

## 精密サブナノ粒子の合成と機能

### ～1原子制御で触媒機能を大きく変える～

Synthesis and Function of Subnano-size particles:  
 Novel Catalysis based on Atom-hybridization



研究代表者 **山元 公寿** Kimihisa Yamamoto, Prof.  
 東京工業大学 資源化学研究所 教授 Tokyo Institute of Technology  
 山元研究室 <http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>

#### 要約 Abstract

粒径1nm以下のサブナノ粒子はわずかに数十の原子から構成され、大きさ・形といった単純な構造的特徴に基づいて議論されてきた従来のナノ粒子の考え方が全く通用しなくなります。例えば、独自のテンプレート合成法を駆使し、溶液中1原子精度で合成した12原子の白金原子からなるサブナノ粒子(Pt<sub>12</sub>)は、3-5nmのナノ粒子よりも遥かに高い質量当たりの酸素還元触媒活性を示します。これに対し、13原子の白金(Pt<sub>13</sub>)では活性がPt<sub>12</sub>の半分にも満たないことが分かってきました。本プロジェクトでは、この新物質群の自在精密合成を基盤として、高機能触媒やエレクトロニクス・材料への展開を図るための研究を推進しています。

Subnanoparticles smaller than 1nm are completely different from the conventional larger nanoparticles because they have intrinsic internal structures as superatomic matters. We have succeeded at the synthesis of the subnanoparticles with one-atom precision using our original dendrimer reactor, and found that these species have atomicity-specific properties such as an exceptionally high ORR catalytic activity of Pt<sub>12</sub>. In this research project, we are cutting the edges of new chemistry field about such subnanoparticles for its development to novel high-performance catalysts, electronics and magnetic materials.

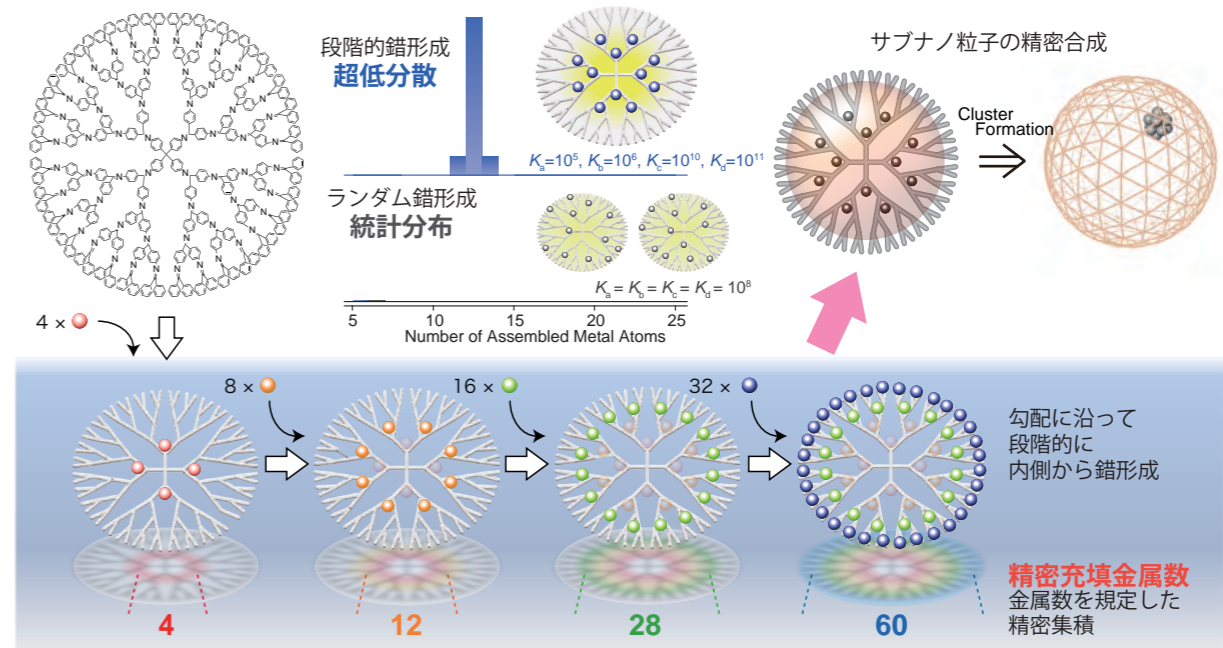
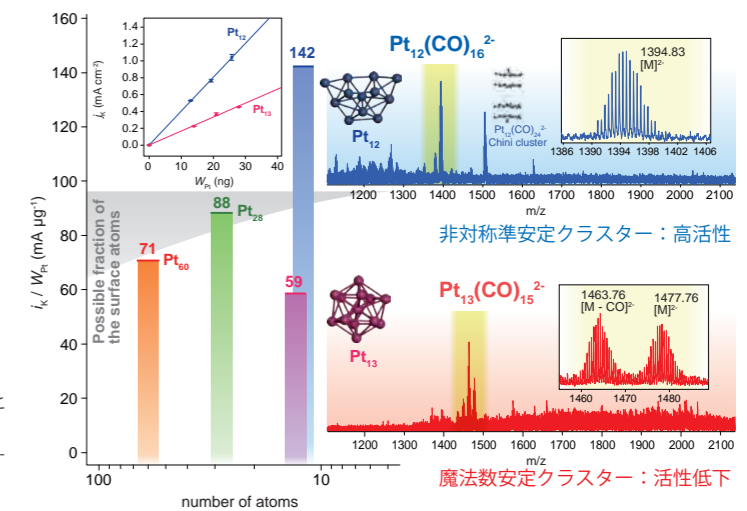


Fig 1. デンドリマーリアクターを用いたサブナノ粒子の精密合成。  
 Precise synthesis of subnanoparticles using a dendrimer reactor.



Fig 2. サブナノ粒子の1原子制御と触媒活性への影響。  
 One atom control on subnanoparticles.



#### はじめに

燃料電池や化学反応に用いられるナノ粒子触媒には、さらなる高活性化が望まれています。微小化が進み1nmの限界を突破してサブナノスケールに突入すると、構成原子数が数～数十原子まで減少するため、わずか1構成原子数の違いであっても構造や活性の変化が誘起されます。したがって単一原子レベルの精度を持った新しい合成戦略が必要となっています。

我々はデンドリマーを鋳型とする金属錯体の精密集積を進展させ、集積金属数の単分散化に世界で初めて成功しました [1]。この精密錯体を前駆体として単分散の金属超微粒子が合成されます。金属元素の原子数や配合比は錯形成の化学量論に基づいて精密に、かつ自在に制御でき、従来に無い精密なサブナノサイズの金属 [2]、半導体、酸化物 [3]、合金などの全く新しい金属微粒子への展開が可能となります。

#### サブナノ白金微粒子触媒の創製

フェニルアゾメチンデンドリマー (Fig 1) を活用して、12、28、60原子からなる白金ナノ粒子Pt<sub>12</sub>、Pt<sub>28</sub>、Pt<sub>60</sub>(クラスター)を精密に合成し、それぞれサイズ分布のない粒径0.9、1.0、1.2nmのクラスター生成を確認しました。これらを触媒とした酸素還元反応(ORR)において質量活性比はPt<sub>12</sub>>Pt<sub>28</sub>>Pt<sub>60</sub>となり、Pt<sub>12</sub>では表面積増加分を大きく上回る市販燃料電池触媒の13倍にも達する酸素還元(ORR)活性を示すことを明らかにしました [2]。

また、Pt<sub>12</sub>触媒は水素化などの有機反応に対する触媒としても高い活性を示します。スチレンの水素化において、従来報告されている触媒の中でもっとも高い活性(TOF)を観測しました。また、電子吸引基を有するオレフィンも2nm程度の白金ナノ粒子による接触水素化では反応が著しく減速するか、または進行しなくなりますが、Pt<sub>12</sub>ではそのような基質に対しても依然として高い活性を示します [4]。

#### 単原子精度での精密合成と構造解析

合成条件の最適化に加えて、デンドリマー配位子を精密設計することにより、Pt<sub>12</sub>、Pt<sub>13</sub>というわずかに1原子だけ構成原子数の異なるサブナノ粒子(クラスター)をそれぞれ選択的に単分散で合成することに成功し、この1原子の差が触媒活性を2.5倍も変化させることを見いだしました。サブナノ粒子の構造解析はこれまで確立されていなかったのですが、TEMに加えてESI-TOF-MS、EXAFSといった分析手法を駆使し、さらに離散フーリエ変換(DFT)計算を併用することによって、Pt<sub>12</sub>とPt<sub>13</sub>が全く異なる原子配列構造を有していることを初めて確認しました [5]。

#### 今後の展開

異種金属を含むサブナノ粒子、金属のみでなく酸化物や窒化物などへも展開し、これらを自在にかつ精密に合

成するメタロシステムの構築を目指しています。デンドリマーの内部空間は金属原子の集積数を定めるだけでなく、ナノサイズの分子形状を見分ける超分子機能も併せ持ちます [6]。この原理を拡張することによってメタロシステムに新たな軸を与えることが可能であり、従来の金属ナノ粒子を凌駕する触媒、エレクトロニクス・磁気材料の創出が可能になると期待されます。

#### 参考文献

- [1] K. Yamamoto et al., Nature, 415, 509 (2002).
- [2] K. Yamamoto et al., Nature Chem., 1, 397 (2009).
- [3] N. Sato et al., Nature Nanotech., 3, 106 (2008).
- [4] M. Takahashi et al., Angew. Chem. Int. Ed., 52, 7419 (2013).
- [5] T. Imaoka et al., J. Am. Chem. Soc. 135, 13089 (2013).
- [6] T. Imaoka et al., Nature Commun. 4, 2581 (2013).