

## 単分散白金サブナノクラスターの構造と触媒活性

○今岡 享稔<sup>1,2</sup>、園井 厚憲<sup>2</sup>、田 旺帝<sup>3</sup>、山元 公寿<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>東工大資源研、<sup>2</sup>慶應大理工、<sup>3</sup>国際基督教大教養

デンドリマー型配位子に金属イオンの個数を分布なく揃えて導入する新しい金属集積手法を活用することで、ナノメートルを切るサイズの白金クラスターを精密に合成することが可能である。具体的には前駆体である塩化白金(IV)を特定個数テンプレートであるデンドリマー内に特定個数集積して、これを還元剤(水素化ホウ素ナトリウム)によって処理することによって白金0価を得る(図1)。金属核間の融合をデンドリマー内の限定されたドメインで行うことによって構成原子数の明確なクラスターが形成する。

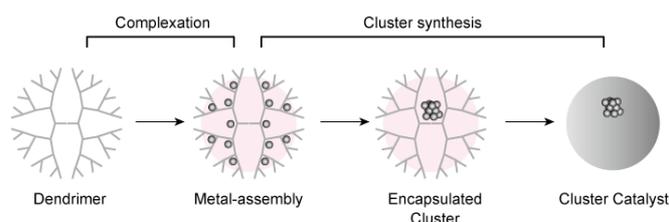


図1 精密ナノクラスターの合成スキーム

白金原子をそれぞれ 12, 28 および 60 個含むクラスター( $Pt_{12}$ ,  $Pt_{28}$ ,  $Pt_{60}$ )について TEM 観察を行うと、構造モデルから予想される粒径と一致する、それぞれ 0.9, 1.0 および 1.2 nm の直径を持った、粒度分布の全くない(ヒストグラムの分散が TEM の分解能以下である)粒状の影が観測された(図2)。

電気化学的手法により、得られた白金微粒子の酸素還元触媒能を評価したところ、明確なサイズ依存性を示した。粒径が約 3 nm の従来の市販白金触媒に対し、今回調製した白金微粒子は最大で 13 倍という、極めて高い酸素還元触媒能を持つことを見出した<sup>1</sup>。

電気化学的手法により、得られた白金微粒子の酸素還元触媒能を評価したところ、明確なサイズ依存性を示した。粒径が約 3 nm の従来の市販白金触媒に対し、今回調製した白金微粒子は最大で 13 倍という、極めて高い酸素還元触媒能を持つことを見出した<sup>1</sup>。

クラスターの構造をより明確にするため、PtL3 および PtL2 吸収端における XAFS 測定を KEK-PF(BL-12C)にて行った。大気中にて合成した白金クラスターは部分的に酸化を受けており、極めて小さい Pt-Pt 配位数( $N = 1 \sim 2$ )と、Pt-O 結合の寄与を EXAFS にて確認している。一方、窒素下で合成したクラスターは  $Pt_{28}$  にて Pt-Pt 配位数  $N = 3.9 \pm 1.2$  となる微小クラスターの生成を確認した。

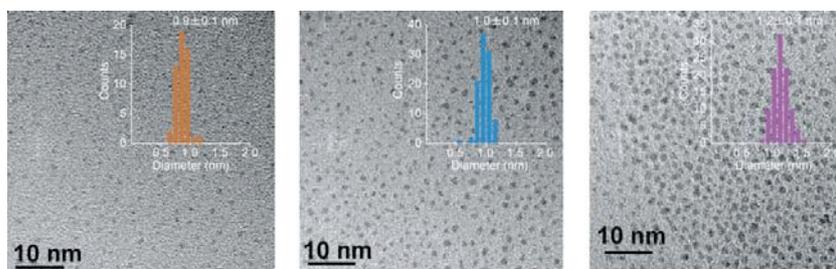


図2 精密合成した白金クラスター触媒の TEM 像 (左)  $Pt_{12}$ , (中)  $Pt_{28}$ , (右)  $Pt_{60}$

(1) K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sono, *Nature Chem.* 1, 397-402 (2009)