

立 S22-09

ガス中蒸発法で作製した Rh ナノ粒子表面の化学状態変化

Spectroscopic study on chemical state for surface of Rh nanoparticles fabricated by the gas evaporation method

丹羽 悠登^a, 小川 智史^a, 塚田 千恵^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b, 八木 伸也^a
Hironori Niwa^a, Satoshi Ogawa^a, Chie Tsukada^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b, Shinya Yagi^a

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター
^aSchool of Engineering, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

白金族元素(Rh, Pd, Pt)のナノ粒子は排気ガス中に含まれる NO_x, HC そして CO 等の有害ガス浄化触媒として用いられている。しかしながら、硫黄被毒という問題が存在する。以前の研究では、化学的溶液還元法で作製した Rh(PVP)と硫化ジメチル(DMS)との反応を調べたが、分散剤としての PVP も DMS の解離反応に影響している結果となった。本研究では、この PVP を用いないガス中蒸発法によって Rh ナノ粒子を作製しその表面における DMS 分子の吸着反応を明らかにした。

The nanoparticles of platinum-group metals (Rh, Pd and Pt) are used as the catalyst for removal toxic substances like as NO_x, HC and CO in the exhaust gas. However, there is a problem to be solved for the catalyst, known as sulfur poisoning. We have investigated the dimethyl sulfide (DMS: (CH₃)₂S) adsorbing on the Rh(PVP) nanoparticles prepared by chemical reduction method in our previous study. The results of this study show the polyvinylpyrrolidone (PVP) using as surfactant influences the dissociation reaction of DMS. In this study, we have prepared the Rh nanoparticle without PVP by the gas evaporation method and investigated to reveal the adsorption reaction of DMS on the surface of the Rh nanoparticles.

Keywords: Rh nanoparticle, Rh(PVP), S K-edge NEXAFS, Rh L₃-edge NEXAFS, DMS, gas evaporation method

背景と研究目的: 自動車排気ガス浄化触媒として用いられている白金族元素は化石燃料に含まれる硫黄と反応することで被毒を受け、劣化することが知られている。また、触媒活性向上のため液相法による白金族元素のナノ粒子化が実際に行われているが、その作製過程で用いられた分散剤はナノ粒子表面に残留し触媒活性を低下させる可能性がある。そこで、我々はこれまでに分散剤としてPVPを用いた液相法でRh(PVP)ナノ粒子を作製し、その表面と硫化ジメチル分子(DMS: (CH₃)₂S)の吸着反応に関する研究を行った[1, 2]。その結果、分散剤であるPVPがRh(PVP)ナノ粒子表面へのDMSの吸着解離反応に影響を及ぼしていることが明らかになった。この影響を取り除くため、本研究では分散剤を用いないナノ粒子作製手法である希ガス(He)を利用したガス中蒸発法によりRhナノ粒子を作製し、その表面へのDMSの吸着解離反応を、吸収端近傍X線吸収微細構造法(NEXAFS)を用いて明らか

にすることを目的とする。

実験: Heガス(50 Torr)を用いたガス中蒸発法によりRhナノ粒子を作製し、予め大気中723 Kで加熱により表面酸化処理を施したNi板表面にRhナノ粒子を固着した。この時、蒸発源のRhはワイヤ状のものを使用した[2]。Fig. 1及びFig. 2に原子間力顕微鏡(AFM)により観察したAFM像とナノ粒子のサイズ分布についてまとめたものを示す。Rhナノ粒子は単分散しており、平均粒径は1.2 nmで標準偏差は0.3 nmと非常に精度よく粒子径の制御ができていたことがわかった。作製した基板を超高真空条件下にて液体窒素で約90 Kに冷却した後DMSを曝露・吸着し、室温に昇温したものを測定試料(RhNP)とした。NEXAFS測定は大気中に取り出した後にex-situ条件で立命館大学SRセンターBL-10にて、蛍光収量法(FY)及び全電子収量法(TEY)で行った[3]。

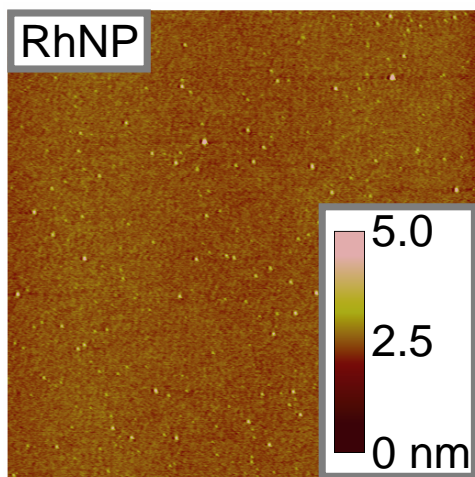


Fig. 1. AFM image of Rh nanoparticles on Si wafer.

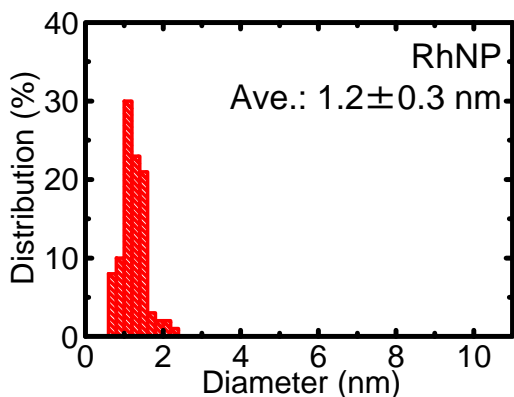


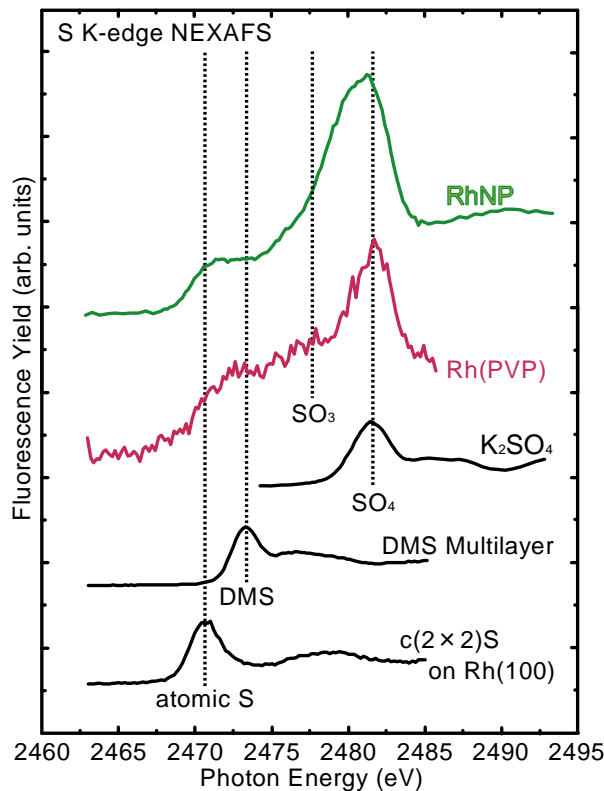
Fig. 2. Distribution of Rh nanoparticles.

結果、および、考察： Fig. 3にRhNP試料(ガス中蒸発法で作製した試料)、Rh(PVP)試料(溶液法で作製した試料)にDMS分子を吸着し、大気に曝した場合のS K-edge NEXAFSスペクトルを示す。それぞれの硫黄の化学状態に由来するスペクトルの標準として、Rh(100)上でc(2×2)構造をとっている硫黄原子、K₂SO₄のスペクトルを併せて示した。なおそれぞれのスペクトルはEdge-jumpにより規格化しており、硫黄原子1個当たりの化学状態の割合を比較することが可能である。RhNP試料におけるスペクトルにはatomic S、SO₄²⁻のエネルギー位置に特徴的なピークが現れており、Rhナノ粒子に吸着した硫黄の一部は大気曝露によって酸化することがわかった。さらに双方の試料において2482 eV付近にSO₄に起因するピークが強く表れているが、RhNPのスペクトルはピークの半値幅に広がりを持っているため、SO₄のピークの低エネルギー側にも構造を持つことがわかる。この構造はRhNP試料表面において生成したSO_x(X=3から4の間)に由来す

ると考えられ、これはRhナノ粒子の作製手法によってDMSとの吸着・解離反応に違いがあることを示している。またXPS測定の結果から、双方のナノ粒子ではRhの化学状態が異なることが明らかになった[4]。以上から、DMSの吸着・解離反応の違いはRhの化学状態の違いに起因していると考えられる。

Fig. 4にはガス中蒸発法で作製したRhナノ粒子とRh bulk試料そしてRh₂O₃に対してFY及びTEYによって測定したRh L₃-edge NEXAFSスペクトルを示す。RhNP試料のスペクトルにおけるピークはTEY, FYでともにRh₂O₃のものよりも低エネルギー側に現れ、その位置はRh bulkのものとは一致している。このことから、作製したRhナノ粒子は大気曝露によって酸化せず、表面およびバルク部分ともに金属状態を安定的に保っていることが明らかになった。またその一方でRh(PVP)ナノ粒子は真空中で清浄化を行ってもその一部が酸化していることから、大気に曝した場合にもRhNPはRh(PVP)に比べRhの酸化の度合いが小さいことがわかる。また、硫黄との反応がRhナノ粒子の最表面で生じていることも示唆された。

Fig. 3. S K-edge NEXAFS spectra for DMS/Rh



NPs, DMS/Rh(PVP) NPs, and standards of K₂SO₄, DMS multilayer and c(2x2)S/Rh(100).

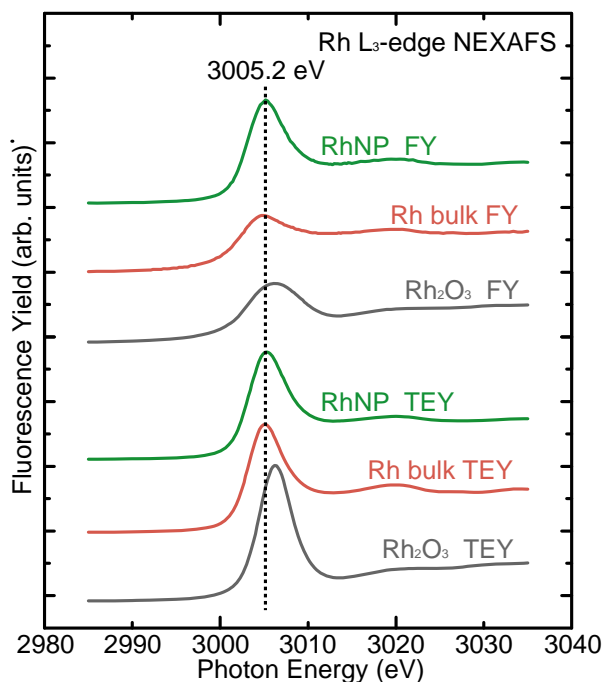


Fig. 4. Rh L₃-edge NEXAFS spectra for RhNPs, Rh bulk and Rh₂O₃ measured by FY and TEY methods.

参考文献

- [1] H. Niwa, S. Ogawa, S. Yagi, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **8**, 233 (2010).
- [2] H. Niwa, S. Ogawa, S. Yagi, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *J. Surf. Anal.*, **17**, (2011) in press.
- [3] Koji Nakanishi, Shinya Yagi, Toshiaki Ohta, *AIP Conference Procs.*, **978**, 931 (2010).
- [4] H. Niwa, *Private communication*, Nagoya Univ. (2011).

論文・学会等発表

- [1] **H. Niwa**, S. Ogawa, S. Yagi, G. Kutluk, H. Namatame and M. Taniguchi, *J. Surf. Anal.*, **17** (2011) in press.
- [2] 丹羽悠登、小川智史、中西康次、八木伸也、「Rh ナノ粒子表面への硫化ジメチルの吸着・解離反応分析」、第13回XAFS討論会、2010年9月4-6日、立命館大学(ポスター発表)。
- [3] **H. Niwa**, S. Ogawa, T. Nomoto, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Yagi, "NEXAFS and XPS analyses of adsorption reaction of dimethyl sulfide on the Rh(PVP) nanoparticle surface", PSA-10 (5th International Symposium on Practical Surface Analysis), 3-7 Oct. 2010, Gyeongju, Korea. (Poster presentation).
- [4] 丹羽悠登、小川智史、中西康次、Galif Kutluk、太田俊明、生天目博文、谷口雅樹、八木伸也、「分光学的手法を用いたRhナノ粒子の硫化反応分析」、第24回日本放射光学会年会放射光合同シンポジウム、2011年1月7-10日、つくば市。(ポスター発表)。
- [5] **H. Niwa**, S. Ogawa, K. Nakanishi, G. Kutluk, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Ohta, S. Yagi, "Dissociation Reaction of DMS on Rh Nanoparticle Fabricated by Chemical Reduction and Gas Evaporation Methods", 15th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 3-4 Mar. 2011, Hiroshima Univ. (Poster presentation).