

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05244

研究課題名(和文)立方体型構造の金属クラスターに基づいたクラスター触媒の合成と反応探索

研究課題名(英文) Development of metal cluster formation with cubic based structures and their catalytic reactivities

研究代表者

小安 喜一郎 (Koyasu, Kiichirou)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：20508593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、立方体型をはじめとするバルクとは異なる構造のクラスター合成、ならびに反応活性に関連して以下の成果を得た。(1)レーザー蒸発法によって生成したイリジウムクラスターを溶液に取り込み、吸収スペクトルや電子顕微鏡観測によって立方体型構造の可能性を示した。(2)立方体型に基づく構造を持ちうる小サイズインジウムクラスターを、従来よりも簡便な方法で合成できた。(3)Auを含む金属間化合物を用いて構造を変化させ、安定組成を持つクラスターや触媒活性を見出した。また(4)分子活性化の指標として、金原子負イオンとCO₂における相対エネルギーや結合エネルギーを実験に基づいて見積もった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの真空実験から、金属クラスターがバルクとは異なる、例えば立方体に基づいた幾何構造をもつことが推定されてきた。本研究でレーザー蒸発法によって生成したクラスターを溶液に取り込み電子顕微鏡で観測することによって、真空中で推定されていたような構造のクラスターの溶液が実際に得られる可能性が示された。また、13族元素の小サイズクラスターが従来よりも簡便な手法で合成できたことにより、その応用展開が期待される。さらに、金属間化合物を利用して金属の構造をバルクの状態から変化させて安定組成や触媒活性を引き出せる可能性が示された。これらの結果は、金属クラスターの機能性材料への展開につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we obtained the following results related to the synthesis of metal clusters with different structures from closed packed ones and their reactivity. (1) The iridium clusters formed by the laser vaporization method were incorporated into the solution, and UV-vis absorption spectra and TEM measurements indicated the possibility of obtaining cubic based clusters. (2) Small-sized indium clusters that could have cubic based structures successfully synthesized by a simpler method than before. (3) We searched for clusters with stable compositions and discovered catalytic activity by altering the bulk structure using intermetallic compounds containing Au. (4) As an criteria for molecular activation, the relative energies and binding energies between negative gold ions and CO₂ were estimated based on experiments.

研究分野：クラスター化学

キーワード：イリジウム インジウム 金属間化合物 レーザー蒸発法 MALDI質量分析法 透過型電子顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料のナノサイズ化によって、比表面積の向上をはじめとするバルク状態の特徴を強調する方法で機能の向上が進められている。触媒活性の観点からは、反応活性を示すのは表面原子であることから、比表面積の大きい金属ナノ粒子を利用すれば、必要な金属の量を抑制することが可能であるため、ナノ粒子を触媒へと展開するための研究が進められている。

ナノ粒子中では、原子は最密充填によりできるだけ多くの原子と隣接することによって安定化している。一方、表面原子は周囲の原子と結合を形成していない分の余剰電子によって反応活性が高くなると考えられる。そのため、ナノ粒子の反応活性を示す指標の一つとして、配位数(最隣接原子の数)が挙げられる。配位数を比較すると、最密充填である面心立方(fcc)型および六方最密(hcp)型のバルク表面では7-9、内部では12となる。バルクではほとんどが内部原子であるのに対して、ナノ粒子では表面原子数の比率が増加するため、サイズの減少に伴って配位数の平均は7-9に近づいていく。

さらに同じ最密充填であっても、fcc型とhcp型のナノ粒子で配位数の違いにより触媒活性が異なることが報告されている。例えば、バルクでhcp型であるルテニウムはナノ粒子において、fcc型の方がhcp型よりも配位数が低く、この二種類のナノ粒子を用いて、CO酸化反応に対する触媒活性を調べると、fcc型の方がhcp型よりも触媒活性が2倍程度高くなることが報告されている。そこで、さらに配位数を少なくできれば反応活性がより向上する可能性がある。

数個から数百個程度の原子の集合体であるクラスターでは、最密充填になるよりも表面エネルギーの低下が優先して幾何構造が決定されるため、バルクの構造と異なり、fcc型やhcp型よりも配位数の低い構造を取り得る。これまでに、Rh, Ru, Irのクラスターが立方体(Cube)型構造を示すことが実験と計算から報告されている。Cube型構造では配位数は最密充填の場合よりも少ない3-4の原子が含まれるため、さらに平均値が小さくなる。すなわち、ナノサイズ化による比表面積の増加に起因する配位数の減少から、さらにクラスターの領域までサイズを減少させることによって配位数を減少させ、活性を向上できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、小さいサイズのクラスターにおいて気相実験で予測されてきた、最密充填のfccやhcpとは異なる構造をもったクラスターを実際に合成することを目指した。クラスターの合成法として、まずは気相実験で用いられているレーザー蒸発法によって金属プラズマを発生させて生成物を溶液へと入射させ、気相実験と同様のクラスターの溶液生成を狙って実験を進めた。一方で、溶液中で金属試料に直接レーザー光を集光して照射する液中アブレーション法やマグネトロンスパッタ法も適用し、溶液中で得られてくるクラスターがバルクと異なる構造をもつかどうか調べた。さらに、金属結合を変調させてバルクと異なる構造を得るため、金属間化合物もターゲットとして魔法数組成の生成や反応活性についても調べた。

3. 研究の方法

(1) レーザー蒸発法によるクラスター生成と溶液中に取り込んだクラスターの評価

本研究では、真空実験で予測されたように、レーザー蒸発法によって生成しうる構造をもったクラスターを溶液中へと取り込むため、レーザー蒸発法と溶液を接合する方法を探索した。丸底フラスコ中に金属試料を設置し、低圧雰囲気下として、レーザー光を集光して照射し金属試料を蒸発させた。生成したプラズマ蒸気は直下に設置した保護分子(アルキルアミン)を溶解させたエチレングリコール溶液へと取り込んだ(図1a)。レーザー蒸発後はフラスコ内をアルゴンで満たし、クロロホルムを導入してエチレングリコール中から生成物を抽出した。

一方で、金属試料へのレーザー照射によって生成する種を効率よく取り込んで評価するため、溶液中でのレーザー蒸発法のためのセットアップも用意した。この場合は、溶媒として主に蒸留水を用い、生成したクラスターを安定化するために高分子(ポリビニルピロリドン)を溶解させて実験した(図1b)。

また、金属プラズマ源としてマグネトロンスパッタ装置(JEC-3000FC, JEOL)を用いた実験も行った。ターゲットにはAuを用いた。0.04 MPa程度の低真空層中に1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, dppp)を溶解させたポリエチレングリコール(PEG)をシャーレに入れて下向きのスパッタ源の下部に設置し、スパッタにより発生したAuプラズマを照射してクラスターを合成した。

生成分布を観測する際には、得られたクラスターを含む溶液とマトリックス剤(DCTB)を混合して

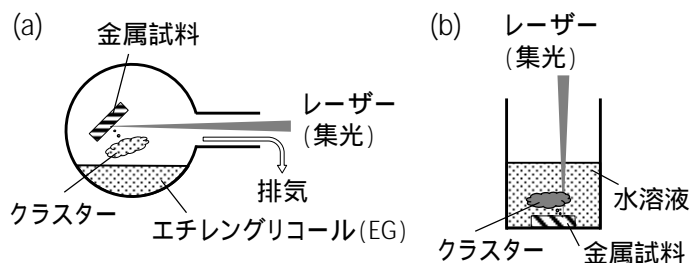


図1. レーザー蒸発法によるクラスター生成と溶液への取り込み

MALDI 質量分析法を適用した。もしくは ESI 質量スペクトルを測定した。また、グリッドへとドロップキャストして透過型電子顕微鏡像を観測した。

(2) 真空実験による金属間化合物クラスターの生成と評価

真空チャンバ内で、直径 5 mm の円柱型に成型した試料棒に Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) を集光して照射し、プラズマを発生させ、ヘリウムキャリアガスで冷却してクラスター ($Au_xSi_y^-$) を得た。生成した原子・クラスター負イオンと分子の反応性を調べる際には、クラスター生成部直後に設置した反応セル中に気体分子を導入して反応させた。その後、飛行時間型質量分析計を用いて生成分布を得た。また、飛行時間によって質量ごとにサイズや組成を分離し、Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (4.66 eV) を照射して光電子を脱離させ、磁気ボトル型電子エネルギー分析計を用いて光電子スペクトル (PES) を測定した。

(3) クラスターの液相合成と評価

金属クラスターの合成法としては、気相中のレーザー蒸発法以外に溶液中でのヒドリド還元法も適用した。インジウム (In) クラスターを合成する際には、ジメチルホルムアミド中で塩化インジウムを $NaBH_4$ によって還元した後、安息香酸を反応させて、ジクロロメタン (DCM) やジエチルエーテルといった溶媒を用いて精製し、褐色固体を得た。この固体にマトリックスとして DCTB を混合して DCM に溶解してマトリックス支援 (MALDI) 質量分析法を適用した。

(4) 金属間化合物を利用した特異な構造をもつクラスターの合成と触媒活性

金属間化合物 (Au_4Si および $AuIn_2$) は、東北大学多元物質科学研究所にて合成したものをを用いた。 Au_4Si は Au と Si を石英ガラス中でモル比 4:1 で混合したものを加熱して溶解・混合して得た。一方、 $AuIn_2$ はアーク溶解装置を用いて Ar 雰囲気下で In および Au を 2:1 のモル比で溶解しながら混合して合成した。

$AuIn_2$ の触媒活性を調べる際には、乳鉢で $AuIn_2$ を粉碎した後ふるいを用いて 20 μm 以下のサイズの粒子を分取して用いた。この粉を 0.1 mol/L の HCl 水溶液中で攪拌して表面の In を除去して用いた。

4. 研究成果

(1) レーザー蒸発法によるクラスター生成と溶液中に取り込んだクラスターの評価

気相でのレーザー蒸発法によって発生したブルームからクラスターを溶液中へと直接取り込むための実験を適用して得られたクラスター溶液の UV-vis スペクトルを測定した (図 2)。図に示すように、およそ 600 nm に吸収ピークが観測された。既報を参考にすると、この実験によって Ir および酸化 Ir のクラスターが溶液中に取り込まれていると推定された。そこで、透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定によってクラスターの構造を観察した。図 3ab に示されるように、Ir 原子が立方体型に配列したような TEM 像が観測された。これらに近いような構造は、図 3c のように Ir_{12}^- や Ir_{13}^- といったサイズのクラスターに対するイオン移動度分析法や光電子分光法、ならびに DFT 計算から推定されている。図 3d のような粒径分布ではあるが、小さいサイズのクラスターにおいては真空実験から予測されたような構造のクラスターを溶液中に取り込める可能性が示された。

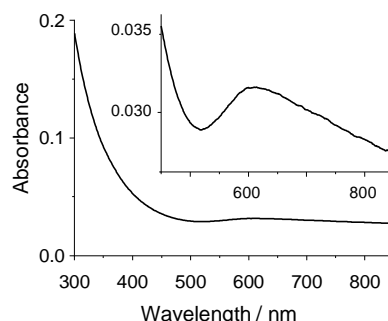


図 2. 生成したクラスター溶液の UV-vis スペクトルと拡大図

また、Au のマグネトロンスパッタリングによる、dppp 濃度 (x mmol/L) ごとの生成物 ($Au-dppp-x$) の ESI 質量スペクトル、および UV-vis 吸収スペクトル測定から、適切な dppp 濃度 ($x = 9-21$ mmol/L) では $[Au_6(dppp)_n]^{2+}$ ($n = 3, 4$) が優先して生成することを見出した (図 4)。また、dppp 濃度を $x = 4-6$ mmol/L 程度まで低下させると $[Au_{11}(dppp)_5]^{3+}$ の生成が優位に変化したことから、Au プラズマに含まれる Au 原子が dppp の PEG 溶液中で凝集して Au クラスターが成長する様子が観測できた。

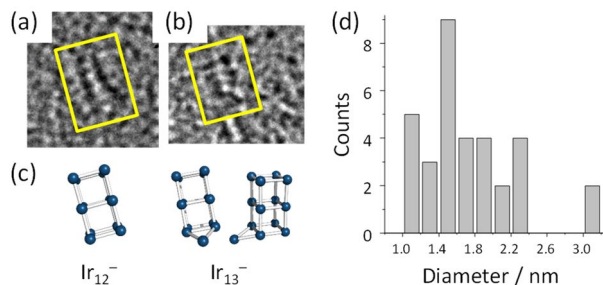


図 3. (a, b) クラスター溶液の TEM 像、(c) Ir_{12}^- 、 Ir_{13}^- の最適化構造、および (d) TEM 像における粒径分布

(2) インジウム (In) クラスターの合成と評価

イリジウムクラスターでは、5d 軌道が関与する結合形成によって長方形型の面を含むような

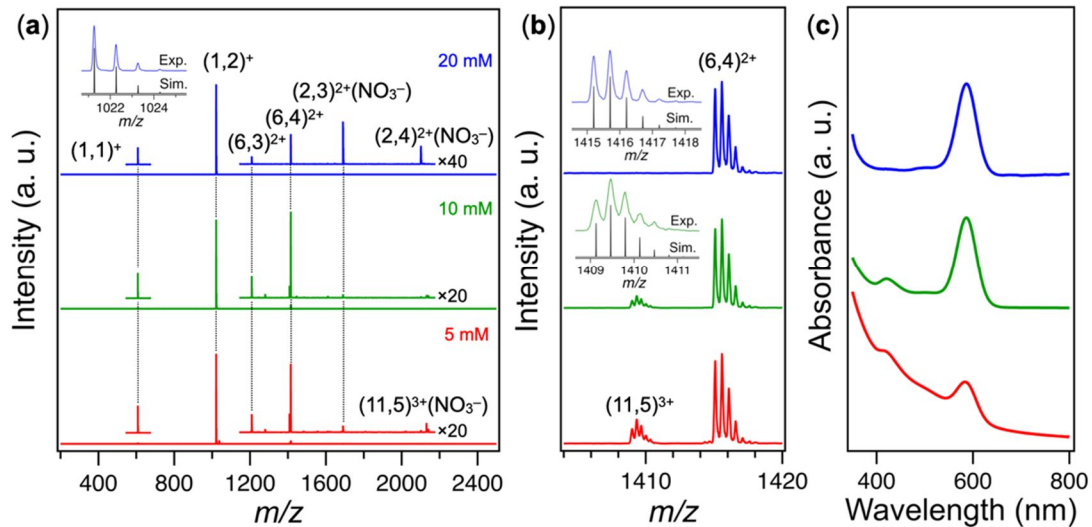


図 4. (a) Au-dppp- x : $x=20$ (青), 10 (緑), 5 (赤) の ESI 質量スペクトル (カチオンモード), (b) $m/z = 1404 - 1420$ 領域の(a)の拡大図と同位体パターンの実測と理論予測, (c) Au-dppp- x のアセトニトリル溶液の UV-vis 吸収スペクトル.

幾何構造を示す。これと類似して, p 軌道が結合に関与するような 13 族元素のクラスターでもバルクとは異なるような構造をもったクラスターが得られる可能性がある。そこで 13 族元素であるインジウム (In) のクラスター合成にも取り組んだ。合成条件を検討したところ, MALDI 質量スペクトルから, 錯体やナノ粒子に加えて $\text{In}_{15}(\text{PhCO}_2)_{14}$ を起点として, $(\text{PhCO}_2)\text{Na}$ イオン対が段階的に付加したクラスターが生成することを明らかにした。

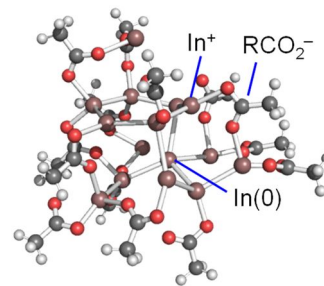


図 5. $\text{Ir}_{15}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{14}$ の最適化構造

DFT 計算を適用し, In_{15} 量体に 14 分子の CH_3CO_2 を付加して構造最適化した。得られた構造 (図 5) では, 1 原子の In がゼロ価であり, その周囲を一価の In^+ と CH_3CO_2^- からなるイオン対が鎖状になって取り囲んだ構造であることがわかった。In は 3 価の金属であり, 形式的には価電子が 2 個残ったイオン結合とは異なる結合状態と考えられる。このような金属結合とイオン結合の中間的な状態からなるクラスターはメタロイドクラスターと呼ばれており, これまでに報告されていないサイズのインジウムによるメタロイドクラスターが得られたと考えられる。

(3) 金属間化合物を利用した特異な構造をもつクラスターの合成と触媒活性

Au_4Si 試料棒にレーザー蒸発法を適用して, 得られるクラスターの生成分布, および安定組成の構造を調べた。得られた Au_xSi_y^- ($x=1-4, y=1-7$) の質量スペクトルを示す (図 6)。スペクトルからわかるように, Au_xSi_4^- の系列が相対的に安定であることがわかった。そこで, これらのクラスターの安定性について電子構造を調べるため, 光電子スペクトルを測定した (図 7)。また, DFT 計算から構造最適化と光電子スペクトル中のピーク位置 (VDE) を計算し, それぞれのクラスターの幾何構造を推定した (図 7a-d)。

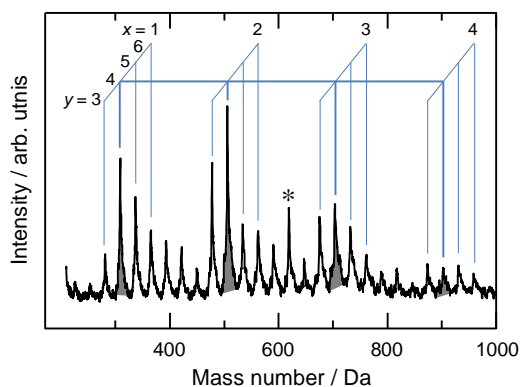


図 6 Au_xSi_y^- の質量スペクトル. Au_xSi_4^- ($x=1-4$) はグレーで塗りつぶしている * Au_3Si_1^- .

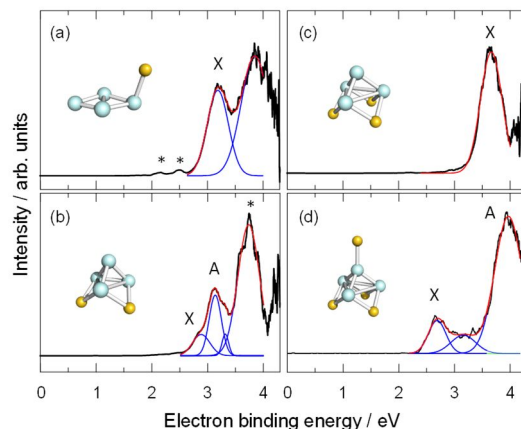


図 7 (a-d) Au_xSi_4^- ($x=1-4$) の光電子スペクトル. * は異性体. 黒: 実測スペクトル, 赤: フィッティング曲線, 青: 各ガウス曲線.

Au_1Si_4^- および Au_2Si_4^- のスペクトルではおよそ 3 eV と 3.5–4 eV にピークが観測された。一方で、 Au_3Si_4^- のスペクトル (図 7c) は 3.66 eV をピークとする単調な形状であった。また、 Au_4Si_4^- のスペクトルは 2.70 eV (X) と 3.93 eV (A) に 2 つのピークが観測された。Si が 4 電子, Au が 1 電子を供与することから Au_3Si_4^- は負イオンで、 Au_4Si_4^- は中性で 20 電子となり、スペクトル形状からもこれらが閉殻電子構造を取ると考えられ、 Au_3Si_4^- および Au_4Si_4^- は超原子であると結論付けられた。

また、fcc 型の Au 原子間に In が bcc 型で入り込むことにより、Au–Au 結合長が変調を受ける AuIn_2 金属間化合物においては、これを粉砕してふるいで粒径を選別した上で、HCl 処理時間 (t) によって表面の In 除去 (リーチング) 量を制御した微粒子を用いてアルコール酸化反応の触媒活性を調べた。ベンジルアルコール (1) の酸化反応に対する触媒活性を調べたところ、主生成物の安息香酸 (3) の他にベンズアルデヒド (2) も得られた (図 8)。反応速度を表面積で規格化して得られたターンオーバー頻度 (TOF) をリーチング時間に対してプロットしたところ (図 8a), $t = 4$ の時に最大値を示し、 $t = 20$ では活性が低下することがわかった。また、 $t = 4$ の粉末に対してリサイクルテストを行ったところ、少なくとも 3 回までは触媒活性、および選択性を保持することがわかった (図 8b)。

(4) Au 原子負イオンと CO_2 の反応生成物の相対エネルギーの決定

クラスターによる分子の活性化を調べるにあたって、金原子負イオン (Au^-) に対する CO_2 の化学吸着体、物理吸着体の相対エネルギーを調べた。2 つの異性体の存在比を光電子スペクトルのピーク比から見積り、この温度依存性に対して van't Hoff プロットを適用して異性体間の相対エネルギーを見積もった。さらに、Au 原子および物理吸着体の電子親和力の差 (0.21 eV) が結合エネルギーに相当すると考え、化学吸着の結合エネルギーを見積もった (図 9)。

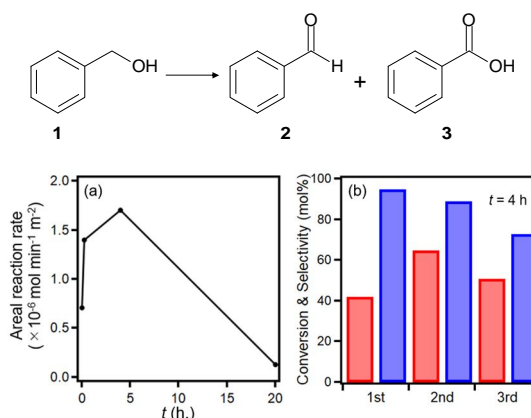


図 8. (a) リーチング時間 ($t = 0-20$) に対する TOF, (b) $t = 4$ h で調製した触媒反応を 3 回繰り返した際の 1 の転換率 (赤) および 3 の選択率 (青)

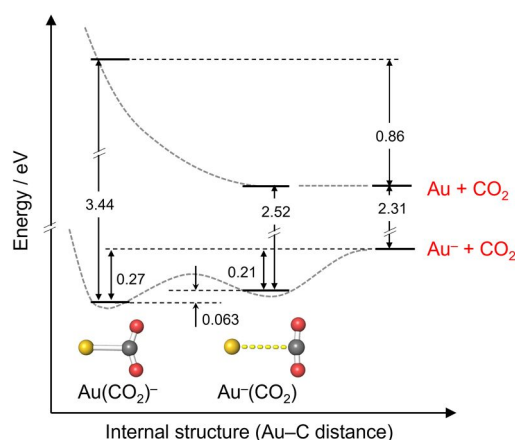


図 9 実験結果に基づく AuCO_2^- および AuCO_2 のポテンシャルエネルギーの概略図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Koyasu, R. Tomihara, T. Nagata, J. W. J. Wu, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu and T. Tsukuda	4. 巻 22
2. 論文標題 Sequential Growth of Iridium Cluster Anions Based on Simple Cubic Packing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 17842-17846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP03122D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Koyasu, K. Tsuruoka, S. Kameoka, A.-P. Tsai and T. Tsukuda	4. 巻 124
2. 論文標題 Au ₃ Si ₄ ⁻ and Au ₄ Si ₄ : Electronically Equivalent but Different Polarity Superatoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 7710-7715
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c05592	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wang Lewei, Omoda Tsubasa, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 27
2. 論文標題 Controlled Synthesis of Diphosphine-Protected Gold Cluster Cations Using Magnetron Sputtering Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1330-1330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27041330	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Iwamoto Masashi, Koyasu Kiichirou, Konuma Takeki, Tsuruoka Kazuyuki, Muramatsu Satoru, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 803
2. 論文標題 Temperature effect on photoelectron spectra of AuCO ₂ ⁻ : Relative stability between physisorbed and chemisorbed isomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139823-139823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139823	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福田浩生, 小安喜一郎, 亀岡聡, 佃達哉
2. 発表標題 金属間化合物In ₂ Auの表面改質による酸素酸化触媒能の発現
3. 学会等名 第21回多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Lewei Wang, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 マグネトロンスパッタリングによるホスフィン保護金クラスターカチオンの生成、およびその機構の解明
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruki Fukuda, Kiichirou Koyasu, Satoshi Kameoka, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Catalytic performance of surface modified intermetallic In ₂ Au for alcohol oxidation
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 佃研 メンバーページ http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/member/paper_koyasu.html 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 佃研 メンバーページ http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/member/paper_koyasu.html
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------