

第 10 回 北陸銀行若手研究者助成金 研究実績報告書

氏名		所属・職名	助成金額
川本 圭祐		理工研究域物質化学系・助教	710,000 円
研究課題名	ディスクリートな酸化物・硫化物クラスター複合体の精密設計による次世代水素発生触媒の創製		
研究の概要	〔研究開始当初の背景、研究の目的、研究の方法等について記入〕 水の酸化反応に対し触媒活性を持つ「酸化物クラスター」と、水素発生反応に対する還元触媒反応活性をもつ「硫化物クラスター」の融合により、新規人工光合成触媒材料の開発を目指している。工業的にも、その酸化反応触媒能が重要な酸化バナジウムのモデルクラスターを安定化する手法を見出した。このクラスターは、アミノ基由来の水素結合が、その安定化に寄与しており、触媒反応系においては、プロトン供給チャネルとして機能する可能性を持つ。一方で、水素発生触媒能を有する Mo_3S_4 クラスターの「酸化物クラスター」との融合にも成功し、人工光合成素子として多くの可能性を持つ、境界材料領域の開拓ができた。		
研究の成果	〔成果の具体的内容、意義、重要性及び今後の展望等について記入〕 ① 水溶性 tacn (1,4,7-トリアザシクロノナン) 錯体によるバナジウム酸化物クラスターを安定化し、酸化反応触媒として工業的にも重要な五酸化バナジウム V_2O_5 のディスクリート構造モデルを水中で構築した。利用する保護基を水溶性としたことで、クラスター創生のために pH を最適化パラメーターとして操作できるようになり、さらにその NH 官能基を起点とする水素結合ネットワークとの共同効果により、クラスター構造が安定化できることがわかった。 ② Cadot らは、$[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ 等のアニオン性酸化物クラスターを、Mo_3S_4 コアへの無機配位子として提案しており、水中で行われる合成は、pH を 2–3 とする必要があると述べている。$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ は、高すぎる pH で、アコ配位子の脱プロトン化、隣接する Mo_3S_4 コアへの求核攻撃を経て、無秩序な水酸化物ポリマーを形成してしまうためである。 その Mo_3S_4 コアの脱水縮合反応を、次のように検討した。Mo_3S_4 コアを保護するために、無機配位子 $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を用いた。Cadot らも報告しているものと同様に、pH = 2–3 の条件では、Mo_3S_4 コアが縮合されずに単独で安定化される。一方、pH を中性付近に調整することにより (pH = 6.9), 2 つの Mo_3S_4 が縮合し、酸化物・硫化物複合構造である $(\text{Mo}_3\text{S}_4)_2(\mu_2\text{-OH})_2$ クラスターが無機配位子 $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ で安定化されていることがわかった。 以上のように、酸化物クラスターの内部に、Mo_3S_4 コアを安定的に内包する合成手法を確立することができ、高効率水素発生触媒創製の目標に向け価値の高い結果を得ることができた。		
研究成果発表状況	〔雑誌論文、学会発表、図書、新聞掲載、研究に関連して作成した Web ページ等について記入〕 1. Sugiarto; Tagami, T.; Kawamoto, K.; Hayashi, Y. <i>Dalton Trans.</i> 査読有, 47, 9657–9664, 2018. 2. Sugiarto; Kawamoto, K.; Hayashi, Y. <i>Front. Chem.</i> 査読有, DOI: 10.3389/fchem.2018.00375, 2018.		
経費の執行状況	費 目	事 項 (主な使用事項を記載)	執行額 (円) (費目毎総額を記入)
	物品費	合成試薬, 卓上型 pH, 水質分析計, 防水圧膜微量サンプル用 pH 電極等	521,020 円
	旅費	SPACC 国際会議に参加 (沖縄)	168,980 円
	人件費・謝金	なし	
	その他	SPACC 国際会議への参加費	20,000 円