XPS and NEXAFS Analysis of Dimethyl Sulfide Adsorbed on the Rh(PVP) Nanoparticle Surface

Hironori Niwa Non-member (Nagoya University, niwa.hironori@a.mbox.nagoya-u.ac.jp)

Satoshi Ogawa Non-member (Nagoya University, ogawa.satoshi@g.mbox.nagoya-u.ac.jp)

Galif Kutluk Non-member (Hiroshima University, gkutluk@hiroshima-u.ac.jp)

Shinya Yagi Non-member (Nagoya University, s-yagi@nucl.nagoya-u.ac.jp)

Keywords : Rh, X-ray photoelectron spectroscopy, near edge X-ray absorption fine structure, dimethyl sulfide, nanoparticle

The nanoparticles of platinum-group metals (Rh, Pd and Pt) are used as the purification catalyst for the toxic substances like as NO_x , HC and CO in the exhaust gas. However, there is a problem of the deterioration of the catalytic performance, known as sulfur poisoning, caused by adsorbing of the sulfur-containing molecule in the automobile fuel on the surface of catalyst. The purpose of this study is to reveal the adsorption reaction of dimethyl sulfide (DMS: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) on the Rh(PVP) nanoparticles by using atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) techniques.

We prepared the Rh(PVP) nanoparticles by chemical reduction method. In order to investigate the difference in the adsorption reaction depending on the amount of the Rh(PVP) nanoparticle, three kinds of samples were prepared by spin-coating method on Ni substrates and heated up to 723 K in the air; sample (A) was put double drops of 200 μL Rh(PVP) nanoparticles colloidal solution, sample (B) was done single drop, and sample (C) was done double drops of 200 μL PVP solution without Rh nanoparticles. Subsequently, they were exposed to DMS under a constant pressure of 1.0×10^{-8} Torr for 20 sec (0.2 L) after cooling down to 90 K.

The diameters of nanoparticles were evaluated by AFM measurement for the height values of them. The XPS measurement was carried out at 90 K and room temperature before

exposing to the air (in-situ XPS) and at room temperature after exposing to the air (ex-situ XPS). The NEXAFS measurement was carried out with He-path system at BL-3 on Hiroshima Synchrotron Radiation Center (HSRC).

Fig. 1 shows AFM images and diameter distributions of Rh(PVP) nanoparticles. The estimated average diameters and standard deviations are 0.6 ± 0.2 and 2.9 ± 0.5 nm, respectively corresponding to the samples of as prepared and annealed at 723 K (samples (A)). The particle diameter of annealed at 723 K is bigger than that of as prepared sample. It is considered that each Rh(PVP) nanoparticle is aggregated by annealing.

Fig. 2 shows S 2p in-situ XPS spectra for samples (A) and (C) at 90 K and RT. These spectra have been deconvoluted into three components, which are DMS, methanethiolate (MT: $\text{CH}_3\text{S}-$) and atomic S. The spectra at 90 K show that the peak intensities of DMS for sample (A) are smaller than that for sample (C). It is considered that the Rh(PVP) nanoparticles are contributing to DMS dissociation at 90 K. Compared the spectra at RT with them at 90 K, the peak intensity of the component for the atomic S is the largest for both samples at RT. It is thought that the DMS dissociation into atomic S does not depend upon the existence of the Rh(PVP) nanoparticles at RT. This result about sample (C) means that the PVP without the Rh nanoparticle possesses the ability to dissociate the DMS into atomic S at RT.

Fig. 1. AFM images and diameter distributions of Rh(PVP) nanoparticles as prepared and annealed at 723 K (sample (A)).

Fig. 2. S 2p in-situ XPS spectra for samples (A) and (C) at 90 K and RT.

Rh(PVP) ナノ粒子表面に吸着した硫化ジメチルの XPS および NEXAFS 解析

非会員 丹羽 悠登*

非会員 小川 智史*

非会員 Galif Kutluk**

非会員 八木 伸也*

XPS and NEXAFS Analysis of Dimethyl Sulfide Adsorbed on the Rh(PVP) Nanoparticle Surface

Hironori Niwa*, Non-member, Satoshi Ogawa*, Non-member, Galif Kutluk**, Non-member, Shinya Yagi*, Non-member

We have studied the adsorption reaction of dimethyl sulfide (DMS: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) on the surface of Rh(PVP) nanoparticles by using AFM, XPS and NEXAFS techniques. The AFM images show the degree of dispersion of the Rh(PVP) nanoparticles depends on the amount of them. The in-situ XPS results indicate that the dissociation reaction of DMS into atomic S does not depend upon the existence of the Rh(PVP) nanoparticles. The NEXAFS results show that there is a strong chemical bonding between Rh(PVP) nanoparticle and atomic S. The ex-situ XPS results show the atomic S adsorbed on the Rh(PVP) nanoparticles partially desorb by exposing to the air.

キーワード: Rh, X線光電子分光法 (XPS), 吸収端近傍 X線微細構造法 (NEXAFS), 硫化ジメチル (DMS), ナノ粒子

Keywords: Rh, X-ray photoelectron spectroscopy, near edge X-ray absorption fine structure, dimethyl sulfide, nanoparticle

1. まえがき

現在自動車排気ガスは大気汚染の原因の一つとなっており、酸性雨などの深刻な環境問題を引き起こしている。環境への負荷を低減するため、排気ガス中の有害物質である NO_x , HC, CO を無害化する性能を持つ白金族元素 (Rh, Pd, Pt) が自動車排気ガス浄化触媒として実用化されている。またこの浄化反応は触媒表面で起こるため、触媒金属をナノ粒子化して比表面積を増すことにより浄化効率を向上することが可能である。しかしながらガソリン燃料中に含まれる硫黄を含む分子 (以降、含硫黄分子) が触媒表面に吸着・残留すると、浄化すべき有害物質の触媒表面への吸着を妨げ、結果触媒性能の低下を引き起こす「硫黄被毒」という問題が生じる⁽¹⁾。希少かつ高価な白金族元素の使用量節減のためには、この硫黄被毒の原因である含硫黄分子の吸着・解離反応を解明する必要がある。これまでの研究によれば、Rh は白金族元素の中でも最も硫黄被毒に対する耐

性や回復能力が優れており、長寿命な触媒として期待されている⁽²⁾。そのため本研究では、この優れた特性を持つ Rh に注目した。

本研究では、低価格で大量生産が可能であり自動車排気ガス浄化触媒の作製にも実用化されている溶液還元法で Rh ナノ粒子の作製を行った。この手法では Rh のイオンをエタノールと水の混合液中で還元してナノ粒子を形成し、分散剤として添加したポリビニルピロリドン (PVP) によってそれぞれのナノ粒子同士の凝集を防ぐことにより作製が可能である⁽³⁾⁽⁴⁾。これまでに PVP を分散剤として使用する金属ナノ粒子の合成手法は数多く研究されており、ナノ粒子の粒径の制御について報告されている^{(5)~(7)}。しかし PVP を用いることにより、PVP が Rh ナノ粒子の表面に残留しその表面の化学状態に影響を及ぼすことが考えられる⁽⁸⁾。その表面の硫黄被毒への影響を明らかにするためには、Rh(PVP) ナノ粒子表面への含硫黄分子の吸着反応について調べる必要がある。

これまでの研究で、我々は Rh(100) 単結晶表面への硫化ジメチル (DMS: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) の吸着反応を明らかにした⁽²⁾。研究結果から、Rh 表面に多くのステップエッジ構造が存在するほど DMS の原子状硫黄 (atomic S) への解離反応に対する活性が増大することがわかった。ナノ粒子の表面は単結晶に比べ多くのステップエッジ構造を持つため、Rh(PVP)

* 名古屋大学 工学研究科 量子工学専攻
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
Department of Quantum Engineering, School of Engineering,
Nagoya University

Hurocho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603
** 広島大学放射光科学研究センター
〒739-0046 広島県東広島市鏡山 2-313
Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University
2-313, Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-0046

ナノ粒子はRh単結晶よりも高い活性を持つことが予想される。また Rh(100) 表面に硫黄原子を吸着した試料を酸素雰囲気中で加熱すると吸着した硫黄が脱離し、硫黄により被毒された状態から回復することが報告されている⁽⁹⁾。この脱離は吸着した硫黄が酸化することにより Rh との結合が弱まった結果生じたものであるため、大気中にさらして酸化を促すことによって同様に硫黄の脱離が起こると考えられる。本研究の目的は、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光法 (XPS)、吸収端近傍 X 線吸収微細構造法 (NEXAFS) を用いて Rh(PVP) ナノ粒子表面への DMS の吸着反応を明らかにすることである。

2. Rh(PVP) ナノ粒子とその表面への DMS 吸着試料の作製および実験手法

Rh(PVP) ナノ粒子の作製は溶液還元法により行った⁽¹⁰⁾。PVP はキシダ化学から購入した平均分子量 10,000 (K-15) のものを使用した。Rh(PVP) ナノ粒子のコロイド溶液を Ni 基板 (10×10 mm², 0.50 mm 厚) 上に滴下し、4,000 rpm でスピコーティングした後に大気中 723 K で加熱した。Rh(PVP) ナノ粒子の量に依存した吸着反応の違いを明らかにするため、Rh(PVP) ナノ粒子のコロイド溶液 200 μ l を 2 回滴下した sample (A)、1 回滴下した sample (B)、Rh ナノ粒子を含まない PVP の溶液 200 μ l を 2 回滴下した sample (C) の 3 種類の試料を作製した。

作製したそれぞれの試料の Rh(PVP) ナノ粒子の表面には、大気中 723 K での加熱後にも不純物が残留している⁽¹¹⁾。Rh(PVP) ナノ粒子の表面に存在する PVP の燃えかすや大気由来の不純物を取り除くため、Ar⁺スパッタリング (3 keV, 90 分) により sample (A)、(B) 表面の清浄化を行った。Rh(PVP) ナノ粒子表面の清浄化は XPS 測定 (Rh 3d, S 2p, O 1s, N 1s, C 1s) により評価した。sample (C) は sample (A)、(B) と同じ時間 Ar⁺スパッタリングを行った。表面を清浄化した 3 種類の試料を 90 K に冷却した後、DMS 分子のガスを 1.3×10^{-6} Pa で 20 秒間曝露した (0.2 L)。

作製した粒子の粒径は、AFM 測定により得られた粒子の高さ方向の値を用いて見積もった。AFM 測定は Veeco 社製の Nanoscope III-a を用いてタッピングモードにより行った。XPS 測定は MgK α 線 (1253.6 eV) および SPECS の半球型アナライザー (PHOIBOS100-5ch) を用いて、DMS を曝露・吸着した in-situ 条件では 90 K と室温において行い、大気曝露した ex-situ 条件では室温において行った。NEXAFS 測定は広島大学放射光科学研究センターの軟 X 線二結晶分光ビームライン BL-3 にて、He パスシステムを用いて ex-situ 条件で行った⁽¹²⁾⁽¹³⁾。試料から放出される蛍光 X 線の検出には P-10 ガス (CH₄ 10 V% in Ar) によって満たした蛍光比例計数管を用いた。

3. 実験結果

〈3・1〉 AFM 測定結果 図 1 に Rh(PVP) ナノ粒子の AFM 画像と粒径分布を示す。sample (A)、(B) の AFM 画像に

Fig. 1. AFM images and diameter distributions of Rh(PVP) nanoparticles as prepared and annealed at 723 K (samples (A) and (B)).

Fig. 2. S 2p in-situ XPS spectra for samples (A), (B) and (C) at 90 K and RT.

白円で囲んだ部分に見られる溝は、Ni 基板表面を $0.05\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 で研磨した際に形成したものだと考えられる。見積もった平均粒径と標準偏差はアニール前の試料が $0.6 \pm 0.2\ \text{nm}$ 、アニール後の試料 (sample (A), (B)) が $2.9 \pm 0.5\ \text{nm}$ であった⁽¹⁰⁾。それぞれの粒径を比較すると、アニール後の試料ではアニール前の試料より粒径が大きくなっている。このことから、アニールにより Rh(PVP) ナノ粒子同士の凝集が起こったと判断できる。次に sample (A) と (B) の AFM 画像を比較すると、sample (A) では白円で示した部分の基板の溝が埋まっているのに対して、sample (B) では基板の溝が深く残っている。さらに、sample (A) の粒子は sample (B) のものに比べより凝集していることがわかる。この sample (A) と (B) 表面の粒子の分散性の違いは、DMS 吸着反応において差を生じる可能性がある。この吸着反応の違いについては後述する in-situ XPS の測定結果についての議論の中で明らかにする。

〈3・2〉 in-situ XPS 測定結果 図 2 に sample (A), (B), (C) の in-situ 条件での 90 K と室温における S 2p XPS スペクトルを示す。これらのスペクトルは DMS、メタンチオレート (MT: $\text{CH}_3\text{S}-$)、atomic S の 3 つの成分にピーク分離した。90 K におけるスペクトルから、sample (A), (B) の DMS のピーク強度は sample (C) のものより小さいことがわかる。これは 90 K において DMS の解離反応に Rh(PVP) ナノ粒子が寄与していることを示している。さらに、sample (B) の DMS のピーク強度は sample (A) に比べ小さいことがわかる。これは 90 K において sample (B) の方が sample (A) よりも DMS の解離反応に対する活性が高いことを示している。この XPS 測定結果は AFM 測定の結果と一致するものであり、ナノ粒子の凝集が活性を低下させていることを示している。次に室温におけるスペクトルを見ると、室温では全ての sample のスペクトルにおいて原子状硫黄のピークが最も支配的であることがわかる。このことから、室温における DMS の原子状硫黄への解離反応は Rh(PVP) ナノ粒子の有無に依存しないと考えられる。さらに Ni 上では DMS は解離しないことが報告されていることから⁽¹⁴⁾、この sample (C) についての結果は、室温において Rh(PVP) ナノ粒子を含まない PVP が DMS の原子状硫黄への解離反応に対する活性を有していることを示している。

〈3・3〉 NEXAFS 測定結果 図 3 に sample (A) と (C) の S K-edge NEXAFS スペクトルを示す。また、それぞれの化学状態における標準試料のスペクトルをあわせて示した。sample (A) と (C) のスペクトルには原子状硫黄、DMS、 SO_4^{2-} の化学状態に対応する 3 つの特徴的なピークが見られる。 SO_4^{2-} は大気曝露により試料表面に吸着した原子状硫黄が酸化したものだと考えられる。sample (A) と (C) のスペクトルを比較すると、sample (A) の原子状硫黄のピーク強度は sample (C) のものよりも大きい。一方、sample (A) の SO_4^{2-} に起因するピーク強度は sample (C) のものよりも小さい。これは sample (A) に吸着した原子状硫黄は sample (C) に吸着したものと比較して SO_4^{2-} の状態まで酸化されにくいことを示して

Fig. 3. S K-edge NEXAFS spectra for samples (A), (C), atomic S, DMS and SO_4^{2-} .

Fig. 4. S 2p ex-situ and in-situ XPS spectra for samples (A) and (C) at RT.

いる。それゆえ Rh(PVP) ナノ粒子と原子状硫黄の間には強い化学結合が存在することがわかる。

〈3・4〉 ex-situ XPS 測定結果 図4に sample (A), (C) の ex-situ 条件での室温における S 2p XPS スペクトルを示す。大気曝露による吸着種の変化を見るために、図2の室温におけるスペクトルを in-situ としてあわせて示した。大気曝露によるスペクトルの変化を見ると、sample (A)と sample (C)において atomic S のピークが減少し、その高束縛エネルギー側 166~171eV 付近に構造が現れていることがわかる。次に sample (A)と sample (C)のスペクトルを比較すると、sample (A)では大気曝露後も原子状硫黄のピークが現れているのに対して、sample (C)ではほとんど見られず in-situ における原子状硫黄のピーク面積とほぼ同じ面積を持つ構造が高束縛エネルギー側に現れている。この 166~171eV 付近の構造は、sample (A)と sample (C)の表面に吸着した原子状硫黄を大気中にさらすことで酸化して生成した SO_x に起因している⁽¹⁾。先述した NEXAFS スペクトルでは、この酸化状態の硫黄は SO_4^{2-} に由来するピークとして他の化学状態に起因するものより鋭く現れており、吸着種の同定が容易であった。これは NEXAFS では内殻電子が X 線を吸収して空準位に励起された後の緩和過程を利用しているため、空準位が増す酸化状態のピークは強度が増大するという特徴による。一方 XPS スペクトルにおける高束縛エネルギー側の構造の中には他の酸化状態のピークが混在しており、 SO_4^{2-} のピークを分離して定量的に扱うのは難しい。そこで酸化物由来の成分全体を SO_x として扱い、吸着種の同定は行わず吸着量のみ注目して大気曝露によるスペクトル全体の面積強度の変化を見ると、sample (C)より sample (A)の方が硫黄の脱離量は多く、sample (C)ではほとんど脱離は起きていないことがわかった。これらの大気曝露による変化の違いは、Rh ナノ粒子の有無に起因すると考えられる。このことから、sample (A)の ex-situ のスペクトルに見られる原子状硫黄のピークは Rh ナノ粒子表面に吸着した原子状硫黄によるものであり、 SO_x のピークは PVP の燃えかすなどに吸着した原子状硫黄が酸化したことにより現れたと推測できる。また、Rh ナノ粒子表面に吸着した原子状硫黄は大気にさらした結果約3割が脱離することがわかり、Rh(PVP) ナノ粒子は原子状硫黄による被毒から回復していると考えられる。

4. むすび

溶液還元法で作製した Rh(PVP) ナノ粒子表面への DMS の吸着・解離反応について明らかにした。作製した Rh(PVP) ナノ粒子の粒径および化学状態は AFM, XPS, NEXAFS を用いて測定・解析を行った。AFM および in-situ XPS の結果から、DMS の原子状硫黄への解離反応は 90 K においては Rh(PVP) ナノ粒子の分散の度合いによって異なることが明らかになった。また室温の結果からは分散剤である PVP もまた DMS に対する解離活性を有していることがわかり、DMS の原子状硫黄への解離反応は Rh(PVP) ナノ粒子の有

無に依存しないことが明らかとなった。NEXAFS の結果からは、Rh(PVP) ナノ粒子に吸着した原子状硫黄は PVP に吸着した場合と比較して SO_4^{2-} の状態まで酸化されにくいことがわかった。また ex-situ XPS の結果から、Rh(PVP) ナノ粒子表面に吸着した原子状硫黄の一部は大気にさらすことで脱離することが示された。

(平成 22 年 2 月 9 日受付, 平成 22 年 5 月 26 日再受付)

文 献

- (1) K. Dohmae : "XPS Analysis for Sulfur on Noble Metals", R&D review of TOYOTA CRDL, Vol.35, No.4, pp.43-50 (2000) (in Japanese)
堂前和彦 : 「貴金属表面の硫黄の XPS 解析」, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 35, 4, pp.43-50 (2000)
- (2) T. Nomoto, S. Yagi, and K. Soda : "Adsorption behavior of $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ on sputtered and annealed Rh(100) surface by AFM, XPS and NEXAFS", e-J. Surf. Sci. Nanotech., Vol.4, pp.39-45 (2006)
- (3) J.-L. Pellegatta, C. Blandy, V. Collière, R. Choukroun, B. Chaudret, P. Cheng, and K. Philippot : "Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene", J. Mol. Catal. A, Vol.178, No.1-2, pp.55-61 (2002)
- (4) Y. Huang, J. Chen, H. Chen, R. Li, Y. Li, L. Min, and X. Li : "Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate catalyzed by PVP-stabilized rhodium nanoclusters", J. Mol. Catal. A, Vol.170, No.1-2, pp.143-146 (2001)
- (5) W. Weihua, T. Xuelin, C. Kai, and C. Gengyu : "Synthesis and characterization of Pt-Cu bimetallic alloy nanoparticles by reverse micelles method", Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects A, Vol.273, No.1-3, pp.35-42 (2006)
- (6) M. M. Koebel, L. C. Jones, and G. A. Somorjai : "Preparation of size-tunable, highly monodisperse PVP-protected Pt-nanoparticles by seed-mediated growth", J. Nanopart. Res., Vol.10, No.6, pp.1063-1069 (2008)
- (7) S. M. Humphrey, M. E. Grass, S. E. Habas, K. Niesz, G. A. Somorjai, and T. D. Tilley : "Rhodium nanoparticles from cluster seeds: Control of size and shape by precursor addition rate", Nano Lett., Vol.7, No.3, pp.785-790 (2007)
- (8) M. Králík and A. Biffis : "Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers", J. Mol. Catal. A, Vol.177, No.1, pp.113-138 (2001)
- (9) T. Nomoto, K. Miura, S. Yagi, G. Kutluk, H. Sumida, K. Soda, E. Hashimoto, H. Namatame, and M. Taniguchi : "Spectroscopic study on thermal reaction and desorption of sulfur/Rh(100) induced by oxygen-containing molecules", Surf. Sci., Vol.601, No.18, pp.3784-3787 (2007)
- (10) T. Ashida, K. Miura, T. Nomoto, S. Yagi, H. Sumida, G. Kutluk, K. Soda, H. Namatame, and M. Taniguchi : "Synthesis and characterization of Rh(PVP) nanoparticles studied by XPS and NEXAFS", Surf. Sci., Vol.601, No.18, pp.3898-3901 (2007)
- (11) T. Ashida : master thesis (Nagoya Univ.) (2007) (in Japanese)
芦田高規 : 修士論文 (名古屋大学) (2007)
- (12) S. Yagi, G. Kutluk, T. Matsui, A. Matano, A. Hiraya, E. Hashimoto, and M. Taniguchi : "Design and performance of a soft X-ray double crystal monochromator at HSRC", Nucl. Instrum. Meth. A, Vol.467-468, No.1, pp.723-726 (2001)
- (13) S. Yagi, T. Nomoto, T. Ashida, K. Miura, K. Soda, K. Yamagishi, N. Hosoya, G. Kutluk, H. Namatame, and M. Taniguchi : "XAFS measurement system for nano, bio and catalytic materials in soft X-ray energy region", AIP Conf. Proc., Vol.879, No.1, pp.1638-1641 (2007)
- (14) S. Yagi, A. Matano, G. Kutluk, N. Shiota, E. Hashimoto, and M. Taniguchi : "Molecular adsorption of $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ on Ni(100) studied by S K-edge NEXAFS and XPS", Surf. Sci., Vol.482-485, pp.73-76 (2007)

丹 羽 悠 登

(非会員) 1985年3月23日生。2009年3月名古屋大学工学部物理工学科卒業。現在、同大学大学院工学研究科量子工学専攻博士課程前期にて修学中。金属ナノ粒子の作製とその硫黄被毒の実験を行っている。

Galif Kutluk

(非会員) 1962年4月1日生。1994年3月明星大学大学院理工学研究科博士(理学)。文部省高エネルギー物理学研究所 COE 研究員, 広島大学放射光科学研究センター研究員。真空冶金(株)(現アルバックマテリアル(株)) ナノパーティクル応用開発部研究員。科学技術振興機構研究員を経て, 広島大学放射光科学研究センター外国人研究員(准教授)。金属ナノ粒子の作製とシンクロトン放射光を用いたナノ粒子の電子構造の解析に従事。

小 川 智 史

(非会員) 1987年2月4日生。2009年3月名古屋大学工学部物理工学科卒業。現在、同大学大学院工学研究科量子工学専攻博士課程前期にて修学中。金属ナノ粒子によって構成された水素吸蔵材料の開発および研究を行っている。

八 木 伸 也

(非会員) 1966年3月23日生。1995年3月広島大学大学院理学研究科修了(博士(理学))。分子科学研究所 IMS フェロー, 広島大学放射光科学研究センター助手を経て名古屋大学工学研究科准教授。金属ナノ粒子の作製とシンクロトン放射光を用いた表面・界面の分析に従事。