

# 金属・合金ナノ粒子の合成とその局所構造

篠田弘造<sup>1</sup>、鈴木茂<sup>1</sup>、B. Jeyadevan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東北大多元研、<sup>2</sup>滋賀県立大工

機能性素材として用いられる金属・合金ナノ粒子の作製手法は多様であるが、気相法と液相法に大別すると、液相法は合成条件調整が容易で、組成、粒径・粒度分布、結晶構造等の制御可能範囲が広い利点がある。高沸点アルコールを溶媒、還元剤として利用するアルコール還元法は、水溶液プロセスと比べて酸化の抑制が容易、水の沸点より高い反応温度条件を選択可能など有利である。

化学触媒への応用が期待される 10~20 nm 程度の NiPt 合金粒子を、1-ヘプタノール（沸点 176°C）を溶媒・還元剤とする液相プロセスで作製することに成功した。1~2 nm サイズの Pt 核粒子を作製溶液中に添加して、さらなる粒径制御を試みた。核粒子を添加しない比較試料 A と、添加した試料 B に対して、実験室系 X 線吸収分光測定装置 Rigaku R-XAS Looper を使用した予備実験を経て、

SPring-8 BL14B2 において多素子 SSD を用いた蛍光収量法による X 線吸収分光測定を実施した（課題番号 2011A1676）。Fig. 1 に、Pt L<sub>3</sub> 吸収端の EXAFS スペクトルの Fourier 変換を示す。Pt 原子周囲の環境構造は試料 A, B いずれも純 Pt とは異なっており、Pt 原子の最近接元素は Ni、試料 A, B における Pt-Ni 原子間距離はそれぞれ 0.2545 および 0.2567 nm であった。この値は純 Ni の Ni-Ni 距離 0.2492 nm と純 Pt の Pt-Pt 距離 0.2775 nm の中間値であり、原子レベルでの合金形成を示している。

各試料に対し、水素化反応による 1-オクテンからオクタンへの変換率を利用した触媒活性評価の実施結果を Fig. 2 に示す。純 Pt ナノ粒子の活性が最も高いが、Pt 含有量 5~10% である試料 A, B も高い活性を示している。

本研究は、物質・デバイス領域共同研究拠点の支援のもと遂行された（共同研究課題 2011118）。

(メモ)

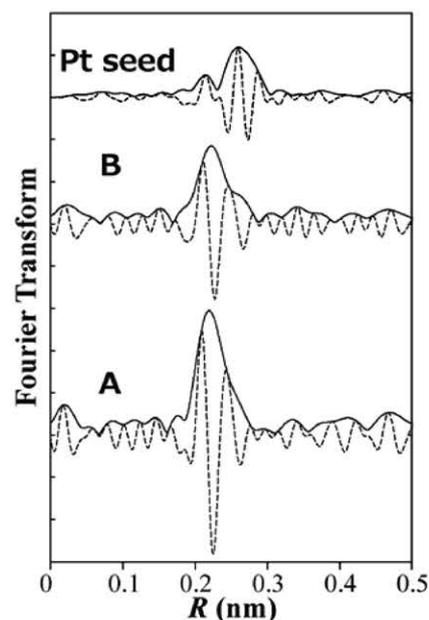


Fig. 1 Pt L<sub>3</sub> 吸収端における EXAFS スペクトルの Fourier 変換。

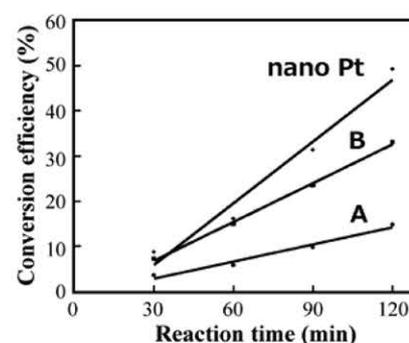


Fig. 2 触媒活性評価試験結果。

## 金属・合金ナノ粒子の合成とその局所構造

篠田弘造<sup>1\*</sup>, 鈴木 茂<sup>1</sup>, B. Jayadevan <sup>2</sup>

<sup>1</sup>東北大学多元物質科学研究所  
<sup>2</sup>滋賀県立大学大学院工学研究科

### Abstract

機能性素材としての金属・合金ナノ粒子  
多様な作製手法を気相法と液相法に大別した場合、液相法は合成条件調整容易、組成や粒径・粒度分布、結晶構造等の制御可能範囲が広い利点

高沸点アルコールを溶媒、還元剤として利用するアルコール還元法  
→ 水溶液プロセスと比べ酸化抑制容易、100°C(水の沸点)以上の反応温度を選択可能

化学触媒への応用が期待される10~20 nm程度のNiPt合金粒子  
1-ヘプタノール(沸点176°C)を溶媒・還元剤とする液相プロセスで作製することに成功

ナノサイズPt核粒子の作製溶液中への添加有無による局所構造の差異および触媒特性への効果を調査  
→ Spring-8 BL14B2で多素子SSD使用蛍光収光量法によるX線吸収分光測定実施  
【結果】Pt原子周囲の環境構造はPt核添加の有無いずれも純Ptと異なり、原子レベルでのNi-Pt合金形成を示す  
→ 水素化反応による1-オクテンからオクタンへの変換率を利用した触媒活性評価を実施  
【結果】Pt含有量5~10%である合金触媒も純Ptナノ粒子に匹敵する高い活性を示した

Niとの合金化により触媒としての特性を落とすことなくPt量抑制可能であることが示された  
支援: 物質・デバイス領域共同研究拠点(共同研究課題2011118)。

## Introduction

**Pt :**  
High catalytic property  
High cost for application

Reduction of required Pt amount for catalysts without sacrificing the catalytic activity  
→ Alloying with Ni and Dilution of Pt

Authors have been achieved to obtain Ni<sub>95</sub>Pt<sub>5</sub> alloy nanoparticles with cubic shape [\*]

[\*] Huaman J L C, Pakao S, Shinoda K and Jayadevan B. *CrystEngComm* 13 (2011), 3364.

Particle size reduction by using nano-Pt seed in synthesizing process  
Characterization of Structure and Catalytic property

## Experimental

### Synthesis of NiPt particles

using alcohol reduction process  
solvent : 1-heptanol 100mL  
precursors : Ni acetate tetrahydrate Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and dihydrogen hexachloroplatinate hexahydrate H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ni:Pt =4:1)  
dispersing agent : oleylamine  
reaction temp. and time : 174°C and 40min  
→ sample A with no-use seeds and sample B with nano-Pt seeds

### Characterizations

Morphology TEM observation  
Crystal structure XRD using CuK $\alpha$  radiation  
Local structure X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) at Spring-8 BL14B2  
Catalytic property using reaction hydrogenation from 1-octene C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> to octane C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>

## Results and Discussions

### Morphology ~TEM observation

Pt seed particles (3~4nm)

cubic shape

reducing ave. size controlling nuclei number using Pt-seed

### Crystal phases ~CuK $\alpha$ XRD

	lattice const. (nm)
sample B	0.3546
sample A	0.3529
bulk Ni	0.3524

※ nano-sized fcc with larger lattice const. → Pt-rich nanoparticles

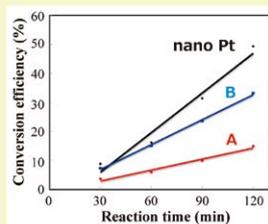
### Local structure ~ XAS

Radial distribution function around Ni obtained from EXAFS spectra measured at Ni K abs. edge

	R <sub>1st</sub> (nm)	DW <sub>1st</sub> (nm)	R <sub>2nd</sub> (nm)	DW <sub>2nd</sub> (nm)
sample B	0.2496	0.0081	0.2531	0.0068
sample A	0.2491	0.0087	0.2519	0.0061
Ni bulk	0.2491	0.0073		
Pt seed			0.2741	0.0081

Radial distribution function around Pt obtained from EXAFS spectra measured at Pt L<sub>3</sub> abs. edge

### Catalytic property ~ hydrogenation reaction



	conversion efficiency (%)
nano-Pt	49.3
sample B	33.2
sample A	15.0

The 1-octene to octane conversion efficiencies of these particles were comparable to pure Pt particles, despite the fact that they contain only 5 to 10 percent Pt.

## Conclusion

Ave. particle size was reduced from 14nm to 10nm by using nano-Pt seed in reaction solution.

Pt was alloyed with Ni almost nonhomogeneously.

The NiPt alloy particles indicated high potential to apply to use as chemical catalyst.