

精密白金サブナノ粒子触媒の構造解析 Structural analysis of precise platinum subnanoparticles

今岡享稔¹, 田旺帝², 山元公寿¹

¹東京工業大学資源化学研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

²国際基督教大学教養学部, 〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

Takane Imaoka¹, Wang-Jae Chun² and Kimihisa Yamamoto¹

¹Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology,
Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

²Graduate School of Arts and Sciences, International Christian University,
Mitaka, Tokyo 181-8585, Japan

1 はじめに

サブナノメートルの金属微粒子に含まれる金属原子は十数個程度であり、一原子の差が物性に大きな影響を与えることが予想されるが、原子一個という究極の精度でナノ粒子合成を達成した前例は全くない。複数の金属錯体を精密に集積できる dendritic を鋳型として用い、白金原子を 12~20 個有する精密クラスターの精密合成を行った。その酸素還元触媒活性を各々の原子数クラスターについて評価し、理論計算、構造解析の結果と合わせて高い活性を得るための構造要件を検討した。

2 実験

既報^[1]に従って Pt₁₂ を、また、ピリジルトリ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 dendritic をテンプレートとして用い、13-20 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 (Pt₁₃ - Pt₂₀) をそれぞれ合成した^[2]。

還元後、即座に担持材(メソポーラスカーボン)粉末を規定量、溶液に加え、ろ過によって分離したサンプルを用いて XAFS の透過法測定を実施した。また、*in-situ* 電解セルを用いて、蛍光法にて電位印加条件における XASF も測定した。測定は BL-12C および BL-9A で行った。ORR(酸素還元反応)触媒活性は、HClO₄ (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。

3 結果および考察

ORR 活性を全てのクラスターで評価したところ、Pt₁₂, Pt₁₇, Pt₁₉ で高い活性が得られたのに対し、Pt₁₃ は低活性となった。HAADF-STEM および EXAFS の CF 解析よりクラスター (Pt₁₂, Pt₁₃, Pt₁₇, Pt₁₉) は Pt-Pt 配位数が 4-6 程度と、大きな差違はみられず、いずれも極めて小さい粒径の粒子であることが確かめられた (図 1)。

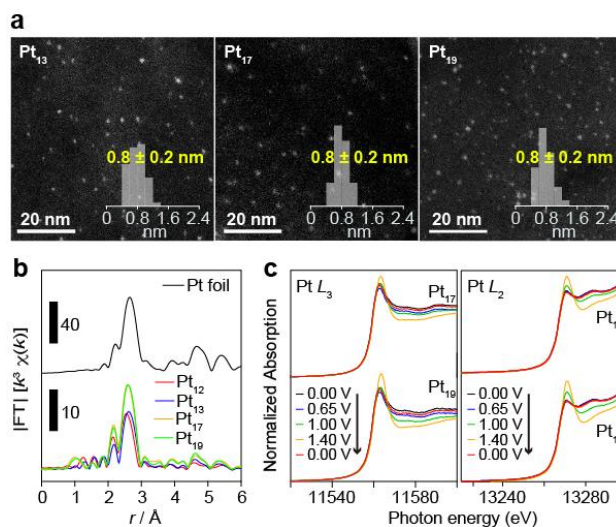


図 1 : (a) HAADF-STEM (Pt₁₃, Pt₁₇, Pt₁₉), (b) Pt L₃-edge EXAFS のフーリエ変換 (Pt₁₂, Pt₁₃, Pt₁₇, Pt₁₉), (c) 電解中の *in-situ* XANES スペクトル (Pt₁₇, Pt₁₉)

電解中の凝集や構造変化が無いことを確かめるために電解中における XANES の *in-situ* 計測を行った。いずれのクラスターも高電位側では酸化に伴う Pt L₃, L₂ edge の Whiteline 増強が観られたが、低電位側へ戻すことでスペクトルが元の形に復帰し、可逆性が確認された。以上より、ORR 活性の違いは凝集などに対する安定性によるものではなく、クラスターの内部構造に基づく固有の性質であることが示された。

4 まとめ

原子数が規定された白金クラスターの XAFS を測定し、これらの粒径が極めて小さいこと、酸化還元に対する可逆性があることを確かめた。

参考文献

- [1] T. Imaoka, W.-J. Chun, K. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13089 (2013).
- [2] T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (2015).

* yamamoto@res.titech.ac.jp