



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 ・ 高橋 攻輝
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 8 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 × 10 × 0.5 mm) に 0.5 層程度固定化した (以下 Pt8/GC とする)。大気を遮蔽するために Pt8/GC をカプトンテープで挟み、入射角 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

前回の実験において、X 線入射角を低下させることが、シグナル強度の向上に有効で無いことが明らかになったため、10 × 10 mm 基板に入射角 45° で X 線を照射し、Pt L₃ 端 XAFS を測定した。蒸着密度は、他のクラスターサイズの試料と同様の 0.3 μg/cm² (Pt(111) 面換算で 0.5 原子層程度) と低いものの、6 時間の積算の結果、波数 14 Å⁻¹ まで比較的よい S/N 比の EXAFS プロファイルを得ることができた。一方、転換電子収量法による測定では、エッジジャンプ付近の S/N 比は良好であるものの、高波数領域において EXAFS 振動の抽出に課題があることがわかったため、構造解析には蛍光法を用いた XAFS プロファイルを用いることとし、解析を進めている。Pt8/GC 試料の大気暴露 (6 時間) 前後の XANES プロファイルでは、ホワイトラインの強度がほとんど変化しておらず、Pt 8 量体は、ほぼ全ての原子が表面に位置するにも関わらず、酸化に対して耐性が高いことがわかった。

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).

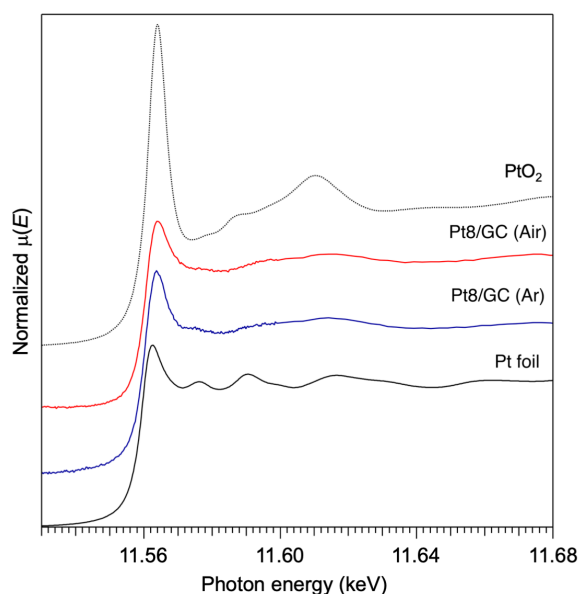


図. Pt8/GC 試料の大気暴露前後および標準試料の Pt L₃ 端 XAFS スペクトル