

配位高分子を原料とした  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ナノワイヤの合成(北大理<sup>1</sup>, 北大院総化<sup>2</sup>, 北大院理<sup>3</sup>) ○田島信哉<sup>1</sup>, 黒島佳希<sup>2</sup>, 平井健二<sup>3</sup>, 佐田和己<sup>3</sup>

## Zn-doped CdS nanowires derived from coordination polymers

(Faculty Sci., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>; Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>; Dept. Chem., Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)○Shinya Tajima<sup>1</sup>, Yoshiki Kuroshima<sup>2</sup>, Kenji Hirai<sup>3</sup>, Kazuki Sada<sup>3</sup>

## 【序】

近年、配位高分子 (CP) を前駆体とした金属化合物の合成法に注目が集まっている。特に、CP ナノ粒子を嫌気下で焼成することで、CP の形状を維持した金属化合物ナノ粒子の合成が可能であり、高い触媒能を有することが報告されている<sup>[1]</sup>。また、これまでに報告されている CP の多くはカルボン酸系配位子を用いた構造

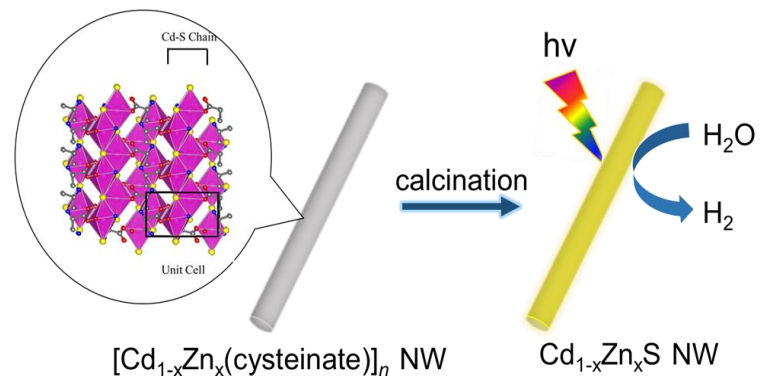


Fig 1. CP の焼成による硫化物ナノワイヤの合成

体であるため、焼成後に得られる化合物は金属酸化物に限定されてきた。本研究では、硫黄配位子を用いた CP ナノワイヤを前駆体とすることで、金属硫化物ナノワイヤの合成法を検討した。特に、CP においては、複数種のイオンを任意の組成で混合することが可能であり、金属化合物の固溶体の合成も容易である<sup>[2]</sup>。 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ と L-システインからなる固溶体 CP ナノワイヤを合成した。この固溶体 CP ナノワイヤを焼成することにより、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ナノワイヤの合成を行い、光触媒反応への応用を検討した (Fig.1)。

## 【実験】

過塩素酸カドミウム、L-システインの混合水溶液を pH8 に調製し、 $37^\circ\text{C}$  で 4 日間静置することで CP ナノワイヤ $[\text{Cd}(\text{cysteinate})]_n$  を合成した。また、過塩素酸カドミウム、過塩素酸亜鉛、L-システインの混合溶液から固溶体ナノワイヤ ( $[\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{cysteinate})]_n$ ) を合成した。これらのナノワイヤを窒素フロー下  $500^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成した。焼成によって得られた黄色粉末を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察し、X 線回折 (XRD)、可視紫外吸収スペクトル (UV-Vis)、ICP 測定、窒素ガス吸着測定によって同定を行った。可視光照射下での触媒評価 (水素発生) はガスクロマトグラフィー (GC) によって行った。硫化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム水溶液に 50 mg のナノワイヤを加え十分に分散させた後、凍結脱気操作及び窒素バブリングを行った。高圧水銀ランプを用いて 400 nm 以上の可視光を 3 時間照射し、1 時間ごとに GC 測定により  $\text{H}_2$  発生量を定量した。

## 【結果と考察】

$[\text{Cd}(\text{cysteinate})]_n$  ナノワイヤを窒素フロー下  $500^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成することにより黄色の粉末が得ら

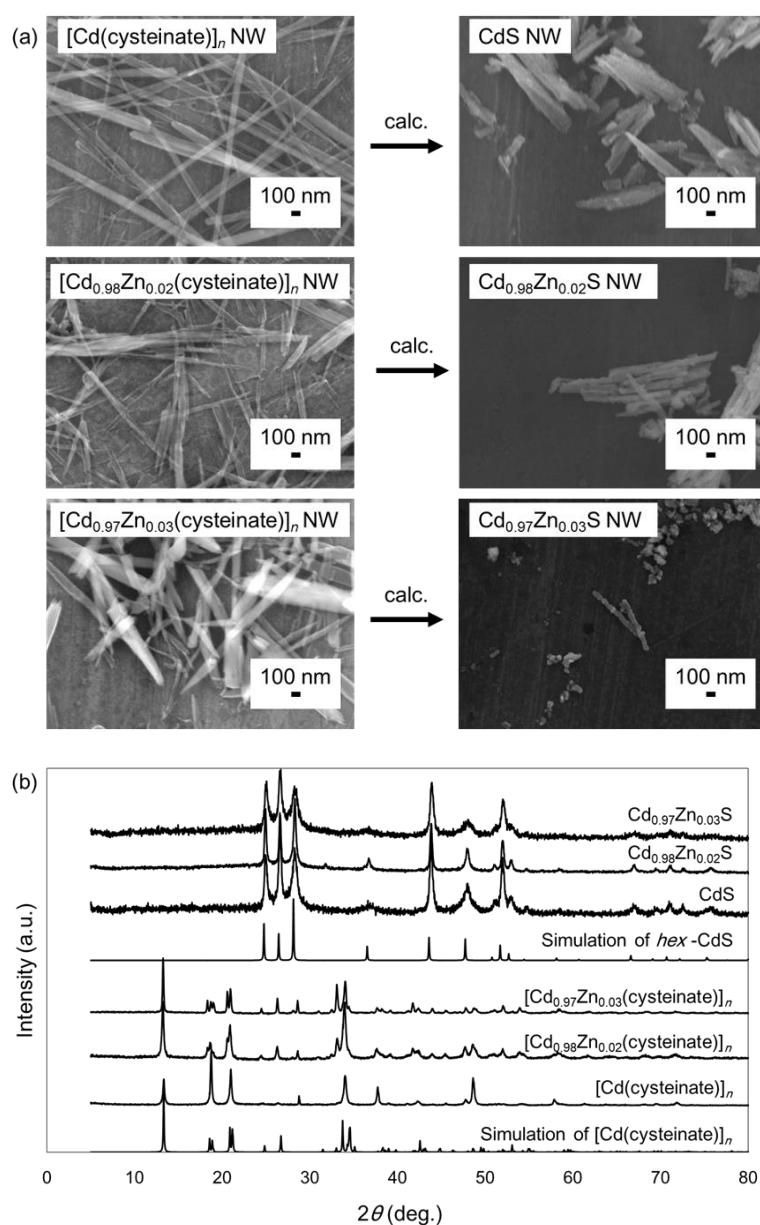
れた。SEM 観察により、焼成後もナノワイヤの形状を維持していることが確認された(Fig. 2a)。XRD 測定により、CdS 由来の回折ピークが観測され、CP ナノワイヤの焼成により CdS ナノワイヤが得られたことが明らかになった(Fig. 2b)。UV-Vis 測定では、可視光領域(500 nm)に CdS 由来の吸収が観測された。

また、CP 合成時に  $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  を混合した固溶体 CP ナノワイヤ ( $[\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{cysteinate})]_n$ ) を焼成することにより、同様に黄色粉末を得た。SEM 観察からは、焼成前後においてナノワイヤが観察された(Fig. 2a)。XRD 測定より、得られた粉末は CdS と同じ結晶構造を有するが、高角側 (ZnS 側) への回折ピークのシフトが確認された(Fig. 2b)。また、ICP 測定より、物質質量比で 2 mol% の  $\text{Zn}^{2+}$  を含んでいることが確認され、 $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$  ナノワイヤが得られたことが明らかとなった。また、UV-vis 吸収スペクトル測定により、 $\text{Zn}^{2+}$  の固溶による吸収帯の短波長シフトが見られた。続いて、 $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$  ナノワイヤの触媒能の評価を試みた。

CP を原料とした CdS ナノワイヤは、通常の液相法で合成した CdS ナノワイヤよりも高い光触媒活性を示した。従来のナノマテリアルの形状制御には有機保護剤が一般に用いられてきたが、表面に存在する有機保護剤が反応基質の接近を阻害し、触媒活性を低下させることが課題となっていた<sup>[3]</sup>。本研究で開発した  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ナノワイヤはかさ高い保護剤を用いておらず、従来法と比較して高い触媒能を有することが明らかとなった。

#### 【参考文献】

- [1] Lux, L.; Williams, K.; Ma, S. *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 10.  
 [2] Furukawa, T.; Horike, S.; Kobayashi, H.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Foo, M. L.; Kubota, Y.; Tanaka, M.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13341.  
 [3] Javadi, M.; Yang, Z.; Veinot, J. G. C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6101.



**Fig 2.** 焼成前後のナノワイヤの (a) SEM 画像, 及び(b) X線粉末回折パターン.