

日本分析化学会第 68 年会

松岡 皓己  
Koki MATSUOKA  
物質化学科 4年

1. はじめに

私は、2019年9月11日～13日に千葉県千葉市の千葉大学西千葉キャンパスで開催された「日本分析化学会第68年会」に参加し、「パラジウムナノ粒子の合成過程における塩化パラジウム錯体の配位子置換反応」についての研究結果をポスターで発表した。

2. 研究背景

近年、水溶液 (W) と有機溶液 (O) の界面の場を利用した金属ナノ粒子の合成に関する研究が数多く報告されている。当研究室では、W/O 界面でのパラジウムナノ粒子 (PdNP) の生成反応に注目した。Pd は高い水素吸蔵性をもつことや自動車排気ガスの還元触媒などに利用されており、効率よく PdNP を生成する方法が注目されているからである。

本研究では、Brust-Schiffrin 法による PdNP の合成を試みた。特に、塩化パラジウム錯体  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Br}^-$  との配位子置換による  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  の生成と配位子置換が PdNP 生成におよぼす効果を調査した。

3. 実験方法

O として、1,2-dichloroethane (DCE) を用いた。

2本の参照電極で W/DCE 界面に電位 ( $E$ ) を印加・掃引しながら、イオンや電子が界面を移動したときに流れる電流 ( $I$ ) を2本の対極 (Pt 線) で測定した。分配実験は、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  を含む W と四級アンモニウム塩を含む DCE の界面を 15 min 振盪した後、遠心分離して W と DCE を分相し、それぞれの吸収スペクトルを測定した。析出物は、透過型

電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

4. 結果と考察

4.1  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  を含む W に種々の濃度の NaBr を加えて測定した吸収スペクトル

2 mM ( $=\text{mol dm}^{-3}$ )  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  と各濃度の NaBr を含む W で測定した吸収スペクトルを図 1 に示す。これは、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Br}^-$  の置換反応を調整したものである。247, 271 および 332 nm に吸収スペクトルを確認でき、各吸収ピークは  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  に対する  $\text{Br}^-$  濃度比に比例し吸収ピークが大きくなった。結果より、 $\text{K}_2\text{PdCl}_4 : \text{NaBr} = 1 : 300$  以上の濃度比で、目的の錯イオンである  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  が十分に生成していると考えられる。

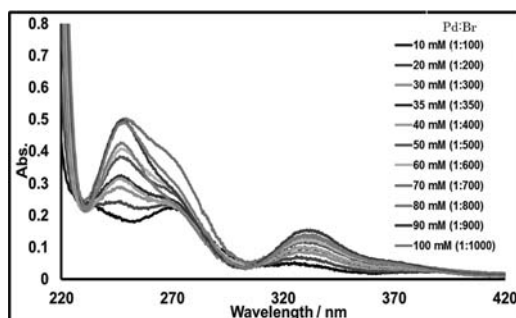


図 1 濃度比を種々に変えて測定した W の吸光度

4.2 W 中の  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  と DCE 中の  $\text{Br}^-$  との相間移動反応

2 mM  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  を含む W と 10 ~ 100 mM の  $\text{TOA}^+\text{Cl}^-$  を含む DCE を振とうした後、W と DCE の吸収スペクトルを測定した。振とう前の W 中では 247, 265 および 326 nm で観察されていた吸収ピークが、振とう後 (分配後) では 265 nm のみに吸収ピークが観察された。DCE 中では振とう前に観察されていた 258 nm の吸収ピークが  $\text{TOA}^+\text{Br}^-$  の当量変化によって減少し、一方で 290 nm の吸収ピークが増加した。これらの結果は、W 中の  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  と DCE 中の  $\text{Br}^-$  が電気的中性を保ちながら交換移動したと考えられる。 $\text{TOA}^+\text{Br}^-$  濃度が 20 mM 以上のとき、 $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  が W から DCE へ十分相間移動

していることが分かった。

#### 4.3 DCE 中の 1-dodecanethiol 濃度が PdNP 生成におよぼす効果

20 mM NaBH<sub>4</sub> を含む W と 2 mM [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> と 1~20 mM の 1-dodecanethiol を含む DCE を振とうした後、W と DCE の吸収スペクトルを測定した。1-Dodecanethiol 濃度が 1 mM と 2 mM の時にはなだらかな上昇する吸収スペクトルがみられ、4 mM と 20 mM の時には 275 nm および 330 nm に吸収ピークが表れた。したがって、1-dodecanethiol 濃度が 1 mM と 2 mM では PdNP が生成されていると考えられるが 4 mM 以上では PdNP が再酸化にされて Pd 錯体が生成した可能性があると考えられる。同様の結果が [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> を用いても得られた。

#### 4.4 [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>由来または、[PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>由来の PdNP の比較

4.3 で得られた PdNP の TEM 画像を測定した。(図 2) [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> を出発物質として生成した PdNP の粒径は、数 nm サイズのものが多く、一方で、[PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> を出発物質として生成した PdNP の粒径は、数 nm~60 nm とばらつきがみられた。AuNP とは異なり、PdNP は [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 由来の方が粒径サイズが小さくなった。Au は Cl よりも Br の方が結合力が強い一方で、Pd は Br<sup>-</sup> との置換が起こりにくいことから Cl<sup>-</sup> との方が結合力が強いと考えられる。

## 5. 結論

以上の結果から、K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>:NaBr=1:300 以上の濃度比で、目的の錯イオンである [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> が生成する事、TOA<sup>+</sup>Br 濃度が 20 mM 以上で [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> が W から DCE へ相間移動する事、PdNP の合成において [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>:1-dodecanethiol および [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>:1-dodecanethiol の濃度比を変化させて測定した結果、濃度比が 1:1 が最適である事、出発物質が [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の方が [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> よりも粒径サイズが揃いやすいことが確認出来た。

## 6. おわりに

私にとって初めての学会発表であり、発表直前まで緊張が隠しきれずにいた。しかし、ポスター発表が始まってみると先程までであった緊張は何処にか消え、聴衆の方々と有意義なディスカッションが行えたと考えている。

日本分析化学会では、私の研究テーマである液液界面でのナノ粒子合成に関する研究を行っている他大学の学生や教員の方の発表を聞くことができた。それらの違った視点からのアプローチからも学ぶところがあり大変有意義な機会であった。今回の学会を通して得た経験を今後の研究に活かしていきたいと考えている。

最後に、本研究を進めるに当たり糟野潤先生からは多大な助言を賜りました。また、Brust-Schiffrin 法に取り組む際にご指導ご助言賜った(国研)量子科学技術研究開発機構の上原章寛先生と電子顕微鏡を取り扱う上でご指導ご助言賜った本学の今井崇人実験助手のお二人にこの場をお借りして深く御礼申し上げます。