



金属クラスターの構造制御とエネルギー・環境触媒での応用

根岸雄一 Yuichi NEGISHI

金属クラスターの構造制御

金属原子が数個～百個程度凝集した極微細な金属クラスターは、バルク金属とは異なるサイズ特異的な電子/幾何構造を発現させ、材料应用到に有用な多くの物性や機能を有している。また、そうした物性や機能は化学組成に依存して大きく変化する。これらのことから、極微細な金属クラスターは、機能性物質・材料の構成単位として、基礎科学から応用分野に跨がる幅広い領域にて大きな注目を集めている。

筆者らは、「金属と分子の集合」からなる配位子保護金属クラスターについて、それらの化学組成と幾何構造を制御する方法の確立に取り組んでいる。その結果、例えば、38量体から530量体までの幅広い領域の金クラスターを精密かつ系統的に分離する方法¹⁾、合金クラスターを化学組成ごと、電荷状態ごと、配位子の組み合わせごと、構造異性体ごとに分離する方法などをこれまでの研究にて確立している。また、幾何構造への歪みの導入により、置換原子数と置換原子位置の両方が制御された合金クラスターおよびヘテロな正二十面体コアを有する合金クラスターの選択的合成法の確立にも成功している²⁾。これら一連の技術により、今では化学組成や幾何構造が厳密に制御された金属クラスターを得ることができるようになっている(図1)。

制御された金属クラスターを用いたエネルギー・環境材料の高機能化

エネルギー・環境問題が深刻化する中、クリーンで持続可能な社会へと移行することが強く期待されている。そうした社会の実現のため、水と太陽光から水素を製造する水分解光触媒、および水素と酸素から電気を創る燃料電池を今よりもさらに高機能化させることが求められている。また、排ガス浄化触媒についても、今よりもさらに高機能化させる必要がある。それら材料の高機能化には、実際に反応を進行させている金属クラスターの微細化と合金化が極めて有効な手段であるが、前述のとおり、微細な金属クラスターの電子構造はその化学組成に依存して大きく変化する。した



図1 筆者らの研究と貢献を目指す領域

がって、高機能化を実現するためには、担持金属クラスターの化学組成を厳密に制御する技術の確立が必要がある。

筆者らは、化学組成の制御された配位子保護金属クラスターを用いることで、担体上の金属クラスターについても化学組成を原子精度にて制御する方法を複数確立した³⁾。得られた触媒に関する研究により、各触媒における担持金属クラスターの構成原子数/化学組成と触媒機能の相関を明らかにするとともに、各触媒の高機能化に対して明確な設計指針を得ることに成功した。それにより、最先端水分解光触媒における過去最高の水分解活性の創出⁴⁾、現在燃料電池にて使用されている触媒よりも高い酸素還元触媒能を有する白金電極触媒の創出⁵⁾、および自動車排ガス浄化触媒の高機能化⁶⁾に成功した。これらの技術を駆使することで、今後、クリーンで持続可能な社会の構築がさらに加速されることが期待される(図1)。

- 1) Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1206.
- 2) S. Hossain, Y. Niihori, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige, Y. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3114.
- 3) T. Kawawaki, T. Teranishi, S. Yamazoe, Y. Negishi et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, in press. doi: 10.1002/anie.202104911
- 4) W. Kurashige, G. F. Metha, S. Yamazoe, A. Kudo, Y. Negishi et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7076.
- 5) T. Kawawaki, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi et al., *Nanoscale* **2021**, *13*, 14679.
- 6) Y. Negishi et al., *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 669.