

# ZrPd<sub>3</sub> 固定化 ZrC 触媒の XAFS による構造解析 Structural Analysis of Intermetallic ZrPd<sub>3</sub>-embedded ZrC catalyst using XAFS

北野政明<sup>1</sup>, Yangfan Lu<sup>1</sup>, 阿部仁<sup>2</sup>, 丹羽尉博<sup>2</sup>, 細野秀雄<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学元素戦略研究センター, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

<sup>2</sup> 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1  
Masaaki KITANO<sup>1,\*</sup>, Jun KUJIRAI<sup>1</sup>, Kiya OGASAWARA<sup>1</sup>, Hitoshi ABE<sup>2</sup>, Yasuhiro NIWA<sup>2</sup>,  
and Hideo HOSONO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, 4259  
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

<sup>2</sup> Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1, Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

## 1 はじめに

Pd は C-C 結合形成反応である鈴木-宮浦カップリング反応を促進する触媒としてよく知られている。このような反応では、Pd 塩などの均一系触媒がよく用いられているが、生成物との分離が容易ではない問題点がある。本研究では、Zr 含有有機ポリマーと酢酸パラジウムを原材料とし不活性ガス雰囲気中 1400°C で熱処理を行うことで多孔質な ZrC 上に ZrPd<sub>3</sub> 金属間化合物ナノ粒子を固定した触媒 (ZrPd<sub>3</sub>/ZrC) を一段で合成できることを見だし [1]、鈴木-宮浦カップリング反応を効率よく促進する安定な触媒となることを明らかにした。ZrPd<sub>3</sub>/ZrC の Pd の電子状態を XAFS により調べた。

## 2 実験

Zr 含有ポリマーとして PZSA を使い、Pd 酢酸塩を Pd 源とした。PZSA および Pd 酢酸塩 (1wt% 相当) をアセトンに溶解混合し、溶媒除去したものを Ar 中 1400°C で加熱することにより、ZrPd<sub>3</sub>/ZrC を得た。XAFS 測定は、NW-10A にて Si(311) 分光結晶を用いて、Pd-K edge 領域の測定を行った。測定試料は、合成した粉体試料を BN で希釈し、ディスク状にしたものを準備した。

## 3 結果および考察

得られた ZrPd<sub>3</sub>/ZrC の比表面積は 444 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> であり、担体の ZrC は多孔質物質であることがわかった。さらに STEM 解析の結果から 2-4 nm の金属ナノ粒子が析出していることが確認された。X 線回折パターンから、41.7° 付近に ZrPd<sub>3</sub> の (20-20) 面に由来するピークが観察された。このことから、担体中の Zr と Pd が合成中に固溶し金属間化合物を形成し、多孔質 ZrC 上にナノ粒子として析出することが示唆された。図 1 に、ZrPd<sub>3</sub>/ZrC の Pd-K edge XANES スペクトルを示す。Pd の電子状態を比較するため金属 Pd および PdO のスペクトルも示す。ZrPd<sub>3</sub>/ZrC の Pd の吸収

端は比較のために合成した金属間化合物 ZrPd<sub>3</sub> と同様に 0 価の Pd よりも低エネルギー側にシフトした。これは、電気陰性度の小さい Zr(1.33) から Pd(2.2) へと電子移動が生じ、負に帯電した Pd<sup>δ-</sup> サイトが形成されるためと考えられる。XANES だけでなく XPS からも Pd<sup>δ-</sup> の形成が確認された。また、EXAFS 解析から、Zr-Pd および Pd-Pd 結合はともに 2.81 Å であること見積もられ、これは金属 Pd の Pd-Pd 間距離 (2.74 Å) よりもやや長くなっている。さらに、2.21 Å に Pd-C に由来するピークも観察された。フィッティングの結果からも ZrPd<sub>3</sub>/ZrC 触媒上には、ナノ粒子上の金属間化合物 ZrPd<sub>3</sub> の形成が示唆された。

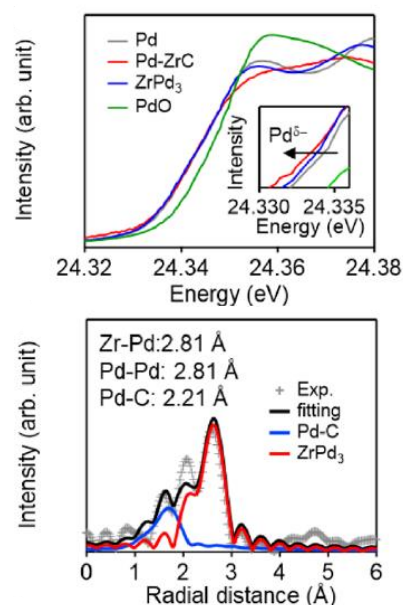


図 1 : ZrPd<sub>3</sub>/ZrC の Pd-K edge XANES および EXAFS スペクトル

## 参考文献

[1] Y. Lu *et al.*, *ACS Catal.* **10**, 14366 (2020).

\* kitano.m.aa@m.titech.ac.jp