

金属クラスターの構造制御とエネルギー・環境触媒への応用

(東理大理) 根岸 雄一

Structure Control of Metal Clusters and Their Application in Energy and Environmental Catalysts (*Department of Chemistry, Tokyo University of Science*) Yuichi Negishi

Metal nanoclusters (NCs) are one of the leading targets in the study of nanoscale materials. I have been continuously studying such metal NCs while changing my own interests and thereby research topics according to the development of this field and the global situation. In recent studies, I have worked on the establishment of flexible and precise techniques for controlling ligand-protected metal NCs and the creation of highly functional energy and environmental catalysts using them. This presentation summarizes my recent studies on such metal NCs. Through this presentation, I would like to talk about my motivation for each previous subject, what type of research I want to perform for each subject in the future, and how I consider the outlook of the field.

Keywords : Metal Cluster; Precise Synthesis; Structures; Photocatalysts; Fuel Cells

持続可能な社会構築のために、現状社会の問題解決に資する新たな革新的物質・材料の創出が切望されている。物質・材料の構造をナノレベルにて厳密に制御することは、そうした物質・材料の創製に繋がると期待される。金属原子が数個～百個程度凝集したサブナノ～ナノメートルスケールの金属クラスターは、バルク金属とは異なるサイズ特異的な電子/幾何構造を発現し、材料応用に有用な多くの物性や機能を有している。講演者は、液相法により合成される配位子保護金属クラスターを対象に、それらの化学組成および幾何構造制御法の確立、構造-物性相関の解明、およびエネルギー・環境関連触媒での活用手段の確立に成功した。

1. 化学組成および幾何構造制御法の確立

講演者は、金属クラスターの分離手段として逆相高速液体クロマトグラフィーに着目し、カラムや分離メカニズムなどに工夫を施すことで、様々な高分解分離法を確立した。なかでも特筆すべき成果として、38 量体から 530 量体までの幅広い領域の Au クラスターを精密かつ系統的に分離する手法を確立したことがあげられる。Au クラスターについてはこの他にも、電荷状態、配位子の組み合わせ、構造異性体ごとに分離する手法の確立に成功している。これら Au クラスターの一部の原子を異種元素に置換すると、目的の応用に適した物性・機能の創出が可能となるが、得られる合金クラスターの化学組成を原子精度にて制御することは、ナノテクノロジーが発達した現代においても容易なことではない。講演者は、逆相高速液体クロマトグラフィーを駆使することで、合金クラスターについても化学組成を厳密に揃えて単離すること、さらに同じ化学組成の合金クラスターを構造異性体ごとに分離することに成功した。また、幾何構造への歪みの導入により、置換原子数と置換原子位置の両方が制御された合金クラスターならびにヘテロな正二十面体コアを有する合金クラスターの選択的合成法の確立にも成功した。このような個々の金属クラスターの制御に加えて、金属

クラスターからなる一次元連結体の形成とその形成原理の解明にも成功した。これら一連の技術により、化学組成と幾何構造が厳密に制御された金属クラスターを得ることが可能となった。

2. 構造-物性相関の解明

チオラート保護 Au クラスターにおいては、およそ 1~2 nm のサイズ領域にて非バルク-バルク構造転移が生じることが 20 年以上前より示されているが、その厳密なサイズまでは明らかにされてはいなかった。講演者は、この構造転移が 144 量体と 187 量体の間のサイズにおいて生じることを明らかにした。また、金属クラスターをさまざまな分野で応用するためには、金属クラスターに対して目的の機能を付与する手段の確立が不可欠である。講演者は、Au クラスターへの Pd の混合はクラスターの安定性や反応性を向上させること、Ag および Cu による段階的な原子置換はそれぞれ、クラスターの HOMO-LUMO ギャップを連続的に増加・減少させることを明らかにした。こうした金属コアに関する研究に加えて、配位子にセレノラートを使用するとチオラート保護金属クラスターよりもさらに安定なクラスターを創製し得ること、配位子にアゾベンゼン基を導入すると光照射により電子構造をスイッチ可能な安定クラスターを創製し得ることを明らかにした。これらの研究を通して、目的の機能を発現させる上で、1) 合金化、2) 界面制御、3) 機能性配位子との複合化、が極めて有効であることを実証した。

3. エネルギー・環境関連触媒の高機能化

エネルギー・環境問題が深刻化する中、クリーンで持続可能な社会へと移行することが強く期待されている。そのためには、水と太陽光から水素を製造する水分解光触媒および水素と酸素から電気を創る燃料電池を、今よりもさらに高機能化させることが求められている。また、排ガス浄化触媒についても、今よりもさらに高機能化させる必要がある。それら材料の高機能化には、実際に反応を進行させている金属クラスターの微細化と合金化が極めて有効な手段と期待されるが、微細な金属クラスターの電子構造はその化学組成に依存して大きく変化する。したがって、高機能化を実現するためには担持金属クラスターの化学組成を厳密に制御する技術の確立が必要がある。講演者は、化学組成の制御された配位子保護金属クラスターを担体上に吸着させ焼成することで、担体上の金属クラスターについてもその化学組成を原子精度にて制御する方法を複数確立した。その成果に基づき、各触媒における担持金属クラスターの構成原子数/化学組成と触媒機能の相関を明らかにするとともに、各触媒の高機能化に対して明確な設計指針を得ることに成功した。それにより、紫外光応答 BaLa₄Ti₄O₁₅ 水分解光触媒における過去最高の水分解活性の実現、現在燃料電池にて使用されている触媒よりも高い酸素還元触媒能を有する白金電極触媒の創出、および自動車排ガス浄化触媒の高機能化に成功した。これらの技術を駆使することで、今後、クリーンで持続可能な社会の構築がさらに加速されることが期待される。