



XAFS 法による微細 Pt ナノクラスター触媒の構造評価

角山 寛規¹・高橋 攻輝¹

¹ 慶應義塾大学理工学部

キーワード：ナノクラスター，白金，XAFS，ソフトランディング

1. 背景と研究目的

数から数百量体程度の金属ナノクラスターは、構成元素の種類に加えて、サイズ変化に伴って、化学的・物理的性質が著しく変化する。すなわち、合金化などの化学組成の変化に加えて、サイズを制御因子として多様な物質群を構成できる点で魅力的である。我々は、原子レベルでのサイズ制御に基づくナノクラスター物質科学の展開を目指して、気相の高強度サイズ選択ナノクラスター源を開発し [1]、遷移金属内包シリコンケージナノクラスターの大量合成 [2] および金属ナノクラスターの触媒作用に関する研究 [3] を展開している。本研究では、高い触媒活性が期待される Pt ナノクラスターを炭素材料に担持し、実験室での触媒活性評価と X 線吸収分光法を用いた構造評価を行う。

2. 実験内容

Pt ナノクラスターを高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法に基づく高強度ナノクラスター源¹⁾ (nanojima®-NAP01, ayabo 社製) を用いて作製し、四重極質量分析器で Pt 6 量体のみをサイズ選別した後、ソフトランディング法によりグラッシーカーボン基板 (10 × 25 × 0.5 mm) に 0.5 層程度固定化した (以下 Pt6/GC とする)。大気を遮蔽するために Pt6/GC をカプトンテープで挟み、入射角 15~45° 程度で X 線を入射し、90° 方向に配したシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いて部分蛍光収量法で Pt L₃ 端 X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

前回の 201804105 のサンプルに比べて、長手方向を 25 mm に伸張した上でサンプルの蒸着面積を増やし、Pt L_α ラインのシグナルの増加を狙った。前回と同様に Pt L_α の蛍光シグナルは得られたが、入射角を 15° 程度まで低下させると、弾性散乱の強度が高まり、SDD 検出器が飽和してしまうために、低角入射測定は断念した。入射角を 45° とし、Pt L₃ 端 XAFS スペクトルを長時間かけて積算した結果、前回と同等の XAFS 振動を再現よく観測できた (図)。蒸着密度 0.3 μg/cm² (Pt(111) 面換算で 0.5 原子層程度) のサンプル測定には、最低 4 時間程度の積算が必要であることがわかった。蛍光法による測定の後、転換電子収量法で測定した結果、15° 程度の低角入射が可能であり、S/N 比も蛍光法に比べてよいことがわかった。これは、弾性散乱 X 線による障害がなく低角入射によってサンプル全体の吸収が得られたためと考えられる。同手法を用いて、サンプルを大気に暴露することなく測定できるための改良を進めている。

4. 参考文献

1. H. Tsunoyama, C. Zhang, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, A. Nakajima, *Chem. Lett.* **42**, 857-859 (2013).
2. H. Tsunoyama, M. Shibuta, M. Nakaya, T. Eguchi, A. Nakajima, *Acc. Chem. Res.* **51**, 1735-1745 (2018).
3. H. Tsunoyama, Y. Yamano, C. Zhang, M. Komori, T. Eguchi, A. Nakajima, *Top. Catal.* **61**, 126-135 (2018).

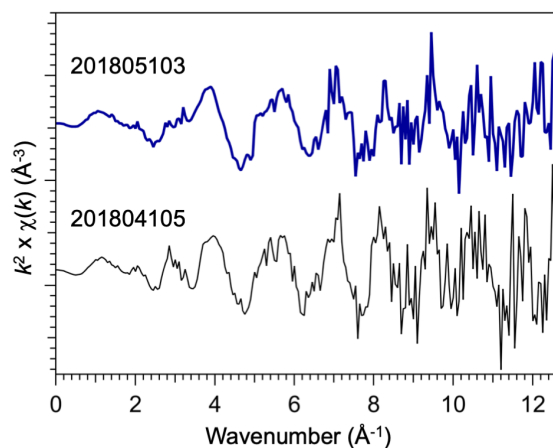


図. Pt6/GC の Pt L₃ 端 XAFS スペクトル