

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分  
平成30年3月12日現在

精密無機合成を基盤とする超原子の創成と機能解明

Creation of Superatoms Based on the Precision Inorganic  
Synthesis and Elucidation of its Function

課題番号：15H05757

山元 公寿 (YAMAMOTO KIMIHISA)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授



研究の概要

本研究は研究代表者が独自に開発した精密金属集積反応法を駆使し、未開拓物質である元素物性を発現するサブナノサイズの微粒子、いわゆる「超原子」を合成し、その機能の実証から新しい物質群を開拓するものである。超原子と既存元素との物性相関解明から新しい元素材料としての未来化学の礎となるサイエンスを創出したい。

研究分野：高分子錯体科学、機能材料化学

キーワード： dendrimer, cluster, superatom

1. 研究開始当初の背景

無機材料や金属材料は90種類近くの金属元素が利用できるにもかかわらず、高温下加熱焼成を基盤としており、原子レベルで組成や構造をデザイン可能な精密無機金属合成化学は発展途上である。ナノテクの重要な役割を果たすナノ粒子の合成でさえ、未だ平均粒径の制御にとどまっており、統計的なサイズ分布を伴う混合物である。1ナノを切るサブナノ領域の金属微粒子やクラスターを精密に合成し単離した例は極めて少ない。配位子保護クラスターは魔法数に限定される他、超高真空中で行われる気相合成は、合成スケールはng程度と極めて小さい。以上のようにサブナノ領域での精密無機合成は未開拓領域である。

2. 研究の目的

本研究は研究代表者が独自に開発した精密金属集積反応法を駆使し、未開拓物質である元素物性を発現するサブナノサイズの金属微粒子を先駆け創製し、その機能の実証から新しい物質群を開拓するものである。

3. 研究の方法

研究期間内に 下記3項目をおもに推進する。

1) 精密金属集積合成法の確立: 金属元素を原子単位で制御した 2-30 原子のサブナノ粒子を揃えるための dendrimer-templating

2) の開発

2) 超原子の創製と物性解明: 9-11 族貴金属元素の金属微粒子および 4, 5, 13, 14 族元素の酸化物微粒子の原子数を揃え合成、基礎物性を解明し超原子を探索する。超原子と従来元素の物性相関を解明して、新物質群として提案する。

3) 超原子機能の実証: 精密サブナノ金属粒子の機能を解明し、高活性環境触媒、高性能燃料電池、量子ドットメモリーなどの性能評価を行い、その有用性を実証したい。

4. これまでの成果

1) 精密金属集積合成法の確立: サブナノ粒子群の精密合成のため、10種類以上の新しいテンプレートを作成した。さらに新たな金属集積手法も開発した。これにより、2-30 原子までの制御が事実上すべて可能となった。

2) 超原子の創製と物性解明:

(a) Al<sub>13</sub><sup>+</sup>超原子の液相合成と物性

代表的な超原子の13個のアルミニウム原子からなるクラスターAl<sub>13</sub>は、超高真空中のAl<sub>13</sub><sup>+</sup>クラスターイオンビームの検出にとどまっていた。研究代表者らは、13原子専用でデザインした dendrimer を鋳型として Al<sup>III</sup> を13原子精密に集積、その還元により Al<sub>13</sub><sup>+</sup> の液相化学合成を初めて達成した。合成した Al<sub>13</sub><sup>+</sup> 超原子の内核電子状態測定や電気化学

測定も初めて可能となった。サブナノサイズでのアルミニウムクラスターの金属数依存性を解明し、素材利用できる超原子を開拓した (ref.1: Nature Commun. 2017)。

### (b) 超原子候補の合成と構造解析

元素周期表の中で既に 25 元素種近くの集積に成功し、それぞれクラスターの合成に着手、サブナノ新物質群として整理を進めている。9-11 族貴金属元素および 4,5,13,14 族元素の 12, 28, 60 原子サブナノ粒子の合成を達成した。原子分解能 STEM を用いることで、様々な白金サブナノ粒子の原子配置をリアルタイムで観察することに初めて成功し (ref. 3: Nature Commun. 2017)、結晶構造が固定されたナノ粒子とは異なる、fluxional なサブナノ粒子中の原子の動きを明らかにした。

### (c) 特性解明

予備的に見つけていた Pt<sub>19</sub> の高い酸素還元反応 (ORR) 触媒活性を実証するため、12-20 の構成原子数ごとに活性を計測し Pt<sub>19</sub> が最も高活性であることを確定し、原子分解能 STEM の観察や理論計算を組み合わせ、Pt<sub>19</sub> 特有の構造がその源であることを突き止めた (ref.5: Angew. Chem. Int. Ed. 2015)。

### 3) 超原子機能の実証 :

#### (a) 高活性環境触媒への展開

白金サブナノ粒子は水素添加反応に対しても原子数特異的であることを見出している。例えば、Pt<sub>8</sub>, Pt<sub>9</sub>, Pt<sub>10</sub> の比較を行なったところ、Pt<sub>10</sub> のみが高い活性を示した (ref.3: Nature Commun. 2017)。Pt<sub>10</sub> は類似のサイズのクラスターと比較して格段の安定性を有していることが理論計算によっても支持された。このほか、白金サブナノ粒子は触媒によるアルカンのバルクも実施している。さらに、(SnO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> が異常な原子価を発現し、CO 酸化の活性が低温領域で大きく増大することを発見している (ref.2: ACS Catal. 2017)。

#### (b) 燃料電池への展開

Pt<sub>19</sub> は最も高い ORR 活性を示すことを見出しており、市販 Pt/C 触媒に対する質量活性は約 20 倍にもなる。そこで得られた白金サブナノ粒子について、実際に燃料電池セルを作製、評価を実施したところ発電特性が得られた。現状の触媒担持濃度 (~1wt%) では物質移動が律速となっており、担持濃度向上が課題であることが判明した。

## 5. 今後の計画

### 1) 超原子の創製と物性解明

これまでの知見に従い、13 族元素のハロゲン超原子、D ブロック元素超原子などの候補を既に実験的に見つけている。今後、構造を確

定する。

### 2) 超原子機能の実証

Pt<sub>19</sub>, Pt<sub>10</sub>, (SnO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> など次々と高性能な触媒が見つかってきている。これらサブナノ粒子を新たな触媒材料として提案する。代表者らの方法を駆使して種々のサブナノ粒子を合成し、発光、磁気、触媒機能などを解明し、最終年度に向け有用な材料の実証に取り組む。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

### 主要論文

1. Solution-phase synthesis of Al<sup>13+</sup> using a dendrimer template, Tetsuya Kambe, Naoki Haruta, Takane Imaoka, and Kimihisa Yamamoto, Nature Commun., 査読有, vol. 8, 2046(2017)
2. Size Dependent Oxidation state and CO Oxidation Activity of Tin Oxide Clusters, Yusuke Inomata, Ken Albrecht and Kimihisa Yamamoto, ACS Catal., 査読有, in press(2017)
3. Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative- scale catalysis, Takane Imaoka, Yuki Akanuma, Naoki Haruta, Shogo Tsuchiya, Kentaro Ishihara, Takeshi Okayasu, Wang-Jae Chun, Masaki Takahashi and Kimihisa Yamamoto, Nature Commun., 査読有, vol.8,688(2017)
4. Bismuth Complexes in Phenylazomethine Dendrimers: Controllable Luminescence and Emission in the Solid State, Tetsuya Kambe, Aiko Watanabe, Takane Imaoka, and Kimihisa Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, vol.55,42, 13151-13154 (2016)
5. Finding the Most Catalytically Active Platinum Clusters With Low Atomicity, Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, and Kimihisa Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, vol.54,34, 9810-9815 (2015)

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>