

「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」
平成 22 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

山元公寿

東京工業大学 資源化学研究所・教授

新金属ナノ粒子の創成を目指したメタロシステムの確立

§1. 研究実施体制

(1)「山元」グループ

① 研究代表者: 山元 公寿 (東京工業大学 資源化学研究所 教授)

② 研究項目

- ・ デンドリマー内包金属の自己組織化
- ・ 白金微粒子の構造解析
- ・ Rh-Fe ヘテロクラスター触媒

§2. 研究実施内容

2-1 目的

サブナノサイズのメタロシステム創製を目指し、より本質的なサブナノ領域での触媒活性や物性の起源を探るため、本年度は原子レベルでのより精密な合成を達成することを目標とした。具体的には、(1) 1 原子単位でコントロールされた精密合成、(2) 金-白金バイメタリックサブナノ粒子の構造、(3) ガリウム-白金バイメタリックサブナノ粒子による酸素還元触媒、の 3 点を展開した。

2-2 結果および考察

(1) 1 原子単位でコントロールされた精密合成:Pt₁₂とPt₁₃の選択的合成

サブナノメートルの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。本プロジェクトで目指す元素の機能を自在に構築する新たなメタロシステム創製にむけて、一原子制御はまさに最重要かつ困難な課題の一つである。

これを達成すべく今回、白金 12 原子および 13 原子からなるサブナノ粒子をそれぞれ選択的に合成することに挑戦した。13 原子集積できる dendrimer として今回、コアへ配位サイトを一つ追加した dendrimer を新規合成した。既存の 12 原子集積できる dendrimer と同様に、精密集積の後、化学還元を施すことでサブナノ粒子を得た。前年度の研究で見いだした CO による配位子置換法により ESI-TOF-Mass 活性なクラスターアニオンを生成し、精密質量分析を実施することによってそれぞれのクラスターが他の構成原子数を含まない単分散で生成されていることを確認した(図 1)。

それぞれのクラスター(Pt₁₂, Pt₁₃)について白金質量あたりの酸素還元触媒活性を算出したところわずかに 1 原子の構成原子数差であるのにも関わらず Pt₁₂ が 2 倍以上高い活性を示すことが明らかとなった(図 2)。サブナノ領域においては、このような劇的な差が一原子の違いで引き起こされることは、理論的には予測されていたものの、触媒活性という機能の形で得られてきたこと自体は世界で初めての実験結果であり、また本アプローチが原子レベルにまで迫る精密性を提供できることを初めて実証した成果である。

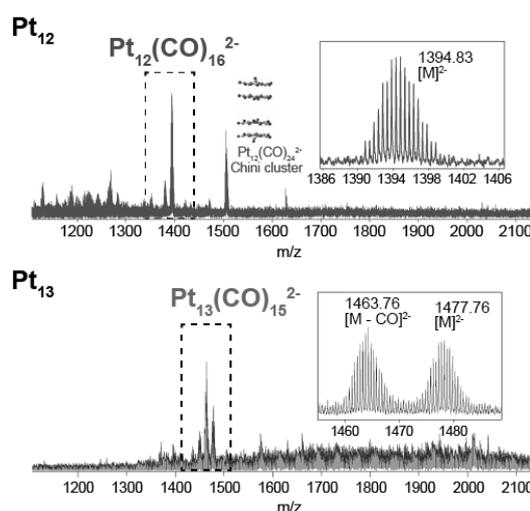


図 1 白金サブナノ粒子の ESI-TOF-MS

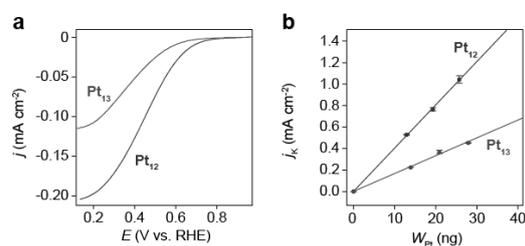


図 2 (a) Pt₁₂, Pt₁₃ の酸素飽和下における RDV (b) 白金質量と ORR 活性の相関

(2) 金-白金バイメタリックサブナノ粒子の構造

合金化によって粒子表面の電子状態を連続的に変化させ、触媒活性やその他の化学特性を自在にコントロールできる可能性が期待される。特にサブナノメートルのバイメタリック粒子において1原子単位で組成を変えることは、超原子の創出において極めて重要な意味を持つ。しかし、サブナノ粒子がより大きな粒径のナノ粒子のように金属間の相分離に基づくコアシェル構造などを取り得るのかは全く検討されたことがなかった。

今回、金-白金のバイメタリックサブナノ粒子を $Au_{60-n}Pt_n$ ($n = 60, 56, 48, 32$) の組成で精密に構築し、その触媒活性を比較することによって構造に関する知見を得ることを試みた。

金単独では 0 V vs. Ag/AgCl において酸素還元触媒活性を全く示さないが、そこへ白金を複合化していくに従って活性が増加する。電極表面に載せたバイメタリック粒子のうちの白金の質量と、酸素還元触媒活性とのプロットを行うと全ての組成において直線関係が得られ、傾きから質量活性が算出された。各組成の合金粒子に対して、白金の原子数 n と質量活性の相関をプロットすると図 3 のような屈曲点を持つ直線関係が得られた。XPS の検討などから合金化に伴う酸化状態への影響は全くないことや、酸素還元の触媒開始電位に変動がみられないことなどから、複合化による電子的な影響は無視できると考えられるが、完全な直線ではなく屈曲した直線であることなどから、本サブナノバイメタリック粒子が均一な溶融合金構造をしているのではなく一定の相分離構造をしていることを示唆している。屈曲点が $n = 41.5$ となっていることは、Au コア/Pt シェルのコアシェル構造を取っていると仮定した場合の、表面白金原子割合とほぼ一致している(55 原子クラスターの表面原子数は 42)。初めてサブナノ領域でコアシェル構造が作成できることを示した。

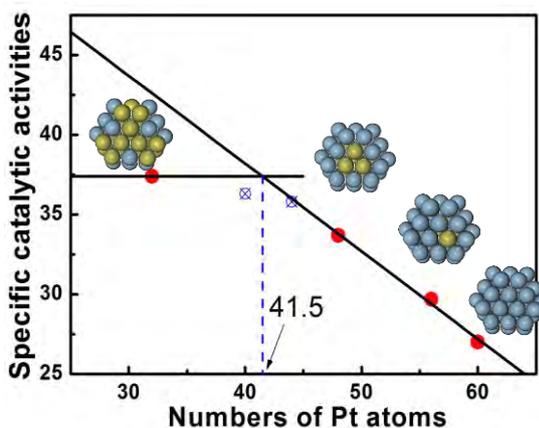
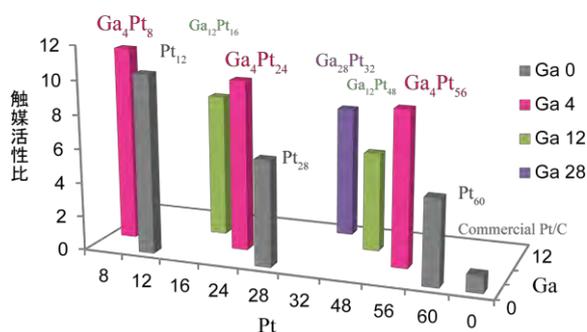


図 3 Pt-Au バイメタリックサブナノ粒子の組成と白金質量あたりの活性との相関

(a)



(b)

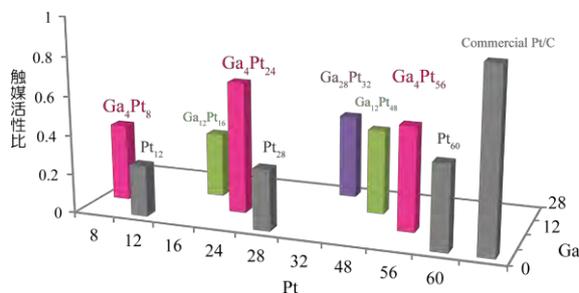


図 4 異なる Ga-Pt バイメタリックサブナノ粒子の組成と対応する ORR 触媒活性, (a) at 0.0 V vs. Ag/AgCl, (b) at 0.35 V vs. Ag/AgCl.

(3) ガリウム-白金バイメタリックサブナノ粒子による酸素還元触媒

Au-Ptバイメタリック系では触媒活性に相乗的な効果は現れなかったが、多種の金属を検討した結果、Ga-Ptバイメタリック系が触媒開始電位を大きく正電位側へシフトさせることができることを確認した。酸素還元反応において触媒開始電位は、燃料電池触媒としたときの起電力に関連する重要なパラメーターである。そこで、様々な組成 (Ga_nPt_{m-n} : $n = 0, 4, 12, 28$, $m = 12, 28, 60$)を変えて、限界電流(at 0.0 V vs. Ag/AgCl)値および開始電位付近(at 0.35 V vs. Ag/AgCl)の電流値を取得した。結果を図4に示す。

興味深いことにいずれのサイズ(m)の粒子においても、ガリウムの組成は $n = 4$ において最も高い活性を示し $n > m/2$ を越えるような組成では活性が低下した。このことは従来、バルク合金の表面反応で知られていたVolcano型の相関がサブナノ領域でも存在することを示している。即ち、純粋な白金表面への酸素分子の吸着は非常に強く、脱離プロトン化律速となるのに対して、適切な量の合金化によって吸着と脱離のバランスが最も高くなり、過剰な異種金属の導入は過度に吸着を弱めて吸着律速となることが考えられる。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Ken Albrecht, Yuto Kasai, Yasunori Kuramoto and Kimihisa Yamamoto, "A fourth-generation carbazole-phenylazomethine dendrimer as a size-selective host for fullerenes", Chem. Commun. 2013, 49, 865-867, (DOI:10.1039/C2CC36451D)
2. Isao Hirano, Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto, "Preparation of Carbon Nanotubes Using Iron Oxide (III) Nanoparticles Size-Controlled by Phenylazomethine Dendrimers", J. Inorg. Organomet. Polym. Mat. 2013, 23, 223-226, (DOI: 10.1007/s10904-012-9724-6)
3. Takane Imaoka, Hiroaki Ueda and Kimihisa Yamamoto, "Enhancing the Photoelectric Effect with a Potential-Programmed Molecular Rectifier", J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8412-8415, (DOI:10.1021/ja3027373)
4. Isao Hirano, Takane Imaoka and Kimihisa Yamamoto, "Control of Single-molecular Nanodot Patterns of Phenylazomethine Dendrimers by Statistical Simulation", Langmuir 2012, 28, 2965-2970, (DOI:10.1021/la204379t)
5. Ken Albrecht, Pernites Roderick, Felipe Mary Jane, Advincula Rigoberto C. and Kimihisa Yamamoto, "Patterning Carbazole-Phenylazomethine Dendrimer Films", Macromolecules 2012, 45, 1288-1295, (DOI:10.1021/ma202485h)

6. Takane Imaoka, Naoki Inoue and Kimihisa Yamamoto , "Electron-transfer through potential gradient based on a dendrimer architecture", Chem. Commun. 2012, 48, 7235-7237, Cover of Issue, (DOI:10.1039/C2CC31954C)
7. Takane Imaoka, Makoto Katsurayama, Yoshinori Yamanoi, Hiroshi Nishihara and Kimihisa Yamamoto , "Solubilization of a π -conjugating hydrophobic dendrimer in aqueous media" ,Macromol. Rapid. Commun. 2012, 33, 683-687, (DOI:10.1002/marc.201100740)
8. Hirokazu Kitazawa, Ken Albrecht and Kimihisa Yamamoto , "Synthesis of a Dendrimer Reactor for Clusters with a Magic Number", Chem. Lett. 2012, 41, 828-830, (DOI:10.1246/cl.2012.828)