

学 位 論 文 題 名

Two-dimensional Assembly of
Dinuclear Metal Complexes on a Gold (111) Surface
and Their Application for Electrocatalysis

(複核金属錯体の金(111)表面上への二次元集積とその電極触媒への応用)

学位論文内容の要旨

金属錯体化合物はその幾何学的構造・反応の多様性などの観点から活発に研究がなされている。特に遷移金属錯体は光化学・電気化学・触媒作用など多彩な機能をもつ化合物群として注目されている。一方、金属や半導体などの固体表面はバルクの連続的な構造が途切れたエネルギー的に活性な状態であり、その安定化のために分子の吸着や化学反応が誘起される。そのため固体表面上に分子修飾を施し、その分子構造や固体表面を精密に設計・制御することでエネルギーの相互変換や物質変換を駆動する機能性表面を構築可能となる。金属多核錯体を固体／溶液界面に導入することにより、物質輸送や単一分子デバイス、電極触媒作用の観測などの応用が期待される。

本研究は、高度に構造規制された単結晶電極表面上に金属複核錯体を固定化し、その電気化学特性および構造を詳細に評価することを目的とした。ついで電極上に固定化したヘテロ複核金属錯体の電極触媒への変換を目指した。

第 1 章では、固体表面上における分子修飾の手法とその機能について総括した。

第 2 章では、プロトン共役電子移動 (PCET) を示すオキソ架橋型ルテニウム複核錯体を修飾分子に用いた研究について述べた。ピリジル基を末端に持つ有機単分子層に配位結合を介して固定した結果、ほぼ均一系での性質を保持していることが分かった。(図 1) さらに酸性溶液中において錯体を 2 電子還元することにより、錯体の表面からの選択的な脱離を誘起できることが新たにわかった。さらにこの錯体を、PCET を示さないルテニウム三核錯体単分子層上に固定化することによって、 $\{\text{Au-Ru}_3\text{-Ru}_2\}$ の階層構造を電極上に構築した。その結果、溶媒の pH 変化に応じて電極表面上での Ru_3 ユニットの Ru_2 ユニットの酸化還元が逆転するという興味深い現象を見出した。

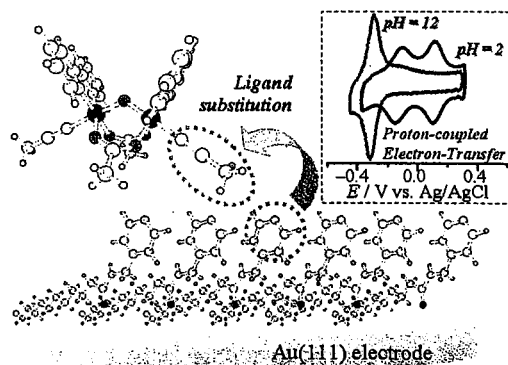


図 1 ルテニウム複核錯体の固定化と電気化学応答変化に応じて電極表面上での Ru_3 ユニットの Ru_2 ユニットの酸化還元が逆転するとい

第3章では、第2章で作成したルテニウム複核錯体分子層を用いた、電気化学条件下における走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) によるその場観察について述べた。分子分解能での STM 像を得ることに成功し、それらの錯体は酸化状態 ($E_{\text{sub}} = +0.3 \text{ V}$) で明るいスポットとして観測され、錯体の酸化状態に対応したコントラスト変化が観測された。この結果は錯体の LUMO をトンネル電流が共鳴的に通過するパスが存在することを示唆している(図2)。またルテニウム複核錯体を2電子還元状態で長時間保持 (~10 分)することによって、その選択的脱離を直接観察することに成功した。さらにルテニウム三核錯体の電気化学的酸化による $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 配位子置換反応についても EC-STM によりその場観察を行い、STM コントラストの変化として化学反応を直接観察することができた。

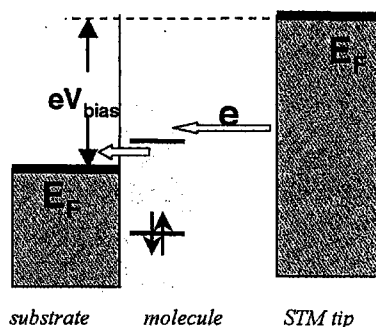


図2 電極基板・錯体・STM 探針の相対的なエネルギー位置とトンネル電流の模式図

第4章では異種金属の複合体の電極触媒への応用を目指し、複核金属錯体を原料とするナノ微粒子電極触媒の調製とその触媒活性を評価した。図3に示す Pt-Ru ヘテロ複核錯体を新規に合成し、金電極上に固定化した後、加熱処理を行った。その後酸性溶液中において電気化学的な酸化還元(ORC)処理を行った。各段階について STM 測定および電気化学測定を行い、その構造を評価した。STM 測定の結果、加熱処理により直径 3 nm、高さ 0.3 nm 程度の2次元に凝集・分散したナノ複合体の形成、および分解した配位子由来の硫黄元素の吸着層を確認した。ORC 処理により電極表面に吸着した硫黄元素が除かれ、顕著な水素発生触媒活性を示した。X線光電子分光により、表面に析出した粒子は白金およびルテニウムを 1:1 で含むことを確認した。このナノ複合体はメタノール酸化反応に対する触媒活性があることを電気化学測定により示した。

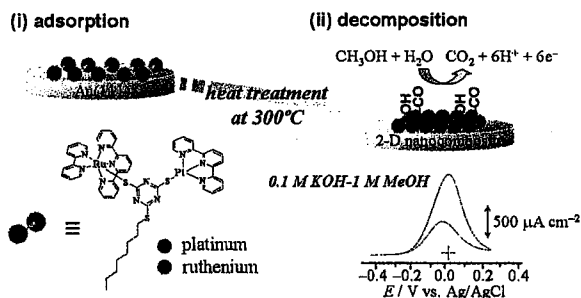


図3 ヘテロ複核錯体からの電極触媒への変換とメタノール酸化反応

第5章では本論文の総括および今後の展望について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 加 藤 昌 子
副 査 教 授 村 越 敬
副 査 教 授 鈴 木 孝 紀

学 位 論 文 題 名

Two-dimensional Assembly of Dinuclear Metal Complexes on a Gold (111) Surface and Their Application for Electrocatalysis

(複核金属錯体の金(111)表面上への二次元集積とその電極触媒への応用)

固体表面上に分子修飾を施し、その分子構造を精密に設計・制御することでエネルギーの相互変換や物質変換を駆動する機能性表面が構築可能となる。一方、金属錯体化合物はその幾何学的構造・反応の多様性などの観点から活発に研究がなされている。特に多核金属錯体はその骨格中に複数の金属中心が存在するため、金属間相互作用などの興味深い性質の発現が期待される。また1分子中の金属イオンの存在比があらかじめ規定されていることも重要な特徴である。多核金属錯体を固体/溶液界面に導入し、その構造体を構築することにより、物質輸送や単一分子デバイス、電極触媒作用の観測などへの応用が期待される。申請者はこのような観点から、高度に構造を制御した単結晶電極表面上に複核金属錯体を固定化し、その電気化学特性および構造を電気化学 STM 測定により詳細に評価するとともに、新たな観点から構造制御した複核金属錯体分子層を原料とする電極触媒作成法の開発を目指して本研究を行っている。

本論文は5章で構成されている。

第1章では金属錯体特に多核金属錯体を電極表面の修飾に用いたこれまでの研究例とその特徴について総括している。

第2章ではプロトン共役電子移動 (PCET) を示すオキソ架橋型ルテニウム複核錯体単分子層の電気化学特性について述べている。配位性であるピリジル基を末端に持つ有機単分子層に配位結合を介して固定することに成功し、これまで錯体の溶解度の問題から困難であった水溶液中での詳細な電気化学測定を可能とした。また、その電気化学応答が均一系でのものと類似していることを明らかとするとともに、酸性溶

液中において錯体を二電子還元することにより、ルテニウム錯体が電極表面から選択的に脱離するという現象を見出している。さらにこの錯体を、PCETを示さないルテニウム三核錯体単分子層上に固定化することによって、 $\{\text{Au-Ru}_3\text{-Ru}_2\}$ の階層構造を電極上に構築し、溶媒の pH 変化に応じて電極表面上での Ru_3 ユニットと Ru_2 ユニットの酸化還元の順序が逆転するという興味深い現象を見出している。これらの成果は多核金属錯体を用いた分子層の作成法の確立とその電気化学特性の基礎的な理解の両面において重要な成果である。

第 3 章では、多核金属錯体単分子層修飾電極における走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) による電気化学条件下その場観察について述べている。ルテニウム複核錯体について分子分解能での STM 像を得ることに成功し、錯体の酸化状態に応じてスポットの明るさが変化することを見いだした。この結果は錯体分子を介する電子電導の観察と制御という基礎・応用の両面で非常に重要である。またルテニウム複核錯体を二電子還元状態で長時間保持することによる選択的脱離の直接観察や、ルテニウム三核錯体の電気化学的酸化による $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 配位子置換反応についても STM によるその場直接観察に成功している。このような表面化学反応の分子分解能での可視化の実現は、表面化学反応機構の分子レベルでの理解にはもちろん、将来的に分子エレクトロニクスの実現を目指すうえで重要な結果である。

第 4 章では異種金属の複合体の電極触媒への応用を目指し、複核金属錯体を原料とするナノ微粒子電極触媒の調製とその触媒活性を評価している。Pt-Ru ヘテロ複核錯体を新規に合成し、金電極上に固定化し、その配列構造を STM により決定した後、種々の温度で加熱処理および酸性溶液中での電気化学的な酸化還元 (ORC) 処理を行い、PtRu 混合複合体を得ている。300°C での加熱処理では直径 3 nm、高さ 0.3 nm 程度の二次元に分散したナノ複合体の形成、および分解した配位子由来の硫黄元素の吸着層の存在が STM により確認され、ORC 処理により電極表面に吸着した硫黄元素が除かれ、水素発生およびメタノール酸化反応に顕著な触媒活性を示すことを明らかにした。さらに X 線光電子分光により、表面に析出した粒子は白金およびルテニウムを 1:1 で含むことを確認している。加熱処理温度を 600°C まで上げると、白金粒子は金電極中へ拡散し、触媒活性が失われることも明らかとしている。これらの結果は複合微粒子の混合比率のみならず原子配列を合成的に制御する手法の可能性を示しており、新たな多元系触媒作成法の開発という点で極めて有用な成果である。

第 5 章では本研究全体の総括を行っている。

以上本研究は表面科学分野の中で、多核金属錯体の分子層作成手法および錯体分子層からの電極触媒作成手法の開発に関する新知見を得たものであり、特に新規な電極触媒作成手法の開発に対して貢献するところ大なるものがある。関連原著論文は 3 編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載が決定されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと判定した。