

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14072

研究課題名(和文)組成が明確な二次元硫化物クラスターの幾何構造設計による機能創出

研究課題名(英文)Creation of functional composition-defined two-dimensional metal sulfide clusters via geometrical structural design

研究代表者

高田 健司 (Takada, Kenji)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：90792276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：樹状高分子配位子を有し、核数が1原子毎に制御されたIr、Rh多核錯体の合成に成功した。合成したIr錯体を水素雰囲気下で加熱処理することにより、サイズが制御されたIrクラスターを作製でき、これらのIrクラスターはサイズに依存した水素発生反応への触媒活性を示し、13核錯体から作製したIrクラスターが最も高活性であることを明らかにした。さらに、Ir多核錯体とRh多核錯体を接合したヘテロ多核錯体の合成にも成功し、これを原料とすることでIr-Rh合金クラスターの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、核数が1原子毎に制御された多核錯体を系統的に得、それを用いた精密クラスター作製と触媒機能探索への道を切り開くことができた。さらに、複数の各種の多核錯体を組み合わせることで多元金属クラスターを作製する新コンセプトを実証することができた。本研究でのクラスター作製法はスケールアップが容易であり、材料としての応用が可能な量スケールでのIrクラスターの作製を実現した。また、作製したIrクラスターの水素発生反応活性はバルクのIr金属よりも高く、稀少元素であるIrやRhを使用量の大きな削減に繋がる社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Multinuclear Ir and Rh complexes comprising dendritic ligands were successfully synthesized with precise control on their nuclearity. These multinuclear complexes were converted to size-controlled metal clusters by calcination under a hydrogen atmosphere. The prepared Ir clusters exhibited hydrogen evolution reaction (HER) activity depending on their precursor complexes, with the highest HER activity of Ir₁₃ cluster, prepared from the 13-nuclear complex. In addition, the coupling of multinuclear Ir and Rh complexes gave the heterometallic complex, which was available for the preparation of Ir-Rh bimetallic alloy cluster.

研究分野：錯体化学、クラスター化学、無機化学

キーワード： dendrimer 多核錯体 クラスター 合金

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子数が十数個程度からなるクラスターはバルク物質とは異なる物性を示し、その物性はクラスターを構成する原子数や元素組成に大きく依存することが明らかにされてきた。クラスターの構成原子数・組成は金属原子や合成法によって決定されるため、特定の構成数および組成比からなるクラスターに関しては合成法が切り開かれてきてはいるものの、1原子毎に構成数・組成を制御したクラスターの系統的作製は依然としてほぼ実現していない。加えて、原子精度で組成をコントロールした合金クラスターを系統的に合成する手法は未開拓だった。

2. 研究の目的

本研究では、配位部位数を規定した dendrimer-多核錯体を用いてサイズ制御された金属クラスターの作製を目指した。さらに、複数種の dendrimer-多核錯体同士の組み合わせにより、多元金属クラスターへの展開と作製したクラスターの水素発生触媒としての機能の発現を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、配位部位数を制御した構造のフェニルアゾメチン dendrimer を用いることで 11~17 核の Ir 多核錯体を 1 原子毎にそれぞれ合成・単離し質量分析法にて目的の錯体群の生成を確認した。これらの Ir 多核錯体を原料としたサイズ制御 Ir クラスターの製作を行い、クラスターの生成とその電子状態を走査型電子顕微鏡観察・X線光電子分光法・およびX線吸収微細構造解析を用いて行った。合成したクラスターの触媒活性を評価するため、電極表面にクラスターサンプルを塗布し、電気化学的水素発生反応を行った。さらに Ir と Rh の多核錯体同士の接合より二元多核錯体とそれを用いた Ir-Rh 合金クラスターを作製し、クラスター内で Ir と Rh が混ざっていることをエネルギー分散 X線エネルギー分光法により確認した。

4. 研究成果

(1) Ir 多核錯体の合成

フェニルアゾメチン dendrimer のユニットに対応するモデル化合物を用い、Ir 塩と酢酸ナトリウムを反応させたところ、シクロメタレート型 Ir 錯体を高収率で合成できた (Fig. 1a)。核磁気共鳴スペクトル法や高分解能質量分析法から目的の Ir 錯体の同定を行った。この Ir 単核錯体のメタノール溶液から単結晶が得られ、単結晶 X線構造解析により炭素-金属結合の生成を確認できた (Fig. 1b)。

イミン数が 11~17 個であるフェニルアゾメチン dendrimer に対して同様の反応を行い、シクロメタレート型 Ir 多核錯体を系統的に合成した (Fig. 2a)。これらの Ir 多核錯体は、10 カ所を超える配位サイトへの 1 ステップでの錯形成反応であるにもかかわらず、良好な収率で得ることができた。合成した Ir 多核錯体は空気、水、光に対して安定であり、再沈殿法やカラムクロマトグラフィーなどの通常の精製操作によって単離することができた。質量分析法によりそれぞれの多核錯体の生成を確認した (Fig. 2b)。原子分解能暗視野走査電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察により各錯体の Ir 原子数を直接的に数えあげ、用いたフェニルアゾメチン dendrimer のイミン数と同数の Ir 核数を持つ多核錯体であることを明らかにした (Fig. 3a)。Ir 塩の代わりに対応する Rh 塩を用いて錯体合成を行うと、同様に Rh 多核錯体を合成できた。

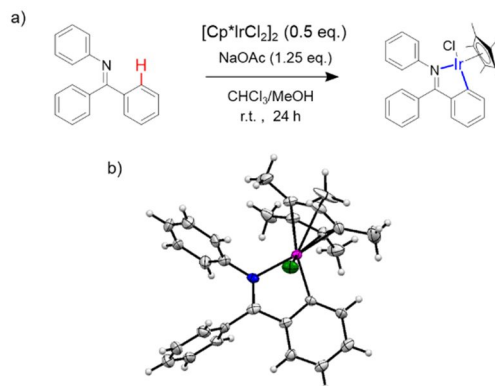


Fig. 1. (a) Cycloiridation of phenylazomethine. (b) Crystal structure of the mononuclear Ir complex.

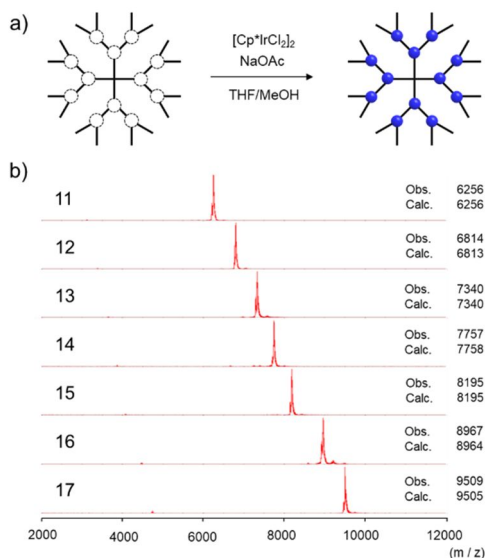


Fig. 2. (a) Preparation of the multinuclear Ir complexes. (b) MALDI-TOF-MS of the Ir complexes.

(2) Ir クラスターの作製と触媒機能評価

グラフェンなどのカーボン材料やシリカ・酸化マグネシウムなどの金属酸化物ナノ粉末を Ir 多核錯体の溶液に加えることで、Ir 多核錯体を高効率で担体上に担持できた。カーボン担体上に分散担持した Ir 多核錯体を水素雰囲気化で加熱還元することにより Ir クラスターを得た (Fig. 3a)。高分解能電子顕微鏡観察では 1 nm 程度の大きさの粒子が観察された。数 nm 程度の領域に原子が分散されていた錯体の電子顕微鏡像との比較からクラスター化を確認した。(Fig. 3b)。さらに、原子分解能電子顕微鏡観察下でのアトムカウンティングにより、Ir 原子 12 個からなるクラスターが確認できた。X 線光電子分光および X 線吸収分光の結果から、作製したクラスターは部分的に酸化されていることが示唆された。作製した Ir クラスターの電気化学的水素発生反応活性を調べたところ、バルクの Ir 粉末よりも高い反応活性を示し、Ir₁₃ 核錯体から作製した Ir₁₃ クラスターが最も高い活性を示すことが分かった (Fig. 3c)。

(3) Ir-Rh 合金クラスターの作製

Ir 多核錯体と同様の手法を用いて、 dendrimer を配位子とする Rh 多核錯体を合成できた。これらの Ir 多核錯体と Rh 多核錯体をリンカー分子を用いて組み合わせることで、Ir 7 核 Rh 7 核多核錯体のボトムアップ合成に成功した (Fig. 4a)。合成した二元多核錯体の原子分解能暗視野走査型電子顕微鏡像では各原子のコントラストの違いから Ir と Rh を区別することができた。

この錯体の水素雰囲気化加熱還元により Ir-Rh 合金クラスターを作製した。電子顕微鏡観察では、Ir 単元クラスターと同様に 1 nm 程度のクラスターが観察でき、エネルギー分散型 X 線分光法により、単一粒子内に Ir と Rh が存在することが明らかになった (Fig. 4b)。すなわち、クラスター内で Ir と Rh が合金化していることが明らかになった。

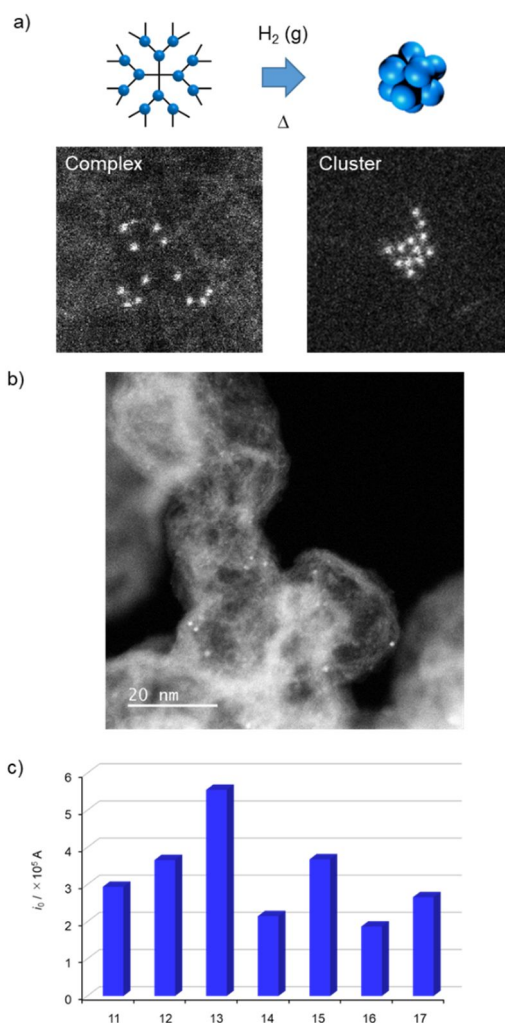


Fig. 3. (a) Preparation of Ir clusters and difference of atomic resolution HAADF-STEM images between Ir complex and Ir cluster. (b) HAADF-STEM image of Ir₁₂ cluster. (c) Hydrogen evolution reaction activities of Ir clusters.

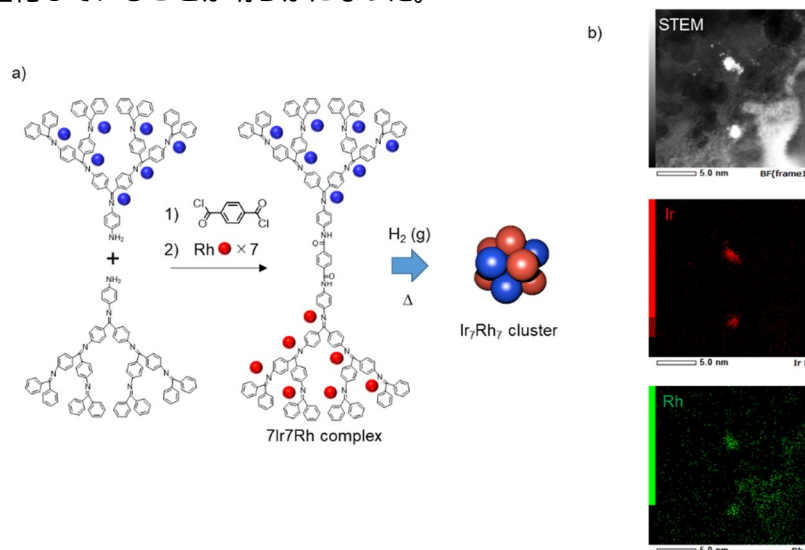


Fig. 4. (a) Preparation of Ir-Rh bimetallic cluster. (b) HAADF-STEM/EDX of Ir₇Rh₇ cluster.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高田 健司、森田 真理、アルブレヒト 建、今岡 享稔、山元 公寿
2. 発表標題 シクロメタル化によるフェニルアゾメチン dendrimer への強固な精密金属集積
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 フェニルアゾメチン型 dendrimer の金属塩化合物集積体の合成とサブナノ粒子の製造方法	発明者 高田健司、アルブレヒト建、柿沼純子、今岡享稔、山元公寿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-217178	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アルキルシエル構造を持つ dendrimer の製造方法	発明者 アルブレヒト建、梁天賜、高田健司、山元公寿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-216413	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----