

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 精密自在制御型ナノ触媒の創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

山元 公寿 (慶應義塾大学、理工学部)

藤井 正明 (東京工業大学、資源化学研究所)

西原 寛 (東京大学、理学系研究科)

3. 研究内容及び成果:

**ナノ触媒創製グループ(慶應義塾大学 山元グループ)**

### (1) 精密自在金属集積法の確立

新現象「多段階放射状錯形成」を利用した金属イオンの精密自在集積法の確立するため、まず初めにフェニルアゾメチン樹状高分子(DPA)の高収率量合成法を開発した。これを基盤に、コアおよび末端の骨格を様々な機能分子骨格へ拡張し、ここ4年間で20種類以上の数多くの樹状高分子誘導体を合成した。この新現象は、一連のフェニルアゾメチン骨格を持つ様々な樹状構造体においても普遍的な現象である事を実証した。

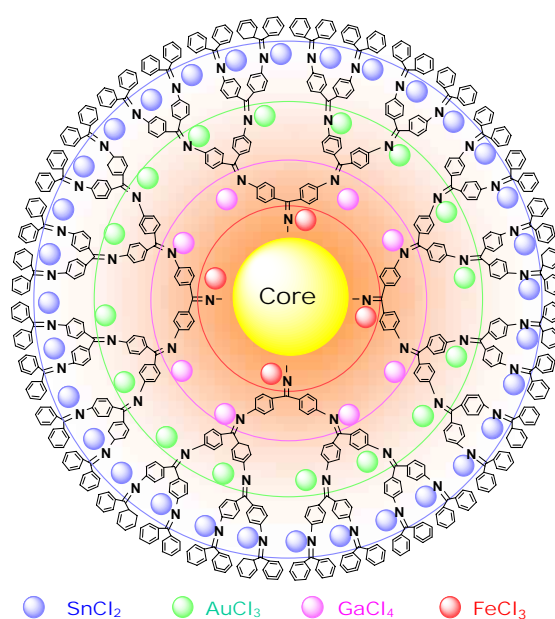
代表者らはこの原理を更に発展させ、集積順の制御に取り組んだ。化学修飾により樹状高分子への金属集積の順の制御を可能としている。集積金属原子数は樹状高分子の各世代の配位サイト数と集積順により決まり、特異数いわゆるマジックナンバーが存在する。設計合成した数多くの樹状高分子誘導体を用いる事により、金属数の精密制御に成功した。これまでに金属集積法を駆使し、1,2,3,4,6,7,9,12,14,15,21,24,28,30,45,56,60,62,124のマジックナンバーを確定した。

一方、フェニルアゾメチン樹状高分子はスズ以外にもイミンに配位する金属であれば、例えば、金、鉄、バナジウム、チタン、白金、希土類等の金属塩を精密集積出来る。現在までに20種類近くの金属イオンの集積を可能としている。さらに、金属の錯形成定数を指標に第1層に2個の塩化鉄、第2層に4個の塩化ガリウム、第3層に8個の塩化金、第4層に16個の塩化スズを層毎に個数を決めて精密に集積した系など、種々の異種金属精密階層構造を持つヘテロ金属集積(図1)も実現した。有機構造体の中に多種金属を精密にしかも自在に集積できる画期的な方法として注目されており、他に類例がない金属有機精密ハイブリッド材料を誕生させると期待される。

次にフェニルアゾメチン樹状高分子を3nmの微小なカプセルと見立て、動的な金属集積/放出の精密制御に挑戦した。鉄イオンの数を決めて可逆で精密な内包/放出を電位のスイッチングより制御を可能にした。フェリチン蛋白が担っている鉄貯蔵機能を50倍近く小さいカプセルで再現することに成功した。今後は樹状高分子の精密な内包/放出機能が、金属数を任意に決めた高性能のドラッグデリバリーシステムへ利用されると考えられる。

### (2) 精密金属クラスターの創製

凝集のためこれまで報告例のないサブナノサイズ酸化チタン粒子の合成に挑戦した。樹状高分子を鋳型として、14個のチタン錯体を集積、基盤上で加水分解する手法で、世界最小の1nm酸化チタン粒子の合成に成功した。本手法を駆使し、6,14,30個のチタンを集積、それぞれ0.7, 0.9, 1.2nmの酸化チタン粒子サイズを制御している(図2)。興味ある事に、サイズの減少とともにバンドギャップが3.0eVから3.6eVへ広がる。酸化チタンクラスターで初めて量子サイズ効果が確認された。



Core: porphyrine, phenyl, tirphenylamine

図1 4種ヘテロ金属集積高分子錯体

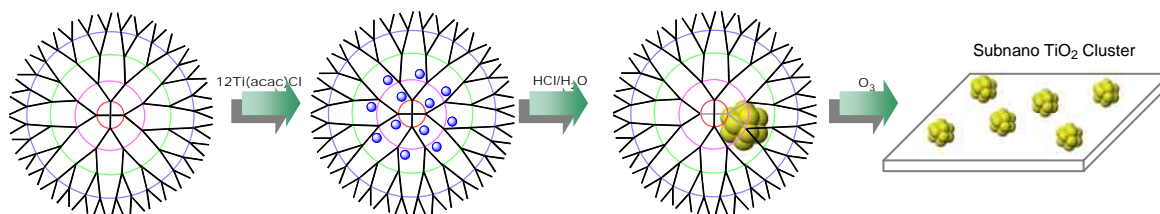


図2 樹状高分子を鋳型とするサブナノ酸化チタンクラスターの生成

代表者らは酸化チタンから金属種を拡張、現在最も緊急性の高い燃料電池触媒の白金クラスターに展開した。現在、燃料電池には白金触媒は3 - 5nmのものが最適とされ使用されている。鋳型となりサブナノクラスターを安定に保持できるシェル効果の高い樹状高分子を設計、これを用いて0.86nmの12個の白金クラスタの生成に成功した。4,12,28,60個の白金原子を精密に制御したクラスターを調整、金属数と酸素還元触媒能の相関を初めて明らかにしている。

### (3)多電子移動触媒への展開

代表者らは金属集積高分子錯体が多電子を集積している事に着目し、多電子移動が必須とされる二酸化炭素の還元へ触媒として利用した。二酸化炭素を固定できるコバルトポルフィリンをコアとし、テルビウムイオン( $Tb^{3+}$ )を60個集積させた樹状高分子錯体を電極触媒として、二酸化炭素の電解還元を実施した。驚くべき事に、従来報告例のある均一触媒で最も高い0.7 V(vs. NHE)の電位(過電圧が1V減少)で二酸化炭素の還元反応が進行することを見出した。 $Tb^{3+}/Tb^{2+}$ レドックスに伴う一段階多電子移動により、二酸化炭素の多電子過程が進行して高電位での還元が生じたものと考えられる。多電子を貯蔵できる精密金属集積高分子錯体の独自の機能を上手く触媒へ活用できる事を実証した例である。

### (4)クリーンエネルギー変換にむけた長寿命電荷分離

(物性計測グループ(東工大 藤井グループ)と共同研究)

代表者は他に類例の無い分子内のポテンシャル勾配に着目、金属イオンだけでなく同じく電荷を持つ電子の移動ベクトルの制御も出来る筈との独創的な発想から、物性計測グループ(藤井グループ)との共同でフェニルアゾメチン樹状高分子の電子過程を追及した。

アイデアを実証するため、コアに光反応中心となる亜鉛ポルフィリンを導入したフェニルアゾメチン樹状高分子を合成、レーザーフラッシュホトリシスによる過渡吸収スペクトルを詳細に解析、常温での電荷分離過程を解明した。驚くべき事に、従来の常温均一系の最高値(300  $\mu$ s, Fukuzumi et. al)の5ミリ秒以上の寿命の電荷分離に成功している。一般的には電荷分離(外部へ電子が放出される)の効率は距離が増加するほど指数関数的に低下する。しかしながら、常識に反して世代数が1から4へと大きなシェルになるほど電荷分離効率が增加、最も大きなシェルを持つ第4世代では1に近い。

次にこの樹状高分子のユニークな特性を色素増感太陽電池に適用している。現在、色素増感太陽電池のエネルギー変換効率は10%程度に留まっているが、これは酸化チタンから色素への逆電子移動がエネルギー効率の低下が原因である。電子を放出しやすく遮蔽効果で再結合を抑制できる特性を逆電子移動抑制に利用し、色素上に樹状高分子をコートして色素増感太陽電池を作製した(図3)。キャストだけの単純な操作で、125mV 近く開放電圧を増加させてエネルギー変換効率を従来の30%以上の向上させる事に成功した。樹状高分子を利用した太陽電池の最初の例である。1%の効率向上に10年をかけている有機太陽電池の分野では、極めて画期的な物質として大変注目されている。

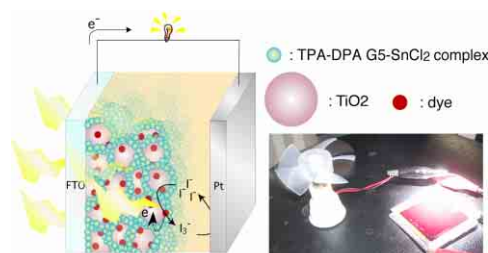


図3 デンドリマー錯体を利用した色素増感太陽電池

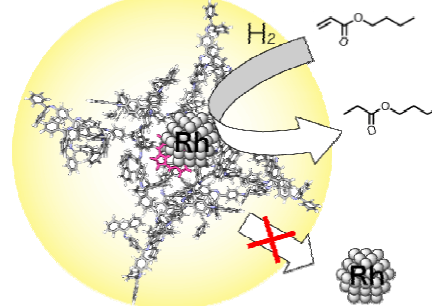


図4 樹状高分子保護のロジウムクラスター触媒による水素化反応

### 触媒機能開発グループ(東京大学 西原グループ)

#### (5)堅い樹状高分子に内包された金属微粒子触媒の開発

金属ナノ粒子を触媒として用いる場合、粒子の安定な保護と粒子への容易なアクセスと相反する両者の要件が必要である。このため、金属微粒子触媒のための適当な保護剤はこれまで見当たらない。堅い骨格の基づく自由体積(多孔)の割合の大きい代表者らの樹状高分子に着目、保護剤として利用した。

精密金属集積能を利用し、60個ロジウムナノ粒子を内包する樹状高分子を調製、オレフィンの水素化反応に

ついて検討した(図4)。驚く事に従来錯体触媒であるWilkinson 錯体および、柔らかい骨格を持つ市販の第4世代ポリアミドアミン dendrimer-保護ロジウム微粒子と比較して、およそ10-20倍速く反応が進行し、従来観測される触媒の劣化は見られなかった。さらに、このRh粒子触媒はニトロ基をアミノ基への水素還元反応にも触媒能を示した。金属粒子触媒の安定性とアクセス性の相反する機能を両立できる新しい保護剤として、幅広い反応へ応用できると期待できる。

**今後の展望:** 多重金属集積した dendrimer を用いて、多電子反応、長寿命電荷分離などの原理的な実験に成功したのは学術的にインパクトの大きな成果である。これらを学術的に意義のある研究のみでなく、フェーズを進めて実用できる反応に応用展開して欲しい。また、サブナノ精密クラスターは燃料電池触媒や環境触媒の機能が確認されたので、早急に基本特許を出願して欲しい。本研究は、今後も基礎フェーズの研究が続くと思われるので、公的研究資金の支援を受けるなどして、実用性を実証してほしい。

#### 4. 事後評価結果

##### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	0	63	136	29	85	23	16	2

##### 新聞報道など

トピックス	新規 dendrimer 合成		
報道日	2003年9月29日	掲載新聞名	化学工業日報
トピックス	大画面化容易な有機 EL 素子		
報道日	2003年10月15日	掲載新聞名	日経産業経済新聞
トピックス	原子の数自在に		
報道日	2004年3月8日	掲載新聞名	日経産業経済新聞
トピックス	低電圧、明るさ1.5倍		
報道日	2004年9月10日	掲載新聞名	日経
トピックス	高輝度で低駆動電圧		
報道日	2004年9月10日	掲載新聞名	日刊工業
トピックス	低電圧で高輝度化		
報道日	2004年9月14日	掲載新聞名	化学工業日報
トピックス	低電圧で駆動の高輝度有機 EL		
報道日	2004年9月14日	掲載新聞名	日経産業
トピックス	ナノ構造体に金属原子の数を厳密に決めて配置		
報道日	2004年	掲載新聞名	未来材料 4,46-47
トピックス	Dendrimer		
報道日	2004年10月30日	掲載新聞名	朝日新聞
トピックス	Dendrimer でカプセル材料		
報道日	2005年7月20日	掲載新聞名	化学工業日報
トピックス	色素増感太陽電池変換効率2ポイント向上		
報道日	2006年8月25日	掲載新聞名	日経産業新聞

論文投稿の数、質ともに十分であった。評価の高いジャーナルに投稿された。特許の出願も多数なされ、主に大学から出願されている。

##### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

新規ナノ制御金属錯体の合成と機能開拓という独自の科学分野を切り開いており学術的意義は大きい。特に、

デンドリマー内部の金属イオン安定化の制御、それを応用した金属クラスターの精緻な構築など、科学的にも技術的にも大きな発展が認められる。精密金属集積の新原理(ポテンシャル勾配)は、金属イオンにとどまらず同じく電荷を持つ電子にも適用できるので、光合成で見られるようなベクトルの揃った多電子移動系の実現に繋がる可能性がある。樹状高分子の光捕集や電荷分離の報告はあるが、実際に分子内のポテンシャル勾配で、高い量子効率と長寿命の両者の相反する特性を両立した例はない。

また、研究の中で見いだされた新現象(多段階放射状錯形成、ポテンシャル勾配、原子数制御、高塩基濃縮ナノカプセル、量子サイズ効果)などは新しい基礎化学を拓く学術的に意義がある。この新概念に基づく精密金属集積は金属の個数を決めた精密クラスター化学、多段階配位による錯体合成化学、ベクトルの揃った電子移動化学、ナノ触媒化学、高輝度発光デバイス、精密な金属内包放出を担う金属デリバリーシステムなどの分野の新しい領域を誕生させるものと考えられる。長寿命電荷分離、多電子移動触媒など将来的にエネルギー・環境分野への応用展開できるシーズを含んでいる。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	山元 公寿(慶大理工)	授与機関	高分子学会	受賞日	2005年9月
賞の名称	SPSJ Wiley Award 2005				
受賞者	佐藤 宗英(JST 研究員)	授与機関	日本化学会	受賞日	2007年3月
賞の名称	第87回春季年会 優秀講演賞				