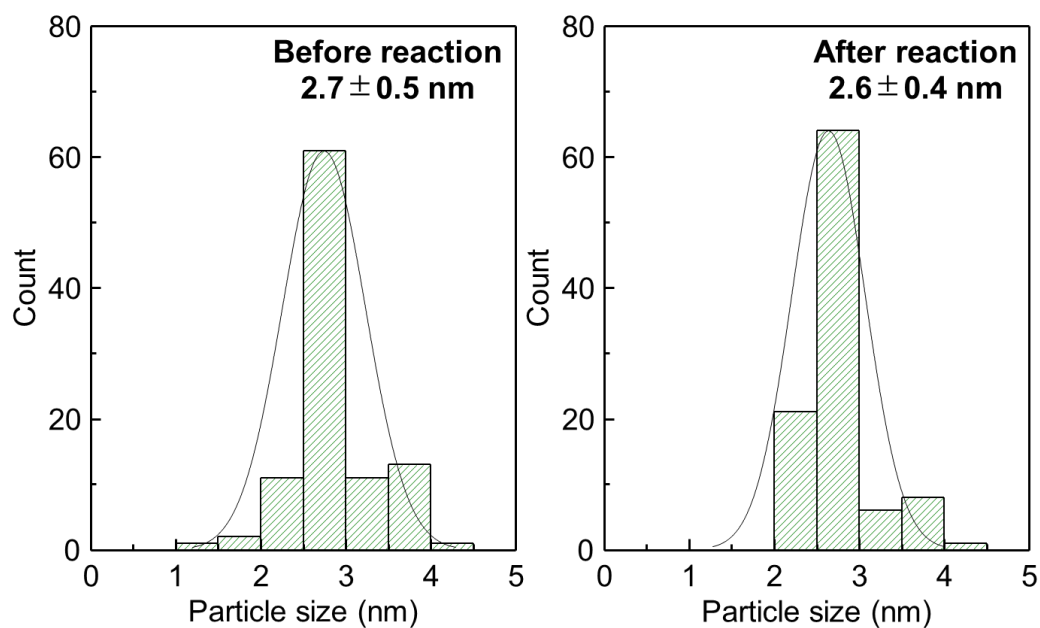


Fig. 4-7. Particle size distributions of Rh-PVP catalyst before and after reaction.

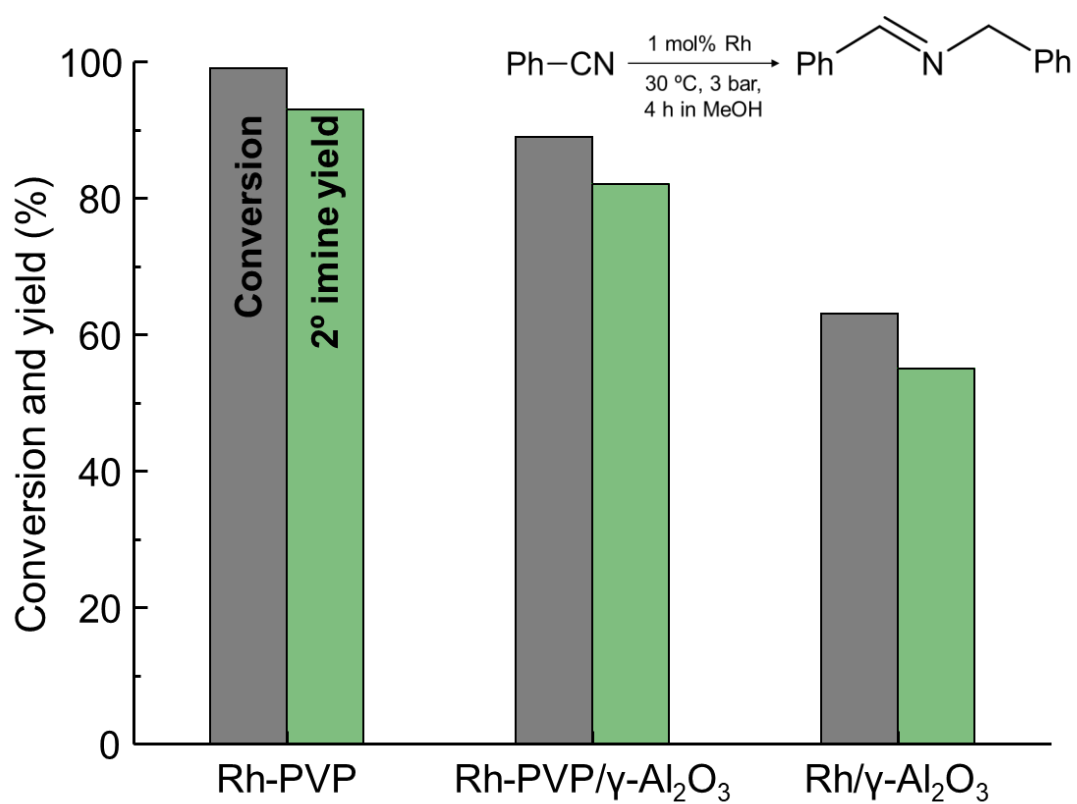


Fig. 4-8. Comparison of the activity among Rh-PVP, Rh-PVP/ γ -Al₂O₃ and Rh-PVP/ γ -Al₂O₃.

4-3-2. 常温常圧下での触媒評価

ニトリルの水素化による 2 級イミン合成では、常温常圧での反応に成功した研究例が未だ報告されていない。そこで本項では Rh-PVP ナノ粒子の粒径を精密に最適化し、常温常圧におけるニトリルからの 2 級イミン合成に挑戦した。benzonitrile をモデル基質とし、マイクロ波液相還元法で合成した 2.7, 3.3, 5.7, 6.7, 9.5 nm の Rh-PVP を用いて常温常圧下での反応実験を行った。その結果、3.3 nm Rh-PVP ナノ粒子が最も優れた触媒性能を示し、8 h の反応で 100% の転化率と 85% の 2 級イミン収率を得ることに成功した(Fig. 4-9)。各サンプルでの TOF と Rh 分散度を算出したところ、小粒径化によって Rh 分散度は単調に増加したが、反応の TOF は Rh 粒径に対して火山型の傾向で変化し、3.3 ~ 5.7 nm で最大となることが明らかとなった(Fig. 4-10)。

2.7 nm サンプルで TOF が低下する理由を明らかとするため、触媒の XPS 分析を行った。その結果、2.7 nm サンプルの Rh 3d XPS スペクトルは参照試料と比較して大きく低エネルギー側へシフトしており、Rh ナノ粒子の表面が極めて電子豊富な状態であることが明らかとなった(Fig. 4-11)。また、3.3 nm から 2.7 nm までの小粒径化により、配位不飽和な Rh 原子数がさらに増加すると予想される。つまり、Rh ナノ粒子表面の電子密度と配位不飽和性が過剰である場合、分極したシアノ基が Rh 上へ強く吸着し、極度に安定化してしまうため、2.7 nm サンプルでは TOF が低下したと考えられる。

以上の結果より、高い TOF と Rh 分散度が得られる 3.3 nm Rh-PVP ナノ粒子を触媒とすることで、ニトリルが常温常圧で 2 級イミンへ変換されることが明らかとなった。本研究は、常温常圧でニトリルを 2 級イミンへ変換した世界初の例である。

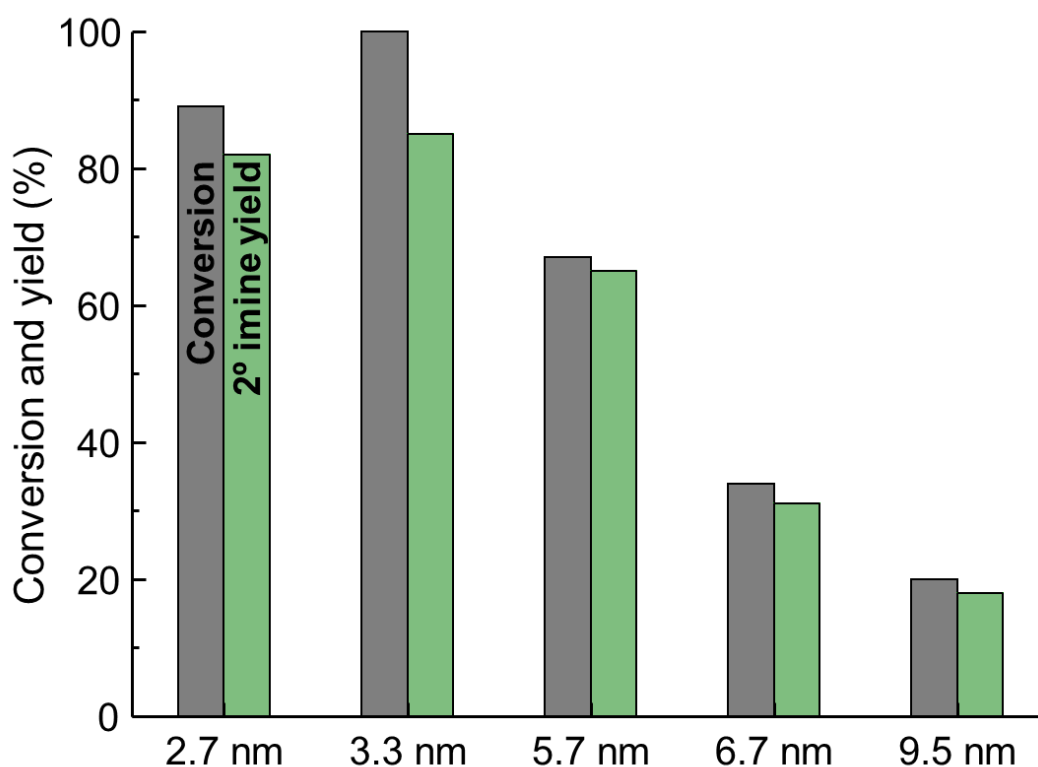


Fig. 4-9. Particle size-dependence of the activity per catalyst weight in nitrile hydrogenation over Rh-PVP catalyst under ambient conditions.

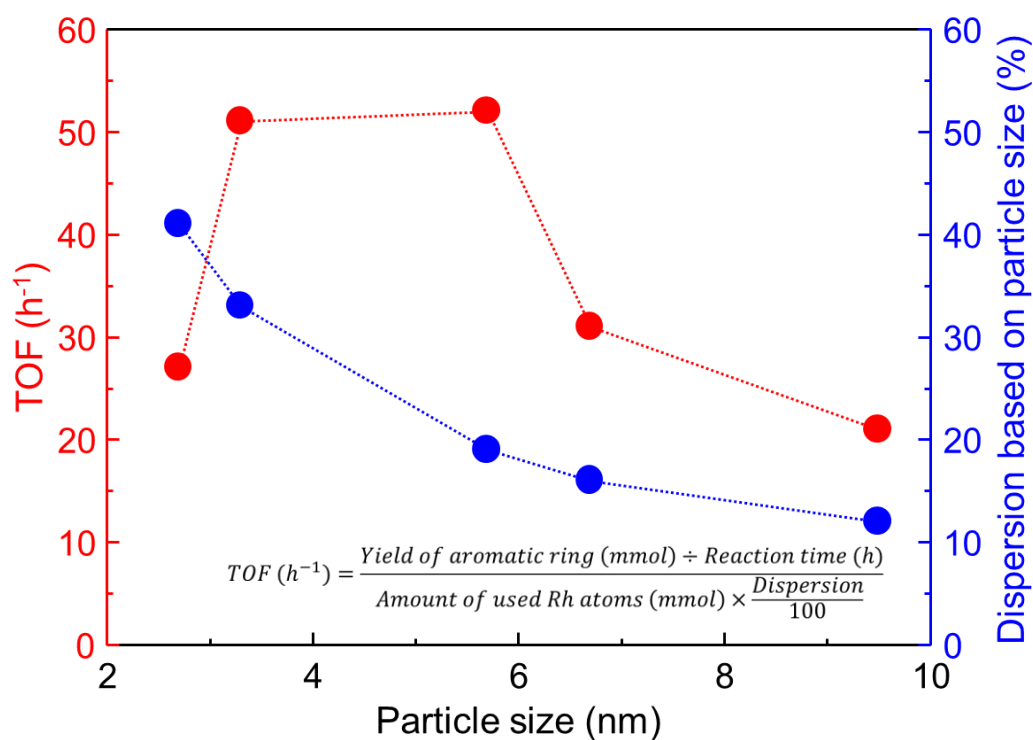


Fig. 4-10. Particle size-dependence of the dispersion and TOF at low conversion-region in nitrile hydrogenation over Rh-PVP catalyst under ambient conditions. Dispersion and TOF were calculated by equation inserted in Fig. 3-6 and Fig. 4-10, respectively.

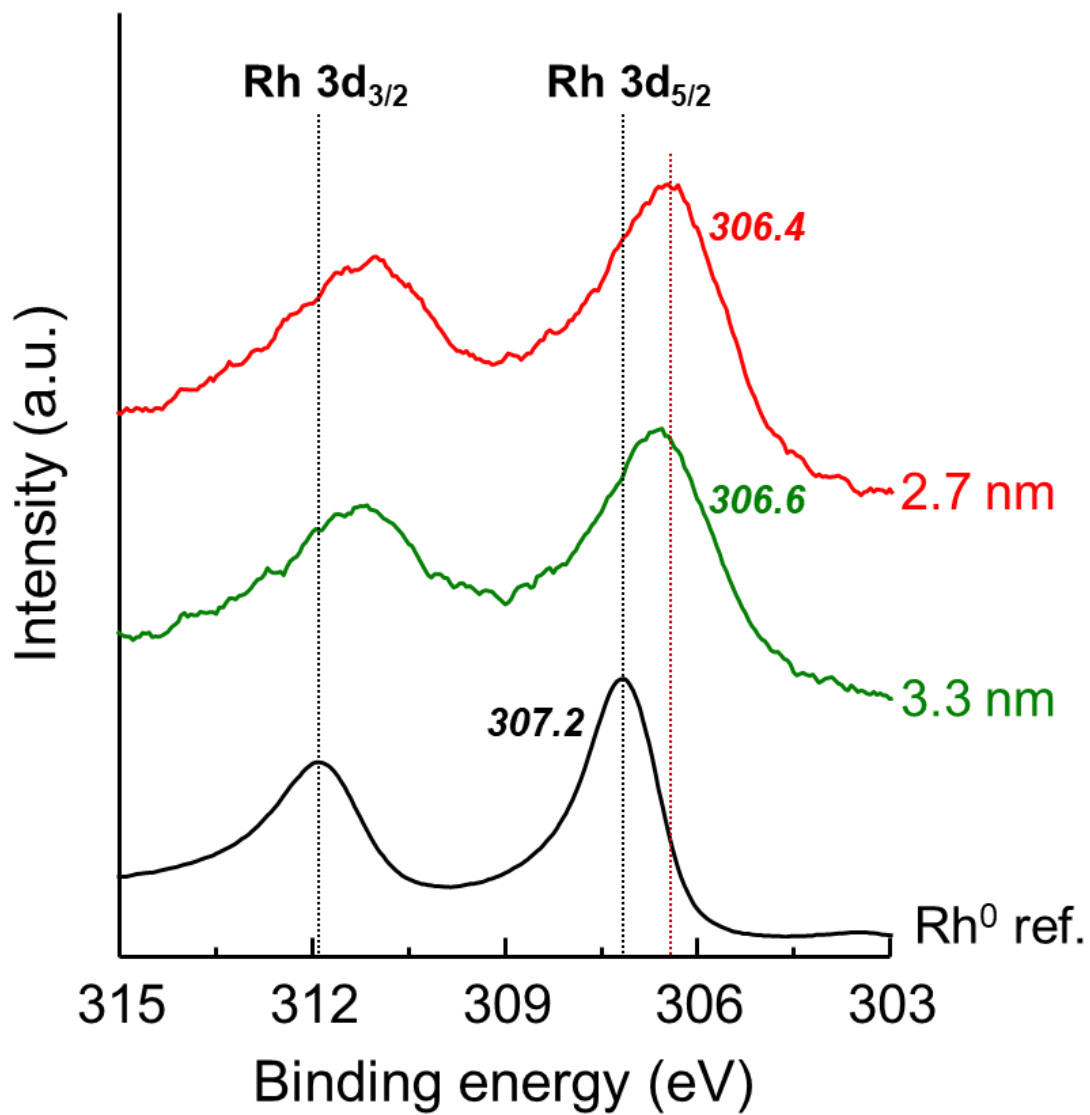


Fig. 4-11. XP spectra of Rh 3d orbital of the Rh-PVP catalysts with different particle sizes.

4-4. ニトリルの水素化による 2 級アミンの選択的合成

本項では、2 級イミンの次に選択的合成が難しい 2 級アミンを常温常圧下で選択的に合成することを試みた。活性金属のスクリーニングでは Pt-PVP ナノ粒子上で 2 級アミンが選択的に得られたため(Table 4-4), Pt ナノ粒子の高活性化を目的にバイメタル化を検討した。benzonitrile をモデル基質とし、マイクロ波液相還元法で合成した RuPt, RhPt, PdPt, IrPt-PVP ナノ粒子を用いて常温常圧下での反応実験を行った。その結果、PdPt-PVP が最も優れた触媒性能を示し、5 h の反応で 100%の転化率と 87%の 2 級アミン収率を得ることに成功した(Table 4-5)。一方、モノメタルで高い活性を示す Rh と複合させた場合では、73%の転化率と 52%の 2 級イミン収率が得られた。液相還元法で Rh と Pt を複合させる場合、両者の酸化還元電位の差が大きく、Pt が易還元性であるため、Rh(shell)-Pt(core)の構造が形成すると予想され、ナノ粒子表面が主に Rh で構成されているために 2 級イミンが選択的に得られたと考えられる。

次に、PdPt-PVP ナノ粒子の金属組成が触媒性能に与える影響を評価した。benzonitrile をモデル基質とし、マイクロ波液相還元法で合成した 4 ~ 5 nm の Pd, PdPt(90:10), PdPt(70:30), PdPt(50:50), PdPt(30:70), PdPt(10:90), Pt-PVP を用い、常温常圧下で 2 h の反応実験を行った(Fig. 2-6, 2-29, 4-12)。まず、PdPt(90:10)は Pd と同程度の 1 級アミン選択性を示した。これは、PdPt(90:10)の表面が主に Pd 原子で構成されているためと考えられる。一方 Pt 組成が 30%以上の場合では、2 級アミンの選択性が向上した。これは、Pt 組成の増加に伴い 2 量体の形成に有効な Pt 原子がナノ粒子表面に露出したためと考えられる。さらに、ニトリルの転化率は Pt 組成に対して火山型の傾向で変化し、PdPt(50:50)が最も高い転化率を示した。PdPt ナノ粒子はランダム合金構造であることから(Fig. 2-30, 2-31), 本実験結果は等量の Pd と Pt 原子が均一に混ざり合い、Pd と Pt が隣り合うことで高い活性が発現することを意味している。

次に、PdPt(50:50)ナノ合金の XAFS 分析を行った。Pt L₃ 端の XANES 領域では、合金化によってホワイトラインの吸収強度が低下し、Pt がメタリックな状態へ変化することが明らかとなった(Fig. 4-13)。また Pd K 端では変化が小さいものの、合金中の Pt 組成が増加するにつれて吸収強度が増加し、Pd がカチオニックな状態へ変化することが分かった(Fig. 4-14)。本結果は、合金中の Pd が Pt へ電子を供与していることを示唆しており、この電子状態の変化も高活性発現に寄与したと考えられる。また、この電子移動が起こるためには Pd と Pt が隣り合う必要があるため、等量の Pd と Pt が均一に混ざり合った PdPt(50:50)ナノ合金が最も高い活性を示したと推察される。

次に、PdPt(50:50)ナノ合金の粒径を最適化した。benzonitrile をモデル基質とし、マイクロ波液相還元法で合成した 3.9, 4.6, 6.8, 8.4 nm の PdPt(50:50)ナノ合金を用いて常温常圧下での反応実験を行った(Fig. 2-33)。その結果、3.9 nm PdPt(50:50)ナノ合金が最も優れた触媒性能を示し、2 h の反応で 92%の転化率と 81%の 2 級アミン収率を得た(Fig. 4-15)。各サンプルでの TOF と分散度を算出したところ、小粒径化によって TOF と分散度が共に向上し、これらの相乗効果によって 3.9 nm サンプルが最も高い触媒重量当たりの活性を示したことが分かった(Fig. 4-16)。また、3.9 nm PdPt(50:50)ナノ合金を用いた時の TOF は Pd や Pt モノメタルの約 10 倍に相当することが明らかとなった。

次に小粒径化によって TOF が向上する理由を明らかとするため、CO をプローブとした FT-IR 分析により金属ナノ粒子の表面状態を観察した。Pd モノメタルでは低波数側に Pd⁰₂(CO)や Pd⁰₃(CO)に帰属されるブロードピーク(1881 cm⁻¹)が顕著に見られ、Pt モノメタルでは高波数側に Pt⁰(CO)に帰属されるピーク(2048 cm⁻¹)が顕著に見られた(Fig. 4-17)^{[9],[10]}。一方、3.9 nm PdPt(50:50)では低波数側と高波数側の両方に顕著な吸収ピークが見られた。2035 cm⁻¹ のピークは Pt⁰(CO)、1857 cm⁻¹ のピークはブロードであるため Pd と Pt から成るブリッジもしくはホロウサイトに吸着した CO に帰属され、Pd モノメタルとピーク位置が異なることから Pd と Pt 原子の両方が最表面に露出していることが示唆された。また、Pt⁰(CO)に帰属されるピーク(2035 cm⁻¹)は Pt モノメタルのそれと比較して低波数側へシフトしており、本結果からも Pt が電子リッチな状態へ変化していることが分かった。しかし 8.4 nm PdPt(50:50)では、Pt⁰(CO)に帰属されるピーク(2047 cm⁻¹)に顕著なシフトが見られず、スペクトルの形状が Pt モノメタルに類似していることから、Pt 原子が主に最表面へ露出していることが示唆された。つまり、ナノ粒子表面の合金化度には粒径依存性があり、小粒径化によって Pd と Pt が混ざり合ったナノ粒子表面が形成するため、反応の TOF が向上すると考えられる。

次に反応速度のニトリル濃度依存性及び水素圧依存性を評価し、反応次数を算出した。Pd や Pt モノメタルを用いた場合では、ニトリルの濃度や水素圧に比例して反応速度が増加し、正の反応次数が得られたことから、ニトリルと水素の活性化の両方が律速段階に関係していると考えられる(Fig. 4-18)。実条件よりもニトリルの濃度が濃い領域では Pt 上で負の反応次数が得られ、これは Pt 表面がニトリルで被毒されたためと考えられる。一方 PdPt(50:50)ナノ合金を用いた場合では、ニトリルの反応次数がほぼ 0 であるのに対し、水素の反応次数が大きくなることが分かった。つまり PdPt(50:50)ナノ合金上では、ニトリルの水素化が速く、相対的に水素の解離が律速であると考えられる。

以上の実験結果から予想されるニトリルの活性化メカニズムを Fig. 4-19 に示す。PdPt(50:50)ナノ合金では電子移動により $\text{Pd}^{\delta+}\text{Pt}^{\delta-}$ 表面が形成し、 $\text{C}^{\delta+}\equiv\text{N}^{\delta-}$ 基が異符号同士でナノ粒子上に吸着する。そして $\text{C}^{\delta+}\equiv\text{N}^{\delta-}$ 基が電子リッチな Pt からの電子逆供与により活性化されるため、Pd や Pt モノメタルでは律速である 1 級イミンへの水素化が速やかに進行する。このように Pd と Pt が共存することでニトリルの転化率が向上する。次に 2 級アミンの選択的合成に有効な Pt が最表面へ露出しているため、短時間で 2 級アミンを高収率で得ることが可能になる。さらに、PdPt(50:50)ナノ合金では中間体であるイミンが瞬時に水素化され、イミンとアミンの副反応が抑制されることで、形成した 2 級アミンの過反応が起こらず、Pt モノメタルよりも高い 2 級アミンの選択率が得られる。

次に 3.9 nm PdPt(50:50)ナノ合金をヤシガラ活性炭に 5 wt% で担持し、基質拡張実験を行った。電子吸引性の官能基を有するニトリルを用いた場合では、僅か 2 h で 2 級アミンが選択的に得られた(Fig. 4-20)。これは、シアノ基のカーボンがよりカチオン性な状態となり、電子リッチな Pt 上への吸着が促進されたためと考えられる。一方、電子供与性の官能基を有するニトリルを用いた場合でも、3 h 程度で 2 級アミンを選択的に得ることができた。次に、芳香環を有さない脂肪族ニトリルを用いた場合では、長時間反応においても高い転化率と収率は得られなかった。これは、シアノ基の分極が弱く、電子リッチな Pt との相互作用が弱いためと考えられる。本実験により、PdPt(50:50)ナノ合金は様々な芳香族ニトリルへ適応可能であることが明らかとなった。

最後に、3.9 nm PdPt(50:50)/activated carbon を用いて触媒の再利用試験を行った。再利用試験では、反応終了後の触媒を EtOH と diethyl ether で洗浄・凝析し、乾燥後の触媒粉末を再度反応に使用した。その結果、繰り返し使用によって活性が徐々に低下し、5 回使用時では活性が半減することが明らかとなった(Fig. 4-21)。そこで次に、触媒のリーチング試験を行った。リーチング試験では、反応開始 1 h 後に反応液から触媒を取り除き、残差を再度反応させた。その結果、反応開始 2 h まで転化率に変化が見られず、触媒のリーチングは起きていないことが分かった(Fig. 4-22)。次に反応前後における触媒の TEM 像を比較した。その結果、反応前ではナノ粒子が担体上に高分散していたが、反応後ではそれらが凝集することが明らかとなった(Fig. 4-23)。つまり、繰り返し使用によって PdPt ナノ合金が凝集し、金属表面積が減少するため、活性が低下したと考えられる。一方、EDX 分析では Pd L と Pt L のマッピング像が重なり、凝集後においてもランダム合金構造が維持されることが明らかとなった。

本 PdPt ナノ合金は凝集後においてもランダム合金構造が維持されるため、Pd や Pt モノメタルよりも高い活性を示す(Table 4-6)。また、本触媒は従来触媒よりも温和な条件で使用でき、世界最高の 2 級アミン合成活性を有することが明らかとなった^{[3], [6], [8]}。

Table 4-4. Reaction results of nitrile hydrogenation over various catalysts under 25 °C and 1 bar.

$$\text{Ph-CN} \xrightarrow[25\text{ }^\circ\text{C, 1 bar, 2 h in MeOH}]{1\text{ mol\% cat.}} \text{Ph-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{Ph-CH=CH-Ph} + \text{Ph-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-Ph}$$

 (1) (2) (3)

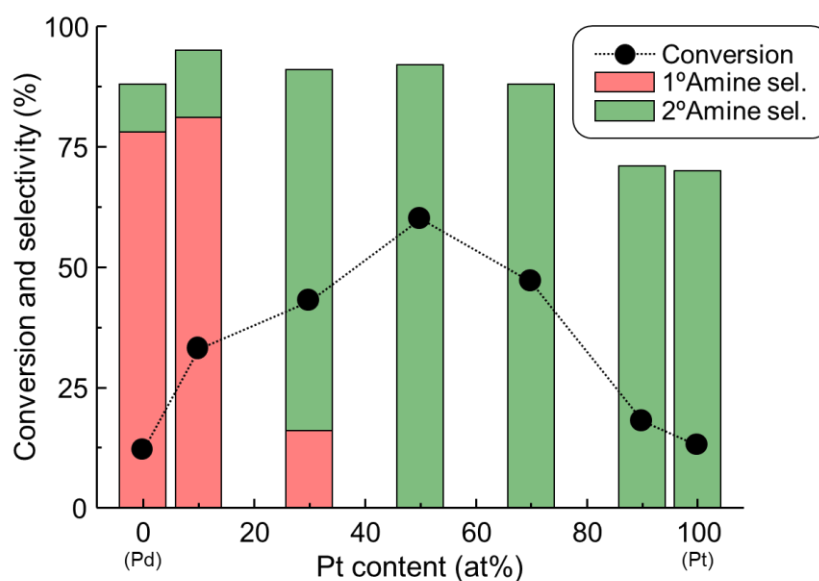
Catalyst	Size (nm)	PVP (wt%)	Conv. (%)	Yield (%)		
				(1)	(2)	(3)
Ru-PVP	3.2	81.8	0	0	0	0
Rh-PVP	5.0	82.0	21	0	13	0
Pd-PVP	4.9	82.0	12	9	0	1
Ir-PVP	1.8	78.7	5	0	0	3
Pt-PVP	4.3	71.7	13	0	1	9

Table 4-5. Reaction results of nitrile hydrogenation over Pt-based bimetallic nanoparticles under 25 °C and 1 bar.

$$\text{Ph-CN} \xrightarrow[25\text{ }^\circ\text{C, 1 bar, 5 h in MeOH}]{1\text{ mol\% cat.}} \text{Ph-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{Ph-CH=CH-Ph} + \text{Ph-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-Ph}$$

 (1) (2) (3)

Catalyst	PVP (wt%)	Conv. (%)	Yield (%)		
			(1)	(2)	(3)
RuPt-PVP	78.1	9	0	7	1
RhPt-PVP	77.9	73	1	52	4
PdPt-PVP	78.5	100	10	0	87
IrPt-PVP	77.5	16	0	0	6

**Fig. 4-12.** Metal proportion-dependence of the activity and selectivity in nitrile hydrogenation over PdPt nanoparticles.

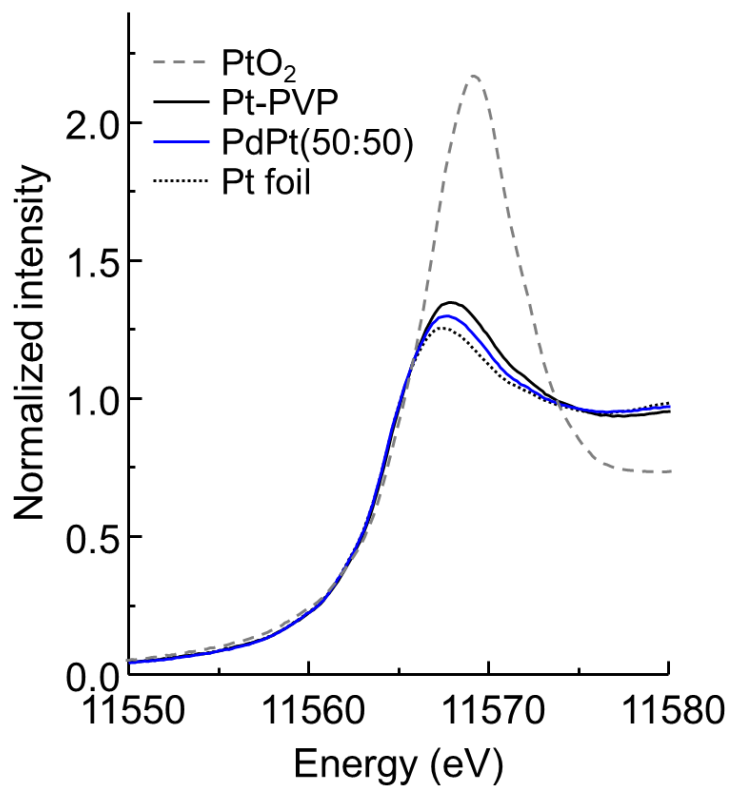


Fig. 4-13. XANES spectra of Pt L₃ edge of the PdPt(50:50) nanoparticles.

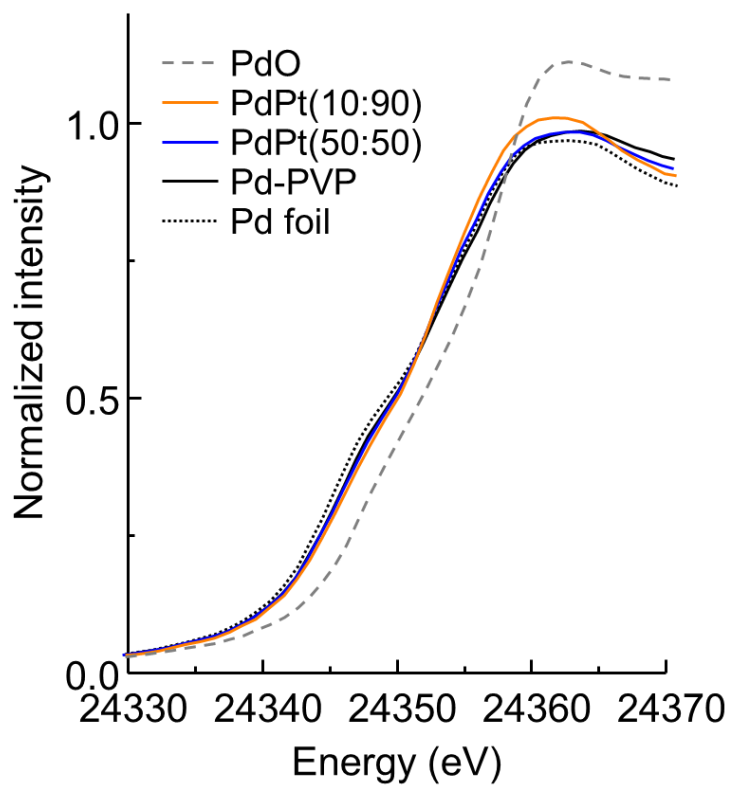


Fig. 4-14. XANES spectra of Pd K edge of the PdPt(10:90) and (50:50) nanoparticles.

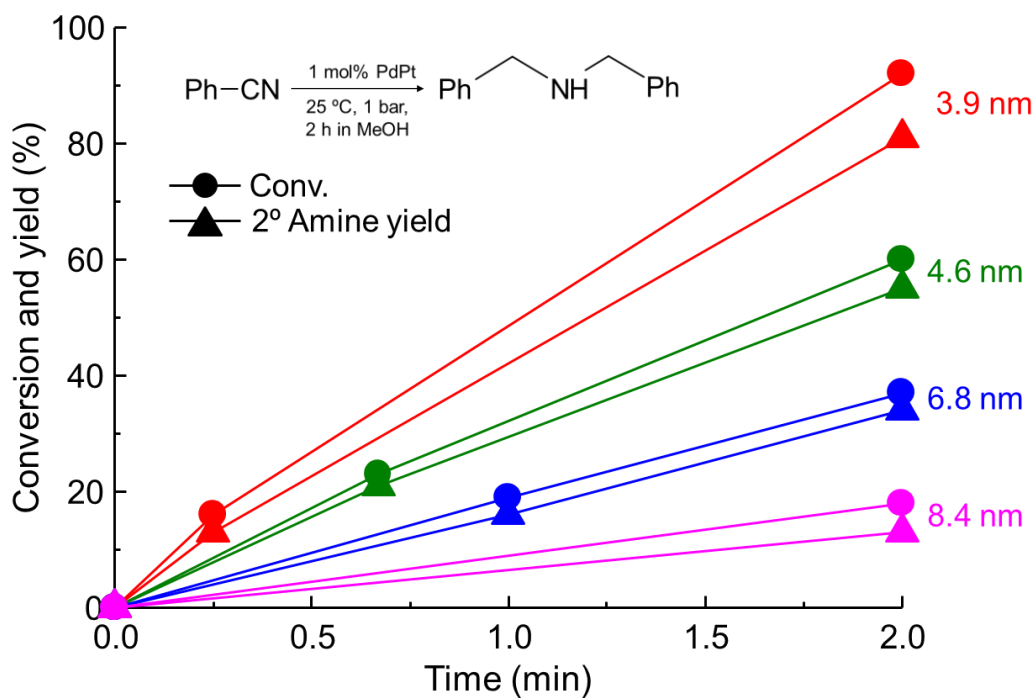


Fig. 4-15. Time course in hydrogenation of benzonitrile at 25 °C under 1 bar of H₂ over PdPt(50:50) nanoparticles with different particle sizes.

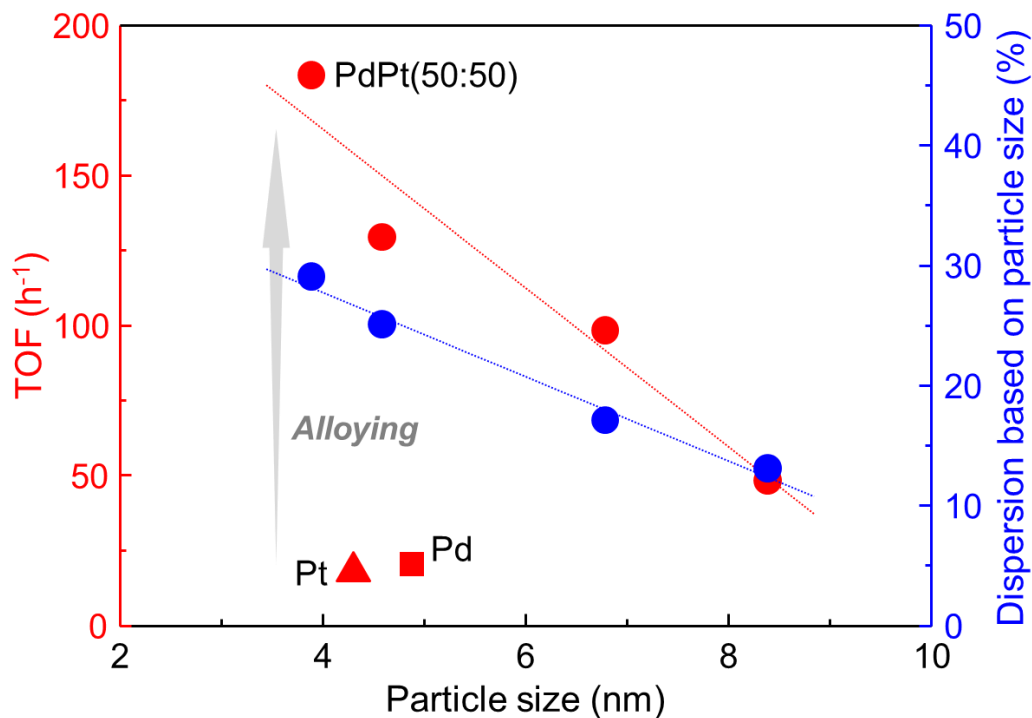


Fig. 4-16. Particle size-dependence of the activity per catalyst weight in nitrile hydrogenation over PdPt(50:50) nanoparticles under ambient conditions. Dispersion and TOF were calculated by equation inserted in Fig. 3-6 and Fig. 4-10, respectively.

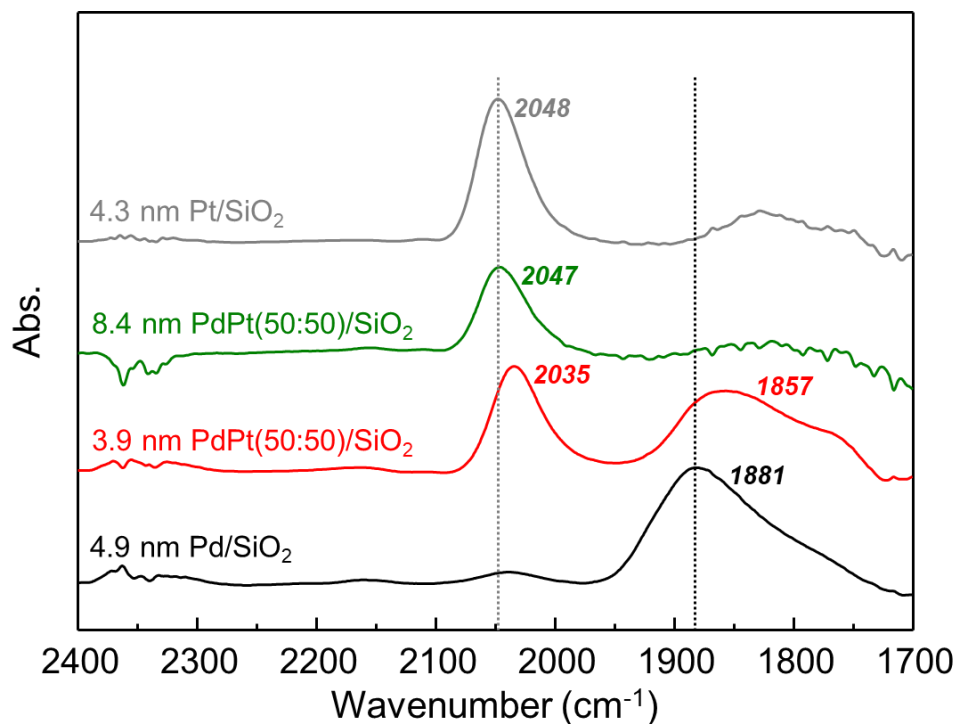


Fig. 4-17. FT-IR spectra of CO adsorbed on 4.9 nm Pd, 4.3 nm Pt, 3.9 nm PdPt and 8.4 nm PdPt/SiO₂. These spectra were recorded after purging residual CO by He flow.

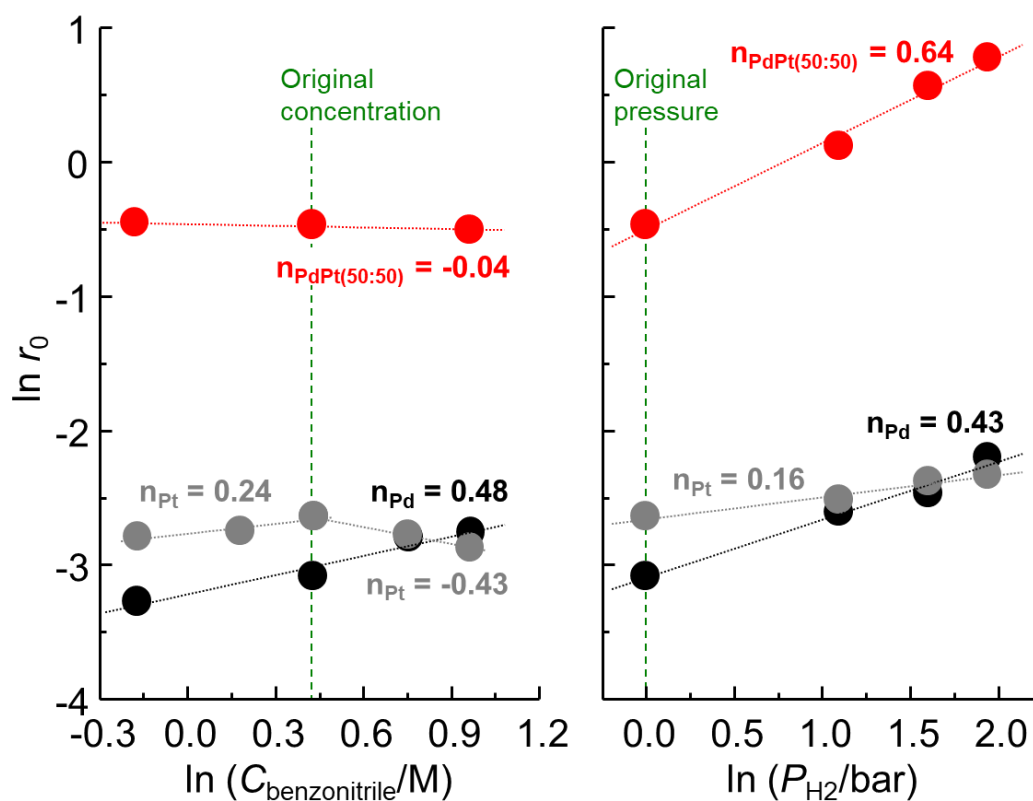


Fig. 4-18. Reaction rate-dependence of concentration of benzonitrile (left) and H₂ pressure (right) over 4.9 nm Pd, 4.3 nm Pt and 3.9 nm PdPt nanoparticles.

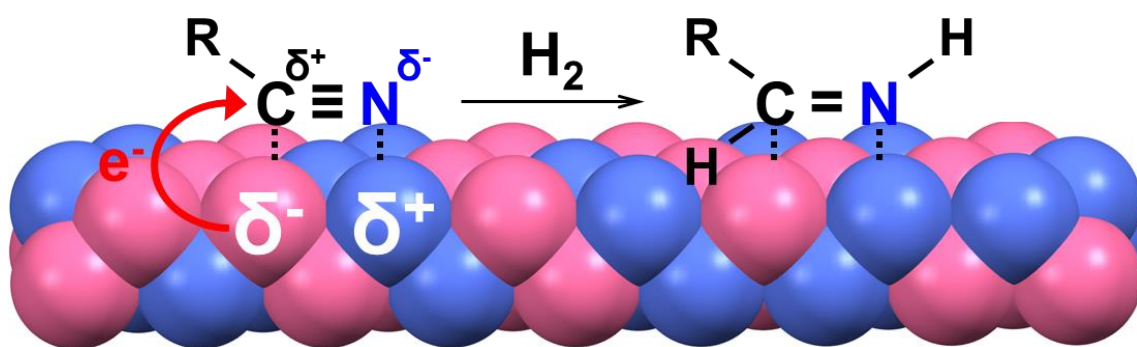


Fig. 4-19. Plausible mechanism of the nitrile-activation over PdPt(50:50) nanoparticles.

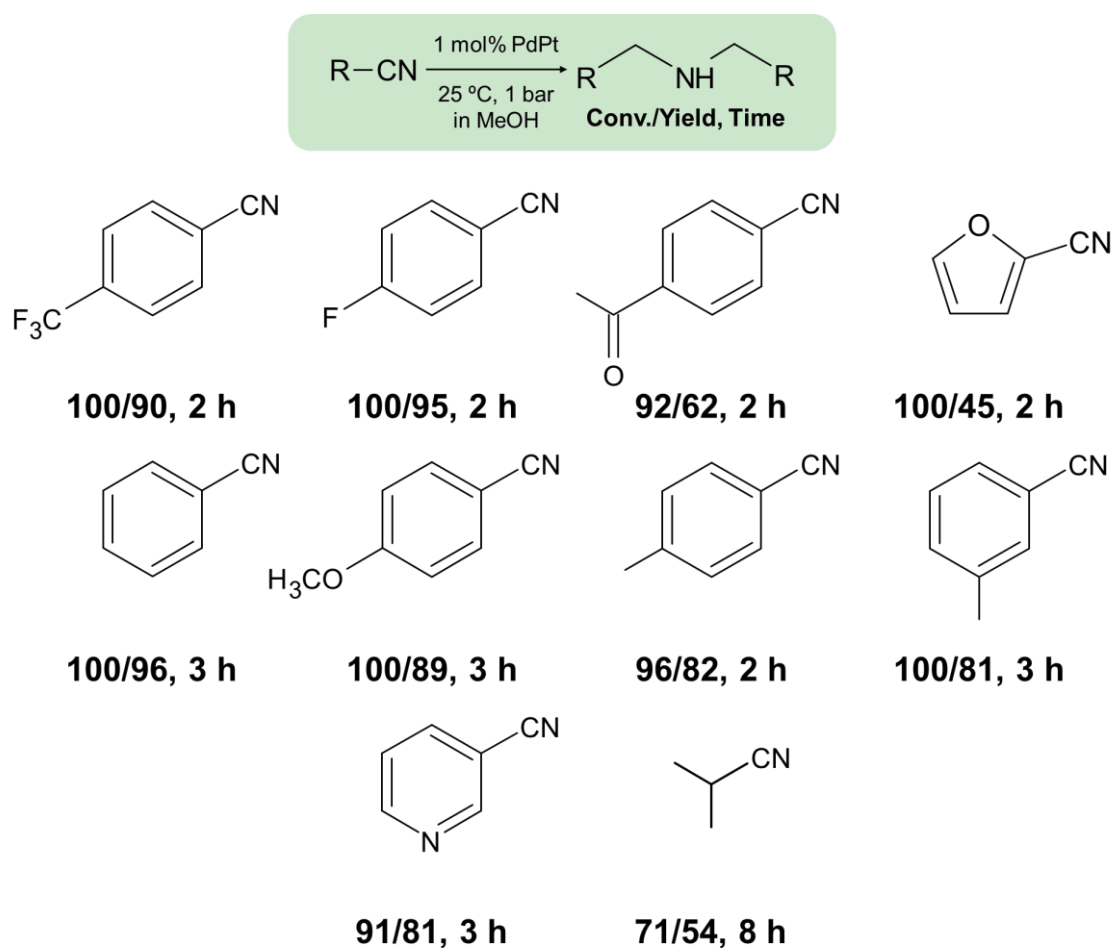


Fig. 4-20. Substrate scope in nitrile hydrogenation over 3.9 nm PdPt(50:50)/activated carbon.

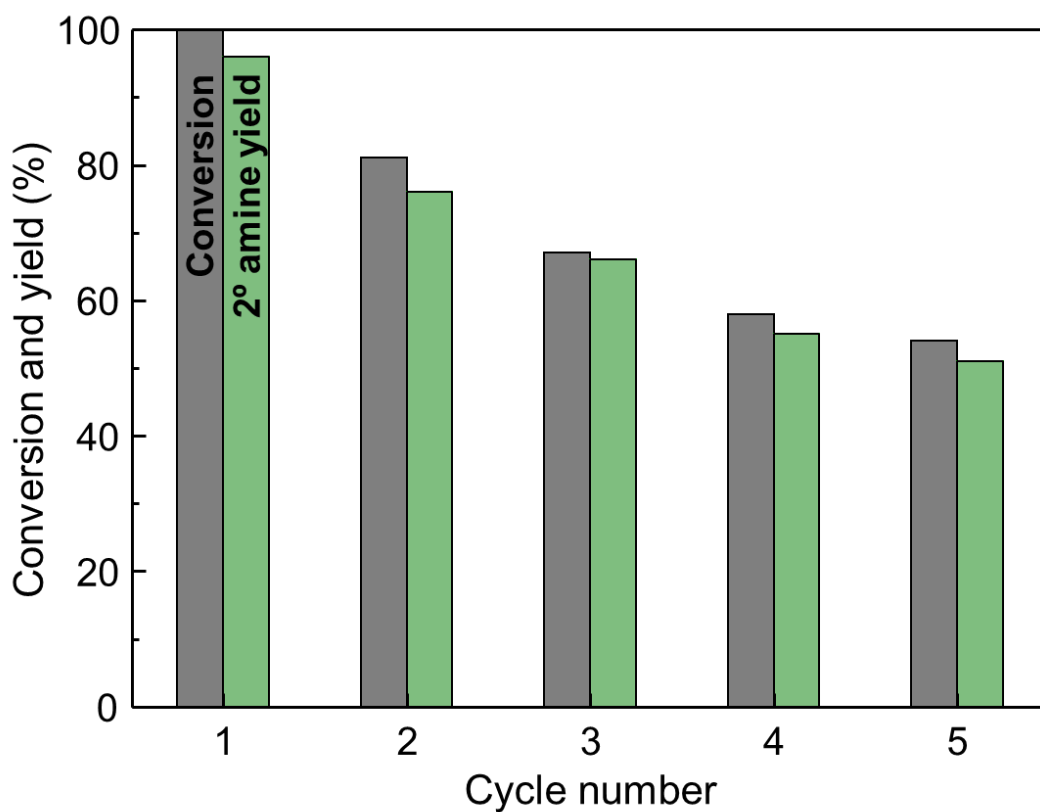


Fig. 4-21. Recycling test with 3.9 nm PdPt(50:50)/activated carbon.

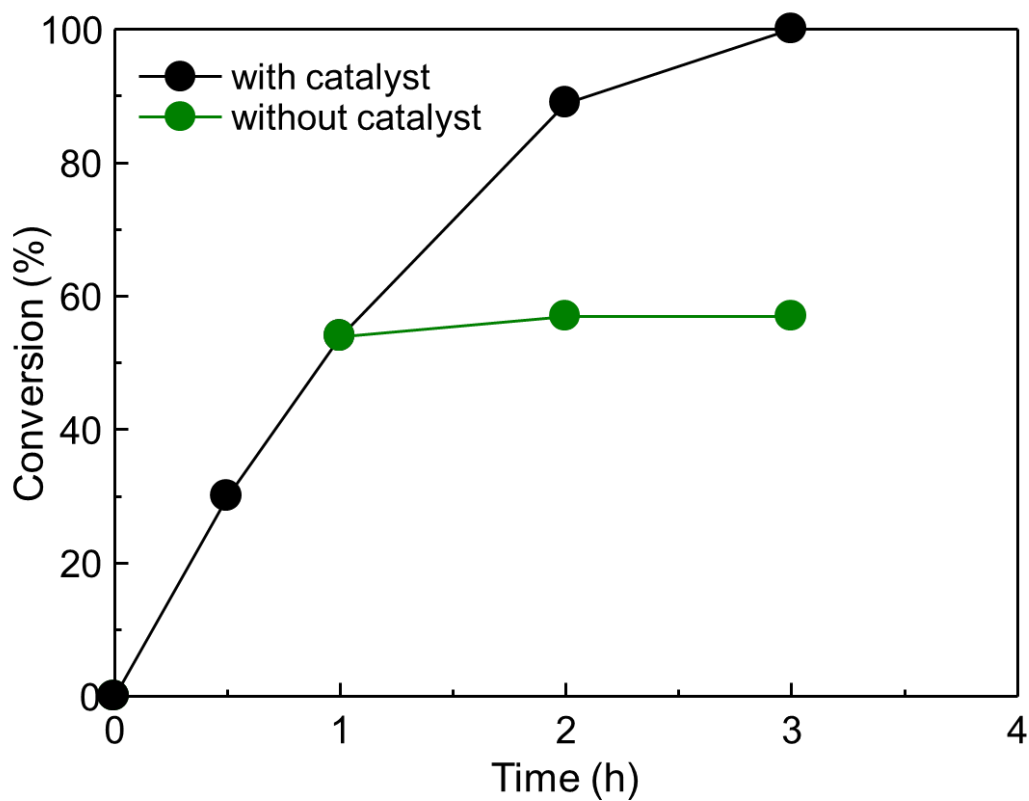


Fig. 4-22. Leaching test with 3.9 nm PdPt(50:50)/activated carbon.

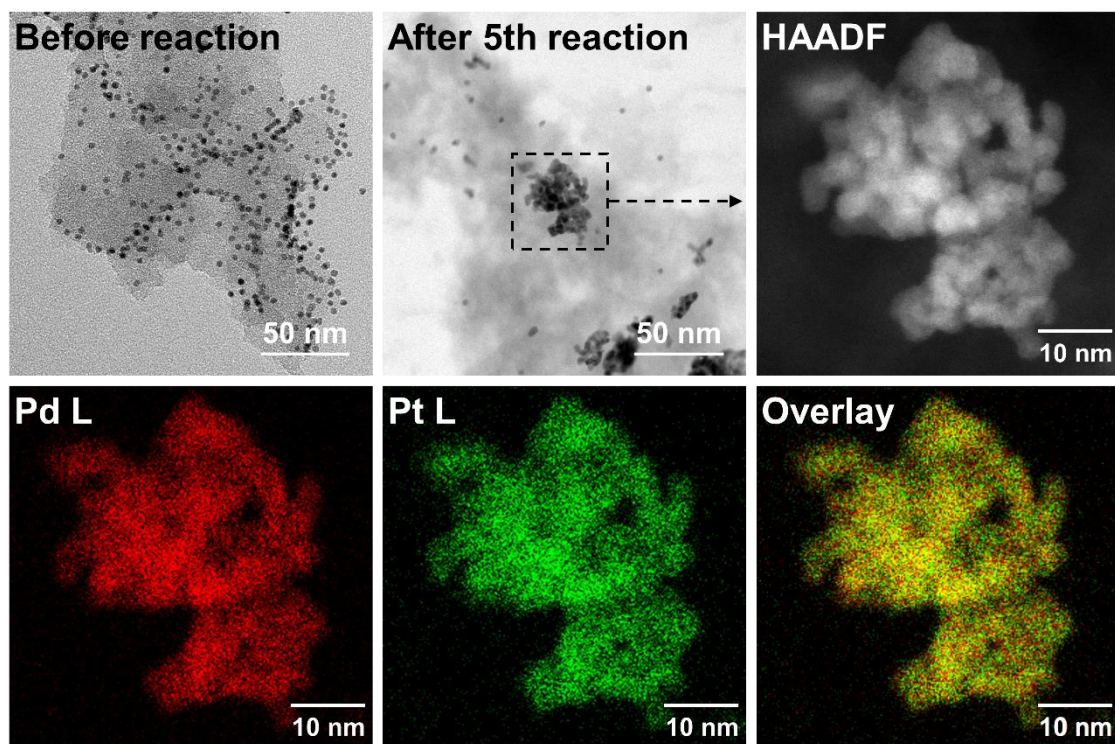
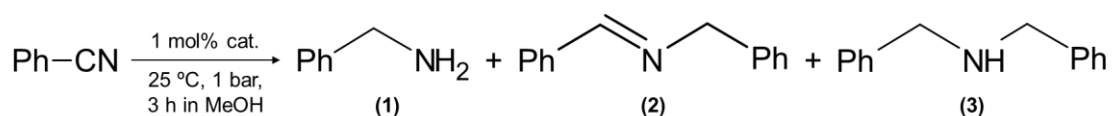


Fig. 4-23. TEM and STEM images of 3.9 nm PdPt(50:50)/activated carbon before and after reaction. EDX mappings were recorded for aggregated nanoparticles after reaction.

Table 4-6. Comparison of catalytic performance in nitrile hydrogenation over Pd, Pt and PdPt(50:50) nanoparticles.



Catalyst	Conv. (%)	Yield (%)		
		(1)	(2)	(3)
PdPt(50:50)-PVP/C (fresh)	100	0	0	96
PdPt(50:50)-PVP/C (after 5th)	54	0	1	51
Pd-PVP (fresh)	14	10	0	1
Pt-PVP (fresh)	20	0	1	15

4-5. 結論

本章では、PVP 保護金属ナノ粒子をニトリルの水素化反応へ応用し、化学産業上
有用なアミンやイミンを温和な条件下で選択的に合成することを検討した。また、ナノ
粒子の粒径制御や合金化がニトリルの水素化性能に与える影響を評価した。以下に
まとめを示す。

- 2 級イミンの選択的合成には Rh-PVP ナノ粒子が有効であり、MeOH を溶媒とするこ
とで高いニトリル転化率と 2 級イミン収率が得られる。これは、MeOH の誘電率が高く、
PVP で保護された Rh ナノ粒子が MeOH 中で高分散するためである。
- 2 級イミンが Rh ナノ粒子上で選択的に得られる理由は、形成した 2 級イミンが Rh 上
から脱離しやすく、残存したニトリルが優先的に水素化されるためである。一方、Pt ナ
ノ粒子上では 2 級アミンが選択的に得られ、これは形成した 2 級イミンが瞬時に 2 級
アミンへ水素化されるためである。
- Rh-PVP ナノ粒子は様々な芳香族ニトリルを 2 級イミンへ変換することができ、少なく
とも 3 回の再使用が可能である。
- Rh-PVP ナノ粒子は活性化前処理を必要とせず、従来の担持型 Rh 触媒よりも高い 2
級イミンの合成活性を示す。これは、Rh-PVP ナノ粒子がよりメタリックな電子状態であ
ると共に、MeOH 溶媒中で高分散するためである。
- Rh-PVP ナノ粒子の過度な小粒径化は反応の TOF を低下させる。これは、Rh ナノ粒
子表面の電子密度と配位不飽和性が過剰となり、分極したシアノ基が Rh 上で極度
に安定化するためと考えられる。そのため、高い TOF と Rh 分散度が得られる 3.3 nm
Rh-PVP を用いることで、常温常圧におけるニトリルからの 2 級イミン合成が可能にな
る。本研究は常温常圧でニトリルを 2 級イミンへ変換した世界で初めての例である。
- 2 級アミンの選択的合成に有効な Pt に等量の Pd を合金化させることで、極めて高い
2 級アミンの合成活性を得ることができる。これは、等量の Pd と Pt 原子が均一に混ざ
り合って隣り合うことと、これらの電子状態が変化するためである。
- PdPt(50:50)ナノ合金を用いたニトリルの水素化反応では、小粒径化によって触媒重
量当たりの活性が大きく向上する。これは、小粒径化によって反応の TOF と金属分
散度が増加するためである。特に TOF は粒径依存性が強く、これは小粒径化によっ

てナノ粒子表面の合金化度が向上するためである.

- PdPt(50:50)ナノ合金では Pd^δPt^δ表面が形成し, ニトリルや反応中間体の水素化が促進される. また, 2 級イミンの選択的合成に有効な Pt が最表面に露出しており, 形成した 2 級アミンの過反応が起こりにくいため, 短時間で 2 級アミンを選択的に高収率で得ることができる.
- PdPt(50:50)ナノ合金は様々な芳香族ニトリルを数時間で 2 級アミンへ変換することができる. 特に電子吸引性の官能基を有するニトリルは, シアノ基のカーボンがよりカチオニックな状態であるため, 電子リッチな Pt 上への吸着が促進され, 反応速度が向上する.
- PdPt(50:50)ナノ合金の繰り返し使用では, ナノ粒子の凝集が起こるため活性が徐々に低下する. しかし, 凝集後においてもランダム合金構造が維持されるため, Pd や Pt モノメタルよりも高い活性が得られる. 本 PdPt(50:50)ナノ合金は従来触媒よりも温和な条件での使用が可能であり, 世界最高の 2 級アミン合成活性を有している.

4-6. 引用文献

- [1] G. Marzaro, A. Guiotto, A. Chilin, *Green Chem.*, **2009**, 11, 774-776
- [2] L. Liu, Z. Wang, X. Fu, C. Yan, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 5692-5695
- [3] A. Galan, J. De Mendoza, P. Prados, J. Rojo, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 452-454
- [4] R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7854-7855
- [5] J.-H. Choi, M. H. G. Precht, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 1023-1028
- [6] Y. Monguchi, M. Mizuno, T. Ichikawa, Y. Fujita, E. Murakami, T. Hattori, T. Maegawa, Y. Sawama, H. Sajiki, *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 10939-10944
- [7] Y. Liu, S. He, Z. Quan, H. Cai, Y. Zhao, B. Wang, *Green Chem.*, **2019**, 21, 830-838
- [8] Z.-F. Jiao, J.-X. Zhao, X.-N. Guo, X.-L. Tong, B. Zhang, G.-Q. Jin, Y. Qin, X.-Y. Guo, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 2266-2272
- [9] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 1179-1201
- [10] J. Prinz, R. Gaspari, Q. S. Stöckl, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, C. A. Pignedoli, D. Passerone, R. Widmer, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 12260-12265

第 5 章 総括

本研究ではマイクロ波加熱を利用することで、均一な貴金属ナノ粒子の短時間合成法を開発した。さらに密閉合成バイアルやマイクロ波の急速加熱効果を活用し、1つの合成パラメーターを変えるだけでナノ粒子のサイズ制御や合金化を可能とする手法を確立した。これにより、気相での CO 酸化反応や液相でのニトリルの水素化反応で既報よりも優れた性能を示す金属ナノ粒子触媒の開発に成功した。さらに、この優れた触媒性能がナノ粒子の状態制御によって発現する電子状態や構造の変化に由来することを明らかにした。以下に第 2 章から第 4 章のまとめを示す。

第 2 章では、マイクロ波加熱を液相還元法の熱源として応用し、均一な金属ナノ粒子の短時間合成を可能にした。また、従来法では使用が困難だった EtOH を還元剤とすることで、同一合成条件下で 3 nm 前後の Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子が得られることを見出した。さらに本研究では密閉バイアルを用いることでアルコールの還元力や還元速度がナノ粒子のサイズに与える影響を独立して評価した。その結果、各金属の還元特性を体系化することに成功し、既報で報告例のない「1 パラメーターを変えるだけで金属ナノ粒子のサイズを制御する」手法を確立した。本マイクロ波液相還元法はバイメタルナノ粒子の合成にも適応可能であり、急速加熱効果によって熱力学的に固溶化が難しい Pd と Pt のランダム合金ナノ粒子が得られることを見出した。

第 3 章では、Rh ナノ粒子の物理化学的特性の違いが CO 酸化活性に与える影響を評価した。その結果、Rh ナノ粒子の小粒径化により CO 化学吸着量と反応の TOF が向上し、高い触媒重量当たりの活性が得られることが分かった。また、小粒径化によって Rh ナノ粒子表面の電子密度と配位不飽和性が向上し、従来触媒では困難だった O₂ 分子の活性化が促進されるため、反応の TOF が向上することを見出した。保護剤である PVP 量の最適化では、5 等量の PVP を用いて合成された Rh ナノ粒子が高い触媒重量当たりの活性を示し、最適な PVP 量が既報の約半量であることを見出した。さらに *Operando* XAFS-IR 分析により、Rh-PVP ナノ粒子触媒を用いた CO 酸化反応では Rh^{x+}(CO) が高活性な反応中間体であり、本活性サイトが反応ガス下での昇温過程で形成することを世界で初めて発見した。また、この高活性な Rh^{x+}(CO) サイトは電子リッチかつ配位不飽和な Rh ナノ粒子上で O₂ が反応過程で活性化されることにより形成すると結論した。

第 4 章では、PVP 保護金属ナノ粒子をニトリルの水素化反応用触媒として応用し、温和な条件下で化学産業上有用なアミンやイミンを選択的に合成することを検討した。

その結果, Rh ナノ粒子上ではニトリルの競争吸着現象が発現することを見出し, Rh ナノ粒子によるニトリルからの 2 級イミン合成を世界で初めて実証した. さらに, Rh ナノ粒子の粒径を精密に最適化することで, 常温常圧におけるニトリルからの 2 級イミン合成に世界で初めて成功した. またニトリルからの 2 級アミン合成では, Pt に等量の Pd を固溶化させることで, 極めて高い触媒活性が発現することを見出した. さらに, PdPt ナノ合金の組成や粒径を精密に最適化することで, 世界最高の 2 級アミン合成活性を有する触媒を開発することに成功した.

今後の展望として, マイクロ波液相還元法により金属ナノ粒子の露出結晶面や構造を制御することで, 金属ナノ粒子の更なる高性能化が可能だと期待される. また, 加熱条件の最適化により, 様々な元素を組み合わせたランダム合金ナノ粒子の合成も可能だと予想され, 本マイクロ波液相還元法は高性能な触媒を開発することにおいて無限の可能性を秘めている. さらに, マイクロ波液相還元法で得られた金属ナノ粒子の設計指針を単金属ナノ粒子の合成に応用することで, 高性能かつ安価な触媒の開発が可能となろう. 一方ニトリルの水素化反応では, PdPt(50:50)ナノ合金を用いることで 2 級アミンの選択的合成に成功したが, PdPt(90:10)を用いた場合には 1 級アミンが選択的に得られ, 本結果は反応ルートがナノ合金の組成に依存することを意味している. 合成ルートを変幻自在にスイッチし, 1 級アミン, 2 級イミン, 2 級アミンのそれぞれを選択的に合成できる Chemodivergent 触媒は未だ報告されていないが, これらの選択的合成に有効な Pd, Rh, Pt を合金化させ, 金属組成を変化させることにより, 前人未達の Chemodivergent 合成が達成されると期待される.

今日までに多くの高性能な金属ナノ粒子触媒が開発されているが, 環境やエネルギー問題の解決には更なる触媒の高性能化が必要である. これらの問題が世界から根絶された日が一日でも早く訪れることを願い, 触媒化学および材料合成化学分野の更なる発展を期待して, 本研究の結びとする.

本研究で発表された学術論文

第2章, 第3章

Facile Synthesis of Size-controlled Rh Nanoparticles via Microwave-assisted Alcohol Reduction and Their Catalysis of CO Oxidation, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Tomokazu Yamamoto, Dongshuang Wu, Kohei Kusada, Hirokazu Kobayashi, Syo Matsumura, Hiroshi Kitagawa, Katsutoshi Nagaoka, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1254-1257

第2章, 第4章

Selective Hydrogenation of Nitriles to Secondary Imines over Rh-PVP Catalyst under Mild Conditions, Yoshihide Nishida, Chandan Chaudhari, Hirotaka Imatome, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 938-940

第2章, 第4章

Preparation of Noble-metal Nanoparticles by Microwave-assisted Chemical Reduction and Evaluation as Catalysts for Nitrile Hydrogenation under Ambient Conditions, Yoshihide Nishida, Yuichiro Wada, Chandan Chaudhari, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2019**, 62, 220-227

第2章, 第3章

マイクロ波液相還元法によって調製した Rh ナノ粒子の局所的な配位構造の解析, 西田吉秀, 和田雄一郎, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, *日本電磁波エネルギー応用学会論文誌*, **2019**, 3, 1-5

その他の学術論文

- [1] Solid-Solution Alloying of Immiscible Ru and Cu with Enhanced CO Oxidation Activity, Bo Huang, Hirokazu Kobayashi, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 4643-4646
- [2] A CO Adsorption Site Change Induced by Copper Substitution in a Ruthenium Catalyst for Enhanced CO Oxidation Activity, Bo Huang, Hirokazu Kobayashi, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Masaaki Haneda, Wei Xie, Yusuke Nanba, Michihisa Koyama, Fenglong Wang, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 2230-2235
- [3] Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions, Chandan Chaudhari, Hirotaka Imatome, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, *Catal. Commun.*, **2019**, 126, 55-60
- [4] One-pot synthesis of pyrrolidones from levulinic acid and amines/nitroarenes/nitriles over the Ir-PVP catalyst, Chandan Chaudhari, Masaya Shiraishi, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, *Green Chem.*, **2020**, 22, 7760-7764
- [5] Coreduction Methodology for Immiscible Alloy of CuRu Solid-Solution Nanoparticles with High Thermal Stability and Versatile Exhaust Purification Ability, Bo Huang, Hirokazu Kobayashi, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Yoshihide Nishida, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Masaaki Haneda, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 11413-11418
- [6] Chemoselective hydrogenation of heteroarenes and arenes by Pd-Ru-PVP under mild conditions, Chandan Chaudhari, Katsutoshi Sato, Yoshihide Nishida, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Syo Matsumura, Yasuyuki Ikeda, Kenji Terada, Naoya Abe, Kohei Kusuda, Hiroshi Kitagawa, Katsutoshi Nagaoka, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 44191-44195