

# 研究終了報告書

## 「特異的原子配列が創るエキゾチッククラスタの開拓」

研究期間:2020年12月～2024年3月

研究者:塚本 孝政

### 1. 研究のねらい

本研究では、クラスター物質の物理的形狀(原子配列の幾何学的対称性)と、数学的因子(原子配列の内在数列)の二つの要素に着目し、これらの要素を精密に設計・制御することで、光特性・磁気特性・電気特性・触媒特性に代表される革新的物理特性や特異的化学反应性を発現した「エキゾチッククラスタ」の実験的創成・理論的発見を目的とする。特に、研究代表者がこれまでに構築した独自のクラスタ設計理論である、クラスタの幾何学的対称性に基づいて電子状態予測を行う「対称適合軌道モデル」及び「超周期表」理論、クラスタの原子配列が内在する数列に基づいて特異的電子状態を発現する「超縮退物質」理論を起点とした研究を行う。これらの理論に基づいて設計した高対称の原子配列を有するクラスタを、独自開発したクラスタの精密合成手法「アトムハイブリッド法」を用いて実際に合成・評価することで、当該物質群の実験実証を行う。また一方で、これらの理論をさらに拡張し、当該物質群の設計方法の新規構築・設計概念の新規提唱を行うことで、クラスタを基盤とした新たな化学分野を発足することを目指す。

このような視点・検討により、クラスタ物質が秘める次世代材料としてのポテンシャルを明らかにすることで、基礎・応用を問わず、現代の物質化学に革新的なパラダイムを齎しうる、当該物質群の重要な知見を得ることが本研究の狙いである。

### 2. 研究成果

<p>(1) 概要</p>
<p>本研究では、クラスター物質の物理的形狀(原子配列の幾何学的対称性)および数学的因子(原子配列の内在数列)に基づく機能開拓について、それぞれ実験実証および理論拡張の双方のアプローチにより検討を行った。特に、研究代表者が独自に理論構築した「対称適合軌道モデル」と「超周期表」に基づく高対称クラスタの設計指針を基盤として研究を推進し、正四面体型の表面原子配列により、温室効果ガス変換において特異的な触媒特性を発現する金属クラスタや、正八面体型ケージに不対電子を内包(エレクトライド)することで、固有の光・磁気特性を発現する金属酸化物クラスタの合成に成功した。</p> <p>このように、クラスタ物質を基盤とした新しい触媒設計コンセプトや新しいクラスの量子材料の創成に繋がる知見を得ることに成功している。このことから、クラスタ物質が秘める次世代材料としてのポテンシャルを明らかにする、本研究提案の目標及びねらいを概ね達成することができたといえる。</p>
<p>(2) 詳細</p>
<p><b>【研究テーマ A】「クラスタの対称構造を利用した温室効果ガス変換触媒の開発」</b> 近年、地球温暖化問題への取り組みの一環として、主要な温室効果ガスである CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub></p>

を効率的に削減・変換する技術の開発が求められている。中でも、これらのガスを有用物質である CO と H<sub>2</sub> に変換できるメタンドライリフォーミング反応 (DRM) は大きな注目を集めているが、C-H 結合を持つ CH<sub>4</sub> の活性化エネルギーが非常に大きいことが課題となっていた。これまで、白金やルテニウム、ニッケルなどのナノ粒子を始めとした触媒が検討されてきたが、従来触媒ではこの活性化障壁を十分に低下させることができず、これまで低温での温室効果ガス変換が困難となっていた (図 1A)。

本研究ではこの課題の克服を目指し、クラスター物質に特有の原子配列に着目した触媒開発を新たに検討した。特に、対称適合軌道モデルに基づいて、四面体型の高対称構造を持つニッケルクラスターの設計・合成を行い (図 1B)、他の核数の

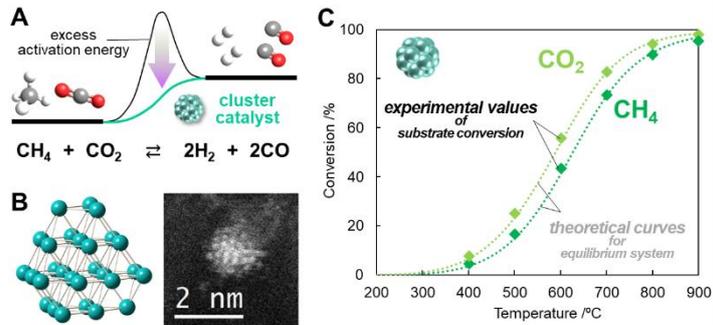


図 1 テーマ A の概略

クラスターと合わせて DRM 反応におけるこれらの触媒能を調査した。その結果、当該クラスターが、他のクラスターやナノ粒子触媒と比較して極めて大きな活性を持ち、従来は不可能だった低温域において DRM 反応を触媒できることを発見した。特に興味深いことに、各温度における基質の変換効率のプロットが DRM 反応の理論熱力学的平衡曲線に完全に一致する、すなわち、本反応の余剰活性化エネルギーが極限まで低下したことを示した (図 1C)。

このように、原子クラスターを用いる新たな触媒設計により、熱力学的限界で駆動する初の DRM 触媒の開発について足がかりを得るとともに、対称適合軌道モデルについて主に実験方面からの実用可能性について明らかにすることに成功した。

### 【研究テーマ B】「クラスターの対称構造を利用した分子サイズエレクトライドの発見」

対アニオンとして電子そのものを持つエレクトライド (電子化物) は不安定な物質であり、アルカリハライド結晶中の格子欠陥、アルミナセメント中のナノ包摂空間、アルカリ金属有機エレクトライド固体など、バルク固体中での単離が報告される一方で、相対的に反応性の高い分子サイズのエレクトライドはこれまで合成が困難とされてきた。

本研究では、新たに分子サイズエレクトライドに相当する酸化スズクラスターの合成に成功した (図 2A)。一般的な酸化スズは無色であるが、このクラスターは、特定の合成スキームを経ることでピンク色に着色し、かつ周辺温度に依存した可視光吸収帯の可逆的变化を起こすことが明らかになった (図 2B,2C)。この光化学的性質は、エレクトライドや鉍物の欠陥構造に閉じ込められた不對電子に

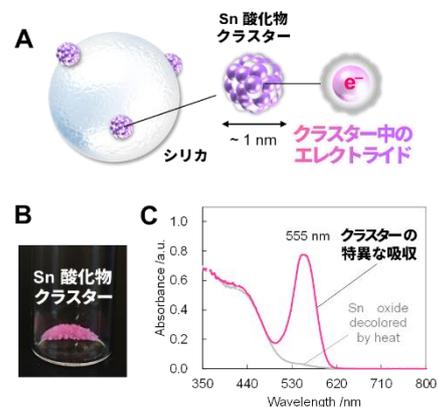


図 2 テーマ B の概略

特有の性質であり、このクラスターが内部に電子の閉じ込めを可能とするケージ様構造を有していることが示唆され、実際に、ESR による磁性測定により不対電子を持つことが明らかになった。加えて、周辺の雰囲気(ガス)によって、大きな色調変化を伴う、環境応答性クロミズムを示すことを発見した。これは、孤立電子と外的環境との距離が非常に近い、分子性エレクトライド特有の性質であると考えられた。

このように、従来バルク結晶中でなければ安定化が困難であったエレクトライドを、クラスター物質を用いて約 1 nm (分子サイズ)の空間に単離できる可能性を明らかにすると同時に、対称適合軌道モデルについて主に実験方面からの応用可能性を明らかにすることに成功した。

### 3. 今後の展開

テーマ A で合成したクラスター触媒は、温暖化問題・エネルギー生産分野に直接的な貢献が期待できる。また、テーマ B で発見したクラスターは、分子サイズのエレクトライドを活用した新たな量子材料の創成に繋がると期待される。

### 4. 自己評価

#### 【研究方法と研究目的の達成状況】

本研究提案においては、今後の発展が期待できる研究の芽・種を多数見つけることを主眼に置き、クラスター物質に関わる複数の研究トピックを計画した。これらの研究トピックを並行して推進する体制で研究を実施するとともに、領域会議においては各回で全て異なる研究内容を報告するように努めた。結果として、今後の研究の種となる、基礎・応用の両面において興味深い物質・性質を、実験的・理論的に多数発見することに成功したことから、研究目的は概ね達成されたと考えている。

#### 【研究実施体制と研究費執行状況】

また、上記さきがけ研究の成果を元として、PI として独立研究室の立ち上げに繋げることができた。そのため、研究費の執行は、本さきがけの研究成果創出に必要な不可欠な測定機器の購入に加えて、新規研究室の研究環境の整備を主として行った。さらに、今後の計画として、クラスターの合成および測定技術に関わる共同研究として、PES 測定、STM 測定、医療応用を初めとした、同さきがけ領域の研究者との新たな研究の発足を予定しており、当該さきがけ領域を活かした研究者ネットワークの構築による研究実施体制の拡充が見込まれる。

#### 【研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果】

本研究におけるテーマ A の成果を基盤として、クラスター物質を用いた新たな触媒設計コンセプトが確立されれば、従来ナノ粒子よりも少ない資源から従来ナノ粒子を超える活性触媒を得ることが可能になり、環境問題やエネルギー問題の解決にも資する新たな化学技術の一つとなることが見込まれる。また、テーマ B の成果を基盤として、本来非磁性・無色元素のクラスターに磁気機能・光機能を付与する等、新奇な機能創出が可能になれば、従来のナノ粒子に代わる新たなポストナノテク産業の創出が期待できる。

### 5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:7件

1. T. Tsukamoto, K. Tomozawa, T. Moriai, N. Yoshida, T. Kambe, and K. Yamamoto, “Highly Accurate Synthesis of Quasi-sub-nanoparticles by Dendron-assembled Supramolecular Templates”, <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , 61, e202114353 (2022).
研究代表者独自のクラスター合成法を拡張することで、これまで困難であった高核数クラスターの合成として、構成原子数を 100 個近くまで制御可能な新たな手法の開発を報告した。本論文は同誌の Very Important Paper (top 5%)に選定され、また同誌の Inside Cover Picture に採択された。
2. <b>T. Tsukamoto</b> , T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, “Modern Cluster Design Based on Experiment and Theory”, <i>Nature Reviews Chemistry</i> , 5, 338–347 (2021).
研究代表者独自のクラスター設計理論である、「対称適合軌道モデル」、「超周期表」、「超縮退物質」について詳細に総括し、アカウンツレビューとして報告した。
3. <b>T. Tsukamoto</b> , T. Imaoka, and K. Yamamoto, “Unique Functions and Applications of Rigid Dendrimers Featuring Radial Aromatic Chains”, <i>Accounts of Chemical Research</i> , 54, 4486–4497 (2021).
研究代表者独自のクラスター合成手法「アトムハイブリッド法」について詳細に総括し、アカウンツレビューとして報告した。本論文は同誌の Supplementary Cover Art に採択された。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

1	発 明 者	塚本孝政, 森合達也, 山元公寿
	発 明 の 名 称	ドライリフォーミングに使用される合成ガス製造用触媒及び合成ガスの製造方法
	出 願 人	東京工業大学
	出 願 日	2022 年 1 月 18 日
	出 願 番 号	特願 2022-005520
	概 要	本さきがけプロジェクトにて発見した、正四面体型 Ni <sub>28</sub> クラスターを始めとする温室効果ガス変換クラスター触媒の製造・利用に関わる発明の申請。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・ 第 73 回進歩賞 (日本化学会, 2023.03.)
- ・ 新世代研究所研究奨励賞 (新世代研究所, 2022.05.)
- ・ Nanoscale Horizons Award (ナノ学会・イギリス王立化学会, 2021.05.)
- ・ 手島精一記念研究賞 若手研究賞 (東京工業大学, 2021.04.)
- ・ 若い世代の特別講演会賞 (日本化学会, 2021.03.)