

(様式第5号)

実施課題名

XAFS測定を用いたPtPd合金ナノ粒子電極触媒における電子状態と構造の解析
Clarification of chemical states and structure of PtPd nanoalloy electro-catalysts using XAFS

著者・共著者 氏名

北野翔^a、江口弘人^b、森本達美^b、山内美穂^{a,b}

Sho Kitano, Hiroto Eguchi, Tatsuyoshi Morimoto, Miho Yamauchi

著者・共著者 所属

a) 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

b) 九州大学 大学院理学府化学専攻

a) International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University

b) Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ピルビン酸はグルコースの分解によって生じる α ケト酸であり、医薬品に利用されている重要な化合物である。我々は、ピルビン酸の新たな生成プロセスとして、乳酸の電気化学的な酸化反応に着目し、PdPt合金ナノ粒子が電極触媒として高い活性を示すことを見出した。しかし、PdPt合金ナノ粒子が高い活性を示した理由は明らかになっていない。Pd種における電子状態を明らかにするため、XAFS測定を行った。組成比の変化に伴ってXANESスペクトルに変化がみられた。XANESスペクトルの吸収端のエネルギーは組成比に依存して変化し、Pd25%合金ナノ粒子においてもっとも高い値を示した。これらの結果から、合金化によってナノ粒子の電子構造全体が変化し、フェルミ準位のエネルギーが低下したと考えられる。XANESスペクトルの吸収端のエネルギーと触媒活性に相関がみられたことから、合金ナノ粒子の電子状態が触媒活性に寄与していることが明らかになった。EXAFS測定により、PdへのPtの合金化によって、Pd-Pd結合距離が変化していることが明らかになった。今回のXAFS測定からPd比の減少によってPd-Pd結合数が減少することに加えて、Ptの合金化によって結合距離が変化したことが、PdPt合金の特異的な電子状態に寄与したことが明らかとなった。

(English)

Pyruvic acid is an alpha keto acid produced by the decomposition of glucose and an important compound used in medicine. We focused on the electrochemical oxidation of lactic acid as a new formation process of pyruvate and found that PdPt alloy nanoparticles show high activity as electrode catalysts. However, the reason why PdPt alloy nanoparticles showed high activity is not clear. XAFS measurements were performed to reveal the electronic states in Pd species. The XANES spectrum was changed along with the composition ratio. The energy at the absorption edge of the XANES spectrum changed depending on the composition ratio, and showed the highest value in Pd 25% alloy nanoparticles. From these results, the electronic structure of the nanoparticles is changed by the alloying, and the energy of the Fermi level is lowered. The correlation between the energy at the absorption edge of the XANES spectra and

the catalytic activity revealed that the electronic state of the alloy nanoparticles contributes to the catalytic activity. EXAFS measurements revealed that the alloying of Pt to Pd resulted in change in the Pd-Pd bond length. XAFS measurement revealed that Decrease in the Pd-Pd bond number due to the decrease in the Pd ratio and change in the bond distance due to the alloying of Pt contributed to the specific electronic states of the PdPt alloy.

2. 背景と目的

ピルビン酸はグルコースの分解によって生じる α ケト酸であり、生体内で無害であることから、医薬品や食品添加剤に利用されている重要な化合物である¹⁾。ピルビン酸の工業的な製法として、酵素反応法および気相酸化法があげられるが、酵素反応は反応速度が遅く、気相酸化法は高温で反応するため副反応の進行が問題視されている。近年、我々は、ピルビン酸の新たな生成プロセスとして、乳酸の電気化学的な酸化反応に着目した。様々な電極触媒を用いて、乳酸からピルビン酸の生成を試みたところ、Ptナノ粒子を用いることにより高収率かつ速い反応速度でピルビン酸を合成することに成功した。さらに、PtPd合金ナノ粒子がPtナノ粒子よりも高い活性を示し、Pt/Pd比が触媒活性に大きく影響することを見出した。電極触媒の活性は、触媒の電子状態に大きく影響されるため、合金化によりPtとPdの電子状態が変化したことが、ピルビン酸生成効率を向上させたと予想される。本課題では、合金ナノ粒子におけるPdの電子状態と短期的結晶周期を解析し、触媒特性、反応特性との相関を明らかにすることを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

塩化白金酸6水和物、酢酸パラジウムを組成比に合わせて混合した塩溶液と担体材料を2-エトキシエタノールに分散させ、水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元し、洗浄、乾燥することでPtPd合金を合成した。ICP-AES測定から合成した触媒のPtPd組成比は仕込み比と一致したため(図1)、均一な合金が合成されたことを確認した。また、TEM観察から粒径3.5ナノメートル以下の合金ナノ粒子が合成されたことを確認した。合成した合金ナノ粒子は、窒化ボロンと混合し、ペレット化することでXAFS用の試料を作製した。ペレットをビニールでパッキングし、プラスチックマウントに固定化した。XAFS測定は透過法によって行った。得られたデータはathenaを用いて解析を行った。

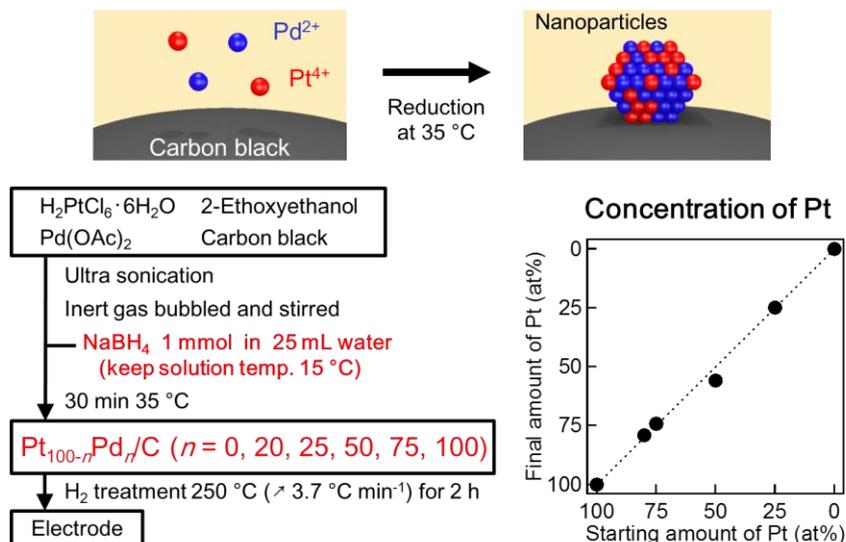


図1 合金ナノ粒子の合成スキームおよび仕込み量と組成比の関係

4. 実験結果と考察

PdPt 合金ナノ粒子、金属標準試料、酸化物標準試料における Pd-K 端の XANES スペクトルを図 2 に示す。合金試料のスペクトルは、標準金属試料に近いスペクトルを示し、酸化物とは異なるスペクトルであったことから、合成した合金試料は金属的なナノ粒子の状態であることが明らかとなった。PtPd 合金の組成比の変化に伴って XANES スペクトルに変化し、吸収端の位置に組成比の依存性が見られた。XANES スペクトルの吸収端のエネルギーを、合金の組成比に対してプロットしたグラフを図 3 に示す。Pd 比の減少に伴って吸収端が高エネルギー側にシフトし、Pd₂₅ の試料において最大値を示し、その後減少するという傾向が見られた。これは、Pd への Pt の合金化によって、Pd の電子状態が酸化的に変化していることを示唆している。一方で、同試料における Pt-L3 端の XANES 測定においても、同様に Pt への Pd の合金化によって吸収端の高エネルギーシフトがみられた。これらの結果から、Pt から Pd へ電荷移動が生じたのではなく、合金化によってナノ粒子の電子構造全体が変化し、フェルミ準位のエネルギーが低下したと考えられる。XANES スペクトルの吸収端のエネルギーと合金試料を触媒として用いた時のピルビン酸の電気化学的酸化反応におけるオンセット電位に相関がみられたことから、合金ナノ粒子の電子状態が触媒活性に寄与していることが明らかになった。

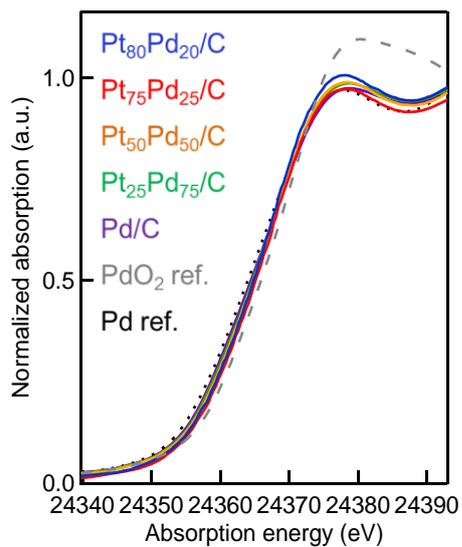


図 2 PdPt 合金ナノ粒子、金属標準試料、酸化物標準試料における Pd-K 端の XANES スペクトル

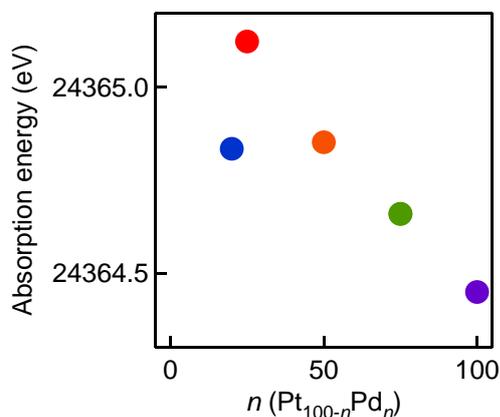


図 3 各組成比における合金ナノ粒子の吸収端のエネルギー

PdPt 合金ナノ粒子、金属標準試料、酸化物標準試料における Pd-K 端のフーリエ変換 EXAFS スペクトルを図 4 に示す。Pd100% の合金ではない Pd ナノ粒子は、金属 Pd と類似したスペクトルを示し、2.8 Å に Pd-Pd 結合に由来するピークが見られた。Pd ナノ粒子のピークは、Pd 金属試料のピークよりも強度が低く、ナノ粒子化によって構成原子数が減少していることを反映している。合金ナノ粒子における Pd-Pd 結合に由来するピークの位置を合金の組成比に対してプロットしたグラフを図 5 に示す。PtPd 合金におけるスペクトルは組成比の変化に伴って大幅な変化がみられた。Pd-Pd 結合に由来するピークの強度は、Pd 比の減少に伴って減少するとともに、長距離方向へのシフトが見られた。この結果は、Pd 比の減少によって Pd-Pd 結合数が減少することに加えて、Pt の合金化によって特異

的な結晶構造、結合距離に変化したことを示唆している。XANES 測定の結果を踏まえると、合金化による電子状態の変化は、組成比の変化に加えて結合状態の変化も原因であることが明らかとなった。

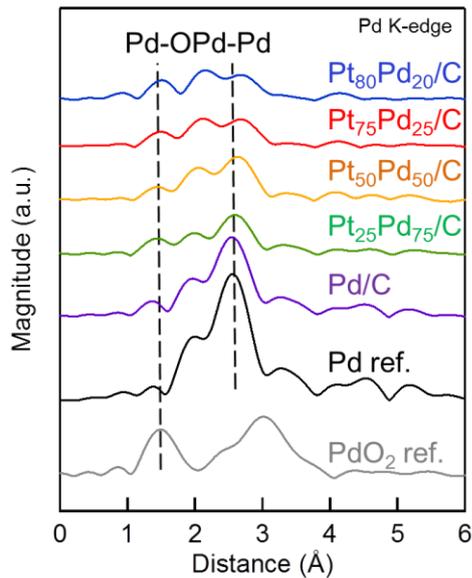


図 4 PdPt 合金ナノ粒子、金属標準試料、酸化物標準試料における Pd-K 端のフーリエ変換 EXAFS スペクトル

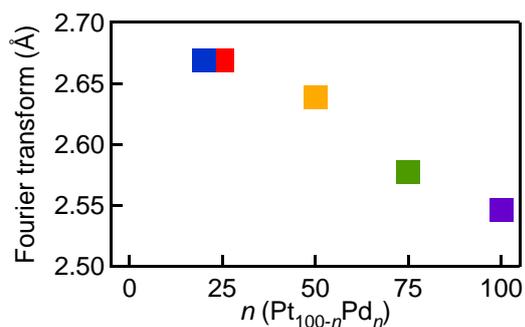


図 5 各組成比における Pd-Pd 結合ピークの距離

5. 今後の課題

PdPt 合金において、組成比と結合状態の変化に由来する電子状態の変化が得られ、触媒活性との相関がみられた。一方で、電気化学反応中においては試料に電位を印加した状態で反応が進行するため、合金ナノ粒子は今回の条件で得られた結果とは異なる状態であることが考えられる。今後は、*in situ* 電気化学測定を行い、反応中における合金の状態を明らかにしていくことが求められる。

6. 参考文献

(1) O. Rosseler et al., *Applied Catalysis B: Environmental*. **2015**, 166-167, 381-392.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

金属ナノ粒子、合金、電気化学

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してくだ

さい（2018年度実施課題は2020年度末が期限となります）。
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2020年 4月）