

学術論文

# 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

## Analysis for Local Structure of Rh Nanoparticles Prepared via Microwave-assisted Liquid Phase Reduction

西田 吉秀<sup>1</sup>、和田 雄一郎<sup>2</sup>、佐藤 勝俊<sup>1,3</sup>、永岡 勝俊<sup>1\*</sup>  
Yoshihide Nishida, Yuichiro Wada, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka

1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 大分大学、3. 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点
1. 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町、 2. 〒870-1192 大分県大分市旦野原 700、  
3. 〒615-8245 京都府京都市西京区御陵大原 1-30
1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan  
2. Department of Integrated Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Oita University,  
700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan  
3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 1-30 Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto  
615-8245, Japan

corresponding author\*, e-mail address : nagaoka.katsutoshi@material.nagoya-u.ac.jp

キーワード: マイクロ波加熱、液相還元法、Rh ナノ粒子、局所構造、広域 X 線吸収微細構造

Keywords: microwave-heating, liquid phase reduction, rhodium, nanoparticles, local structure, EXAFS

### Abstract

Rh nanoparticle catalysts were prepared via liquid phase reduction assisted by microwave-heating. Different kinds of alcohols as reductant including Rh precursor and stabilizer (Polyvinylpyrrolidone) were equally and quickly heated by microwave-heating. Conventional liquid phase reduction using electric heater requires long-heating time (2-3 h). However, microwave-heating leads to formation of uniform Rh nanoparticles within 15 min. In EXAFS analyses, local structure of prepared Rh nanoparticles was identical to that of pure Rh powder, indicating that Rh atoms were reduced to metallic state. Coordination number (Rh-Rh) decreased from  $12.5 \pm 1.1$  to  $9.4 \pm 0.7$  when Rh particle size determined by TEM decreased from 6.7 nm to 3.3 nm. It was revealed that smaller Rh nanoparticles which have low coordination number (i.e., many dangling bond) show higher catalytic activity in CO oxidation reaction.

### 1. 緒言

金属ナノ粒子はバルク金属と異なり、量子サイズ効果や高い比表面積に由来する優れた触媒活性を示す

め、触媒化学分野において中核を担う材料である。金属ナノ粒子の調製法としては、通常、酸化アルミニウムなどの酸化物担体上に金属の前駆体を含浸、固定させ、この粉末の焼成により金属前駆体の対イオンや配位子を除去し、その後水素処理によって担体表面に金属ナノ粒子を形成させる「含浸法」が用いられる。しかしながら、この方法は調製過程が多段であるという課題がある。一方、高分子やデンドリマーといった保護材の存在下で活性金属イオンをアルコールなどで還元する「液相還元法」は、調製過程が一段である上、形成した金属ナノ粒子は保護剤の効果によって大気下においても0 価を維持できるといった特徴がある。さらに液相還元法では、合成条件を制御することで熱力学的に固溶が難しい金属同士を非平衡状態で合金化させることも可能であり<sup>1-7</sup>、筆者らの研究グループもこれらの特徴を活かした触媒の研究、開発に取り組んできた<sup>8-10</sup>。液相還元法では金属イオンの還元反応を駆動させるために加熱が必要となる。従来は熱源としてマントルヒーターやオイルバスなどの外部加熱ヒーターが多く用いられてきたが、加熱が遅く液相内の温度勾配が生じやすいため、発生した核が成長し、均一なナノ粒子となるためには2 ~ 3 時間程度の加熱が必要だった<sup>11-13</sup>。そこで筆者らはこの問題を解決するべく、マイクロ波加熱に注目した。マイクロ波加熱には急速で均一な加熱が可能という特徴があり、僅か15 分の加熱で均一な金属ナノ粒子を得ることができる。さらに、調製容器を密閉型とすることで、還元力は高いものの、沸点が低い通常は使用が難しいエタノールを還元剤として使用することが可能になり、平均粒径3 nm 程度の小粒径な金属ナノ粒子が形成することを見出した<sup>14</sup>。さらに、この手法を用いて調製した小粒径Rh ナノ粒子は、CO 酸化反応やニトリル水素化反応に対して優れた触媒活性を示し、特にニトリルの水素化活性は世界最高レベルであることを報告している<sup>14,16</sup>。

そこで、本研究ではマイクロ波液相還元法によって調製したRh ナノ粒子の配位数やRh 原子間の結合距離といった局所的な構造を広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) によって分析し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で見積もったRh 粒子径、触媒活性との関係を検討した。

## 2. 方法

### 2-1. Rh ナノ粒子の調製

Rh ナノ粒子はマイクロ波を熱源とする液相還元法によって調製した。マイクロ波加熱装置には Biotage 社製の Initiator (Fig. 1A, 2.45 GHz, 0 – 400 W) を使用した。金属前駆体である  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.25 mmol) , 金属保護材であるポリビニルピロリドン (PVP, 1.25 mmol) , 攪拌子をガラス容器に入れ、還元剤であるアルコール (エタノール, エチレングリコール, ジエチレングリコール, トリエチレングリコール, 20 mL) に分散させた。容器を密閉し、攪拌子を 900 rpm で回転させ溶液の攪拌を行いながらマイクロ波を照射することで、165 °C まで溶液を加熱し15 分間保持した。その後、圧縮空気のブローによって調製容器を急速に冷却した。液相の温度は内蔵の放射温度計で測定した。最後に、得られた金属コロイドを分離・洗浄することで、粉末状のRh ナノ粒子を調製した<sup>15</sup> (Fig. 1B) 。

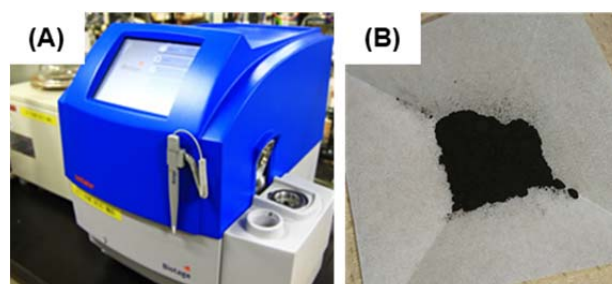


Fig. 1. (A) Employed microwave synthesizer and (B) obtained Rh powder.

### 2-2. EXAFS 分析

Rh ナノ粒子のRh-K 端 EXAFS スペクトルの測定は、SPring-8 内 BL01B1 ビームラインにて行った。モノクロメーターには Si (311) 面を使用し、透過法で測定した。調製したRh ナノ粒子と窒化ホウ素をメノウ乳鉢で20 分間混合したのち、秤量、加圧整形し、EXAFS 分析に適した厚さの7 mm ペレットを作製した。また、約100 nm 程度の結晶子径を有するRh powder (和光, 186-00151) 及びRh ナノ粒子を空気下1000 °C で焼成することにより作製した  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を標準試料とした。測定したEXAFS スペクトルの解析には Athena (Ver. 0.9.26) および Artemis (Ver. 0.96.26, FEFF6) を使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. Rh ナノ粒子調製におけるアルコールの昇温速度

ナノ粒子調製時における各アルコールの温度の経時変化を Fig. 2 に示す. 比較実験として, ジエチレングリコールを還元剤とし, アルミブロックヒーターでこれを 165 °C まで加熱したところ約 15 分を要したのに対し, マイクロ波加熱を使用した場合いずれのアルコールも瞬時に加熱され, 約 1 分後には液相の温度が目標の 165 °C に達し, 容器の内圧は最大で 1.4 MPa まで上昇した<sup>15</sup>. また, 165 °C 到達後に 15 分間加熱保持を行ったサンプルを比較すると, アルミブロックヒーターを用いた調製では様々な形状の粒子が形成しており, それらの一部が凝集していた. これに対し, マイクロ波加熱では形状が均一な Rh ナノ粒子が形成しており, 粒子同士の凝集も見られなかった<sup>14</sup>.

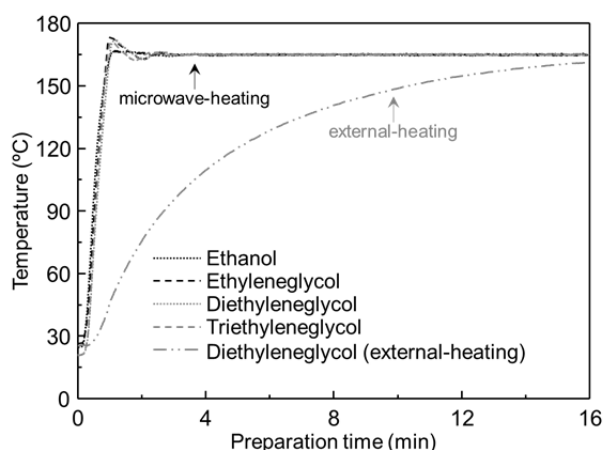


Fig. 2. Time course of temperature during catalyst preparation.

#### 3-2. 調製した Rh ナノ粒子の TEM 像

Rh ナノ粒子の形成を確認するために, TEM (日本電子株式会社, JEM-2010) を用いた観察を行った. Fig.3 に示すとおり, 調製した Rh ナノ粒子はいずれも粒径や形状が均一なものであることが分かった. 使用したアルコールによって Rh ナノ粒子の粒径が異なるのは, アルコールの還元力の違いに由来するものであり, アルコールの還元力が強いほど小粒径の Rh ナノ粒子が形成する<sup>14,15</sup>. 個々の粒径を測定し, 100 粒子の平均によって算出した平均粒径は (A) 3.3 nm, (B) 5.7 nm, (C) 6.7 nm, (D) 9.5 nm であった<sup>15</sup>.

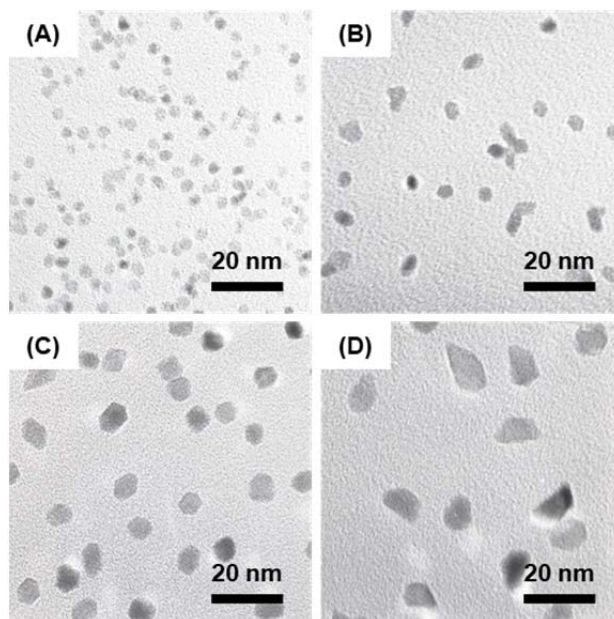


Fig. 3. TEM images of Rh nanoparticles reduced by (A) ethanol, (B) ethyleneglycol, (C) diethyleneglycol, and (D) triethyleneglycol.

#### 3-3. 調製した Rh ナノ粒子の EXAFS スペクトル

粒径が異なる Rh ナノ粒子の Rh-K 端 EXAFS スペクトルを Fig. 4 に示す. 各 EXAFS 振動の周期や包絡線形状は, 標準試料として測定した Rh powder のそれと非常によく似ていることから, 調製した各 Rh ナノ粒子の近接原子種や原子間距離は純粋な Rh 結晶とほぼ同様であると考えられる. 一方で, EXAFS 振動の振幅が Rh ナノ粒子の粒径が小さくなるにつれて減少したことから, サンプルによって Rh ナノ粒子の平均配位数が変化していることが示唆された. そこで, fcc 構造の Rh 結晶をモデルとし, 得られた EXAFS スペクトルをフーリエ変換することで動径分布関数を求め (Fig. 5), FEFF (Ver. 6) から求めた理論モデルで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 (Table 1). 動径分布関数 (Fig. 5) では, 主に第一配位圏の Rh との結合に帰属されるピークが 2.4 Å 付近に表れ, Rh の粒径が 6.7 nm から小さくなるにつれてピーク強度が低下することが分かった. また, このピークのフィッティング結果より, 9.5 nm や 6.7 nm といった比較的大きな粒径の Rh ナノ粒子は, 標準試料である Rh powder と同様に, 平均配位数がおよそ 12 となる最密充填の構造を有していた. 一方で, 粒径が 6.7 nm から小さくなると,

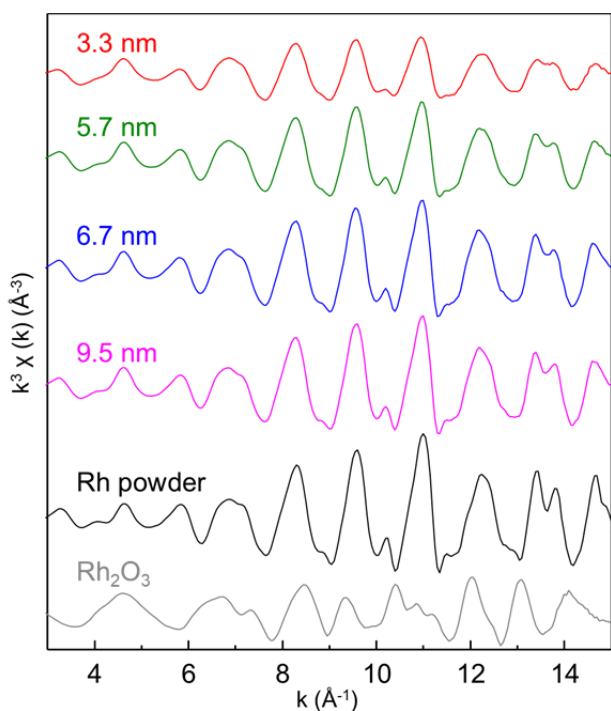


Fig. 4. Rh-K edge EXAFS spectra of Rh nanoparticles with different sizes and references.

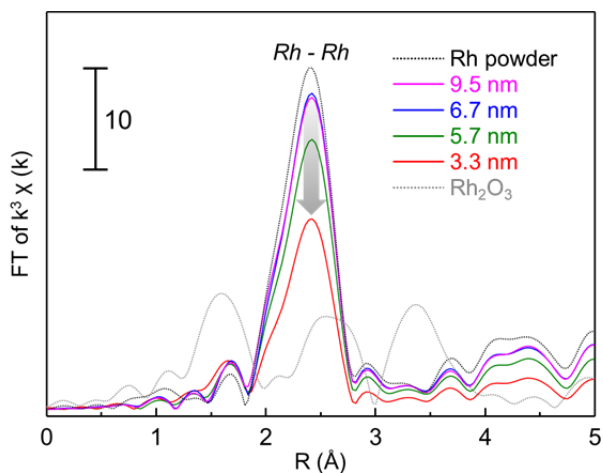


Fig. 5. Fourier transformed EXAFS spectra of Rh nanoparticles with different sizes and references.

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

Sample	Shell	CN <sup>a</sup>	R (Å) <sup>b</sup>	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)^c$	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 <sup>d</sup>	2.684 ± 0.003	0.0041 ± 0.0003	0.002

(a) Coordination number, (b) Radial distance, (c) Debye-Waller factor, (d) Set number (range:  $\Delta k = 3\text{-}13.5 \text{\AA}^{-1}$ ,  $\Delta R = 1.8\text{-}2.9 \text{\AA}$ )

平均配位数は徐々に低下し、最も粒径が小さい3.3 nmのRhナノ粒子の平均配位数は約9.4であることが分かった。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。

### 3-4. 平均配位数と触媒活性の関係

筆者らは既報でマイクロ波相還元法によって調製したRhナノ粒子のCO酸化活性を評価し、Rhナノ粒子の粒径が小さくなるにつれて触媒重量当たりの活性及び1活性点当たりの活性 (Turnover frequency; TOF) が向上することを見出している<sup>15</sup>。なお、TOFは低転化率領域におけるCOの消費速度とCO化学吸着量測定から求めた表面露出原子数を基に算出した。このTOFと、本研究で明らかとなったRhナノ粒子における平均配位数をRh粒径に対してプロットすると、Rh粒径が小さくなるにつれて平均配位数が減少し、一方でTOFが向上していくことが明らかとなった (Fig. 6)。また以前の研究で、Rhナノ粒子の表面は平均粒径が小さいほど電子が豊富な状態であることが分かっている<sup>15</sup>。つまり、高い配位不飽和度と表面電子密度の効果が相まってTOFが向上したといえる。筆者らは配位不飽和なRh原子上ではCOやO<sub>2</sub>分子が多点多で捕捉され、電子豊富なRh表面からこれらの反結合性2π\*軌道へ多くの電子が逆供与されるため、TOFが向上したと推察した。

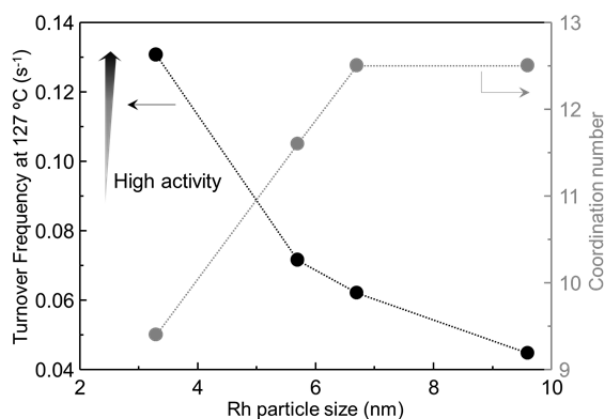


Fig. 6. Particle size dependence of turnover frequency in CO oxidation reaction and coordination number.

## 4. 結論

マイクロ波を熱源とした液相還元法により様々な粒

径の Rh ナノ粒子を調製した。TEM 観察の結果から、僅か 15 分で粒径や形状が整った Rh ナノ粒子が形成することが分かった。調製した Rh ナノ粒子の EXAFS スペクトルを測定した結果、振動の周期や包絡線形状は参照試料のそれと良く一致していたが、振動の振幅は Rh ナノ粒子の粒径によって大きく変化した。動径分布関数のフィッティングから得られる構造パラメーターより、粒径が 6.7 nm 以下の時に Rh-Rh 結合の平均配位数が減少し、最小粒子 (3.3 nm) の平均配位数は約 9.4 であることが分かった。既報の研究結果を考慮すれば、Rh ナノ粒子の粒径が小さくなるにつれて、配位不飽和度 (不飽和結合数) と表面電子密度が向上する。この構造及び電子の効果が CO の活性化を促進するため TOF が増加したと推察した。

## 5. 謝辞

本研究の一部は JST-ACCEL 「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」の支援により実施したものである。EXAFS 測定は SPring-8 BL01B1 (課題番号: 2016A1358, 2018B1711) にて実施した。測定にご指導、ご助言を頂いた JASRI の伊奈稔哲博士、加藤和夫氏に感謝申し上げます。

## 引用文献

1. H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, (2010), 5576.
2. K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, (2010), 15896.
3. 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.*, **136**, (2014), 1864.
4. T. Komatsu, H. Kobayashi, K. Kusada, Y. Kubota, M. Takata, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, *Chem. Eur. J.*, **23**, (2017), 57.
5. F. Wang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nanba, M. Koyama, H. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, (2018), 4505.
6. B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota,

- H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, (2017), 4643.
7. Q. Zhang, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **9**, (2018), 510.
8. M. S. Kutubi, K. Sato, K. Wada, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Nagaoka, *ChemCatChem*, **7**, (2015), 3887.
9. K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. D. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Nagaoka, *Sci. Rep.*, **6**, (2016), 28265.
10. C. Chaudhari, H. Imatome, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, *Cat. Commun.*, **126**, (2019), 55.
11. Y. Chen, K. Y. Liew, J. Li, *Mater. Lett.*, **62**, (2008), 1018.
12. Y. Zhang, M. E. Grass, W. Huang, G. A. Somorjai, *Langmuir*, **26**, (2010), 16463.
13. J. Garcia-Aguilar, M. Navlani-Garcia, A. Berenguer-Murcia, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, D. Cazorla-Amoros, *Langmuir*, **32**, (2016), 12110.
14. Y. Nishida, Y. Wada, C. Chaudhari, K. Sato, K. Nagaoka, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, in press
15. Y. Nishida, K. Sato, T. Yamamoto, D. Wu, K. Kusada, H. Kobayashi, S. Matsumura, H. Kitagawa, K. Nagaoka, *Chem. Lett.*, **46**, (2017), 1254.
16. Y. Nishida, C. Chaudhari, H. Imatome, K. Sato, K. Nagaoka, *Chem. Lett.*, **47**, (2018), 938.

Manuscript received: May 30, 2019  
 Revised: Aug 9, 2019  
 Accepted: Aug 19, 2019