

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

In Situ Structure Change Analysis of Pt Clusters on Thiolated Carbon Nanotubes by Heat Treatment

金容兌^a、大島和佳^a、加藤健一^b、高田昌樹^b、三谷忠興^a

Yong-Tae Kim^a, Kazuyoshi Ohshima^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

カーボンナノチューブの表面に導入されたチオール基と結合され、単一原子状態で分散された白金に、熱処理を行ってチオール基をとり除くと、白金原⼦どうしの凝集が始まり非常に均一なサイズ分布を持つナノクラスターが形成されることが今回 SPring-8 の BL02B2 での *in-situ* X 線回折実験を通じ、明らかになった。また熱処理温度が高くなるほど単一原子状態の白金が凝集されて形成されたナノクラスターが非晶質から結晶構造に転移する現象も観察された。

The formation of monodispersed Pt nanoclusters 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 was confirmed with the *in-situ* powder XRD measurement using the synchrotron radiation of BL02B2, Spring-8 with increasing heat treatment temperature. Moreover, the phase transition from amorphous to crystal structure was also observed with increasing temperature of heat treatment.

背景と研究目的

ここで研究対象である有機・無機ハイブリッド系“チオール化カーボンナノチューブに分散された白金クラスター”は、本研究室で独自に開発した極めて高い触媒活性を持つ新規物質である。金属の触媒性とクラスターサイズとの相関は最近の重要な研究課題の一つであるが、ナノサイズまでのクラスター制御が非常に困難なために研究はほとんど進ん

でいない。本研究室では、カーボンナノチューブの表面に貴金属との強い吸着特性を示すチオール基を導入し、そのチオール基に白金超微粒子を結合させる手法により、高分散を目指す実験を行った結果、元の予想を超えて表面チオールに白金原子が一つずつ結合されて分散されている、いわば単原子分散が確認された。ここに熱処理を通じて表面チオール基を取り除くと白金原子同士の凝集が始まり、

白金クラスターのサイズを制御でき且つ優れた分散性を得ることに成功した。この手法によって通常の手法ではなかなか得られない、粒径 2nm 未満で均一な分布を持つ白金超微粒子のサイズ制御が可能になった。

白金原子からクラスターへの構造変化を観測するため、さまざまな条件で熱処理を行った試料を、ex-situ 実験で構造解析をしたが、各熱処理条件による微妙な構造及びサイズの変化を精度高く観測することが困難であるため、SPring-8 の BL02B2 ビームラインでの in-situ で熱処理を行いながら高精度の粉末 X 線回折実験を行った。

実験

実験は BL02B2 のビームラインを用い、なるべく白金の X 線吸収を避けるため、 1.08\AA の波長に合わせた X 線回折実験を熱処理（温度範囲：常温からおよそ 1000K に至るまで）in-situ で行った。詳しい温度プログラムは図 1 に示す。

結果、および、考察

図 1 に実験結果を示す。最初から 623K に至るまでは 27.5 度で現れるはずの Pt(111) のピークが見つからない。さらに熱をかけると

だんだんとピークが見え始め、973K では非常に鋭い典型的な白金結晶構造を示している。このような白金特有なピークが見つからない現象は、白金が最初単原子状態であるため、回折を起こす長距離秩序を持たないことからであると考えられる。それからだんだんと鋭く白金結晶構造に転移することは、熱処理により anchorage center である表面チオール基が取り除かれて白金同士の凝集がはじまり、白金クラスターが形成されだんだんその粒径が大きくなることを表している。つまり熱処理温度を調節することにより粒径の制御が可能な、新たなサイズ制御法であることを意味している。実際熱処理を行ったサンプルを TEM で観察した結果、極めて均一なサイズ分布を持つ白金ナノクラスターを 1nm から制御可能であることが明らかになった。

一方、in-situ X 線回折実験の結果ではおよそ 623K より低い温度では白金のピークが見つからなかったが、TEM ではおよそ 1nm 程度の白金ナノクラスターが確認できることからこのサイズ領域に存在する白金ナノクラスターは長距離秩序を持たないため、回折を起こさない非結晶質あるいはアモルファス構造をとっていると考えられる。

以上の結果より、本研究チームで開発され

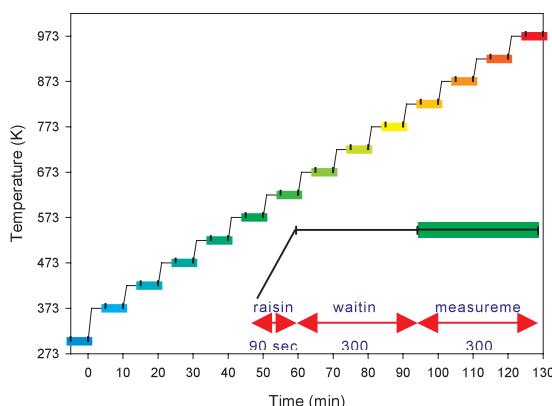


図 1. In-situ X 線回折実験の温度プログラム

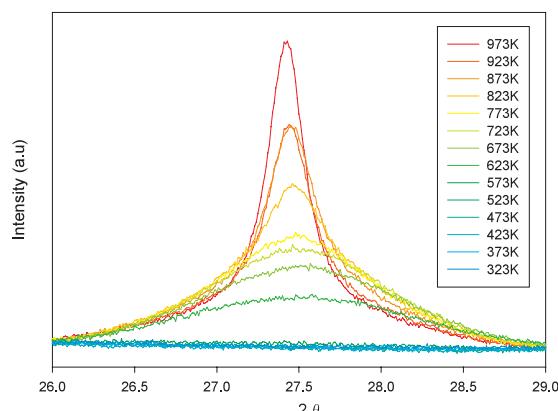


図 2. In-situ X 線回折実験結果

た新しい手法を用いたサイズ制御は今回
BL02B2 の in-situ X 線回折実験を通じ、白金
单原子からアモルファスおよび結晶性を持つ
ナノクラスターに至るまで極めて均一に制御
可能であることが確認された。

今後の課題

今まで得られた結果をもとにアモルファ
スから結晶質への転移をさらに精度高く調べ、
転移過程の動力学的な解析を通じたナノクラ
スター形成過程のメカニズムを明らかにした
い。

論文発表状況・特許状況

[1] この内容で論文投稿を準備中。