

立S23-06

## サブナノ Pd クラスタ触媒の電子状態とクラスタサイズ効果の検討

## Investigation of the electronic state of the subnano Pd cluster catalysts and the cluster size effect

水垣 共雄<sup>a</sup>, 木畑貴行<sup>a</sup>, 前野 禅<sup>a</sup>, 満留 敬人<sup>a</sup>, 實川 浩一郎<sup>a</sup>, 金田 清臣<sup>a,b</sup>,  
中西 康次<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>Tomoo Mizugaki<sup>a</sup>, Takayuki Kibata, Zen Maeno, Takato Mitsudome<sup>a</sup>, Koichiro Jitsukawa<sup>a</sup>,  
Kiyotomi Kaneda<sup>a,b</sup>, Koji Nakanishi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup><sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>大阪大学太陽エネルギー化学研究センター,  
<sup>c</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>b</sup>Research Center for Solar Energy Chemistry,  
Osakan University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

デンドリマー内部空孔を利用して調製したサブナノ Pd クラスタの Pd L<sub>3</sub> 吸収端 XANES 測定を行い、クラスタサイズとクラスタの電子状態について検討を行った。その結果、サブナノ Pd クラスタでは、Pd<sub>4</sub> から Pd<sub>16</sub> へとクラスタサイズが大きくなるにつれて white line 強度が低下することがわかった。さらに、サブナノ Pd クラスタを水素処理すると処理前と比べて white line 強度が低下し、表面 Pd-H 種が生成していることが示唆された。

Size-selected subnano Pd clusters can be synthesized within the surface functionalized poly(propylene imine) dendrimers. To investigate the relationship between the cluster size and the electronic property of the Pd clusters, Pd-L<sub>3</sub> edge XANES measurements were carried out. The white line intensity of the Pd L<sub>3</sub> edge XANES spectra of the Pd clusters decreases with increasing the size of the Pd clusters. Furthermore, hydrogen treatment of the Pd clusters induces the decrease of the white line intensity, which indicates the formation of Pd-H species.

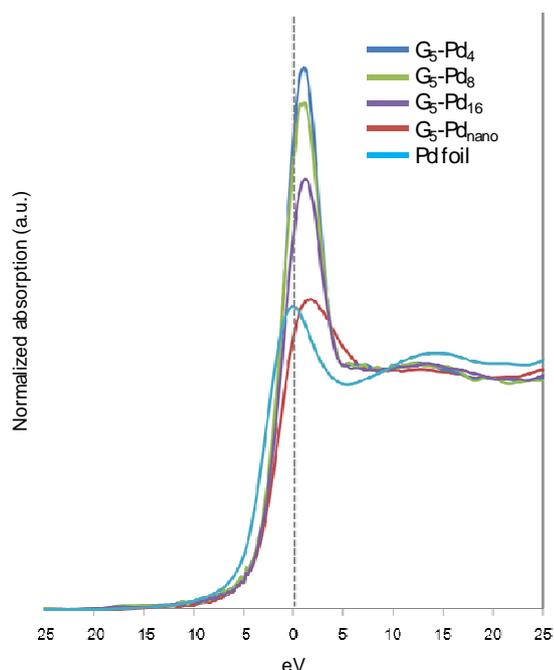
**Keywords:** subnano Pd clusters, Pd L<sub>3</sub> edge XANES, hydrogenation

**背景と研究目的:** 金属ナノ粒子は一般に数 nm から数十 nm の粒子径を有し、粒子サイズを小さくすることによって比表面積が増大するため、粒子サイズが小さいほど表面エネルギーが向上して高機能化すると考えられている。しかし、サブナノメートルオーダーの金属クラスタは構成する原子のほとんど全てが表面に露出しており、その表面エネルギーの高さから非常に不安定で容易に凝集するため、それらの精密合成は非常に困難である。

我々の研究グループでは、カプセル状の構造をもつ有機高分子デンドリマーの内部空孔を用い、デンドリマーに取り込む Pd イオン数を制御することにより、構成原子数を制御して Pd クラスタ (Pd<sub>4</sub>, Pd<sub>8</sub>, Pd<sub>16</sub>) を定量的に調製することに成功した[1]。調製したサブナノ Pd クラスタ触媒を用いてオレフィン類の水素化反応を行ったところ、クラスタの構成原子数の増大につれて触媒活性が向上するクラスタサイズ効果が現れた[2]。水

素化反応の速度論の検討により、本反応がクラスタ表面の three-fold サイトにおける水素分子の解離吸着を律速段階とする反応機構で進行すると考えている。しかし、サブナノクラスタでは、活性点当たりの触媒活性においても顕著なサイズ依存性を示し、クラスタの表面構造だけでなく、クラスタの電子状態の違いも触媒活性に大きな影響を与えていることが示唆される。本申請課題では Pd L<sub>3</sub> edge XANES 測定(2p - 4d 遷移)によりデンドリマー内包サブナノ Pd クラスタ触媒のクラスタサイズと電子状態の関連性を見出すことを目的とした。

**実験:** デンドリマーおよびデンドリマー内包サブナノ Pd クラスタは既報に従い調製した[1]。透過法 Pd L<sub>3</sub> 吸収端 XANES 測定は、立命館大学 SR センター(BL-10)にて行い、分光結晶には Ge(011) を用いた。手順は以下の通りである。

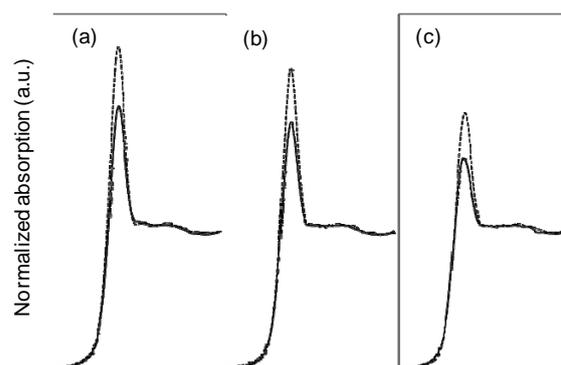


**Fig. 1.** Pd L<sub>3</sub> edge XANES spectra of dendrimer encapsulated subnano Pd clusters without H<sub>2</sub> treatment. Energy offset is taken to be the position of the white line peak top of Pd foil.

- (1) デンドリマー内包サブナノPdクラスターのトルエン溶液を調製した。
- (2) グローブボックス内で、サンプルホルダーにセットしたカプトンフィルムに試料を塗付、乾燥させた。
- (3) 不活性雰囲気を保ったままサンプルホルダーを測定用チャンバーに導入した。

**結果、および、考察：** Fig. 1 にPd L<sub>3</sub> edge XANES測定の結果を示す。Pd<sub>4</sub>, Pd<sub>8</sub>, Pd<sub>16</sub>において、クラスターサイズが大きくなるにつれて、white lineの強度が低下することがわかった。ピークトップのエネルギー位置は、Pd foilに比べると、1 eVほど高エネルギー側にシフトした。また、Pd<sub>4</sub>, Pd<sub>8</sub>, Pd<sub>16</sub>のサブナノPdクラスター間ではピークトップのエネルギーシフトは見られなかった。さらに、平均粒子径 2.5nm程度のデンドリマー内包Pdナノ粒子 (G<sub>5</sub>-Pd<sub>nano</sub>) [3]では、white line ピークがブロードニングしてPd foilに似た形状を示し、ピークトップは高エネルギー側に約 1.3 eVシフトした[4]。

これまでの実験から、サブナノ Pd クラスターを触媒とするオレフィンの水素化反応において、律速段階は水素の解離吸着であると考えている。そこで、サブナノ Pd クラスターを水素雰囲気では処理した試料の Pd L<sub>3</sub> edge XANES 測定を行った (Fig. 2)。興味深いことに、水素雰囲気では処理することにより、G<sub>5</sub>-Pd<sub>4</sub>、



**Fig. 2.** Pd L<sub>3</sub> edge XANES spectra of dendrimer encapsulated subnano Pd clusters (a) G<sub>5</sub>-Pd<sub>4</sub>, (b) G<sub>5</sub>-Pd<sub>8</sub>, (c) G<sub>5</sub>-Pd<sub>16</sub>, (dashed line; without H<sub>2</sub> treatment), (solid line; after H<sub>2</sub> treatment).

G<sub>5</sub>-Pd<sub>8</sub>、G<sub>5</sub>-Pd<sub>16</sub>のいずれのクラスターにおいても、white lineのピーク強度が減少した。このとき、吸収端のエネルギーシフトは見られない。このような現象はナノサイズのPd粒子においても報告されており[5]、水素分子はクラスター表面のthree-foldサイトで解離吸着していると考えられている。今回の実験結果から、サブナノ領域のクラスターについてもナノ粒子と同様に表面Pd-H種が生成することで、white lineピーク強度の減少がみられたと考えられる。今後、CO吸着実験等との相関をとることで、電子状態の変化についての知見が得る予定である。

## 文献

- [1] T. Mizugaki, T. Kibata, K. Ota, T. Mitsudome, K. Ebitani, K. Jitusukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* 38 (2009) 1118.
- [2] Z. Maeno, T. Kibata, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitusukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* 40 (2011) 180.
- [3] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* 2 (2002) 999.
- [4] (a) Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A. M. Bradshaw, M. Grunze, *Surf. Sci.* 77 (1978) 219; (b) Y. Takasu, K. Kasahara, Y. Matsuda, I. Toyoshima, *Nippon Kagaku Kaishi* 6 (1984) 1011.
- [5] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15140.

## 論文・学会等発表

- [1] T. Mizugaki, T. Kibata, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitusukawa, K. Kaneda, Nanotech2012, Symposium on Nanomaterials for Catalysis, 21 June (2012) (発表予定)