

課題番号 : F-21-RO-0035
 利用形態 : 技術代行
 利用課題名(日本語) : 多孔体高分子表面に集積した合金ナノ粒子の構造解析
 Program Title (English) : Structural analysis of alloy nanoparticles grown on porous polymer surfaces
 利用者名(日本語) : 秦慎一
 Username (English) : S. Hata
 所属名(日本語) : 山陽小野田市立山口東京理科大学工学部応用化学学科
 Affiliation (English) : Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University
 キーワード/Keyword : 金属ナノ粒子、合金、金属有機構造体、ハイブリッドナノ材料、分析

1. 概要(Summary)

本研究では、微小反応場の触媒担体として期待されている金属有機構造体の表面に、熱力学的不混和な Pd-Rh 合金粒子を集積させることに成功した。ここでは、この合金粒子における元素の電子状態を X 線光電子分光装置により調べ、触媒活性の要因を検討した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

X 線光電子分光装置(XPS, ESCA-3400)

【実験方法】

金属有機構造体、Zeolite imidazolidine framework-67 (ZIF-67)を予め調製し、金属ナノ粒子の担体として使用した。化学的還元法で作製した試料は減圧デシケーター内に保存し、必要時に取り出して分析に使用した。触媒試験では NaBH_4 を使用したメチルオレンジ(MO)の還元反応で評価し、 $\text{Pd}_{0.12}\text{Rh}_{0.88}/\text{ZIF-67}$ が優れた活性を示した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 (a)に示すように、Pd/ZIF-67 の高分解能 Pd 3d スペクトルは、 $3d_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ ともに緩やかな肩を示し、2 価、0 価の共存を示す。一方、 $\text{Pd}_{0.12}\text{Rh}_{0.88}/\text{ZIF-67}$ の高分解能 Pd 3d スペクトルはこれとは異なり比較的コントラストのある波形を示し、得られた波形は標準的な 0 価の Pd の存在を示す。合金試料中の Pd 濃度が低いため、吸収強度が低く、触媒のイオン/金属組成を正確に分析することはできなかったが、この所見は Pd^{2+} 前駆体が Pd^0 に正常に還元されたことを概ね示している。一方、 $\text{Pd}_{0.12}\text{Rh}_{0.88}/\text{ZIF-67}$ の Rh $3d_{3/2}$ および $3d_{5/2}$ スペクトルは Pd 含有量に応じて低結合エネルギー側にシフトしており、

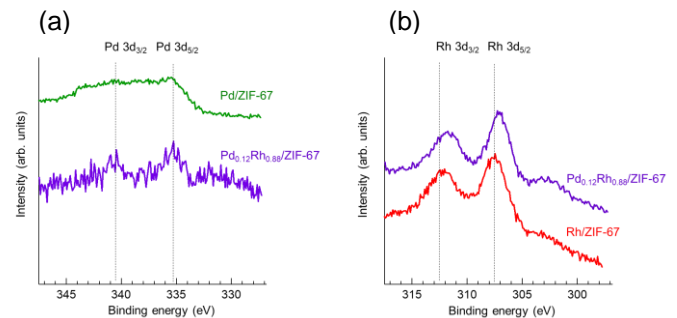


Fig. 1 (a) XPS spectra of Pd 3d in Pd/ZIF-67 and $\text{Pd}_{0.12}\text{Rh}_{0.88}/\text{ZIF-67}$. The peaks due to metallic Pd $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ appeared at 340.5 and 335.2 eV, respectively. (b) XPS spectra of Rh 3d in $\text{Pd}_{0.12}\text{Rh}_{0.88}/\text{ZIF-67}$ and Pd/ZIF-67. The peaks due to metallic Rh $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ appeared at 312.5 and 307.5 eV, respectively.

金属元素間の強い電子的相互作用を確認することができた。このスペクトル位置は標準的な 0 価の Rh の位置 (Fig. 1 (b)) よりも低い。この結果は、粒子中の Pd 原子から Rh 原子への電子移動が、これらの元素が合金を形成するとき起こることを明確に示している。このような電子移動は、Pd の電気陰性度 (2.20) に比べて Rh の電気陰性度 (2.28) が高いことと矛盾しない。この現象は、親電子性の MO と求核性の BH_4^- との間の電子移動を促進する電子リレーシステムの形成を促進すると考えられる。

4. その他・特記事項(Others)

- 共同研究者: 山陽小野田市立山口東京理科大学 白石幸英 教授、北海道大学 北野 翔 特任助教、幅崎 浩樹 教授
- 技術代行に対応いただいた山田 真司様、黒木 伸一郎 (広島大学) に感謝します。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

論文準備中。

6. 関連特許(Patent)

なし。