

## 担持金属クラスターの安定性評価

<sup>1</sup>東工大化生研, <sup>2</sup>東工大化生研・JST-ERATO

○大西孝明<sup>1</sup>, 今岡享稔<sup>1,2</sup>, 山元公寿<sup>1,2</sup>

### Evaluation of the stability of supported metal clusters.

○Takaki Onishi<sup>1</sup>, Takane Imaoka<sup>1,2</sup>, Kimihisa Yamamoto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan*

<sup>2</sup> *JST-ERATO, Japan*

#### 【Abstract】

Supported metal subnanoparticles (clusters) with a specific number of their atoms occasionally exhibits high catalytic activity. This is a reason why atom-precise synthetic method is strongly demanded. Stability of these supported clusters is another important factor for catalytic applications because such specific activities has lost by unfavorable leaching or aggregation, however, none of the previous study elucidated the stabilities at subnanometer regime. For instance, melting point, which is one of the stability index at nanometer regime cannot be applied at subnanometer regime as cluster is amorphous. Then, we suggested fluxionality of clusters could be applied to new stability index.

Phenylazomethine dendrimers (DPA) as the template for the cluster synthesis has a significant advantage on their flexibility of the size scalability, accuracy at atomic level and capability for large-scale synthesis. The fluxionality of graphene-supported clusters synthesized with this method under electron beam radiation was evaluated with high resolution STEM by analyzing atom dynamics of the clusters statistically. It is revealed that the fluxionality of clusters can be evaluated by analyzing the atom dynamics.

#### 【序】

金属サブナノ粒子 (クラスター) 担持触媒はその構成原子数により極めて高い触媒活性を示すことがあり, 近年その選択的な合成法が注目されている。一方, 触媒としての利用を考えると, 粒子の安定性は, その活性と並んで優れた触媒としての重要な要件であるが, サブナノ領域における担持粒子の安定性は全く解明されていない。例えば, ナノ粒子については融点が安定性を評価する 1 つの指標となるが, アモルファス構造のクラスターには融点という指標は適用不能である。本研究では, クラスターの安定性を示す指標となりうる流動性について議論する。

フェニルアゾメチン dendrimer (DPA) を鋳型としたサブナノ粒子担持触媒の合成法は, 自在性, 精密性と合成スケールを併せ持つため, 大きなアドバンテージを持っている<sup>[1]</sup>。この dendrimer 鋳型合成法により得られた各種グラフェン担持粒子について, 収差補正 HAADF-STEM の電子線照射下における流動性を統計的手法により定量化した。この流動性は, クラスターの安定性を評価する指標となることが示唆された。

### 【方法 (実験・理論)】

DPA に対して 28 等量の金属前駆体を加えて錯形成させ、これを金属前駆体に対して 60 等量の  $\text{NaBH}_4$  で還元し、graphene に担持することで  $\text{M}_{28}/\text{graphene}$  を合成した (Fig. 1)。

続いて、得られたクラスタの担体上での運動を、収差補正 HAADF-STEM を用いて評価した。真空下、 $500^\circ\text{C}$  の条件でクラスタに加熱処理を施し、加熱処理前後のクラスタの移動および粒子径分布の変化について検討した。

さらに、合成されたクラスタ内の原子の、電子線照射下での運動を HAADF-STEM を用いて観察した。

### 【結果・考察】

DPA を鋳型として合成したクラスタの粒子径を、STEM を用いて測定した。 $\text{Pd}_{28}$ 、 $\text{Pt}_{28}$  クラスタの平均粒子径、粒子径分布がそれぞれ  $1.23 \pm 0.36 \text{ nm}$ 、 $1.04 \pm 0.33 \text{ nm}$  となり、分布の狭い粒子径分布が得られたことから、クラスタがサイズ選択的に合成されたことが分かった (Fig. 2)。続いて、得られたクラスタの担体上での運動を、HAADF-STEM を用いて評価した。真空下、 $500^\circ\text{C}$  加熱後の粒子径分布が、 $\text{Pd}_{28}$  クラスタで  $2.27 \pm 1.31 \text{ nm}$  となり、粒子の凝集が進行している一方で、 $\text{Pt}_{28}$  クラスタでは  $1.03 \pm 0.34 \text{ nm}$  となり、高い安定性を示すことが明らかとなった (Fig. 3)。これらの安定性の違いが、クラスタ内の原子の動きやすさに起因していると仮定し、その原子の動きを HAADF-STEM で観察した。クラスタ内の原子は激しく運動している一方、クラスタ内の原子は穏やかに運動している様子が観察された (Fig. 4)。したがって、両クラスタの担体上での安定性の差異は、クラスタ内の原子の動きの差に起因していることが示唆された。

### 【参考文献】

[1] Yamamoto *et al.*, *Nature* **415**, 509-511 (2002)

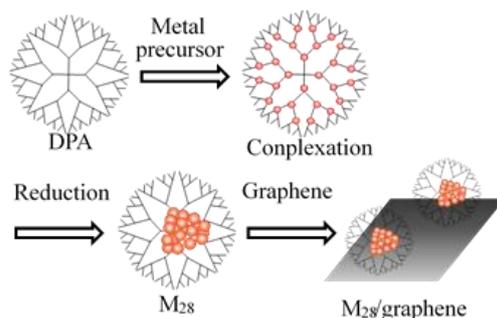


Fig. 1 Synthesis scheme of  $\text{M}_{28}$  cluster supported on graphene.

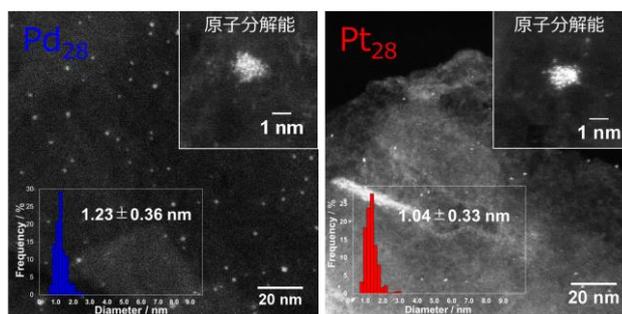


Fig. 2 HAADF-STEM images and histogram of  $\text{M}_{28}$  clusters (a)  $\text{Pd}_{28}$ , and (b)  $\text{Pt}_{28}$ .

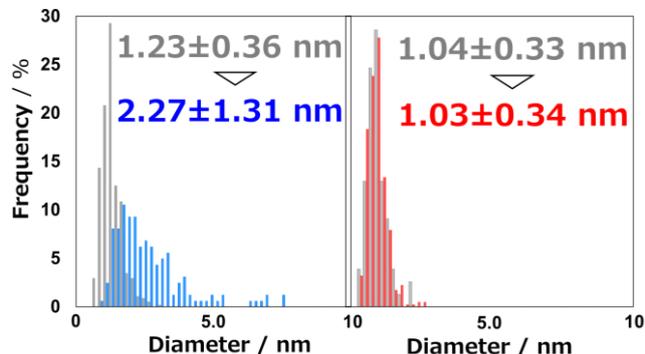


Fig. 3 Histogram of  $\text{M}_{28}$  clusters before (gray) and after (blue and red) annealing to  $500^\circ\text{C}$  (a)  $\text{Pd}_{28}$ , and (b)  $\text{Pt}_{28}$ .

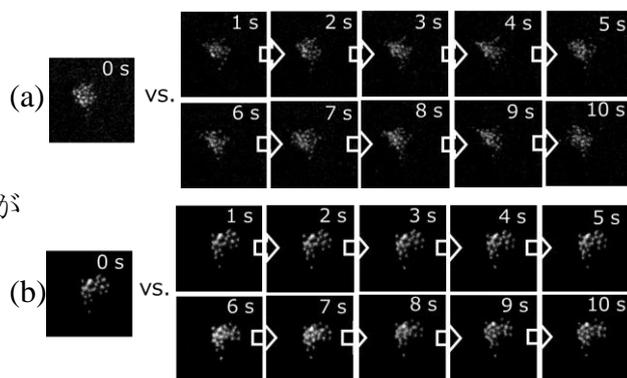


Fig. 4 HAADF-STEM images of (a)  $\text{Pd}_{28}$ , and (b)  $\text{Pt}_{28}$ .