

ボトムアップ型量子多孔体を鋳型とする金属クラスター触媒の開発

Template Synthesis on Metal-Cluster Catalysis Using Self-Organized Hollow Supramolecules

代表研究者 東京理科大学理学部化学科 助教授 田所 誠

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
Professor, Makoto TADOKORO

和文アブストラクト

本研究は物理的な相互作用を利用したナノ微細加工法（トップダウン）を用いるのではなく、分子の自己組織化を中心とした化学的なナノ構造構築法（ボトムアップ）を使用して、量子サイズのナノ空孔をもつ分子多孔体を集積させる。これを分子鋳型として分子・原子レベルで精密に大きさや構造が制御された無機微粒子（金属クラスターや二酸化チタンなど）の合成を行う。これによって得られた金属クラスターなどは我々が開発した鋳型によって約 2 nm の非常に活性なサイズの粒径で安定化され、燃料電池の Pt 触媒や湿式型太陽電池の多孔質電極に適用することで従来の物性に比較して飛躍的な進歩が期待できる。また、この分子多孔体を電極表面上に高密度に集積させた 2 次元多孔質膜を形成させ、電極反応を利用した新物性開発を行う。

Abstract

In this study, we direct toward to make up a molecular assembled hollow compound with nanometer-scale quantum pores by using a nano-architecture with chemical self-organization (bottom-up) but not that with a physical process (top-down). The obtained hollow compounds as outer templates can precisely form inorganic nano-particles (a metal cluster and TiO_2), which are regulated the size and shape at a molecular level. Then, a metal cluster formed from our planning is stabilized in active size about 2 nm. Therefore, Application to Pt catalysis with fuel cell and a porous electrode in solar battery of a wet process can be expected dramatic advance on functionality compared with previous ones. Furthermore, we are planing to form a high-densed porous membrane by assembling hollow compounds on the electrode surface.

【研究目的】 金属クラスターはナノサイエンス・ナノテクノロジーを研究する上で、1つの主要な柱となっている。特に1~10 nmの大きさを持つクラスターは微少なサイズのため量子効果を発現する領域として注目を集めている。現在までの金属クラスターは、主に溶液中で、界面活性剤や長鎖アルキル基を持つ配位子などの存在下、還元剤を用いた湿式法による自己集積化反応によって合成されている。そして、これらはある程度サイズの揃った単分散のものとして得られる。しかし、金属クラスターは1つの金属イオンや金属原

子の違いで安定な構造や電子状態が全く異なり、クラスター自体の触媒能や物性を大きく左右することになる。そのため、単一金属クラスターの性質を研究するためには、1個のクラスターを扱うのではない限り、1種類のサイズと構造をもつ金属クラスターを大量に創出することが必要である。このような観点から、ナノサイズの空孔を持つ分子性の量子多孔体を鋳型とする金属クラスターの安定化を試みた。我々によって設計された量子多孔体を鋳型として使うことができれば、金属クラスターの中で最も触媒活性の大きな（不安

定なサイズ) ~ 2 nm を安定化するだけではなく、電荷移動によって、 π 電子相互作用的な安定化を得られるため、鑄型でクラスター構造を強制しても活性を維持できるであろう。我々はこの一連の研究で金属クラスターだけではなく、 TiO_2 の無機化合物クラスターの単一サイズ合成にも挑戦したいと考えている。

【研究経過】我々がまず重要視した点は、鑄型に使うような量子多孔体分子を有機化学的に合成しようとする、非常に困難で大量合成には向かないことである。そのため、超分子化学的な合成法を導入することで、安価で容易に合成できるようにした。この手法は共有結合のような強い相互作用を使わず、配位結合や水素結合のような平衡の存在する弱い結合力を利用することにある。そのため、分子の自己組織化を制御する必要があり、相補的な分子間水素結合部位と硬い配位結合部位を併せ持った分子性の架橋素子が必要であった。さらに、金属クラスターへの還元剤として、鑄型そのものに還元性をもたせるような金属イオンを選択した。このような量子多孔体を鑄型とする発想は、我々が酸化還元活性を持つ分子性の多孔質結晶(分子性ゼオライト)の開発からヒントを得たものである。図1に示すような~2 nmの直径を持つ多孔質結晶を還元剤と反応させることによって、空孔自体を還元型に変えた多孔質結晶に金属

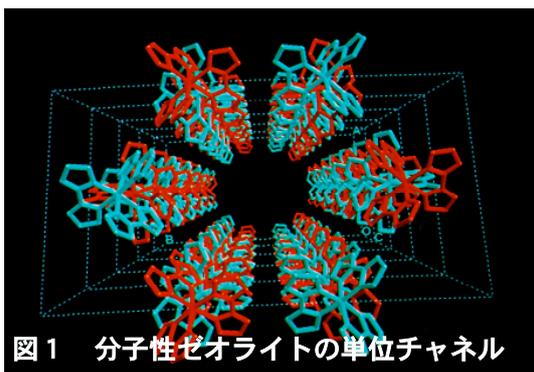
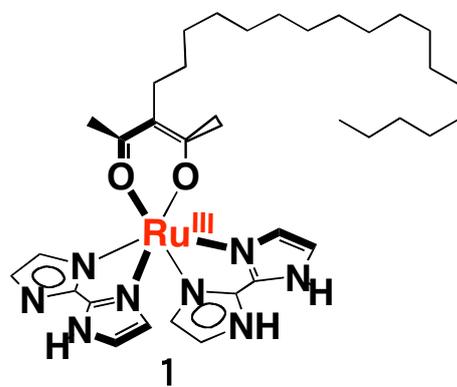


図1 分子性ゼオライトの単位チャンネル

イオンを作用させて、空孔中に金属クラスターが得られることから見出された。すなわち、このような多孔質結晶を作るハニカムシート構造の構成単位である環状六量体は、溶液中でも同様な金属クラスターの形成能を持つと



考えたからである。今回の研究では、環状六量体の構築を証明することと、それを用いた金属クラスターの合成を行った。

【研究成果】我々が設計した量子多孔体を作るための構築素子は、 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_2(\text{C18ac})]$ (1)のような水素結合と配位結合を同時に形成できる Hbim^- (= 2,2'-biimidazolate monoanion) 配位子と二価と三価を可逆に発生できる Ru イオンおよび長鎖アルキル基をもつ配位子 C18ac (= 3-octadecamethylpentane-2,4-dione) からなる。この D_3 対称な素子は Δ 型と Λ 型の2つの光学異性体が存在し、この異性体が水素結合によって交互に配列した環状6量体の自己組織化構造を作るものと考えられた。この環状六量体は高さ 0.6 nm X 直径 ~2 nm の大きさを持つハニカム空孔を持った分子多孔体である。この1の合成は原料である $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ に Ag^+ イオンの存在下、 C18ac を反応させ、高収率で得られた。しかし、この化合物は水素結合で連結されているため、マススペクトルによって同定できなかった。ESI—mass によると水素結合性の多

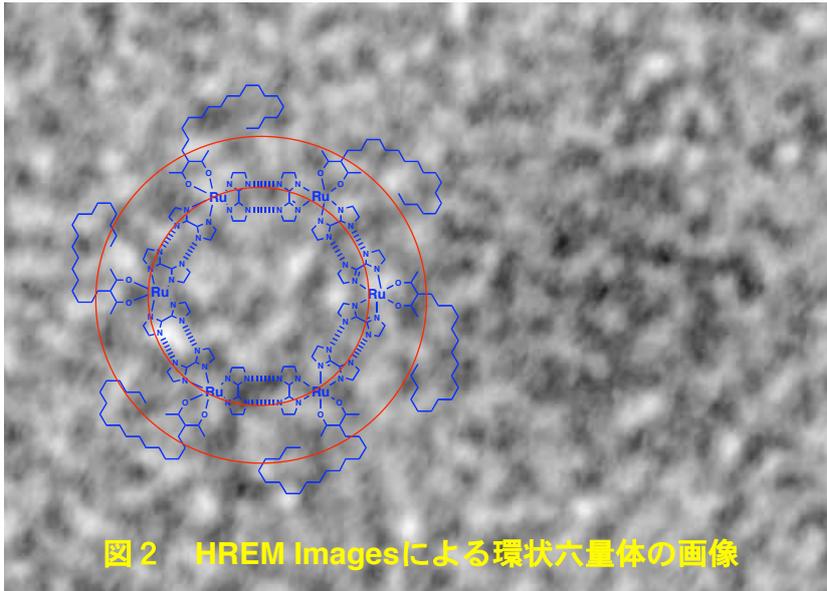


図2 HREM Imagesによる環状六量体の画像

量体高分子にアサインされたピークが、分子量二万以上まで観測された。一方、FAB や TOF—mass では、イオン化エネルギーが強いため分解し、単量体～三量体までしか確認できなかった。一方、動的散乱法による THF 溶液中での粒径分布では～3 nm のところに極大が得られた。また、TEM による炭素膜上での観測は、ほぼ～3 nm の最小粒径を単位とする粒子が観測された。最小単位粒子の1つの HREM の観測によって、図2に示すようにほぼ環状六量体である画像を得ることに成功した。さらに、STM や AFM などの測定によって、分子レベルまで画像解像度を上げて観測することが重要である。この分子性多孔体を用いて Ag クラスターの合成を試みた。 ${}^m\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ を電解質とする定電位電解還元反応によって多孔体の還元を行うと、溶液は青色から赤色へ変化した。この溶液に Ag^+ イオンを投入すると緑色に変化した。この溶液を紫外線照射下、一晚室温で反応させ、溶解物を TEM によって観測した。図3に示すように TEM の観察では均一なクラスター粒径を得ることができなかった。これは溶存する大量

な電解質の影響によって、量子多孔体の環状六量体構造が分解してしまったものと考えている。今後、電解などを用いない化学的な還元によって多孔体を還元し、金属クラスター合成を試みようと考えている。

【今後の課題と発展】

今回は水素結合という弱い力を使って溶液中での鑄型合成を試みた。まず、

1つの問題点として1を構築素子とする量子多孔体が、金属クラスターを作る溶液中で安定に保っているかどうか調べる必要がある。そのため、やはり単結晶を単離してX線結晶構造解析を決めたものの性質を、見極めることが重要である。まだ不完全であるが、この環状六量体を証明することに、時間がかかってしまったので、金属クラスターの合成条件を振ることができなかった。水素結合で連結された多孔性分子結晶では、すでにいくつか鑄型としての金属クラスター合成が試みられ、成功している。この分子性量子多孔体を用いた場合には、溶液中の平衡移動やダイナミク

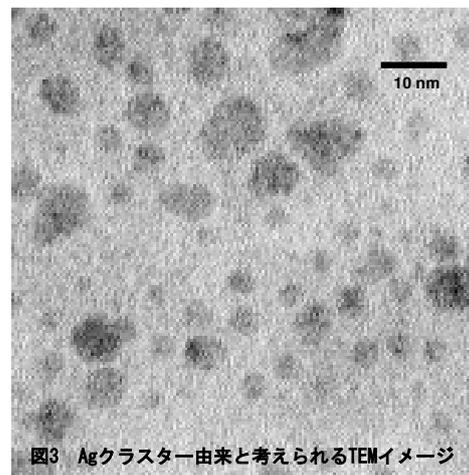


図3 Agクラスター由来と考えられるTEMイメージ

スに関係しているため、クラスターの生成条件を検討するため、さらに時間が必要であると考えている。

【発表論文リスト】

1. Supramolecular Rossete isomers with Nanometer-Scale Pore Formed from Hydrogen-Bonding Hexamer of Di-biimidazolate Ruthenium Complexes .
(投稿準備中)