

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15377

研究課題名（和文）多元金属クラスター精密合成法の開発と触媒機能の創出

研究課題名（英文）Development of Precise Synthesis Method and Catalytic Function for Polymetallic Clusters

研究代表者

北澤 啓和 (Kitazawa, Hirokazu)

立命館大学・総合科学技術研究機構・研究員

研究者番号：10773385

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）：金属クラスターの触媒機能は、粒径や組成等に強く依存するため、これらを精密に制御することは、触媒機能を改善する上で重要な課題である。金属クラスターの新たな触媒機能を解明するためには、単一元素種だけではなく、二種類の元素種からなる二元金属クラスターの新たな合成法の開発が必須となる。本研究では、ポリアミドアミン dendrimer を用いて合成した Au クラスターに対し、錯形成部位を有するチオールを他金属元素との架橋サイトとして用いることで、二元金属クラスターの新規合成法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の遂行により、錯形成部位を有するチオールを他金属元素との架橋サイトとして用いることで、粒径 2 nm 以下の二元金属クラスターの新規合成法を確立することができた。これまで、クラスターサイズの二元金属クラスターの合成は、限られた合成法でのみ可能であったが、本研究で確立された新規合成法により、新規組成の二元金属クラスターが合成できる可能性に繋げることができ、金属クラスターの新規の触媒機能の開拓などの足がかりとなる可能性があり学術的意義も深いと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Because the catalytic function of metal clusters strongly depends on the particle size and the composition, the precise control is an important issue for improving the catalytic function. In order to elucidate the new catalytic function of metal clusters, it is essential to develop a novel synthetic method for bimetallic clusters consisting of two types of element species. In this work, a novel synthetic method for bimetallic clusters was developed by using thiol having a coordination site as a cross-linking site with other metal elements for Au clusters, which were synthesized using polyamide amine dendrimer.

研究分野：クラスター化学、ナノ構造化学

キーワード：金属クラスター ナノ粒子 合金クラスター 触媒 dendrimer

### 1. 研究開始当初の背景

粒径に統計的分布を持った従来の金属ナノ粒子の触媒機能の決定因子は、粒径などの単純なパラメーターで議論されてきた。一方、2 nm以下の原子数が数個から数十個で構成されるクラスター領域では、金属クラスターの触媒機能は、粒径や組成等に強く依存するため、これらを精密に制御することは、触媒機能を改善する上で重要な課題である。金属クラスターの新たな触媒機能を解明するためには、これまでの単一元素種だけではなく、二種類以上の元素種からなる多元金属クラスターが必須となる。しかし、粒径や組成等を制御した多元金属クラスターを合成する際、液相法等の従来の合成法では、これらを精密に制御した多元金属クラスターを合成することは困難であるため、新たな合成法が必要となる。

### 2. 研究の目的

これまで、粒径 2 nm 以下のクラスターサイズの多元金属クラスターの合成は、限られた合成法でのみ可能であった。また、その構成元素の組成も限られた組み合わせであるため、新たな触媒機能の開発及び機能改善を図る上で、多元金属クラスターの新規合成法の開発は必須である。本研究では、ポリアミドアミン dendリマー (PAMAM) を鋳型として合成した金属クラスターに対し、錯形成部位を有する有機配位子を他金属元素との架橋サイトとして用いることで、多元金属クラスターの新規合成法の開発を目的とした (図 1)。

### 3. 研究の方法

本研究では、多元金属クラスターのコアとなる粒径 2 nm 以下の金属クラスターを合成するため、 dendリマーを鋳型とする合成法に着目し、第 4 世代 PAMAM (PAMAM-OH G4) (図 2) に対し、必要量の  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を加え、金属塩と dendリマーが錯形成後、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) で還元し、Au クラスターの合成を行った。合成した Au クラスターは、担体としてカーボン材料等に担持して、安定化を図った。焼成し PAMAM-OH G4 を除去した担持 Au クラスターに対し、配位する有機配位子の確認は、X 線吸収微細構造解析 (XAFS) を用いて行った。この有機配位子の錯形成部位に対して錯形成する金属塩の確認は、UV-vis タイトレーションを用いて行った。担持 Au クラスターに有機配位子を配位後、この金属塩を加え、還元することで、多元金属クラスターの合成を行った。合成した金属クラスターは、粒径を高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM)、構成元素種をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、構成元素種及び組成比を蛍光 X 線分析 (XRF) 及び誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES)、内部構造や電子状態を X 線光電子分光分析法 (XPS) 及び XAFS を用いて評価を行った。

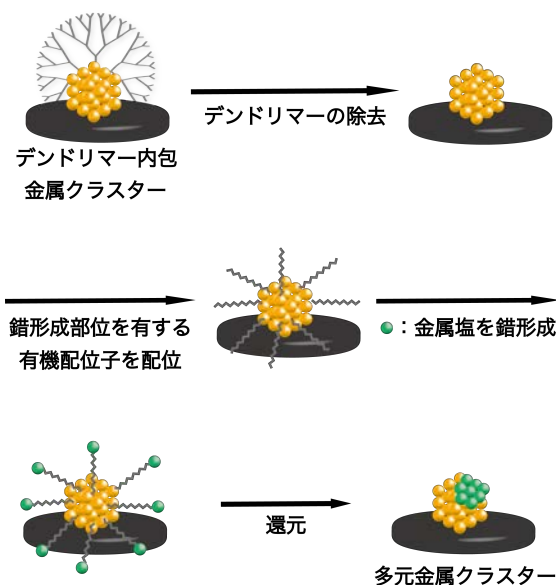


図 1. 錯形成部位を有する有機配位子を用いた多元金属クラスターの合成法。

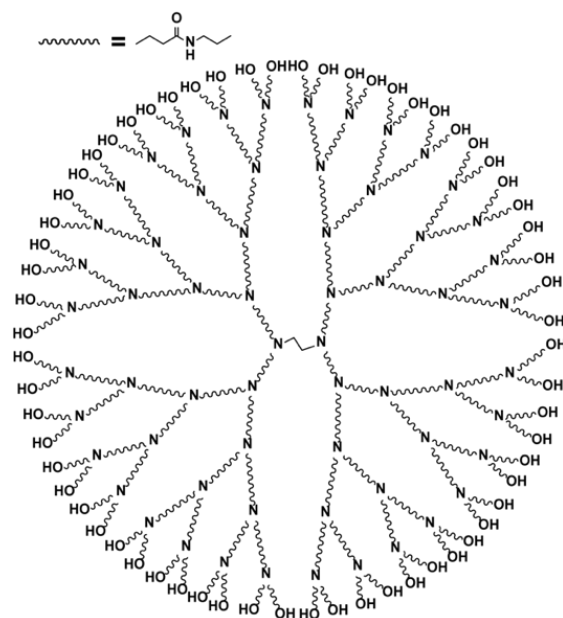


図 2. 第 4 世代ポリアミドアミン dendリマー (PAMAM-OH G4) の構造。

#### 4. 研究成果

多元金属クラスターのコアとなる Au クラスターは、PAMAM-OH G4 を鋳型とし、30 当量の  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を加えて、 $\text{NaBH}_4$  により還元することで合成した。合成した Au クラスターの安定化のため、担体としてメソポーラスカーボン(MPC) またはメソポーラスシリカ (SBA-15) を用いた。PAMAM-OH G4 を鋳型として用い合成した担持 Au クラスター中の PAMAM-OH G4 を焼成除去した担持 Au クラスターの粒径を HAADF-STEM を用いて評価し、2 nm 以下に粒径を制御した Au クラスターが分散して合成できていることを確認した。

合成したメソポーラスカーボン担持 Au クラスター (Au/MPC) に対する有機配位子の配位を明らかにするため、XAFS による評価を行なった。錯形成部位を有するチオールを加え、Au/MPC に対するチオールの配位を試みた (Au-S/MPC)。Au-S/MPC 及び Au 箔についての Au の  $L_3$  吸収端での XANES スペクトル及び EXAFS 動径構造関数を比較すると異なるピークが確認でき、このチオールが Au-S/MPC に S 配位していることを明らかにした。

このチオールの錯形成部位に対する金属イオンの錯形成挙動を、UV-vis タイトレーションを行い評価した。得られた UV-vis 吸収スペクトルにおいて、チオールに対する  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを含む金属塩量の増加と共に、吸収の変化が観測された。更に、チオールに対し、1 当量以上で UV-vis 吸収スペクトルがほぼ一定になることを確認し、チオールの錯形成部位に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが錯形成することが明らかとなった。

Au-S/MPC にこの金属塩を加え、チオールの錯形成部位に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを錯形成後、 $\text{H}_2$  雰囲気下で焼成還元することで、Au-Cu/MPC を合成した。得られた Au-Cu/MPC の粒径及び構成元素種を HAADF-STEM 及び EDS により評価を行なった。Au-Cu/MPC の HAADF-STEM 画像から、合金化しても 2 nm 以下のクラスターサイズに粒径が制御して合成できることが明らかとなった (図 3)。更に、Au-Cu/MPC の STEM-EDS 元素マッピング及びクラスターを含む線上の EDS 線分析の結果から、Au-Cu/MPC 上のみ Au 及び Cu の存在が確認でき、Au-Cu クラスターの生成が明らかとなった (図 4)。また、担体として SBA-15 を用いて同様に合成した Au-Cu/SBA-15 においても、同様に評価を行うと、担体を変えても Au-Cu クラスターの生成を確認することができた。

Au-Cu/MPC の電子状態を XPS を用いて評価すると、還元前の試料と合成した Au-Cu/MPC の結合エネルギー位置を比較すると、異なる結合エネルギー位置であることが確認できた。Au-Cu/MPC 中の各元素の組成を XRF 及び ICP-AES を用いて評価すると、Au 及び Cu の存在を Au-Cu/MPC 中に確認でき、Au-Cu クラスターの合成に成功した。

Au-Cu/MPC の比較試料として、チオールを用いず、Au/MPC に金属塩を加え、 $\text{H}_2$  で還元操作を施し合成した試料を XRF 及び STEM-EDS を用いて評価した。合成した比較試料は、Au のみで構成され、Cu とは合金化していないことが確認でき、他金属元素との架橋サイトとして錯形成部位を有するチオールが有用であることが明らか

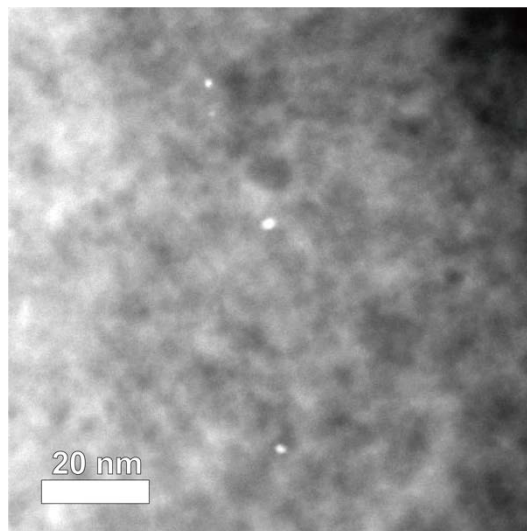


図 3. Au-Cu/MPC の HAADF-STEM 画像。

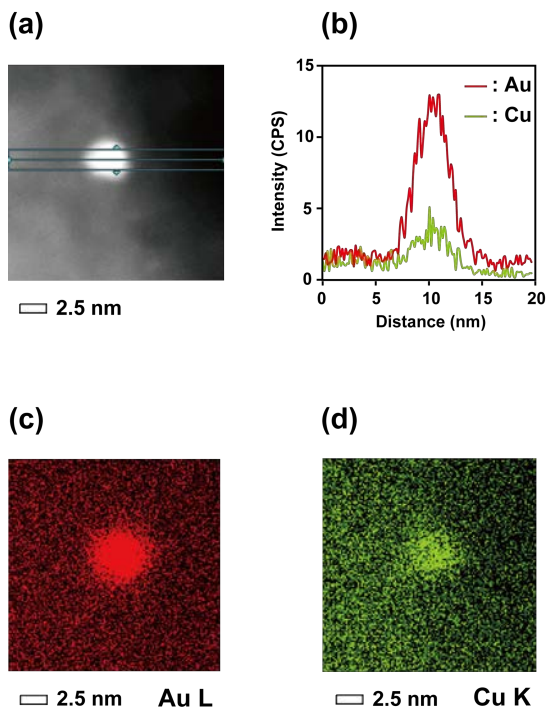


図 4. Au-Cu/MPC の HAADF-STEM 画像及び EDS 測定の結果. (a) HAADF-STEM 画像. (b)

(a) 内の線上の Au 及び Cu 元素の EDS 線分析の結果. (c) Au の EDS 元素マッピング. (d) Cu の EDS 元素マッピング.

となった。

本研究結果から、錯形成部位を有するチオールを他金属元素との架橋サイトとして用いることで、粒径 2 nm 以下の二元金属クラスターの新規合成法の開発に成功した。これまで、クラスターサイズの二元金属クラスターの合成は、限られた合成法でのみ可能であったが、本研究で確立された新規合成法により、新規組成の二元金属クラスターが合成できる可能性に繋げることができ、今後は、金属クラスターの新規の触媒機能の開拓等の足がかりとなる可能性が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>北澤啓和・福島颯太・Ze Li・稲田康宏      |
| 2. 発表標題<br>架橋サイトを用いたAu-Cuクラスター合成法の開発 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第102春季年会             |
| 4. 発表年<br>2022年                      |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>福島颯太・北澤啓和・稲田康宏                   |
| 2. 発表標題<br>4-メルカプトピリジンを用いたAu-Cuクラスターの合成法の開発 |
| 3. 学会等名<br>第69回高分子学会年次大会                    |
| 4. 発表年<br>2020年                             |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>中門康亮・北澤啓和・山本悠策・稲田康宏     |
| 2. 発表標題<br>炭素に担持したNi化学種のXAFS法による解析 |
| 3. 学会等名<br>2020年度量子ビームサイエンスフェスタ    |
| 4. 発表年<br>2021年                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>辻拓也・山岸弘奈・山本悠策・北澤啓和・片山真祥・稲田康宏 |
| 2. 発表標題<br>炭素担持NiOを用いたコンバージョン電池のXAFS解析  |
| 3. 学会等名<br>第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム  |
| 4. 発表年<br>2020年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>木村謙吾・山岸弘奈・山本悠策・北澤啓和・片山真祥・折笠有基・ 稲田康宏     |
| 2. 発表標題<br>二元素DXAFS法を用いたニッケルマンガン酸リチウム正極の充放電過程の反応解析 |
| 3. 学会等名<br>第60回電池討論会                               |
| 4. 発表年<br>2019年                                    |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>岡本真治・山本悠策・北澤啓和・片山真祥・稲田康宏      |
| 2. 発表標題<br>チタニアに担持したニッケル化学種のXAFS法による状態解析 |
| 3. 学会等名<br>第9回CSJ化学フェスタ2019              |
| 4. 発表年<br>2019年                          |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>宇川峻史・西出果歩・山本悠策・北澤啓和・片山真祥・稲田康宏 |
| 2. 発表標題<br>酸化セリウムの還元特性と担持Cu化学種の効果        |
| 3. 学会等名<br>第22回XAFS討論会                   |
| 4. 発表年<br>2019年                          |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Shunsuke Osaka, Yusaku Yamamoto, Hirokazu Kitazawa, Misaki Katayama, Yasuhiro Inada               |
| 2. 発表標題<br>Redox Property of Silica-Supported Nickel Particle with Inhomogeneous Chemical State Distribution |
| 3. 学会等名<br>The 8th Asia Pacific Congress on Catalysts (APCAT-8) (国際学会)                                       |
| 4. 発表年<br>2019年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

立命館大学

<https://research-db.ritsumeai.ac.jp/ri thp/k03/resid/S001627>

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|