

金属ナノ融点降下を利用したクラスターサイズ制御と物性研究

Size control of clusters with melting point drop in nano metal

金 容兌^a、大島和佳^a、田嶋公夫^a、加藤健一^b、高田昌樹^b、三谷忠興^a

Yong-Tae Kim^a, Kazuyoshi Ohshima^a, Kimio Tajima^a, Kenichi Kato^b, Masaki Takata^b, Tadaoki Mitani^a

^a 北陸先端科学技術大学院大学、^b 高輝度光科学研究センター

^aJAIST, ^bJASRI

去年（2004B 期）SPRING-8 における BL02B2 での in-site X 線解析実験を通じ、カーボンナノチューブ表面に導入されたチオール基と単一原子状態で結合されることで分散した白金に熱処理を行うことで、チオール基が除去されると共に白金原子同士が凝集することによって、白金クラスターの非常に均一なサイズ制御が可能であることが明らかになった。このようなクラスターのサイズ制御は、サイズの縮小に従いクラスターの融点が下がる概念で説明できることが確認された。

With the in-situ powder XRD measurement with heat treatment using the synchrotron irradiation of BL02B2, Spring-8 (2004B), the size of Pt clusters could control from single Pt atoms dispersed on thiolated carbon nanotubes through the strong bonding with surface thiol groups by eliminating the thiol groups with heat treatment. This fine size control is attributed to the well-known concept, melting point drop with the reduction of cluster size.

背景と研究目的

昨年度、SPRING-8 ナノテクノロジー総合支援プロジェクトとして、「チオール化カーボンナノチューブに担持された白金クラスターの熱処理による in-situ 構造変化解析」の課題研究を本申請と同じビームラインで実験した。その結果、以下に具体的に示すように、カーボンナノチューブ表面に形成される白金クラスターに関して究めて有意義な研究成果が得られた。この結果は金属クラスターの基礎研究の重要な指針を与えただけではなく、このクラスターがカーボンクラスターに比べて遥

かに良い触媒活性を持つことから、燃料電池の開発に向けて大きな可能性を与えたことは特筆すべきことである。

本研究の基盤は第一段階において、カーボンナノチューブ表面に貴金属と強い吸着性を示すチオール基を導入し、そこに白金錯体を結合させる手法によって、白金原子を表面チオールに一つずつ結合させることで分散させる、つまりカーボンナノチューブ表面に単原子分散層を形成できたことにある。さらに第二段階において、単原子分散層を熱処理することで有機分子を除去すると共に白金原子同

士を凝集させることで、1nm サイズの白金クラスターを形成することに成功している。

前回の実験で XRD ピークがある程度の熱処理後には時間が経過しても大きくならずに一定状態になるピーク飽和現象から、この方法は単に微小サイズのクラスターを形成するだけでなく、熱処理の温度を決めることによってクラスターのサイズ制御が可能であることがわかった。今回の実験ではこの飽和現象がクラスターのサイズ縮小に伴う融点降下によるものであると証明した。

実験

実験は BL02B2 のビームラインを使用した。白金の X 線吸収を極力避けるために、1.08 Å の波長に合わせた X 線回折実験を熱処理 in-situ で行った。

結果、および、考察

図 1 に熱処理の温度プログラムの詳細を示す。初期物質として、Pt-S-MWNT（チオール化カーボンナノチューブに白金が単原子状態で担持されている状態のサンプル）に熱を加えてから各温度で 2 時間待つ。この間に、チオール基が除去されると共に単原子状態の白金が凝集してクラスターを形成する。それから 5 分間の測定を 10 分の間隔を入れて 3 回測定する。これにより飽和現象の有無がより確実になる。

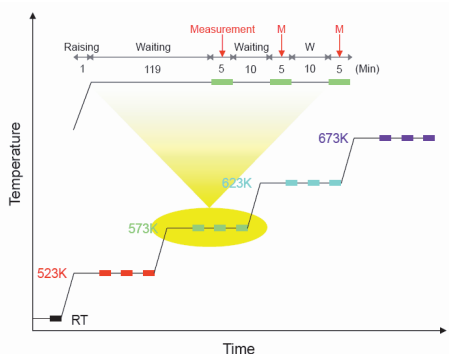


図.1 熱処理温度プログラム

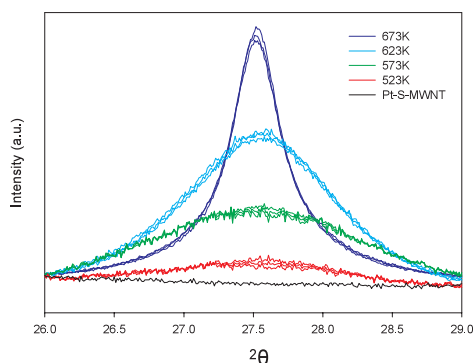


図.2 In-situ XRD 結果

図 2 に測定結果を示す。白金 (111) 面を示す 27.5 度付近のピークが熱処理温度の上昇と共に徐々に大きく、また鋭くなることが確かめられる。これはクラスターのサイズが熱処理温度に伴い大きくなることを示唆する。ここで注目すべき点は、各温度での 3 回の測定が全部重なっていることである。これは熱処理温度が決まるとある程度のサイズに到達したらそれ以上は大きくならないことを意味している。言い換えると熱処理温度を決めればクラスターのサイズが自動的に決まることである。この現象はクラスターサイズの縮小による融点降下で説明できる。単原子状態の白金を熱処理すると原子同士の凝集が始まり、そのサイズが大きくなるが、熱処理温度に相当する融点を持つサイズに到達するとそれ以上の凝集は止まりサイズが大きくなる。つまり、この概念を用いることで熱処理温度がサイズを決める鍵であることを証明できる。

今後の課題

今まで得られた結果を基に、我々の独特なサイズ制御法の対象を白金に限らず他の金属に適用していく。

論文発表状況・特許状況

[1] Y.-T. Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, submitted.