

## 原子数制御 $Pt_n$ ( $n = 5-12$ ) のミリグラムスケール合成

東工大化生研

○赤沼友貴, 今岡享稔, 山元公寿

### Atom Precise Milligram Scale Synthesis of $Pt_n$ ( $n = 5-12$ )

○Yuki Akanuma, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

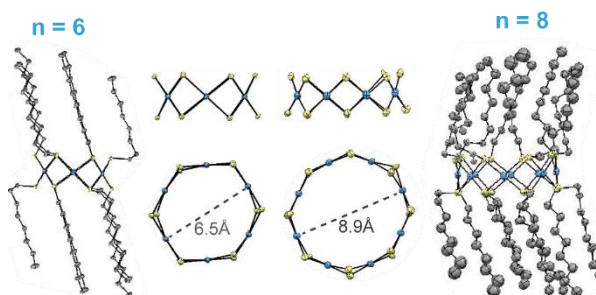
Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

**【Abstract】** Particles with sizes below a few nanometers, which are known as subnanoparticles or clusters, can exhibit unique physical and chemical properties that change with the addition of an atom. In this study,  $Pt_n$  ( $n = 5-12$ ) supported on carbon materials were synthesized with atomic-precision, in the yield on a milligram scale, by using platinum-thiolate complexes,  $[Pt(SC_8H_{17})_2]_n$  ( $n = 5-12$ ), as the precursor. The platinum-thiolate complexes were synthesized, isolated by recycling size exclusion chromatography, deposited onto carbon support, and were calcined under 3%  $H_2/N_2$  stream flow at low temperature. The obtained Pt clusters were observed at atomic resolution by scanning transmission electron microscopy (STEM). Application of  $Pt_8$ ,  $Pt_9$ ,  $Pt_{10}$  to hydrogenation on a flask scale. The novel synthetic method could open up a new horizon for the study of clusters, enabling a more realistic and practical application to catalytic reactions than any of the previously reported gas phase syntheses.

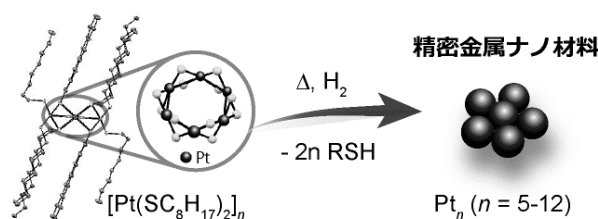
**【序】** ナノ粒子よりも小さい、粒径 1 nm 以下の「クラスター」と呼ばれる金属微粒子は、その特異性故に近年、特に触媒化学の分野で脚光を浴びている。<sup>[1]</sup> 物質のサイズがナノ領域まで小さくなると、バルクとは異なる性質を示す「サイズ依存性」が知られているが、クラスターの領域ではわずか 1 原子の違いで非連続に物理的・化学的性質が変化する「原子数依存性」を示し、白金などのクラスターでは原子数によって異なる触媒活性を示すことが明らかとなってきた。<sup>[1,2,3]</sup> 現在、原子レベルで完全に単分散な担持クラスターを自在合成する方法は、超高真空中で気相生成したクラスター分子ビームを質量分割し基板上へソフトランディングさせる方法しか存在しない。この気相合成法では平滑な基板にごくわずかな物質しか得られないという致命的な問題を抱えており、未だ基礎研究の範疇を脱していない。金属クラスターの科学を追求し、新物質材料としての開拓をするためには、1 原子精度で自在に mg-g スケールで合成できる方法の開拓が必要である。

本研究では環状白金チオラート多核錯体 (Figure 1) を前駆体とした白金クラスター合成という、錯体化学の手法を取り入れた新しいアプローチで、 $Pt_n$  ( $n = 5-12$ ) を 1 原子精度で作分け、mg スケールで合成した (Figure 2)。

**【方法 (実験・理論)】**  $PtCl_4$  とオクタンチ



**Figure 1.** Tiara-like structured platinum-thiolate complexes,  $[Pt(SC_8H_{17})_2]_n$  ( $n = 6, 8$ ).



**Figure 2.** Synthetic method for Pt clusters.

オールを原料として還流下で環状白金多核錯体を合成。異なるサイズの環状白金多核錯体  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_2]_n$  ( $n \geq 5$ ) をサイズ排除クロマトグラフィーによって分離した。

単離した錯体をカーボン担体 (Ketjenblack, KB) に担持、水素雰囲気下で低温加熱処理 (250 °C) することで配位子脱離によるクラスター化が起こる。

得られた担持白金クラスターをフラスコ・スケールでの実用的な触媒反応に応用した。スチレンの水素添加反応をモデル反応として、 $\text{Pt}_n$  ( $n = 8, 9, 10$ ) / KB の触媒活性を評価した。 $\text{Pt}_{10}$  / KB の再利用実験を行い、触媒の耐久性の評価を試みた。

**【結果・考察】**これまで報告例の乏しかった環状白金チオラート多核錯体の新規合成・単離・同定に成功した。サイズ排除クロマトグラフィーによって分離された試料の MALDI-TOF 質量分析では  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_2]_n$  ( $n = 5-12$ ) についてそれぞれ単一ピークが観測された (Figure 3)。

単離した錯体をカーボン担体 (KB) に担持し、水素雰囲気下で加熱処理することでクラスター化が起こった。精密合成の条件検討では、錯体担持量の異なる試料を加熱処理し、処理前後の走査透過型顕微鏡 (STEM) 観察を行い、単位面積あたりの粒子数の変化を統計的に解析することで、凝集の起こらない適切な担持量の検討を行った。 $\text{Pt}_n$  ( $n = 5-7$ ) では  $\text{Pt} \leq 0.2\text{wt}\%$ 、( $n = 8-12$ ) では  $\text{Pt} \leq 0.4\text{wt}\%$  の白金多核錯体を KB に担持するのが最適であることが判明した。 $\text{Pt}_n$  ( $n = 5-12$ ) の原子分解能 STEM 観察により、凝集や単原子解離はわずかしか存在せず、所望の原子数に制御されたクラスターが生成していることを確認した (Figure 4, 5)。

モデル反応として行ったスチレンの水素添加反応では、 $\text{Pt}_n$  ( $n = 8-10$ ) が触媒として働くことが分かった。従来の気相合成ではなされなかった、フラスコ・スケールでのクラスター触媒の検討に成功した。クラスターの触媒の耐久性を調べるために行った再利用実験では、 $\text{Pt}_{10}$  / KB が再利用可能であることを見出した。

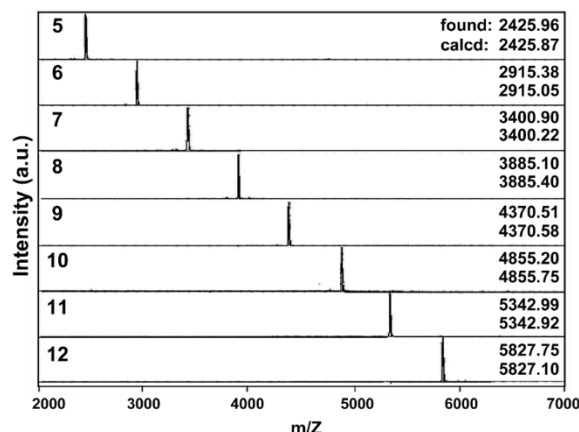


Figure 3. MALDI-TOF-MS spectra of isolated complexes  $[\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_2]_n$  ( $n = 5-12$ ).

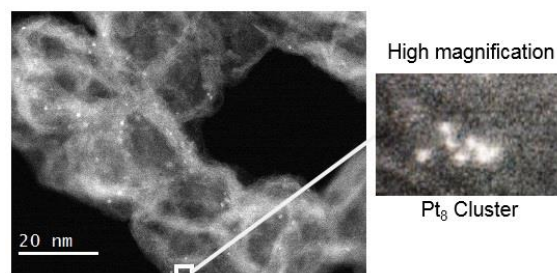


Figure 4. HAADF-STEM image of  $\text{Pt}_8$  / KB.

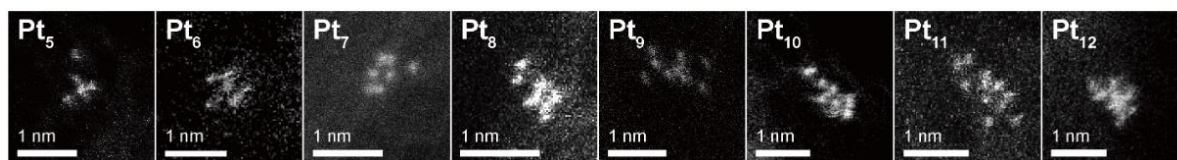


Figure 5. HAADF-STEM images of  $\text{Pt}_n$  ( $n = 5-12$ ).

### 【参考文献】

- [1] E. Tyo and S. Vajda, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 577–588.
- [2] T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, S. Omura, K. Albrecht, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13089–13095.
- [3] K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, and A. Sonoi, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 397–402.