

4B10

メチルピリジン誘導体と水素結合を形成した
ピロールの NH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数と吸収強度

(熊本高専・生物化学¹、城西大・理²、放送大・自³、関学・理工⁴)

○二見 能資¹、尾崎 裕²、濱田 嘉昭³、尾崎 幸洋⁴

Frequencies and absorption intensities of the fundamental and the overtone of NH stretching vibrations of

NH \cdots N hydrogen bonding complexes of pyrrole \cdots methylpyridine derivatives

(Kumamoto NCT¹, Josai Univ.², Univ. of the Air³, Kwansai Gakuin Univ.⁴)

○Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yoshiaki Hamada³, Yukihiro Ozaki⁴.

【序】

水素結合形成は、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動などの分子振動の基本音の赤外吸収強度を増大させることはとても良く知られている。これに対して、倍音の赤外吸収強度の変化はあまり知られていない。水素結合形成は、分子振動ポテンシャルの非調和性を増大させる。よって、倍音の観測が分子振動の非調和性に由来するならば、基本音と同様に、倍音の吸収強度も増大すると予想される。しかしながら、H.G. Kjaergaard らは、気相中の赤外・近赤外吸収スペクトルの解析から、水素結合クラスターの水素結合形成した OH 伸縮振動の観測は極めて難しいと報告している[1,2]。

我々は近赤外領域に観測される倍音の吸収に着目して、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動などの分子振動の振動数及び、吸収強度に表れる分子間相互作用の影響を溶液系での実験と量子化学計算の両面から研究してきた。分子間相互作用として、特に、水素結合形成と溶媒効果の違いを比較してきた。その結果、水素結合形成と溶媒効果では、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の倍音の吸収強度に与える影響が異なるという結果を得てきた。溶媒効果では、溶媒の誘電率の増大に伴って、基本音・倍音の吸収強度は共に増大した[3]。これに対して、水素結合形成は、基本音の吸収強度は増大するが第一倍音の吸収強度は減少した。その変化量は、強い水素結合として知られる NH \cdots N 水素結合に比べて、弱い水素結合として知られる NH \cdots π 水素結合は小さいものであった [4,5]。

この傾向について一般性を得るために、ピリジン環にメチル基を持つメチルピリジン誘導体との NH \cdots N 水素結合クラスターについて、クラスター構造と NH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数及び、吸収強度の関係を調べた。本発表では、量子化学計算の結果を中心に報告する。

【実験】

構造最適化計算によって、メチルピリジン誘導体(4-methylpyridine、2,6-dimethylpyridine、3,5-dimethylpyridine、2,4,6-trimethylpyridine、3,4,5-trimethylpyridine)と NH \cdots N 水素結合を形成した Pyrrole の安定な水素結合クラスターの構造を求めた。基準振動数計算によって、その構造が安定であることを確かめた。さらに、基準振動解析で求めた NH 伸縮振動モードについて振動ポテンシャル曲線及び、双極子モーメント関数を求め、次元 Schrödinger 方程式の数値解析によって、NH 伸縮振動の基本音、倍音の振動数と吸収強度を求めた。これらの量子化学計算には Gaussian09 プログラムを用い、計算レベルは BLYP3/6-311++G(3df,3pd)で行った。

【結果】

図1に量子化学計算によって得られたピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターの安定な構造を示す。

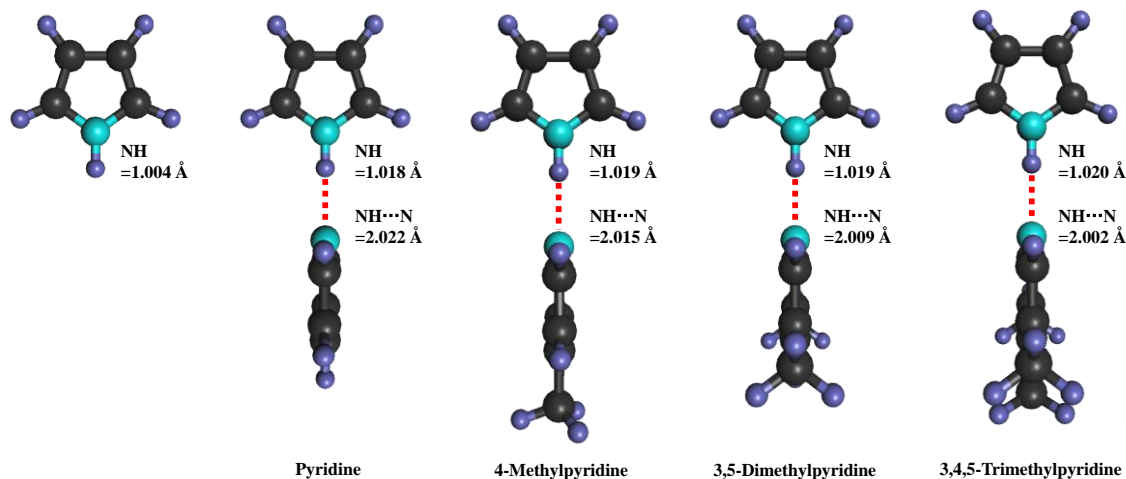


図1 ピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターの安定な構造。

構造最適化計算によって得られた水素結合クラスター構造をピロール分子と比較すると、水素結合形成によって、NH結合間の原子間距離が伸びていることが分かる。これは、メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体ほど顕著であることが分かった。さらに、NH…N原子間距離は逆に、メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体ほど短くなっている。

表1に、図1に示したピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターのNH伸縮振動の一次元Schrödinger方程式の数値解析によって得られた基本音と第一倍音の振動数(cm^{-1})と吸収強度をまとめた。メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体との水素結合形成は、NH伸縮振動の基本音、第一倍音の振動数をともにより低波数シフトさせることが分かる。これは、NH結合間距離とも相関する。加えて、メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体との水素結合形成は、基本音、第一倍音ともに吸収強度がより増大する傾向が見られた。

表1 ピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターのNH伸縮振動の基本音及び、第一倍音の振動数 (cm^{-1})と吸収強度 (Pyrroleの基本音で規格化)。

v	Pyrrole			Pyrrole… Pyridine		Pyrrole… 4-Methylpyridine		Pyrrole… 3,5-Dimethylpyridine		Pyrrole… 3,4,5-Trimethylpyridine	
	Obs. [a]	Calc.		Calc.		Calc.		Calc.		Calc.	
	v	v	Int.	v	Int.	v	Int.	v	Int.	v	Int.
1	3531	3539	1.000	3206	23.780	3190	26.245	3179	26.716	3165	28.877
2	6925	6944	0.057	6200	0.003	6164	0.004	6139	0.005	6107	0.005

[a] Andrea Gómez-Zavaglia and Rui Fausto, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6953 (2004).

- [1] G. R. Low and H.G. Kjaergaard, *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 9104 (1999).
 [2] D.L. Howard and H.G. Kjaergaard, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 10245-10250 (2006).
 [3] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, M.J. Wojcik, Y. Ozaki, *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (7), 1194-1198 (2011).
 [4] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, M.J. Wojcik, Y. Ozaki, *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320-324 (2009).
 [5] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, Y. Ozaki, *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).

時間分解蛍光分光による有機微結晶の液中レーザーアブレーション機構の検討

(愛媛大院理工) ○朝日 剛、石川 貴之、鹿間 孝太、石橋 千英

Time-resolved fluorescence spectroscopic study on pulse-laser ablation of organic microcrystals in liquid

(Ehime Univ.) Tsuyoshi Asahi, Takayuki Ishikawa, Kohta Shikama, Yukihide Ishibashi

近年、有機ナノ粒子の新しい作製方法として液中レーザーアブレーション法が注目を集めている^[1]。本手法は、貧溶媒中に懸濁させた原料微結晶に高強度パルスレーザー照射することでナノ粒子コロイドを得るものである。ナノ粒子生成のメカニズムとして、レーザーパルス励起による急激な温度上昇によって、微結晶の粉碎やナノ粒子の放出が起これらと考えられている^[1]。しかし、レーザーパルス照射時の微結晶の上昇温度、結晶の融解や分子放出の有無など詳細はこれまで不明であった。そこで最近我々は、これらナノ粒子生成機構の詳細を蛍光分光手法により詳細に検討している。本発表では、純水中に懸濁させたペリレン微結晶について、ナノ秒YAGレーザー励起による温度上昇とその時間変化について調べた結果を中心に報告する。

【実験方法】

再沈殿法によって作製したペリレン微結晶懸濁液(平均粒子サイズ200 nm)を試料とした。試料を、ペリスタポンプでフローセル(光路長2 mm、縦20 mm、横3 mm)に一定流速で流し、Nd³⁺YAGレーザーの第三高調波(波長355 nm、パルス幅8 ns、繰り返し10Hz)を照射した。フローセルでのレーザービームは直径 3.0 mmの円形とした。試料からの蛍光はレンズで集光しゲート付ICCDカメラ分光器に導いて、蛍光スペクトルを測定した。

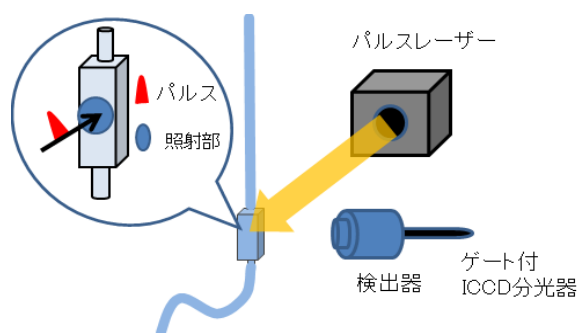


図1 実験装置の概略図

蛍光測定は、流速を調整して微結晶に対してレーザーパルスが1発だけ照射される条件で行った。ICCDの観測時間ゲート幅を50 nsとし全発光のレーザー強度依存性を調べた。また、2 nsの時間ゲート幅でレーザーパルス強度が最大となる時刻を0として、観測時刻を変化させ蛍光スペクトルの時間変化を測定した。

【結果と考察】

レーザーパルス照射による微結晶懸濁液の吸収スペクトル変化より、レーザー強度が60 mJ/cm²以下の条件では微結晶の粉碎は起こらず、強度 100 mJ/cm²以上のとき、単発のレーザーパルス光照射によって微結晶の微細化が起きることが分かった。

図2に、ナノ秒パルス励起における)蛍光スペクトルのレーザー光強度依存性を示す。レーザー強度が 0.14 mJ/cm²以下の低強度のスペクトルは、弱い定常紫外光励起のスペクトルとよ

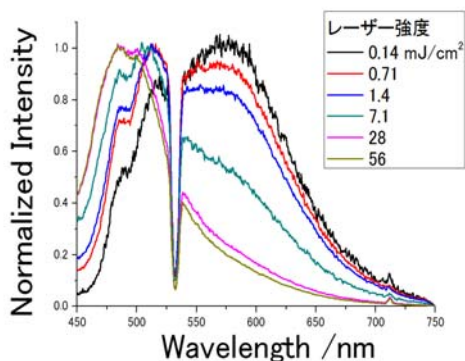


図2 ペリレン微結晶懸濁液の発光スペクトルのレーザー光強度依存性(ピーク波長の強度で規格化)

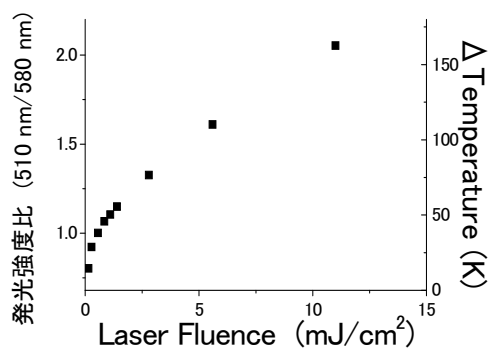


図3 レーザー励起時の温度見積もり

く一致し、ペリレン結晶特有の波長 580 nm 付近にピークを持つブロードなエキシマー発光が観測された。また、レーザー強度が増加すると、エキシマー発光強度が減少し波長 500 nm 付近の発光強度が相対的に増大した。強度が 5mJ 以下の時のスペクトル形状の変化は、弱い定常紫外光励起条件で、水懸濁液の温度を上昇させたときのスペクトル変化とよく一致した。したがって、強度が 5mJ/cm²以下の時観測されたレーザー強度の増加に伴うスペクトル変化はパルスレーザー励起による微結晶の温度上昇によるものと考えた。波長 510 nm と 580 nm の発光強度比を温度変化スペクトルの結果と比較することにより、レーザー励起による微結晶の平均温度上昇を見積もった結果を図 3 に示す。上昇温度はレーザー強度とともに増大するが、高強度では明らかに飽和傾向を示した。この飽和傾向は吸収飽和によるものであると考えられる。一方、レーザー強度が 30 mJ/cm²以上では、スペクトル形状が低強度条件とは大きく異なり、エキシマー発光がなくなり波長 500nm 付近のピークのみが観測された。また、強度に対してスペクトル形状は大きく変化しないことが分かった。低強度条件で得られた微結晶の温度上昇の強度依存性を外挿すると、レーザー強度 30 mJ/cm² ときの到達温度はペリレン融点の 279 °C 以上になることが予測されることから、高強度励起時では結晶が溶解し、蛍光スペクトルが大きく変化したと考えている。

また、蛍光スペクトルの時間変化からパルス励起による温度上昇と冷却の時間を議論した。低強度条件の強度 1.4 mJ/cm² での時間分解蛍光スペクトルの時間変化は、微結晶の温度変化でよく説明することができた。すなわち、パルス光入射とともに温度上昇が始まり、パルスピーク時刻で最大 55°C となり、その後冷却され 15 ns 後ではもとの室温に戻ることが分かった。一方、高強度 113 mJ/cm² 励起時では、ナノ秒パルスの裾の時間(8 ns-20 ns)で分子状に分散したペリレンの発光が観測された。このことから高強度励起では、レーザー光照射によりナノ粒子から一部分子が溶媒中へ放出していることが示唆された。

[1] T. Asahi, et al: Acc. Chem. Res., **41**(2008)1790.

4B12

Ultrafast dynamics of fluorescent dyes embedded in aromatic micelles

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN,¹ Tokyo Institute of Technology,² Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics³)

○ Matthew M. Sartin,¹ Kei Kondo,² Satoshi Takeuchi,^{1,3} Michito Yoshizawa,² Tahei Tahara^{1,3}

[Introduction]

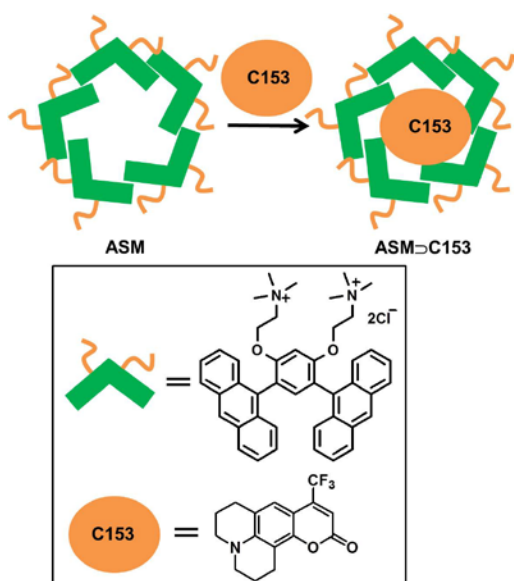


Fig. 1. Encapsulation of Coumarin 153 (C153) in the anthracene-shelled micelle (ASM) aggregate to form the ASM⊃C153 complex.

A recently-synthesized, anthracene-embedded amphiphile forms micelle-like structures with diameters of ~ 2 nm in water. These anthracene-shelled micelles (ASM) can encapsulate and thereby solubilize hydrophobic molecules, as shown in Fig. 1.¹ Because of the tight packing of the host and guest, the entire assembly can be regarded as an aggregate. In order to understand the photophysical properties of this molecular assembly and the association between host and guest, we employ ultrafast time-resolved fluorescence and absorption spectroscopies to probe its excited-state

dynamics. Based on the favorable spectral positions of its absorption and emission bands, Coumarin 153 (C153) was chosen as the guest molecule, forming the complex ASM⊃C153.

[Results]

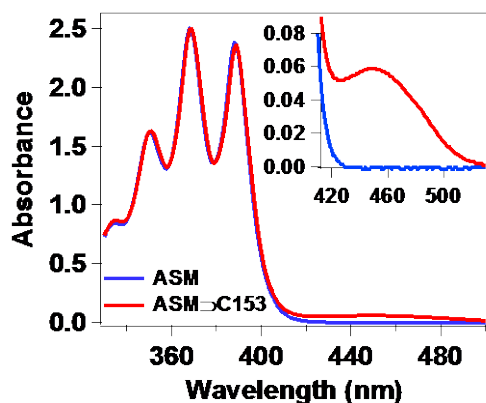


Fig. 2. Steady-state absorption spectra of ASM and ASM⊃C153. Inset: C153 region.

The absorption spectra of ASM and ASM⊃C153 are shown in Fig. 2. The spectrum of ASM⊃C153 is characterized by an ASM-like feature at short wavelengths and an additional, small band around 450 nm that is assignable to C153. Since C153 is insoluble in water, this long-wavelength feature is attributable to encapsulated C153. That the spectral features are easily associated with each molecule suggests that ground state host-guest interaction is weak.

Figure 3a shows femtosecond time-resolved fluorescence spectra obtained following 435 nm excitation into the band associated with encapsulated C153. Due to the weak host-guest interaction in the ground state, the time-resolved fluorescence spectrum obtained immediately after photoexcitation represents a primarily locally excited (LE) state with C153 character. On the time scale of a hundred picoseconds, the time-resolved fluorescence spectra exhibit a red-shift and a *ca.* 70% drop in intensity. This indicates that the initially-excited state having the LE character is relaxed on the time-scale of several 10s of picoseconds.

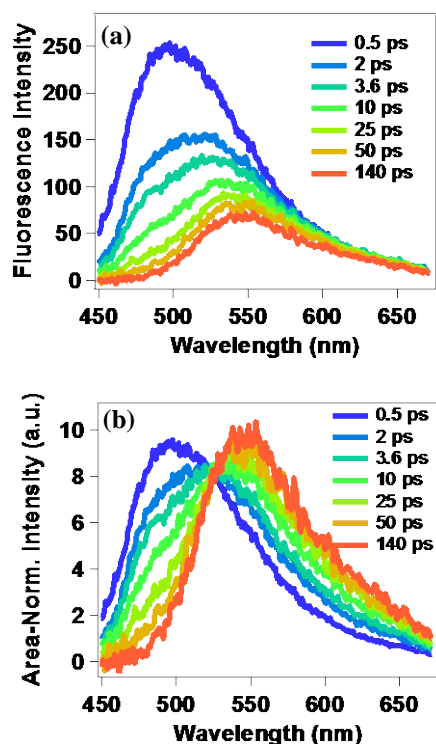


Fig. 3. (a) Time-resolved fluorescence spectra of ASM⊃C153 excited at 435 nm. (b) Area-normalized spectra.

Figure 3b shows the time-resolved fluorescence spectra after normalization by their areas. The spectra reveal a clear isosbestic point (Fig. 3b), indicating that the observed spectral shift arises from an interconversion between two distinct states.² A possible assignment for the lower energy state is an exciplex formed between the C153 and ASM. Unlike the electronic relaxation processes of simple molecules in solution, which typically show single-exponential decays, the electronic relaxation from the LE state to the exciplex state in ASM⊃C153 is a non-exponential process occurring on the time-scale of several 10s of picoseconds.

To explain this phenomenon, we assume that the complex, ASM⊃C153, can be assembled into many different conformations in the ground state. Then, photoexcitation generates the LE states in complexes having many different conformations of ASM and C153. The conformations of the exciplex likely differ from those found in the ground state, so a conformational change must precede exciplex formation. It is highly likely that the time constant for the conformational change depends on the initial conformation. Since there are many conformations in the ground state, the rates of these changes should span a wide range of time scales. Thus, the conformational heterogeneity of the ASM⊃C153 assembly explains the non-exponential relaxation from locally excited state to exciplex.

[References]

- ¹ Kondo, K.; Suzuki, A.; Akita, M.; Yoshizawa, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2308.
- ² Koti, A. S. R.; Krishna, M. M. G.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1767.

電場吸収スペクトルの積分法による解析とその応用

(北大電子研) ○太田信廣、Kamlesh Awasthi

Integral method analysis of electroabsorption spectra and its application

(Hokkaido Univ.) ○Nobuhiro Ohta, Kamlesh Awasthi

【序】 固体膜中に均一に分散した分子の電場吸収 (E-A) スペクトル (電場を印加した状態で測定した吸収スペクトルから電場無しの状態での吸収スペクトルを引いた差スペクトル) は、次式のように吸収スペクトルの零次微分、1次微分、2次微分の線形結合として表すことができる。

$$\Delta A(\nu) = (fF)^2 \left[A \chi A(\nu) + B \chi \nu \frac{d}{d\nu} \left\{ \frac{A(\nu)}{\nu} \right\} + C \chi \nu \frac{d^2}{d\nu^2} \left\{ \frac{A(\nu)}{\nu} \right\} \right] \quad (1)$$

そこでE-Aスペクトルの解析は、吸収スペクトルを各吸収帯に分けて、E-Aスペクトルを再現するように各々の吸収帯の各微分成分の係数を求める方法で行っている。そして得られる係数より、励起に伴う電気双極子モーメントや分子分極率の変化量を求めることができる。ただし、この解析方法を用いることができるのは、E-A スペクトルに対応する吸収帯を予め認識できる場合である。例えば強い E-A 信号が得られるような場合でも、吸収強度が非常に小さくて、強い他の吸収帯に埋もれているような場合は、この解析方法は使用できない。例えば、今回対象とする PbSe 量子ドットの E-A スペクトルはその一例である。¹⁾そこで新たな解析方法 (積分法とよぶ) を適用することで、PbSe の E-A スペクトルの解析を行った。²⁾

【E-A スペクトルの積分法による解析】 図 1 に示したのは粒子径が 6 nm の PbSe ナノ粒子の近赤外領域における吸収スペクトル、その 1 次微分と 2 次微分、および E-A スペクトル (グレーの部分) である。吸収スペクトルはシャープな吸収帯 (g1 と g2) とブロードな吸収帯に分けることができる。ブロードな吸収帯の E-A 信号は非常に小さい。従来の方法 (微分法) に従い g1 と g2 の二つの吸収帯の微分形を組み合わせる E-A スペクトルの再現を試みた結果が図 1 (c) に点線で示してある。g1、g2 共に 2 次微分の寄与が大きく、光吸収に伴って電気双極子モーメントが大きく変化することがわかる。ただし、g2 に関しては 2 次微分以外に零次微分と 1 次微分の寄与を考慮したシミュレーションとなっている。得られた E-A スペクトルのシミュレーション結果は一見、観測された E-A スペクトルを再現しているように見えるが、よく見ると g1 と g2 の中間領域が明らかに異なっている。いろいろパラメーターを変えてもこの領域を再現することはできない。そこで、新たな方法として E-A スペクトルの 1 回積分および 2 回積分を求めることで解析を行った。E-A スペクトルが (1) 式で与えられるとすると、得られる E-A スペクトルの 1 回積分、および 2 回積分は各々次のようになる。

$$\int \Delta A(\nu) d\nu \cong (fF)^2 \left[A_{\chi} \int A(\nu) d\nu + B_{\chi} A(\nu) + C_{\chi} \frac{dA(\nu)}{d\nu} \right] \quad (2)$$

$$\int \left\{ \int \Delta A(\nu) d\nu \right\} d\nu \cong (fF)^2 \left[A_{\chi} \int \left\{ \int A(\nu) d\nu \right\} d\nu + B_{\chi} \int A(\nu) d\nu + C_{\chi} A(\nu) \right] \quad (3)$$

すなわち E-A スペクトルで 2 次微分形を与えるものは、1 回積分スペクトルでは 1 次微分形、2 回積分スペクトルでは零次微分形（吸収帯形状）を与え、

E-A スペクトルで 1 次微分形を与えるものは 1 回積分スペクトルでは零次微分形を、2 回積分スペクトルでは吸収帯の積分形状を与えることになる。確かに 2 回積分のスペクトル上に g1 および g2 に対応するバンドが見られることから（図 2(c) 参照）、E-A スペクトルには g1 および g2 の 2 次微分の寄与が大きいことが確かめられる。見積られる 2 次微分の寄与は、図 2(b) に示した E-A スペクトルの 1 回積分スペクトルにおいては、g1 および g2 吸収帯の 1 次微分形の寄与を与えることになる。そこで 1 回積分スペクトルから、それら g1、g2 の 1 次微分形の寄与を差し引くと、吸収帯形状 (X) をしたものが得られる。1 回積分スペクトルで吸収帯形状を与えるものは、E-A スペクトルでは、ある吸収帯の 1 次微分に対応し、光励起に伴い分極率が大きく変化することがわかる。この吸収帯の存在により、2 回積分スペクトルでは、7000 cm⁻¹ より高波数側の強度が負になっている。かかる解析により、図 3 に示すような非常に弱い X 吸収帯の存在を確認することができる。サイズ依存性も含めた解析結果の詳細は講演で報告する。

電場スペクトルの

解析に関して、従来知られている方法だけではなく、今回紹介する積分法の存在とその有用性を是非知って頂きたい。

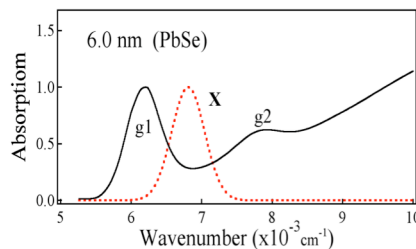


図 3. PbSe の吸収スペクトルと新たに確認された X 吸収帯.

1) X.-M. Liu, N. Ohta, et al. *Appl. Phys. Lett.* 98, 161911, (2011)

2) K. Awasthi, T. Iimori, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* (2014).

DOI: 10.1021/jp504736u.

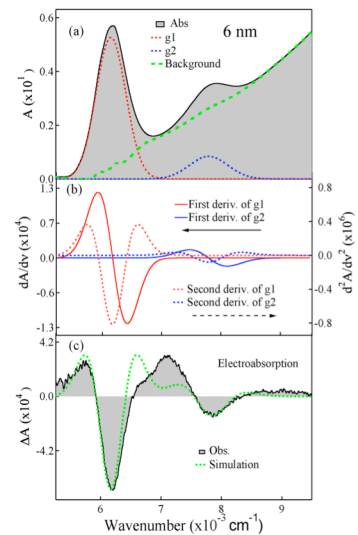


図 1. PbSe の E-A スペクトルの微分法による解析.

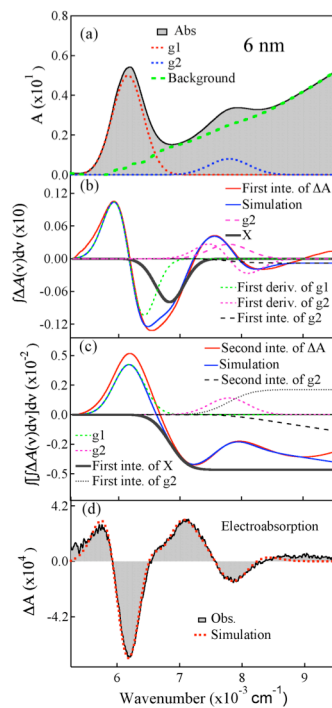


図 2. PbSe の E-A スペクトルの積分法による解析.

4B14

Fe 基ナノ合金のアンモニア雰囲気下における In situ XRD 観察

(九大 I2CNER¹, 東北大院・工², JST-CREST³)

大久保 和哉^{1,3}, 山内 美穂^{1,3}, 磯谷 桂太^{2,3}, 杉本 諭^{2,3}

In situ XRD measurement of Fe-based nanoalloys under NH₃ atmosphere

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹, School of Engineering, Tohoku Univ.², JST-CREST³)

Kazuya Ohkubo^{1,3}, Miho Yamauchi^{1,3}, Keita Isogai^{2,3}, Satoshi Sugimoto^{2,3}

【序】Fe-N 合金は Fe₃N, Fe₄N, Fe₁₆N₂ など多様な組成と構造を取り、それぞれ異なる磁気特性を示すことが知られている。Fe-N 合金は、Fe 粉末を NH₃ ガス中で熱処理することで生成されることが知られている[1]。しかし、任意の組成の Fe-N 合金を定量的に作製することは非常に困難である。他方、高い表面反応性を有する金属ナノ粒子を出発原料として用いることで Fe-N 合金が効率的に生成すると期待される。本研究では、in situ 粉末 X 線回折(XRD)測定により NH₃ 雰囲気下における Fe ナノ粒子の構造変化を詳細に調べ、Fe-N 合金の作製条件の探索し、生成メカニズムの解明することを目的とする。これまでに Fe-N 合金の作製法に関してはいくつかの報告があるが、Fe-Co-N 合金については非常に少ない。そこで、本研究では、Fe-Co ナノ合金の合成条件についても検討を行った。

【実験】NH₃ との反応を円滑に進行させるため、通常のナノ合金の合成に使用される配位子やポリマーは用いず、カーボンに担持することで粒径制御を試みた。目的合金と同組成の金属硝酸塩水溶液 (30 ml) と金属に対して 4 倍の重量のカーボン粉末(Valcane, XC-72R)の混合物に、2 M 水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加えてカーボン担持 Fe_xCo_{100-x} ナノ合金 (Fe_xCo_{100-x}/C) の前駆体を作製した。ろ別、洗浄および乾燥した後、前駆体を H₂ 下 550 °C で 15 分間加熱した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察および誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によって作製した試料の粒子径や組成の分析を行った。NH₃ 雰囲気下における in situ XRD 実験には Bruker 社製 XRD 装置(D8 ADVANCE) と Anton Paar 社製反応チャンバー(XRK 900)を用いた。

【結果と考察】図 1 に作製した Fe-Co/C ナノ合金の TEM 像、ICP-MS 分析から求めた金属担持量および合金組成を示す。得られた TEM 像からカーボン上に金属ナノ粒子が担持されていることを確認した。また、平均粒径は金属組成によらず 10 -50 nm と幅広く分布していることがわかった。これは、ナノ合金の作製時に配位子やポリマーなどの被覆剤を加えていないためであると考えられる。また ICP-MS 分析の結果、金属担持量及び金属組成は混合溶液中の金属濃度比とほぼ一致することを確認した。

図 2 に、673 K, 0.4 MPa NH₃ 下における Fe/C の XRD パターンの反応時間依存性を

示す。673 K で H_2 下熱処理した際の Fe ナノ粒子は、バルクと同様に bcc 構造を取ることがわかった。NH₃ 導入直後 (0 分後測定) では、bcc 相の 110 面回折ピークが消失し、新たに Fe₃N 相の 002, 111 面及び Fe₄N 相の 111 面に由来する回折ピークが出現した。Fe₃N 相のピーク位置は反応直後から時間とともに、高角度側にシフトし、4 時間後以降も緩やかではあるが変化している。リートベルト法によるプロファイル解析により決定した Fe₃N の格子定数の時間変化を図 3 に示す。Fe₃N 相の格子定数に着目すると、NH₃ 導入直後に生成した Fe₃N の格子定数はバルクと比較して大きく、時間の経過と共にバルクの Fe₃N の値に近づいていくことがわかった。この結果から、673 K において、Fe ナノ粒子と NH₃ の反応により生成した N 原子の粒子内部への固溶及びナノ粒子の構造変換は迅速に起こると推測される。また、構造変換の際には、結晶内部に大量の欠陥が導入され、バルク合金の格子定数と比較して大きな値になったと考えられる。反応が進行し、窒素濃度が Fe₃N に近づくと、バルクと同様の安定な構造と同様な構造を取るように変化するが、この過程には比較的長時間を要すると推測される。上記の結果は、Fe ナノ粒子の窒化過程を詳細に観測した初めての例である。

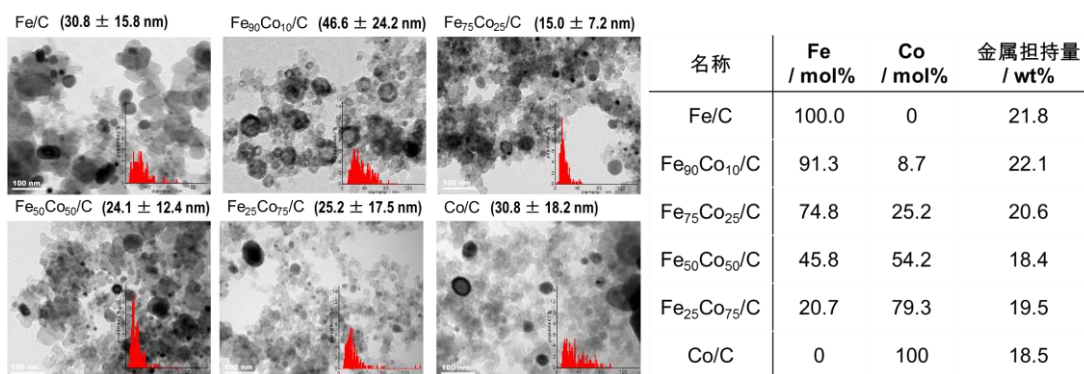


図 1. Fe-Co/C ナノ合金の TEM 像(左)および ICP-MS 組成分析結果(右)

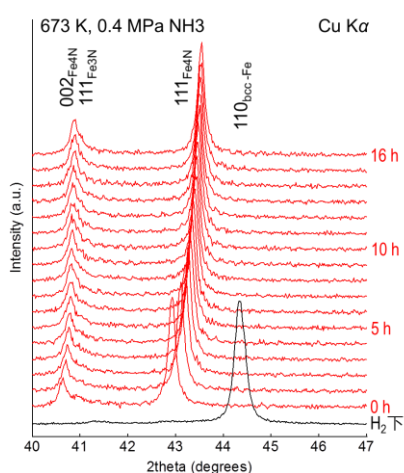


図 2. 0.4 MPa NH₃ 雰囲気下における Fe/C の XRD パターンの反応時間依存性

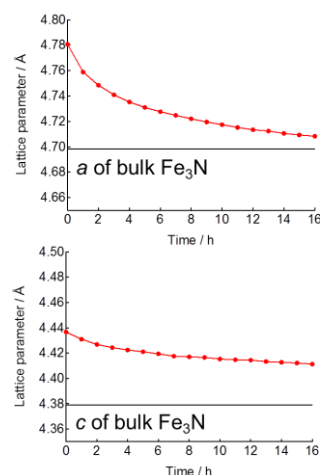


図 3. リートベルト解析による Fe₃N 相の格子定数の時間依存性

[1] S. Kikkawa et al., *Materials Research Bulletin*, **2008**, 43, 3352

金属ナノ粒子担持 ZIF-8 の作製と触媒特性

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST², 九大理³, 大分大工⁴, 京大触媒・電池,⁵ 理研 RSC⁶)
 ○貞清 正彰^{1,2}, 金野 優¹, 吉丸 翔太郎³, 佐藤 勝俊^{4,5}, 永岡 勝俊^{2,4}, 笠井 秀隆^{2,6},
 加藤 健一^{2,6}, 山内 美穂^{1,2,3}

Preparation and catalytic property of metal nanoparticles embedded in a porous ZIF-8 framework

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹; JST-CREST²; Faculty of Science, Kyushu Univ.³; Faculty of Engineering, Oita Univ.⁴; ESICB, Kyoto Univ.⁵; RIKEN RSC⁶) ○Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Masaru Kon-no¹, Shotaro Yoshimaru³, Katsutoshi Sato^{4,5}, Katsutoshi Nagaoka^{2,4}, Hidetaka Kasai^{2,6}, Kenichi Kato^{2,6}, Miho Yamauchi^{1,2,3}

【序論】配位高分子は高い比表面積や多様な基質吸着能を持つことから、近年、触媒の担体として利用する試みが盛んに行われている。しかし、多くの配位高分子は高温・高湿条件下での耐久性が低いため、不均一触媒として系統的に研究された例は少ない。そこで、我々は、新しい触媒として高温での触媒反応に適用可能な熱安定配位高分子を担体とする配位高分子-金属ナノ粒子複合体に着目した。本研究では、Hupp らによって報告された高い熱安定性を持つ ZIF-8 (ZIF: Zeolitic imidazolate framework)¹を用いる PVP 保護ナノ粒子包接配位高分子 (PVP: poly(N-vinyl-2-pyrrolidone))の作製法²を応用して、PVP 保護 Ru ナノ粒子担持 ZIF-8 (Ru-PVP@ZIF-8)の作製を試みた。また、加熱による Ru 表面活性化処理条件の最適化、および Ru-PVP@ZIF-8 の CO 酸化反応における触媒活性評価を行うとともに、異なる担体を用いた場合の触媒活性の違いについて評価を行った。

【実験】RuCl₃·nH₂O および PVP をエチレングリコール中で加熱し、PVP 保護 Ru ナノ粒子を作製した(Ru-PVP)。その後、MeOH 溶媒に Ru-PVP を分散させた溶液に、2-メチルイミダゾールおよびZn(NO₃)₂·6H₂OのMeOH溶液を加え、室温で静置することにより Ru-PVP@ZIF-8 を作製した。触媒の同定は透過型電子顕微鏡(TEM)および走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察、走査型電子顕微鏡(SEM)-EDX スペクトル測定、粉末 X 線回折(XRPD)測定、昇温還

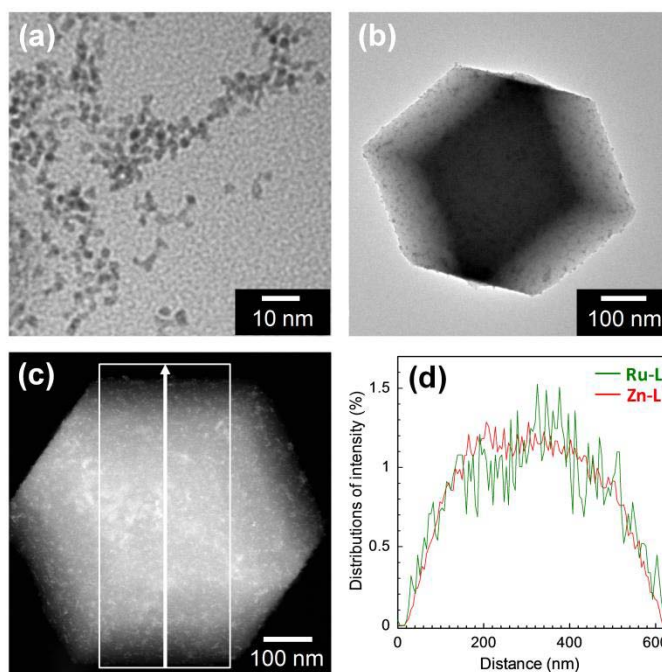


図1. (a) Ru-PVP および(b) Ru-PVP@ZIF-8 の TEM 像、(c) Ru-PVP@ZIF-8 の HAADF-STEM 像、および(d) STEM-EDX の強度分布(図 1c 中の矢印方向へ四角内を積分)

元(TPR)測定、およびCOパルス吸着測定により行った。CO酸化触媒反応は、約30 mgの触媒を0.1% CO, 0.5% O₂, 49.2% H₂, 50.2% Ar混合ガス気流中で2 °C min⁻¹で昇温することによって行った。

【結果と考察】作製したRu-PVPは、図1aに示すTEM像より、平均粒径 1.6 ± 0.4 nmを持つナノ粒子であることが分かった。また、図1bに示すRu-PVP@ZIF-8のTEM像から、上記の合成法により、Ru-PVPがZIF-8結晶に高分散に担持された触媒が合成できていることが分かった。1つのZIF-8結晶におけるSTEM-EDXスペクトル測定の結果(図1cおよび1d)、RuおよびZIF-8由来のZnは同様の分布を示したことから、Ruナノ粒子がZIF-8結晶の表面だけでなく、結晶内にも広く分散して存在していることが分かった。SEM-EDX測定の結果からRu-PVP@ZIF-8のRu担持量は5wt%と算出された。また、XRPD測定の結果、結晶性のZIF-8が存在していることを確認した。H₂/Ar混合ガスを用いたTPR測定の結果、図2に示すように、Ru-PVP@ZIF-8は100 °Cおよび240 °C付近にピークが観測されたが、H₂下500 °Cで事前に高温処理した試料との比較により、それぞれ100 °C付近はRu表面の還元、240 °C付近はPVPの還元的分解に由来するピークであると帰属した。また、この結果から、試料中のRu表面の活性化はH₂/Ar下160 °C程度が最適であることが分かった。比較のため作製したPVP保護Ruナノ粒子担持カーボン触媒(Ru-PVP/C, 5 wt%)とともに、H₂/Ar下160 °Cで処理した試料のCOパルス吸着測定を行った結果、それぞれ同様のCO化学吸着量(Ru-PVP@ZIF-8: 12.8、Ru-PVP/C: 13.0 cm³ g(Ru)⁻¹)を示した。H₂/Ar下160 °Cで処理したRu-PVP@ZIF-8およびRu-PVP/C上でCO酸化反応を行ったところ、図3に示すように、Ru-PVP@ZIF-8上ではRu-PVP/C上よりも低温からCOが酸化されることが明らかとなった。これより、Ru-PVP@ZIF-8内では、Ru上にCO酸化反応に適した環境が形成されていることが示唆された³。

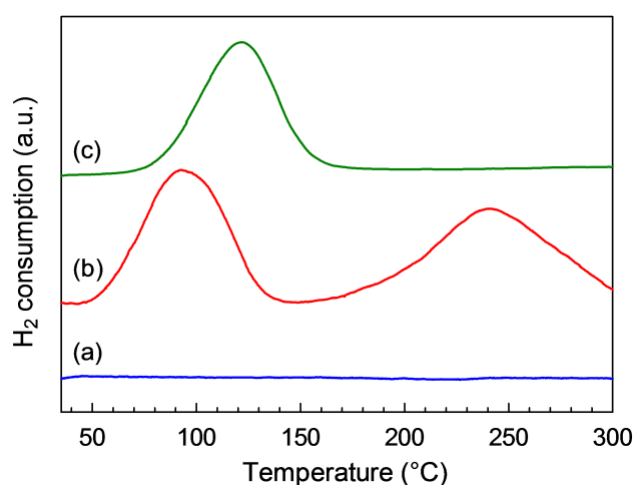


図2. TPR 曲線((a) ZIF-8、(b) Ru-PVP@ZIF-8、(c) H₂下500 °C加熱後のRu-PVP@ZIF-8)

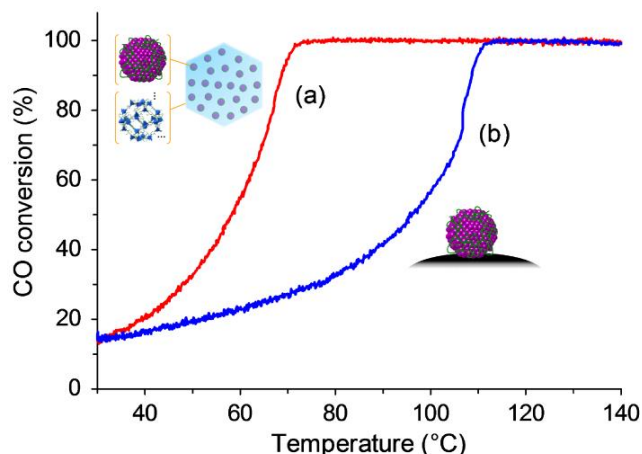


図3. CO 転化率の温度依存性((a) Ru-PVP@ZIF-8、(b) Ru-PVP/C)

(1) O. M. Yaghi, et al. *PNAS* **2006**, *103*, 10186. (2) J. T. Hupp, et al. *Nature Chem.* **2012**, *4*,301. (3) M. Sadakiyo, M. Kon-no, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kasai, K. Kato, M. Yamauchi, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11295.

4B16

高いフィッシャー・トロプシュ反応活性を示す FeCo ナノ合金触媒の作製と構造解明

(¹九州大WPI-I2CNER, ²JST CREST, ³大分大工, ⁴京都大触媒・電池元素戦略拠点, ⁵京都大原子炉, ⁶原子力機構) ○山内 美穂,^{1,2} 金野 優,¹ 佐藤 勝俊,^{3,4} 永岡 勝俊,³ 黒葛 真行,⁵ 増田 亮,⁵ 北尾 真司,⁵ 瀬戸 誠,⁵ 三井 隆也⁶

Preparation and Structural Characterization of Highly Active FeCo Nanoalloy Catalysts in Fischer-Tropsch Reactions

(¹WPI-I2CNER, Kyushu Univ., ²JST CREST, ³Faculty of Engineering, Oita Univ., ⁴ESICB, Kyoto Univ., ⁵Research Reactor Institute, Kyoto Univ., ⁶Quantum Beam Science Directorate, JAEA) ○Miho Yamauchi,^{1,2} Masaru Kon-no,¹ Katsutoshi Sato,^{3,4} Katsutoshi Nagaoka,³ Masayuki Kurokuzu,⁵ Ryo Masuda,⁵ Shinji Kitao,⁵ Makoto Seto,⁵ Takaya Mitsui⁶

【序論】空の d 軌道を有する鉄族金属は、ローンペアを有する窒素などの分子から金属の d 軌道への電子供与、および、金属の d 軌道から π 軌道への逆供与により、窒素、酸素あるいは一酸化炭素などとの高い親和性をしめす。例えば、Fe と Co は合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) からガソリンなどを合成するフィッシャー・トロプシュ (FT) 反応の良触媒となることが知られている。Co は高い触媒活性と長鎖の飽和炭化水素への高い選択性を示す。一方、Fe は、低活性であるが、比較的短鎖の炭化水素の合成に適しており、また、オレフィンへの高い選択性を示す。本研究では、Fe と Co を原子レベルで混合させたナノ合金触媒を作製し、触媒のナノサイズ化および組成制御により、プロピレンを高選択的に合成するための触媒の作製を目的とする。従来、プロピレンは天然ガスのクラッキングにより製造されてきた。しかし、今日の資源問題から、プロピレンの需給バランスの悪化が懸念されている。他方、メタンガスを大量に含むシェールガスの利用技術は近年大きく進歩している。メタンの改質によって製造される合成ガスから FT 反応により高付加価値材料を製造することは、今後の資源問題を解決する上で重要な技術となると期待される。

【実験】我々が開発した 2 ステップ法 (特願 2012-052330, 特願 2012-178548) によりカーボン担持 Fe-Co ナノ合金触媒を作製した。第 1 のステップでは、カーボン担体 (Vulcan® XC-72R) と金属塩の混合溶液に比較的強い還元剤を加えることにより直径数ナノメートル程度のナノ金属をカーボン上に析出させた。その後の分離操作により金属は酸化されたため、酸化物複合体が担持された前駆体を得た。第 2 のステップで、前駆体を比較的高温で水素還元することによりナノ合金触媒 ($\text{Fe}_x\text{Co}_{(100-x)}/\text{C}$, 組成は仕込み比) を作製した。粉末 XRD 測定、TEM 観察、および ICP-MS 測定により、触媒の構造、形状および組成を調べた。触媒流通式の反応装置 (BEL-REA) を用いて FT 反応 (1 MPa, 573 K) を行った。18h 後の反応が定常的に進行している状態で反応生成物を採取し、ガスクロマトグラフィー法によって定量を行った。さらに、合金中の Fe のメスバウアースペクトルを測定することにより、反応前後の触媒の構造変化を詳細に調べた。

【結果と考察】 作製した触媒の粉末XRDパターンをFig. 1に示す。Co/Cでは、Coのfcc構造由来する回折が観測された。X=25を除くFe-Co/C触媒は単一のbcc構造からの回折が観測され、FeとCoが良く固溶された合金が形成されたことが明らかとなった。X=25では、fccとbccの2つの結晶相からの回折パターンが観測された。これは、合金内部でCo濃度に偏りが生じていることを示している。ICP-MS測定から求めた合金組成と合成に用いた溶液の金属濃度との比較から、ほぼ仕込比と同等の組成のFe-Co合金触媒が作製されたことが確認された(Fig. 2a)。Fe_xCo_{100-x}/C (x=0, 50, 100)のTEM像をFig. 2b-dに、TEM像から計算された平均粒径をFig. 2aに示す。Fig. 2b-dでは、灰色のカーボン担体の上に、黒色の金属粒子が均一に分散して存在す

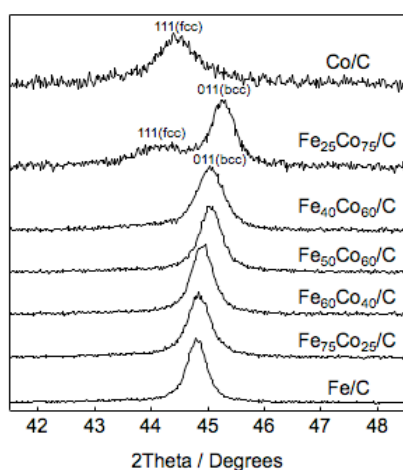


Fig. 1. Powder XRD patterns of Fe_xCo_{100-x}/C.

ることがわかった。また、全ての組成において、平均粒子径は20 nm程度であることが確認された (Fig. 2a)。

次に、作製した触媒上でのFT反応を行った。その結果、Co/C上でCO転化率が最も低く(15.9 %)、x≥50の合金上で高い値(80 %以上)を示すことがわかった (Fig. 3a)。Fe/C上では選択率が低下した。このことから、合金化により反応が促進されることが明らかとなった。プロピレン選択率の組成依存性をFig. 3bに示す。Co/C

上で最も選択率が低く、X=50で最も高い高い値(21.6 %)を示すことが明らかになった。触媒上でランダムに連鎖反応が起こると仮定した場合のC3化合物の選択率は(飽和および不飽和炭素を含む) 18 %程度であることを考慮すると、ナノ合金触媒上では単純金属触媒上とは異なるメカニズムで反応が進行すると推測される。反応後の触媒の粉末XRDパターンを測定すると、Feを含む触媒では、FeC_xの生成によるものと考えられる回折ピークが観測された。このことから、Fe-Co/Cの触媒特性にはFeC_xの生成が深く関与していると考えられる。そこで、反応前後のFe-Co/Cのメスbauer分光を行い、活性を示す触媒の構造を詳細に調べた。当日は、メスbauer分光の結果と合わせ、反応メカニズムについても議論を行う。

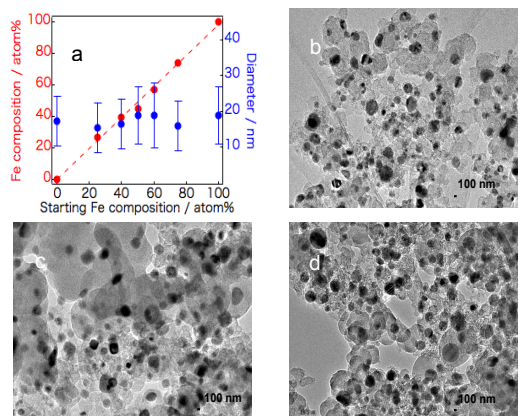


Fig. 2. (a) Correlation between the starting Fe composition and (●) the final Fe composition (left axis) and (●) the diameter of the particles (right axis). TEM images of (b) Co/C, (c) Fe₅₀Co₅₀/C, and (d) Fe/C.

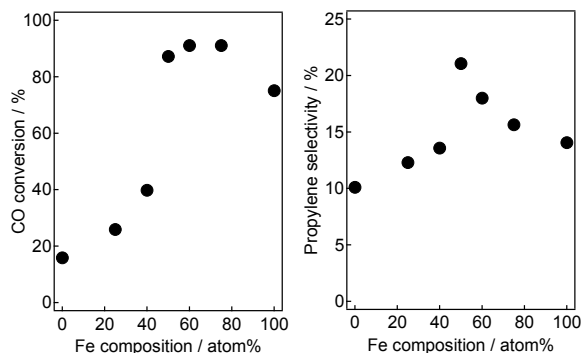


Fig. 3. Compositional dependency of the (a) CO conversion and (b) propylene selectivity.

非魔法数金属クラスターの精密合成と触媒活性評価

(東京工業大学*, 国際基督教大学**) ○今岡享稔*・北澤 啓和*・田旺帝**・山元公寿*

Catalytic activity of precisely synthesized non-magic number clusters
(Tokyo Tech., International Christian Univ.)

○Takane Imaoka*, Hirokazu Kitazawa*, Wang-Jae Chun**, Kimihisa Yamamoto*

[序] ナノ粒子触媒の設計において活性と安定性の両立は極めて重要かつ困難な課題である。特に燃料電池触媒に用いられる白金ナノ粒子は現在 3 nm程度の粒径が用いられているが、今後、使用量を1/10以下に削減することが強く求められており、さらなる質量活性の向上が重要課題となっている。これまで我々は市販燃料電池触媒と比較して13倍の酸素還元(ORR)質量比活性を示す、精密に原子数制御されたサブナノ白金クラスターを報告¹しているが、粒径1 nm以下の領域における白金クラスターの構成原子数、構造と活性の相関は依然として明らかではない。デンドリマーを用いた精密テンプレート法により原子単位で制御されたクラスターを精密合成し、構成原子数に対する構造や触媒活性との相関を検討したところ、原子数の違いによる顕著な触媒活性の差を見いだしたので報告する。

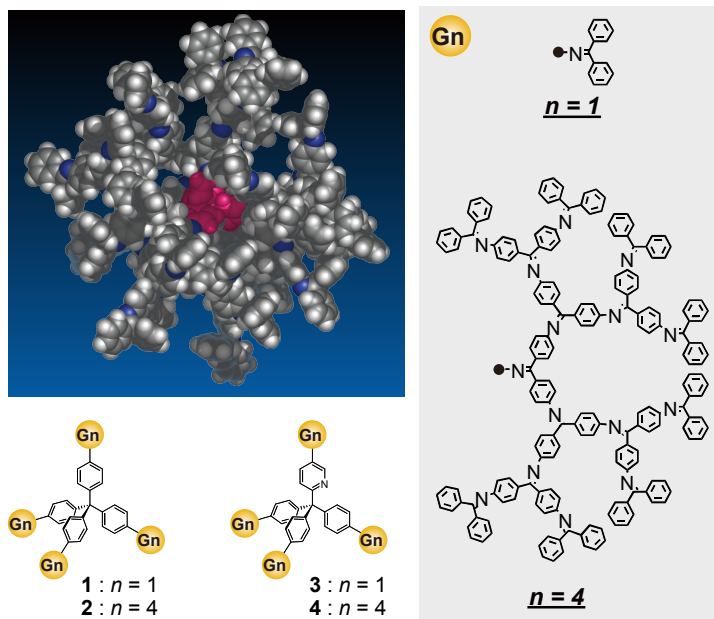


Figure 1. Structures of phenylazomethine dendrimers with a tetraphenyl-methane (TPM) or triphenyl-pyridyl-methane (TPyM) core. (c) A CPK model of dendrimer 2.

[実験]

既報¹に従って、テトラフェニルメタンをコアに有する4世代からなるフェニルアゾメチンデンドリマー(2)をテンプレートとして用い、12, 28, 60当量のPtCl₄を集積させた錯体の溶液へNaBH₄を加えて還元することにより、対応する白金クラスター(Pt₁₂, Pt₂₈, Pt₆₀)を合成した。同様にデンドリマー(4)を既報に従って合成し、13当量のPtCl₄を集積させた前駆体を用いて13還元後、即座に担持材料 (GMC等) の粉末を規定量、溶液に加え、攪拌-超音波処理で定着後、ろ過によって分離した粉末サンプルを用いてSTEMによって粒子の観察を行い、XAFSを用いた構造解析なども実施し

た。ORR触媒活性は、 HClO_4 (0.1M) を電解質として用いた回転ディスクボルタンメトリー (RDV) によって得られた限界電流 (密度) 値から、Koutecky-Levich 式を用いて速度論的限界電流 (j_k) へ換算することで評価した。

[結果と考察]

酸素還元触媒活性：ORR触媒活性を評価したところ使用した白金の質量に対して j_k は直線的な相関を示しその質量活性比は $\text{Pt}_{12} > \text{Pt}_{28} > \text{Pt}_{60}$ となった。その質量活性は、 Pt_{12} において市販燃料電池触媒と比較して13倍の酸素還元 (ORR) 質量比活性を示すことが判明している。粒子の表面積割合で Pt_{12} はより大きな粒子と比較して特異的に高い活性を示した。一方 Pt_{13} は対照的に低活性を示した。

サブナノ粒子の構造：これまでの多くの報告では、粒子の微小化に伴って活性が大きく低下するとされてきたが、今回の結果はこれら従来の常識からは予想外のものであった。活性向上のメカニズムをより詳細に調べるために Pt_{12} クラスターの分子構造評価を行った。ESI-TOF-MSにより Pt_{12} が単一構造のクラスターであることが示された。また、XAFS (X線吸収微細構造) の測定結果やDFT (密度汎関数法) による分子軌道計算より、 Pt_{12} の内部構造はバルク体の構造であるFCC (面心立方) とは異なるものであることが判明した³。

Reference

- 1) K. Yamamoto, T. Imaoka, et al. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 397-402.
- 2) H. Kitazawa, K. Albrecht, K. Yamamoto *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 828-830.
- 3) T. Imaoka, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089-13095.

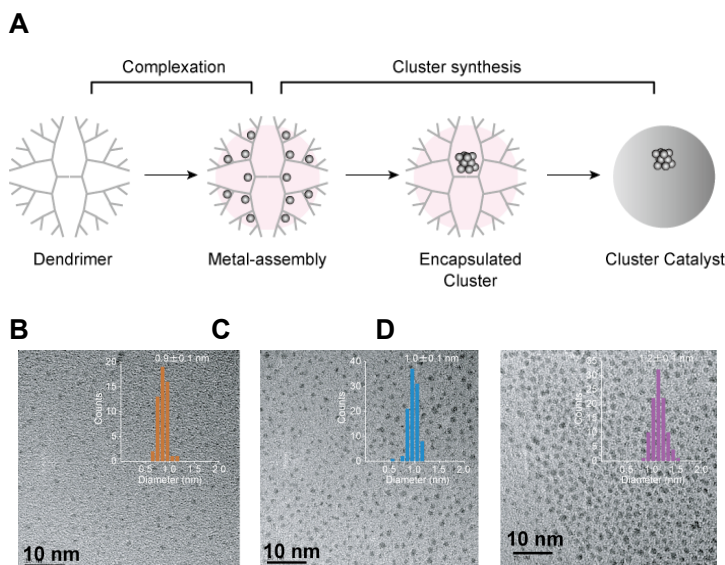


Figure.2 (A) Synthesis of size-specific Pt nanoparticles using a dendrimer template, (B) A TEM image of Pt_{12} , (C) Pt_{28} and (D) Pt_{60} synthesized using DPAG4-TPM.

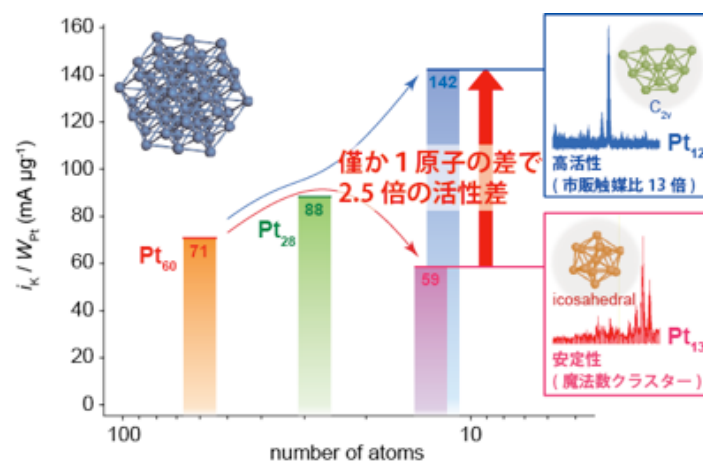


Figure.3 Normalized ORR catalytic mass-activities of platinum nano- and subnano-particles.