

(独)科学技術振興機構
戦略的創造研究推進事業
チーム型研究(CREST)
追跡評価用資料

研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」
(2002-2007年度)

研究総括 御園生 誠

2013年10月

目次

要旨	5
第 1 章 追跡調査概要	7
1.1 研究領域概要	7
1.1.1 戦略目標	7
1.1.2 研究領域概要	7
1.1.3 研究総括	7
1.1.4 領域アドバイザー	7
1.1.5 研究課題および研究代表者	8
1.2 研究領域終了後の進展と波及効果	11
1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況	11
1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果	11
第 2 章 追跡調査	14
2.1 追跡調査について	14
2.1.1 調査の目的	14
2.1.2 調査の対象	14
2.1.3 調査の方法	14
2.2 アウトプット概要	16
2.2.1 研究助成金	16
2.2.2 論文	18
2.2.3 特許	20
2.3 アウトカム	29
2.3.1 科学技術的アウトカム	29
2.3.2 社会・経済的アウトカム	30
第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果	32
3.1 2002 年度採択課題	32
3.1.1 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製(魚住泰広)	32
3.1.2 グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓(奥原敏夫)	37
3.1.3 高度に制御されたナノ空間材料の創製(黒田一幸)	43
3.1.4 有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製(辰巳敬)	47
3.1.5 高機能規整酸化物表面創生(田旺帝)	50
3.1.6 ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製(辻康之)	54
3.1.7 ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築(寺岡靖剛)	57
3.1.8 表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能(持田勲)	62
3.1.9 ナノ制御置換型金属酸化物触媒による選択酸化反応の制御と応用(八嶋建明)	66

3.2 2003 年度採択課題	70
3.2.1 精密自在制御型ナノ触媒の創製(山元公寿).....	70
3.3 2004 年度採択課題	75
3.3.1 分子の特性を最大に引き出すナノサイズ構造体がつくる場の研究(中村振一郎)	75
第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況.....	79
4.1 研究領域からの研究成果事例.....	79
4.1.1 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製(魚住泰広).....	79
4.1.2 高度に制御されたナノ空間材料の創製(黒田一幸).....	82
4.1.3 有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製(辰巳 敬).....	86
4.2 まとめ.....	87

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業のチーム型研究 CREST の研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創成」(2002～2007 年度)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、独立行政法人科学技術振興機構(JST)事業及び事業運営の改善等に資するために、追跡調査実施した結果をまとめたものである。

本領域は、原子・分子レベルで物質の構造を制御して、環境に優しいナノ材料・システムを創製することを目標とした。5 年間の研究期間中には、ナノ遷移金属触媒、酸化物クラスター高機能触媒、有機-無機複合相触媒、均一系分子触媒、ナノ構造制御ペロブスカイト触媒、炭素ナノ繊維新規環境触媒といった各触媒系での新たな知見が数多く見出されるとともに、ナノ構造体の精密・安定な合成と構造制御に関する手法の開発が進められた。併せて、触媒反応の高選択性・高効率性を実現する上で欠かすことのできない表面現象の理解や、反応の「場」の視点からの基礎研究も進められた。

本研究領域終了後、メソ多孔体や dendrimer を鋳型としたナノ構造体の創製方法を代表例として、安定・精密なナノ材料の合成と構造制御において著しい進展が見られた。従来、分子のナノ化によって触媒能が変化することは理論的には知られていたが、ナノ構造体の安定・精密な合成は困難であり、それゆえナノ構造体の触媒利用と物性評価は進んでこなかった。しかし、本領域が起点となってナノ構造体の合成と構造制御が進展し、その機能評価が進んだ。その結果、ナノ化によってこれまでの常識を覆す知見も見出され、ナノ材料科学は新たな局面に入りつつある。ナノ材料創製法のさらなる進歩とともに、構造解析や物性計測、あるいは計算科学といった基礎科学・理論科学の発展が両輪となって、当該分野における科学技術の進歩が促されることになる。

一方、本研究領域で実現を目指した、環境負荷の大幅な低減に貢献する化学プロセスとしては、有機溶剤を使わず、環境面でも安全面でも有益な水中不均一条件下での有機合成反応系の確立や、温室効果ガスである CO₂ を原料として有用物質を作り出す触媒系、希少金属の使用量を大幅に削減しうる触媒系、などが特筆すべき発展として挙げられる。特に、燃料電池触媒や電子材料の製造工程において、希少金属が触媒として使われることが多いが、製造コストの上昇につながることや、資源保護あるいは元素戦略上からも、希少金属の使用を極力削減することが強く望まれていた。安定かつ精密なナノ触媒の創製が可能となり、ナノ化による触媒活性の向上が明らかにされたため、近い将来に本技術が実用化されれば、製造プロセスにおける資源の省力化や有害廃棄物の減少による環境負荷の低減とともに、製造コストの削減、生成物の安価・安定供給といった経済的波及効果も大きいものとなる。

今日、環境・エネルギー問題をとりにくく状況は益々厳しさを増すと思われる。そうした情勢の中で、環境負荷の少ない化学プロセスへの期待は増大の一途であると思われるが、そうした中で本領域はその責務を担うに十分な成果を挙げている。

本年度実施したインタビュー調査「科学技術イノベーションに資する研究成果の状況」において、特筆すべきは、辰巳の新規ゼオライト触媒 Ti-MWW である。本研究領域期間中に行われた本触媒の製法構築および触媒活性の高い再現性が独国 BASF 社の高い評価を得た。

その結果、同社の90万トン酸化プロピレンプラントでの採用を目指してパイロットプラントで試験中である。黒田の元素戦略「Ti含有メソポーラスシリカ酸化触媒」、「シリカメソ多孔体によるCO₂/CH₄の分離」及び「生体応用可能なシリカメソ多孔体」の研究においては、科学技術イノベーション創出に向けて多様で重要な研究基盤が構築された。さらに魚住のNEDO「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術の開発／資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」においては、「TPD（N,N,N',N'-テトラアール-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン）類縁体の合成」及び「精密電子デバイス洗浄用PFC（パーフルオロカーボン）代替洗浄剤としてのカルボン酸型界面活性剤の合成」の研究が科学技術イノベーションの具現に向けて進展しつつある。

第 1 章 追跡調査概要

1.1 研究領域概要

1.1.1 戦略目標

環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創成

1.1.2 研究領域概要

本研究領域は、ナノオーダーで構造・組織等を制御することにより、これまでになく高効率・高選択的にかつ環境負荷を低く化学物質等を合成あるいは処理することが可能な新触媒・新材料・システム、環境負荷の低い新材料等を創製し、環境改善・環境保全に資する研究を対象とする。要するに、環境改善に顕著に貢献する「化学材料」、「化学プロセス」を創出するための「新規なナノ構造創造」あるいは「ナノ構造の新規な制御法開発」に関する基礎から応用にわたる研究を推進する。

具体的には、環境負荷の高い合成プロセスをナノ構造制御触媒により低環境負荷型に代替する技術に係わる研究、高効率分離・吸着機能・立体選択性等の高機能・新機能を有するナノ構造材料等の創製に係わる研究、すなわちグリーンナノケミストリーに加え、排ガス・排水等の環境中に存在する有害化学物質等を効率的・高選択的に分離・除去、分解、無害化するナノ構造制御触媒の開発に係わる研究、さらに、これらを組み込んだシステムの創製に係わる研究等が含まれる。

1.1.3 研究総括

御園生 誠（東京大学 名誉教授）

1.1.4 領域アドバイザー

本領域では、ナノサイエンス、ナノテクノロジーを基礎として、環境保全・改善に顕著に貢献する「化学プロセス」、「化学材料」のための、基礎及び応用の研究を推進する。

ここでいう「ナノ」とは、新規なナノ構造あるいは新規なナノ構造制御法を意味する。また、「環境への貢献」とは、具体的には(1)ナノ構造制御触媒による高効率、高選択的反応を実現し、環境負荷を大幅に低減すること（グリーンケミストリー）、(2)ナノ構造制御により有害化学物質を効率的に除去・分解する触媒を実現すること（環境触媒）、(3)その他の環境改善に寄与するナノ化学機能材料（新規ナノ構造材料）の開発である。

全体として、触媒（均一、不均一系）、材料合成、環境化学技術分野をカバーし、バランスが取れるように、領域アドバイザーを選定した。

本領域の領域アドバイザーは表 1-1 に示すとおりである。

表 1-1 領域アドバイザー

領域アドバイザー	所属	役職	任期
小野 嘉夫	東京工業大学	名誉教授	2002 年 8 月～2008 年 3 月
堂免 一成	東京大学大学院工学系研究科	教授	2002 年 8 月～2008 年 3 月
川合 真紀	東京大学新領域創成科学研究科	教授	2002 年 8 月～2008 年 3 月
小倉 克之	千葉大学工学部共生応用化学科	教授	2002 年 8 月～2008 年 3 月
瀬戸山 亨	(株)三菱化学科学技術研究センター	ポーラスマテリアル研究所長	2002 年 8 月～2008 年 3 月
鯉江 泰行	(株)東ソー／(財)相模中央化学研究所	企画室長／事務局長・研究企画部長	2002 年 8 月～2008 年 3 月
指宿 堯嗣	(社)産業環境管理協会	常務理事	2002 年 8 月～2008 年 3 月
志賀 昭信	ルモックス技研	化学コンサルタント	2004 年 8 月～2008 年 3 月
村橋 俊一	岡山理科大学／大阪大学	客員教授／名誉教授	2004 年 8 月～2008 年 3 月

(註)所属と役職は本研究領域終了時点

1.1.5 研究課題および研究代表者

本領域は、2002 年度採択 9 課題、2003 年度採択 1 課題、2004 年度採択 1 課題の計 11 課題からなる。

研究課題と研究代表者は表 1-2 に記すとおりである。

表 1-2 研究課題と研究代表者

採択年度	研究課題	研究代表者	採択時の 所属・役職	終了時の 所属・役職	追跡調査時の 所属・役職
2002年度	水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製	魚住 泰広	岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 教授	自然科学研究機構 分子科学研究所 教授	大学共同利用機関 法人自然科学研究機構 生命・錯体分子科学研究領域 錯体触媒研究部門 教授
2002年度	グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓	奥原 敏夫	北海道大学大学院 地球環境科学研究科 教授	北海道大学大学院 地球環境科学研究院 教授	2010年2月逝去
2002年度	高度に制御されたナノ空間材料の創製	黒田 一幸	早稲田大学理工学部 教授	早稲田大学理工学術院 教授	早稲田大学 先進理工学部 応用化学科 無機合成化学分野 教授
2002年度	有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製	辰巳 敬	横浜国立大学大学院 工学研究院 教授	北海道大学大学院 地球環境科学研究院 教授	東京工業大学資源化学研究所 触媒電子化学講座 教授
2002年度	高機能規整酸化物表面創生	田 旺帝	北海道大学触媒化学研究センター 教授	国際基督教大学理学科 上級准教授	国際基督教大学 理学研究科 上級准教授
2002年度	ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製	辻 康之	北海道大学触媒化学研究センター 助教授	京都大学大学院 工学研究科 教授	京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー科学専攻 教授
2002年度	ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築	寺岡 靖剛	九州大学大学院 総合理工学研究院 教授	九州大学大学院 総合理工学研究院 教授	九州大学大学院 総合理工学府 物質理工学専攻 教授

2002年度	表面最適化 炭素ナノ繊維 の新規環境 触媒機能	持田 勲	九州大学機能物質 科学研究所 教授	九州大学産学連携セ ンター 特任教授	九州大学 先導物 質化学研究所 特 命教授
2002年度	ナノ制御置 換型金属酸 化物触媒に よる選択酸 化反応の制 御と応用	八嶋 建明	(財)地球環境産業 技術研究機構 科学 研究グループ グル ープリーダー・主席 研究員	宮崎大学産学連携支 援センター 特任客 員研究員	宮崎大学産学連携 支援センター 特 任客員研究員
2003年度	精密自在制 御型ナノ触 媒の創製	山元 公寿	慶応義塾大学理工 学部 教授	慶応義塾大学理工学 部 教授	東京工業大学資源 化学研究所 無機 機能化学部門 教 授
2004年度	分子の特性 を最大に引 き出すナノ サイズ構造 体がつくる 場の研究	中村振一郎	(株)三菱化学科学 技術研究センター 計算科学研究所所 長	(株)三菱化学科学技 術研究センター 計 算科学技術室 室長	理化学研究所 社 会知創成事業イノ ベーション推進セ ンター 中村特別 研究室 特別招聘 研究員/三菱化学 フェロー

1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

本研究領域では、「環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創成」という戦略目標に向けて、ナノオーダーで構造・組織等を制御することにより、これまでになく高効率・高選択的に、かつ環境負荷を低く化学物質等を合成あるいは処理することが可能な新触媒・新材料・システム、環境負荷の低い新材料等を創製し、環境改善・環境保全に資する研究を対象として本研究領域が進められた。具体的には、環境改善に顕著に貢献する「化学材料」、「化学プロセス」を創出するための「新規なナノ構造創造」あるいは「ナノ構造の新規な制御法開発」に関する、基礎から応用にわたる研究の推進である。

本研究領域終了後、特に大きな進展が見られた内容として、「新規なナノ構造創造」および「ナノ構造の新規な制御法開発」、が挙げられる。特に、メソ多孔体を鋳型として金属ナノ構造体の創製および構造の制御が可能になったほか、 dendrimer を鋳型として金属クラスターを精密に合成し、粒径 1nm 以下のサブナノサイズの金属微粒子の創製にも成功したことが特筆される。

また、環境に顕著に貢献する「化学材料」あるいは「化学プロセス」でも発展が見られ、有機溶剤を使用しない、温和で安全な条件である水中不均一系での有機合成反応を可能にする触媒系、触媒金属あるいはゼオライトのナノ化に伴う触媒活性の向上、などが特筆される。

実用化に向けた事例として、特に、新規ゼオライト触媒 Ti-MWW が独国 BASF 社酸化プロピレン製造での採用に向けてパイロットプラントで試験中であることが挙げられる。さらには、本研究領域成果が NEDO プロジェクトに発展しており、そこでは両親媒性レジジン担持触媒を用いた、TPD (N, N, N', N'-テトラアリアル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン) 類縁体の事業化の検討、及び精密電子デバイス洗浄用の PFC (パーフルオロカーボン) 代替洗浄剤としてのカルボン酸型界面活性剤の事業化の検討がされている。

1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果

(1) 科学技術の進歩への貢献

粒子のナノ化によって触媒活性が向上することは理論的には知られていたものの、安定・精密な合成は困難であり、その結果、触媒としての応用や物性評価はあまり進んでこなかった。しかし、「新規なナノ構造体創造」および「ナノ構造の新規な制御法開発」の発展により、新たな展開が開かれつつある。

大孔径かつ高表面積を有するメソポーラス白金の合成(黒田)、金のナノ構造を制御し、1つの鋳型から多数のナノ構造体を作製できる手法の開発(黒田)、 dendrimer を鋳型として、構成原子数の明確な金属クラスターから均一粒径のナノ粒子を作製する手法の開発(山元)といった成果は、ナノあるいはサブナノサイズの粒子まで安定かつ精密に合成できることを示した。ナノ化によって触媒活性が向上するという効果は、ゼオライト触媒をナノサイズに微細化することで触媒活性が低下しにくく、有用成分をより多く得られる石油化学

プロセスの開発に成功した(辰巳)成果から事実として示されただけでなく、白金 12 原子クラスターから精密合成したサブナノサイズの白金微粒子の触媒活性が、従来の市販カーボン担持白金微粒子触媒(粒径 2-4 nm)に比べて 13 倍に向上し、表面原子の割合の増加以上になるという、これまでの常識を覆す知見(山元、田)も見出された。これらの成果は、Nature の News & Views やアメリカ化学会(ACS)の化学情報誌 Chemical & Engineering News で取り上げられるなど海外でも注目を集め、ナノ化による触媒活性の向上は、ナノ材料科学の新たな研究のトピックを提示するとともに、その物性評価や界面現象の計測手法、分子レベルの計算科学にも進歩を促すことにつながる。材料創製と評価・計測・計算科学といったシミュレーション技術が両輪となることで、新たなナノ材料科学の発展に寄与しうる。

環境に顕著に貢献する「化学材料」あるいは「化学プロセス」としては、金属を不溶性ポリマー担体内により強固に閉じ込め、触媒活性を長寿命化する方法として、「分子もつれ」という新たな方法が確立(魚住)された。これは、不溶性ポリマーに金属を閉じ込める方法でありながら、可溶性ポリマーから出発することでより強固な閉じ込めを可能にするという、それまでの常識を打ち破るコンセプトであり、触媒化学の新たな展開を拓いた。

さらに、「生物を生かして機能させている原理(複雑系・非決定論的)」と「人が作ったマシンを律している原理(決定論的)」は根本的に異なるものであるが、ハスの葉の上の水滴にみられる「lotus effect」およびバラの花弁上の水滴にみられる「petal effect」という自然現象を、実験と計算科学により人工的に再現した成果(中村)は、分子論的サイエンスの考え方に基づいた基礎研究こそ環境エネルギー問題の究極の解につながるという考えの証左である。さらに、量子論に立脚して理論・シミュレーション計算により生物の機能解明に向かうことが、新しい化学のフロンティアにつながるという道標を示したと言える。

(2) 社会・経済的波及効果

燃料電池や電子デバイス製造の際に使用される金属触媒には、希少金属(レアメタル)を用いる場合が多い。レアメタルは優れた触媒活性を有する反面、コストが高く、資源保護や元素戦略の観点からも、使用量を極力少なくすることが望まれている。そのためには、触媒活性の大幅な向上が必要である。

「新規なナノ構造体創造」および「ナノ構造の新規な制御法開発」の発展成果によって、安定かつ精密なナノ金属触媒の創製が可能となり(黒田、山元)、近い将来に本技術が実用化されれば、製造プロセスにおける資源の省力化や有害廃棄物の減少による環境負荷の低減とともに、製造コストの削減、生成物の安価・安定供給といった経済的波及効果も大きいものとなる。レアメタル代替として、卑金属での触媒活性の向上(辻)といった成果も、それに貢献しうる知見となる。

環境にやさしいクリーン合成の実現に向けて、新規な Ti-MWW ゼオライト触媒を用いた「酸化プロピレンの製造」の事例(辰巳)は、クロロヒドリン法と異なり、副生物として有害な CaCl_2 を生成しない HPP0(hydrogen peroxide to propylene oxide)のより効率化につながり、工程のさらなるクリーン化に貢献するものとなる(現在、実用化を目指して独国 BASF 社でパイロットプラント試験が実施されている)。また、有機溶剤を使わない水中不均一条件下での「有機 EL 材料の合成」及び「精密電子デバイス洗浄用 PFC(パーフルオロ

カーボン)代替洗浄剤としてのカルボン酸型界面活性剤の合成」の事例(魚住)は、有機溶剤を用いないことによる環境負荷の低減や、製造工程での安全性の向上に大きく寄与するものとなる。

環境保全という観点では、化学製造プロセスにおける CO₂ の排出量抑制も重要なテーマとなる。ゼオライト触媒をナノサイズに微細化することで、触媒活性が低下しにくく、有用成分をより多く得られる石油化学プロセスの開発に成功した事例(辰巳)は、石油化学製品生産の工程で大型エネルギー消費プロセスとなっているナフサ熱分解を高効率化することによって、石油資源の消費量削減とともに、熱分解に伴う CO₂ 発生量の抑制にも寄与する環境保全型の化学プロセス技術を実現したものである。CO₂ を原材料とした有用物質の製造プロセス開発(辻)も、CO₂ の固定化技術として、環境保全に貢献する製造プロセスにつながる成果である。

第 2 章 追跡調査

2.1 追跡調査について

2.1.1 調査の目的

追跡調査は、本研究領域終了から一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、科学技術振興機構 (JST) の事業および事業運営の改善に資するために行うもので、本研究領域終了後の研究代表者の研究課題の発展状況等を、JST 資料「平成 21 年度 戦略的創造研究推進事業(ナノテクバーチャルラボ)に係る成果論文展開調査」も含めて調査した。

2.1.2 調査の対象

本追跡調査は CREST 研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製(2002～2007 年度)」の研究代表者全員を対象とする。表 2-1 に調査対象と調査対象期間を示す。

表 2-1 調査対象と調査対象期間

採択年度	CREST 期間	CREST 終了後調査対象期間	研究課題数
2002 年度	2002 年 11 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	9
2003 年度	2003 年 10 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	1
2004 年度	2004 年 10 月～2008 年 3 月	2008 年 4 月～2012 年 9 月	1

2.1.3 調査の方法

以下について、期間後のアウトプットデータを検索した。対象は研究代表者についてのみであるが、「グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓」(研究代表者:奥原敏夫)については、奥原が 2010 年に逝去しているため、奥原の研究室を継承した准教授の神谷裕一と、本研究領域で主たる共同研究者であった水野哲孝も調査対象とした。

(1) 研究助成金

本研究領域終了以降に、研究代表者が代表もしくはそれに相当する立場(総括研究者、プロジェクトリーダー等)で獲得した外部研究資金を調査した。

対象となる外部研究資金と調査方法は以下の通りである。

① 科研費

KAKEN 科学研究費助成事業データベース(<http://kaken.nii.ac.jp/>)から、研究代表者が代表となっている研究課題を検索した。さらに、研究の規模から継続・発展が図られているかどうかを検討するため、大型(1 千万円/件 以上)のものを抽出した。

② JST 事業

本研究領域終了以降に研究代表者が代表となって採択された事業もしくはプロジェクト(研究総括あるいは領域総括としての関与は含まない)を抽出した。

③ NEDO プロジェクト

NEDO ホームページ(<http://www.nedo.go.jp/>)のサイト内検索、および成果報告書データベース(<https://app5.infoc.nedo.go.jp/disclosure/Login>)利用には ID とパスワードが必要)から、研究代表者の情報を検索し、プロジェクト終了以降に代表者、もしくはプロジェクトリーダー等として実施しているプロジェクトの有無を確認した。

④ 最先端・次世代研究開発支援プログラム

最先端研究開発支援プログラム(FIRST プログラム)のホームページ(<http://first-pg.jp/about-us/about-30.html>)および最先端・次世代研究開発支援プログラムのホームページ(<http://www.jsps.go.jp/j-jisedai/life.html>)から、研究代表者の採択実績を確認した。

(2) 論文

本研究領域期間中の発表論文は、終了報告書に記載のある論文について、平成 21 年度(2009 年)に実施したナノテクバーチャルラボ(NTVL)成果論文展開調査の結果に基づき、論文データベース(使用データベースは Web of science)でデータが確認できるもの(=被引用件数が確認できるもの)をカウントし、その中で研究代表者が著者に含まれるものをカウントした。本研究領域終了以降の発表論文は、研究代表者の発表論文について、Scopus(Elsevier)の名寄せ機能を用いて検索を行った。なお、著者名だけからは研究代表者の論文と特定できない場合には、所属機関の情報や内容から絞り込みを行った。

次に、本研究領域期間中および本研究領域終了以降の論文数を求めた。本研究領域終了以降の論文については Article と Review に絞り込み、さらに研究代表者が筆頭著者(1st Author)もしくは責任著者(Last Author)となっている論文(以下「責任著者論文」)の数を求めた。

(3) 特許

本研究領域期間中出願特許の成立および海外出願の状況と、本研究領域終了以降の国内・海外出願特許について調査した。国内特許の出願・成立状況の検索・確認には、国内特許公報 ATMS を、海外(国際)出願・成立状況の検索・確認には、欧州特許庁の esp@cenet を用いた。

本研究領域期間中出願特許については、まず国内出願特許の成立状況を国内特許公報 ATMS で確認した。次に、その出願を優先権とする国内・海外(国際)出願と成立状況を esp@cenet で確認した。

本研究領域終了以降の出願特許については、研究代表者が発明者に含まれる国内出願特許を検索し、成立状況を確認した。海外(国際)出願と成立状況については、本研究領域期間中出願特許の確認方法に準じ、esp@cenet を用いて行った。

2.2 アウトプット概要

2.2.1 研究助成金

本領域における研究代表者の本研究領域終了以降の助成金獲得状況を表 2-2 に示す。科研費は総額 1 千万円以上のものに限定した。

水野の FIRST、黒田の元素戦略プロジェクトは、重要な国家戦略への中心的な関与を示している。

本領域の特徴として、環境保全のための技術開発、およびそれに資するナノ材料の創製を目指していることもあり、基礎研究に加えて実用化を想定した研究も多く、魚住、辰巳、持田の 3 名が NEDO のプロジェクトで、産業応用を見据えた研究開発を継続している。JST 事業では、水野と山元が新たな CREST 研究領域で研究を開始している(水野はその後 FIRST への採択が決まったため、5 年計画のうち 2.5 年で終了となった)。山元は科研費新学術領域研究の計画班班長としても参画している。また、環境・エネルギー問題は世界共通の課題であり、我が国の高度な環境保全技術を海外でも役立てる技術交流として、JST 戦略的国際交流事業を 3 名(辰巳、寺岡、持田)が実施していることも特徴である。

表 2-2 研究代表者の研究助成金獲得状況

採択年度	研究代表者	研究費名称	研究テーマ名	開始年度	終了(予定)年度	年度												金額(百万円)			
						■ : 科研費 ■ : JST ■ : NEDO ■ : その他															
						00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11		12		
2002	魚住 泰広	科研費 特定領域研究	理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性固体触媒の開発	2006	2009															32.8	
		日本学術振興会 アジア研究教育拠点事業「物質・光・理論分子科学のフロンティア」	新規遷移金属触媒システムの開発	2009	2010																
		NEDO グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発	高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発	2008	2011																
2002	奥原 敏夫	研究領域終了以降1千万円以上の獲得実績なし																			
		研究領域終了以降1千万円以上の獲得実績なし																			
		研究領域終了以降1千万円以上の獲得実績なし																			
2002	水野 哲孝	科研費 特定領域研究	多核金属遷移活性点と反応場の制御による選択的触媒の開発	2006	2009															69.6	
		JST GREST「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」	階層的3次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出	2008	2010																
		科研費 基礎研究(B)	新規な金属水酸化物を前駆体とした担持触媒の開発	2009	2011																
		最先端研究開発支援プログラム	高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基礎研究	2009	2013																
		科研費 基礎研究(B)	高機能ポリオキシメタレート触媒の開発～分子触媒からナノ構造体触媒までの展開～	2012	2015																
2002	黒田 一幸	科研費 特定領域研究	新規メソ多孔体の物質探索	2007	2011															35.7	
		科研費 基礎研究(A)	サイズや次元の異なる構造単位を用いたシリカ系物質の高次構造制御	2008	2010																
		文部科学省 元素戦略研究領域	ケイ素系系化合物の精密合成による機能設計	2008	2012																
		科研費 基礎研究(A)	シリコン系ビルディングユニットからのコロイドの精密合成	2011	2013																
2002	辰巳 敬	科研費 基礎研究(S)	高度な分子認識機能をもつ規則性ナノ多孔シリカの創製とその多様化	2007	2011															111.8	
		JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-スペイン研究交流」	ガス分離プロセスおよびクリーンなファインケミカル製造のための新規ゼオライトの創製	2009	2012																
		NEDO グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発/資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発/	触媒を用いる革新的ナフサ分離プロセス基盤技術開発	2009	2013																
2002	田 旺帝	研究領域終了以降データなし																			
2002	辻 康之	科研費 基礎研究(A)	触媒の官能基付加を基軸とする高原子効率変換反応の開発	2012	2014															14.7	
2002	寺岡 靖剛	JST 戦略的国際科学技術協力推進事業日本-中国(国家自然科学基金委員会: NSFC) 研究交流	バイオエタノール-ディーゼル燃料及び後処理触媒プロセスを用いた環境調和型ディーゼルエンジンシステムの開発	2005	2008															48.1	
		科研費 基礎研究(A)	省エネルギー型触媒反応プロセスとしての混合導電体メンブレリアクター	2007	2009																
		JST シーズ発掘試験A(発掘型)	金を用いない陶磁器用金属顔料の実用指向基礎研究	2009	2010																
		科研費 基礎研究(B)	自動車排ガス触媒の貴金属量低減に資するペロブスカイト型酸化物触媒に関する研究	2012	2014																
2002	持田 勲	JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-中国研究交流」	活性炭繊維及び活性炭/炭素繊維を用いた日中大都市大気保全のための迅速・継続対応技術開発	2007	2010															9.5	
		NEDOゼロエミッション石炭火力技術開発研究領域/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発	革新的ガス化技術に関する基礎研究事業	2008	2012																
2002	八嶋 建明	研究領域終了以降データなし																			
2003	山元 公寿	科研費 基礎研究(A)	多金属協奏機能を目指した精密ヘテロ金属集積ナノ材料の創製	2007	2010															88.5	
		科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	デンドリマーによる配位プログラミング	2009	2013																
		JST GREST「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」領域	新金属ナノ粒子の創成を目指したメタロシステムの確立	2010	2015																
		科研費 基礎研究(B)	デンドリマー超分子組織体の創製	2012	2014																
2004	中村 振一郎	研究領域終了以降1千万円以上のデータなし																			

2.2.2 論文

論文発表件数は研究者の研究活動を示す重要な指標であると考えられるため、研究代表者について本研究領域期間中および終了後の論文数を表 2-3 に示した。

本研究領域期間中の論文は、2009 年度に実施した NTVL 成果論文展開調査の結果に基づき、論文データベース(使用データベースは Web of science)でデータが確認できるもの(=被引用件数が確認できるもの)をカウントした。本研究領域はチーム型研究であり、期間中の論文には研究代表者が含まれない論文もあるため、チーム全体の論文数(①)と、研究代表者が著者に含まれる論文数(②)に分けてカウントした。

本研究領域終了以降の論文については、研究代表者のものについてのみ検索を行った。検索データベースには Scopus(Elsevier)を用い、対象とするドキュメントタイプは Article と Review に絞りカウントし(③)、Conference Paper 等は含んでいない。

2008 年 3 月までが本研究領域期間であるため、2008 年発表の論文が期間中・期間後のどちらにあたるかについては、終了報告書に記載のある論文で、終了年(2008 年)に発表となった場合は期間中として、翌年以降に発表の場合は期間後としてカウントした。そのため、終了報告書に記載のある論文数とは必ずしも一致しない。

また、本研究領域期間後論文については、研究代表者の責任論文(1st Author か Last Author に名前があるもの)をカウントした(④)。

期間中の全発表論文数は 796 報で、そのうち研究代表者の論文は 387 報であり、全体の約半数という結果であった。一方、期間後の発表論文は 435 報である。責任著者論文数を見ると、ごく一部の研究代表者を除いて、20 報を超えており、引き続き旺盛な研究活動が見られる。

表 2-3 研究者の論文(原著論文)数

採択年度	研究課題	研究代表者	① PJ 期間中 の論文数	② ①のうち 研究代表者 の論文数	③ PJ 終了後 の論文数	④ PJ 終了後 の責任著者 論文数
2002 年度	水中での精密分子変換 を実現するナノ遷移金 属触媒創製	魚住 泰広	57	30	31	27
2002 年度	グリーン化学合成のため の酸化物クラスター 高機能触媒の開拓	奥原 敏夫	117	33	10:全て神 谷との共著	4
		神谷 裕一		24:全て奥原 との共著	26	16
		水野 哲孝		44	87	87
2002 年度	高度に制御されたナノ 空間材料の創製	黒田 一幸	191	56	65	56
2002 年度	有機無機複合相の自在 変換によるグリーン触 媒の創製	辰巳 敬	103	65	55	29
2002 年度	高機能規整酸化物表面 創生	田 旺帝	51	24	9	2
2002 年度	ナノ制御空間を有する 均一系分子触媒の創製	辻 康之	91	23	27	24
2002 年度	ナノ構造制御ペロブス カイト触媒システムの 構築	寺岡 靖剛	17	11	29	17
2002 年度	表面最適化炭素ナノ織 維の新規環境触媒機能	持田 勲	58	36	47	18
2002 年度	ナノ制御置換型金属酸 化物触媒による選択酸 化反応の制御と応用	八嶋 建明	9	1	2	1
2003 年度	精密自在制御型ナノ触 媒の創製	山元 公寿	63	50	31	25
2004 年度	分子の特性を最大に引 き出すナノサイズ構造 体がつくる場の研究	中村 振一 郎	39	14	26	10
	合 計		796	387	435	316

データ取得日

①、②は 2009 年 10 月 (NTVL 成果論文展開調査)、③、④は 2012 年 9 月

2.2.3 特許

研究成果の特許化の重要性は、単に基礎研究から産業への貢献が期待される知的財産の創出に留まらず、我が国の高度な技術や知識を守るという国益にも関わることから明らかであるが、一方、特許制度下における審査の過程を考えれば、特許出願の数は研究成果を客観的に評価する1つの重要なファクターである。表2-4に研究代表者の本研究領域期間中および本研究領域終了以降の特許出願・成立状況を示した。また、表2-5に、成立特許の一覧を示した。

本研究領域期間中に特許出願された国内87件、海外31件のうち、成立は国内31件、海外15件である。特許成立は、持田勲(国内12件、海外1件)が突出しており、山元公寿(国内16件、海外3件)が続く。

表 2-4 本研究領域期間中・終了後の特許出願・成立状況

採択年度	研究代表者	本研究領域期間中				本研究領域終了以降			
		出願件数		登録件数		出願件数		登録件数	
		国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)	国内	海外 (国際)
2002年度	魚住 泰広	4	3	1	1	2	1	0	0
	奥原 敏夫	5	2	2	4	0	0	0	0
	(神谷 裕一)					1	0	0	0
	(水野 哲孝)	0	0	0	0	10	2	0	0
	黒田 一幸	5	1	3	0	5	2	2	1
	辰巳 敬	6	3	4	4	7	3	1	0
	田 旺帝	3	1	2	2	0	0	0	0
	辻 康之	8	2	1	1	1	0	0	0
	寺岡 靖剛	4	0	2	0	5	2	1	1
	持田 勲	27	1	12	1	5	2	1	0
八嶋 建明	1	0	0	0	0	0	0	0	
2003年度	山元 公寿	16	3	3	2	3	0	0	0
2004年度	中村 振一郎	8	1	1	0	2	1	0	0
領域全体		87	17	31	15	40	13	5	2

データ取得日：2012年9月

表 2-5 本研究領域期間中・終了以降の研究代表者の成立特許

魚住 泰広

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003 -054738	2004 -262832	4413507	ピンサー型金属錯体及びその製造方法、並びにピンサー型金属錯体触媒	独立行政法人科学技術振興機構	魚住泰広 竹中和浩		
	2002 -332398	2004 -161963		高分子担持光学活性ビナフチル型オキサゾリン化合物	高砂香料工業株式会社	魚住泰広 ヘイコホク 鷲見賢三	US2004 097738	US 7164026 (B2)

奥原 敏夫

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2004 -277640	2006 -088061	4524427	ヘテロポリ酸塩と無機酸化物とから成る組成物及びその製造法	国立大学法人北海道大学	神谷裕一 奥原敏夫		
	2005 -210159	2007 -021438	4759731	撥水性を有する貴金属含有触媒	国立大学法人北海道大学	三上一行 神谷裕一 奥原敏夫		
				Palladium, tungsten and zirconium-based catalyst for production of oxygen-containing compound, production process of the catalyst, and production process of oxygen-containing compound using the catalyst	Showa Denko KK; Okuhara Toshio	Okuhara Toshio	W02005 092495	US 7531690 (B2) KR 10080626 3 (B1) EP 1732686 (B1) CN 1938085 (B)

黒田 一幸

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003 -054382	2004 -263242	4117704	メソポーラス金属の製造方法	学校法人 早稲田大学、独立 行政法人 科学技術 振興機構	黒田一幸 逢坂哲彌 門間聰之 横島時彦 滋野哲郎		
	2004 -228084	2005 -246369	4298605	メソ構造体膜、メソ ポーラス物質膜及び その製造方法	キヤノン 株式会社	川島康裕 宮田浩克 黒田一幸		
	2005 -049425	2006 -233272	4608335	メソポーラス金属膜 の製造方法	学校法人 早稲田大 学	黒田一幸 逢坂哲彌 門間聰之 山内悠輔		
期間後	2008 -116685 (2000-5 813 の分 割)	2008 -195609	4781389	メソ構造体及びシリ カメソ構造体	キヤノン 株式会社	黒田一幸 宮田浩克	US2008 207785	US777639 8 (B2)
	2008 -116686 (2000-5 813 の分 割)	2008 -239483	4739367	メソ構造体の製造方 法	キヤノン 株式会社	黒田一幸 宮田浩克		

辰巳 敬

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003 -144187	2004 -345895		メソポーラスシリカ 及びその製造方法	味の素株 式会社	辰巳敬 吉武英昭 横井俊之 車順愛 坂本一民	US200426 7038	US740531 5 (B2)

期間 中	2005 -067665	2006 -248845	4643314	規則的に配列したナノ粒子状シリカ、及びその製造方法	独立行政法人科学技術振興機構、国立大学法人横浜国立大学	辰巳敬 横井俊之	W0200609 5845	US817309 2 (B2)
	2007 -132205	2008 -162878	4982246	層状シリケートの層間修飾による新規ゼオライト様物質及びその製法	独立行政法人科学技術振興機構	辰巳敬 稲垣怜史		
	2005 -186150	2007 -001952	4783071	オキシムの製造方法	国立大学法人横浜国立大学、住友化学株式会社	辰巳敬 老川幸 深尾正美		
			4607101	キラルなねじれ構造を持つ無機メソポーラス物質及びその製法	独立行政法人科学技術振興機構	辰巳敬 車順愛 坂本一民	W0200510 5672	US806311 4 (B2) KR100900 876 (B1) CA256383 7 (C)
期間 後	2008 -200163 (2003-2 6529 の分 割)	2008 -290942	5047091	MWW型構造を有するメタロシリケート物質およびその前駆体物質	昭和電工株式会社	辰巳敬 呉鵬 辻勝行		

田 旺帝

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間 中	2004 -126099	2005 -308554	4596813	量子線支援原子間力顕微鏡および量子線支援原子間力顕微鏡	独立行政法人科学技術振興機構	鈴木秀士 田旺帝 朝倉清高 野村昌治	W0200510 3647	US753499 9 (B2) CA256384 3 (C)

期間 中	2004 -356564	2006 -162506	4587290	X線透過窓、X線吸 収微細構造測定用セ ルおよび反応システ ム	国立大学 法人北海 道大学、 独立行政 法人産業 技術総合 研究所、 住友電気 工業株式 会社	朝倉清高 河合寿秀 阪東恭子 角谷均 田旺帝		
---------	-----------------	-----------------	---------	--	--	------------------------------------	--	--

辻 康之

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2003 -52187			光学活性化合物の製 造方法	独立行政 法人科学 技術振興 機構、高 砂香料工 業株式会 社	辻康之 大洞康嗣 堀容嗣 青山洋史	W0200407 6391	US761900 3 (B2)
	2004 -066597	2005 -255564	4402482	カリックスアレーン 化合物の遷移金属錯 体、及びそれからな る吸着材料	独立行政 法人科学 技術振興 機構	辻康之 大洞康嗣 徳永信 劉運奎		

寺岡 靖剛

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2004 -184833	2006 -007023	4204520	排ガス浄化触媒の製 造方法	本田技研 工業株式 会社、 寺岡靖剛	松尾雄一 木口一徳 鈴木紀彦 古川敦史 寺岡靖剛		

期間 中	2004 -210019	2006 -027957	4439347	多孔質体	国立大学 法人九州 大学	島ノ江憲 剛 山添昇 寺岡靖剛 渡邊賢 阿部力也 大畑博資		
---------	-----------------	-----------------	---------	------	--------------------	---	--	--

持田 勲

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2005 -262317	2007 -069187	5036991	窒素酸化物の除去シ ステム	独立行政 法人環境 再生保全 機構、 福岡県、 持田勲	下原孝章 持田勲 北田敏廣		
	2006 -055634	2006 -274251	4820186	コークス用粘結材の 製造方法	持田勲 上田成 株式会社 神戸製鋼 所	持田勲 上田成 荒牧寿弘 小野崎正樹 矢幡悌三郎 田村正明 織山純 小橋康浩		
	2005 -047840	2006 -231171	4452197	窒素酸化物除去触 媒、脱硝方法及び脱 硝装置	三菱重工 業株式会 社 持田勲 白浜升章 大阪瓦斯 株式会社	安武昭典 田中敦 小林敬古 清澤正志 持田勲 白浜升章 吉川正晃		
	2005 -004033	2006 -193836	4613309	炭素ナノ繊維の表面 積制御方法	国立大学 法人九州 大学	尹聖昊 持田勲		

期間 中	2003 -122726	2004 -322004	4295548	窒素酸化物除去触媒、それを用いた脱硝方法及び装置	三菱重工業株式会社、持田勲、白浜升章、大阪瓦斯株式会社	安武昭典 小林敬古 栗崎隆 持田勲 白浜升章 吉川正晃		
	2002 -351254	2004 -182856	4063646	高軟化点等方性ピッチ及び活性炭素繊維並びに粒状活性炭の製造方法	JFEケミカル株式会社	持田勲 光来要三 尹聖昊 野中俊晴 村上一幸 諸富秀俊		
	2002 -340020	2004 -175577	4280485	球状炭素および球状黒鉛の製造法	パナソニック株式会社	石田澄人 持田勲		
	2002 -161689	2004 -010629	4184713	コークス炉における化成品の増産方法	日鉄環境エンジニアリング株式会社、新日本製鐵株式会社	荒牧寿弘 相原洋一 持田勲 上田成		
	2002 -133901	2004 -002052	3550563	カーボンナノファイバーの製造方法	日本磁気選鉱株式会社	光来要三 持田勲 前田瑞夫 宇野壽 石川英文		
	2002 -152794	2003 -342840	4160781	繊維状ナノ炭素の製造方法及び装置	三菱重工業株式会社、持田勲、尹聖昊	持田勲 尹聖昊 藤岡祐一 瀬戸口稔彦		
	2002 -148685	2003 -342839	4160780	繊維状ナノ炭素	三菱重工業株式会社、持田勲、尹聖昊	持田勲 尹聖昊 安武昭典 藤岡祐一		

期間中	2006 -063617 (2005 -66682を 優先権と する)	2006 -281201	5013722	ナノ金属微粒子／炭素ナノ繊維構造体の製造方法	独立行政法人科学技術振興機構	本山幸弘 永島英夫 高崎幹大 尹聖昊 持田勲		
				炭素ナノ繊維素、及び繊維状ナノ炭素並びに繊維状ナノ炭素の製造方法及びその装置	三菱重工業株式会社、持田勲、尹聖昊	持田勲 尹聖昊 藤岡裕一 安武昭典 瀬戸口稔彦	W0200504 9900	US770006 5(B2) EP168620 3(B1)
期間後			4523997	コークス用粘結材及びその製造方法	有限会社石炭利用技術コンサルティング、伊藤忠商事株式会社	持田勲 上田成 荒牧寿弘 小野崎正樹 岡田清史	W0201100 4495	

山元 公寿

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開番号	海外での成立
期間中	2003 -130810	2004 -331850	4511125	フェニルアゾメチンデンドリマーとデンドロン誘導体の合成方法	財団法人神奈川科学技術アカデミー	山元公寿 樋口昌芳 高梨健作		
	2004 -252781	2006 -070100	4604220	有機・有機金属化合物内包デンドリマー	学校法人慶應義塾	山元公寿 樋口昌芳 中島玲奈 鈴木真奈		
	2004 -264648	2006 -076965	4592370	フェニルアゾメチンデンドリマー金属錯体と金属酸化物クラスターとその製造方法	財団法人神奈川科学技術アカデミー	山元公寿 佐藤宗英		

期間 中	2004 -253595			有機エレクトロルミ ネッセンス素子、及 びその製造方法	大日本印 刷株式会 社、財団 法人神奈 川科学技 術アカデ ミー	伊藤潔 山元公寿 チョー, ジ ュン-サ ン 木本篤志	W0200602 5554	US797271 2 (B2) GB243205 0 (B)
---------	-----------------	--	--	-----------------------------------	--	--	------------------	---

中村 振一郎

区分	出願番号	公開番号	特許番号	発明の名称	出願人	発明者	国際公開 番号	海外での 成立
期間 中	2005-090 713	2006-277 973	4572370	有機電子デバイス及 びその製造方法	国立大学 法人 大 阪教育大 学	辻岡強 中村振一 郎		

2.3 アウトカム

2.3.1 科学技術的アウトカム

(1) 受賞

科学技術の進歩への貢献や、研究成果に対する評価の指標として、学術賞等の受賞歴が挙げられる。表 2-5 に、研究代表者の本研究領域終了以降の受賞歴を記す。何らかの受賞が確認されたのは 8 名であった。

表 2-5 受賞リスト

受賞者	賞の名称	受賞年
魚住 泰広	第 26 回 井上學術賞	2009
	Hot Article (Chem. Commun)	2010
奥原 敏夫	平成 19 年度触媒学会学会賞(学術部門)	2008
黒田 一幸	第 62 回 (平成 19 年度) 日本セラミックス協会賞(学術賞)	2008
	Chemistry - A European Journal の VIP (Very Important Paper)	2011
辰巳 敬	Alwin Mittasch Prize 2012	2012
辻 康之	2013 Asian Core Program Lectureship Award	2012
持田 勲	日本エネルギー学会功績賞	2008
	Carbon 2011 “The 3rd Carbon Outstanding Contribution Award of China”	2011
八嶋 建明	石油学会国際交流功績賞	2008
山元 公寿	日本化学会 学術賞	2008
	文部科学大臣表彰 科学技術賞	2012

(2) 学会への貢献

魚住泰広は、2009 年までコンビナトリアル・ケミストリー研究会の代表幹事を務めた。また、ACS Combinatorial Science 誌のエディトリアルアドバイザーボード(2010～)、The Chemical Record 編集委員(2010～)を務めている。

寺岡靖剛は、2012 年現在、触媒学会西日本支部長(2012 年 3 月～2014 年 3 月)を務めているほか、日本吸着学会理事(2009 年 4 月～2011 年 3 月)、日本化学会九州支部長(2010 年 2 月～2011 年 1 月)などを務めた。

山元公寿は、2009 年まで高分子学会「超分子研究会」運営委員長を務め、2012 年現在、日本化学連合理事を務めた。

中村振一郎は、2012 年現在、一般社団法人未踏科学技術協会における「生命をはかる」研究会幹事を務めている。

(3) 共同研究・技術指導等

山元公寿と田旺帝は、本研究領域を契機として共同研究を開始し、科研費新学術領域研

究「デンドリマーによる配位プログラミング」(研究代表者：山元公寿、2009～2013年度)において、粒径 1nm 以下のサブナノサイズの白金微粒子の触媒活性が、従来の市販カーボン担持白金微粒子触媒(粒径 2-4 nm)に比べて最大で 13 倍になることを確認し、共著論文を発表した。

寺岡靖剛は、日本ーインド(JSPS-DST)二国間共同研究「ディーゼルパティキュレートの高効率除去用貴金属フリー酸化物触媒の開発(Catalysing Soot-NO_x Reaction without Precious Metals: Mixed Oxide Catalysts for Diesel Exhaust Emission Control)」(2012～2013年度)により、本研究領域の成果の海外展開をはかっている。

持田勲の研究室を受け継いだ尹聖昊教授のホームページには、2003年に韓国の Suntel 社に CNF 合成技術を移転し、SunTel によって燃料電池用 CNF 触媒を既に商品化していることを始め、多くの企業と共同研究を進め、実用化に向けた取り組みを進めていることが紹介されている(<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001870/index.html>)。

中村振一郎は、理化学研究所から招聘され、社会知創成事業イノベーション推進センター内に中村特別研究室が設置された(2011年1月1日～2014年3月31日)。この研究室では、光合成を始めとする生体系系構造が実現している高効率の化学反応に着目し、その構造と機能の解明をシミュレーションの手法によって取り組むことを謳っており、量子化学を始めとした分子レベルの計算科学と独自のゆらぎ解析による信号処理技術を用いるのが特徴である。

2.3.2 社会・経済的アウトカム

(1) 新聞報道等

魚住泰広は、光学活性イミダゾインドールホスフィン-パラジウム錯体を両親媒性ポリスチレン-ポリ(エチレングリコール)共重合レジンに担持させて、鈴木-宮浦反応に成功した。その成果は、国際論文誌(Angew. Chem)に Hot Paper として掲載された。また、水中不均一条件下で N,N',N''-テトラアール-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン類縁体(有機 EL 材料)の合成に成功した成果を記載した論文は、国際論文誌(Chem. Commun.)誌の Hot Article に選定された。さらに、水中不均一ナノ金属粒子触媒系を組込んだマイクロチップを使って超低濃度の PCB の迅速分解に成功した成果は、このチップを多数積み上げたり、流路の形状を工夫することで、年間数トンレベルの処理を可能とする大規模な処理装置の開発や、瞬間的に水素化脱ハロゲン化反応を行う化学プラントへの応用につながる期待が報じられた(2012年1月12日、日経速報ニュースアーカイブ)。

水野哲孝は、Ru(OH)_x/Al₂O₃により芳香族アミンおよび複素環アミンのアルコールによる N-アルキル化の実現に成功した。添加剤(助触媒や安定用配位子など)は全く不要である。本触媒反応は不均一反応であり、反応後に回収した Ru(OH)_x/Al₂O₃は、その触媒活性を保持したまま再使用が可能であった。本成果を記載した論文は、Journal of Catalysis の Impact factor 向上に貢献した論文の 1 つとして取り上げられ、発表後約 3 年で引用件数 38 を数えた。また、水野の酸化物触媒関連の成果である「マンガン酸化物を用いた触媒アミド化反応」の論文(Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 7250-7254)が、Hot Paper に選ばれたことが報じられた(2012年7月23日、日刊工業新聞)。さらに、水野の FIRST における成

果が、新方式の電池—酸素ロッキング電池として、電力グリッドなどの大規模用途での利用が期待できると報じられた(2012年8月27日、日刊工業新聞及び化学工業日報)。

黒田一幸は、フレキシブルテンプレートを用いた金のナノ構造体の合成に成功し、その成果論文がNatureのNews & Viewsに取り上げられたとともに(Nature, 467, 923 (2010))、1つの鋳型から多数のナノ構造体を作り分けることが可能になったことが新聞でも報道された(2011年11月19日、日刊工業新聞)。

辰巳敬は、ナフサ分解に使用するゼオライト触媒をナノメートルサイズに微細化することで、触媒活性が低下しにくく、有用成分をより多く得られる石油化学プロセスの開発に成功した。活性低下を招く、炭素の付着した触媒比率が大幅に減少し、かつ、エチレン1に対する生成プロピレン量が、従来の最大約0.7から1以上に上昇したことが報じられた(2011年11月18日、日刊工業新聞)。2012年7月5日には、ドイツ化学工学・バイオテクノロジー協会から、環境負荷の少ない化学合成に役立つ新型ゼオライト触媒を開発した成果が認められ、触媒の基礎研究と産業に貢献した科学者として、日本人で初めてとなるAlwin Mittasch賞の受賞が報じられた(2012年7月18日、日経産業新聞)。

辻康之は、レアメタルであるパラジウムに代わり、安価な銅を用いた触媒系で、CO₂からカルボン酸を得る方法を開発したこと(2012年5月17日、日刊工業新聞21頁)、ニッケル触媒とマンガン粉末を還元剤として用いることにより、1段階の直接合成でCO₂から安息香酸を合成する方法を開発したこと(2012年6月7日、日刊工業新聞21頁)が報じられた。

九州大学は、石炭など化石燃料の高度利用を担う人材育成事業を2007~2009年度に経済産業省から受託し、持田勲が本プロジェクトのリーダーに就任した。海外への技術展開を視野に英語のカリキュラムを整備し、「授業内容の充実と石炭研究拠点の両輪があつてこそ人材が育つ」と九州のメリットを最大限に活かすことを目指している。これは2010年1月29日付の日本経済新聞地方経済面に紹介された。

山元公寿は、 dendroimer を鋳型とし、金属クラスターの手法を用いて、粒径1nm以下のサブナノサイズの白金微粒子の精密合成に成功した。その触媒活性は、従来の市販カーボン担持白金微粒子触媒(粒径2-4 nm)に比べて最大で13倍になることが確認された。この成果は、アメリカ化学会(ACS)の化学情報誌Chemical & Engineering Newsの2009.07.27号において、“Smaller Is Better”というトピックで取り上げられた。サブナノ白金微粒子が優れた触媒活性を示したことは、レアメタルである白金の使用量を大幅に減らせる可能性を意味しており、燃料電池の製造コスト削減にもつながる。2009年7月27日付の日経産業新聞で「燃料電池触媒、白金使用量13分の1に、慶大、1ナノ大の微粒子作製」と報じられたほか、2010年4月8日にはテレビ東京系列の情報番組「ワールドビジネスサテライト」の特集「脱レアメタル～素材・新時代を拓け」の中で本研究成果が紹介された。

(2)アウトリーチ活動

寺岡靖剛は、「コンソーシアム福岡」の活動の一環として、中村学園女子高校で2度の模擬授業を開催した(2011年3月、2012年3月)。

中村振一郎は、2012年4月の理化学研究所一般公開時に、自身の現在の研究テーマである「光合成を量子力学の原理に従って計算し、人間の手でそれを真似たシステムを創る」研究について一般向け講演会を行った。

第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

3.1 2002 年度採択課題

3.1.1 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製(魚住泰広)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

人にも環境にも優しく、望みとする物質を簡便に効率・選択性よく合成する理想の化学変換プロセスを可能とする水中不均一触媒の創製を目指した。

② 期間中の研究成果

水にも有機溶剤にも可溶(両親媒性)なポリスチレン-ポリ(エチレングリコール)共重合レジン(以下、「両親媒性共重合レジン」と呼ぶ)を用いて、水中不均一条件での化学合成を実現する一連の固体触媒を創製し、多様な精密分子変換において高度な「安全性」、「環境調和性」、「簡便性」を一挙に達成した。有機分子が持つ疎水性を新たな反応駆動力として積極的に利用することで、従来法に比肩しえる高い反応性ととも、従来手法では未成熟・未開拓であった高度な不斉触媒反応、酸化触媒反応なども水中不均一条件で達成した。

(i) 両親媒性共重合レジン水中不均一金属錯体触媒系

両親媒性共重合レジンに種々の遷移金属錯体触媒を固定化することで、炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-酸素などの重要な結合形成反応の水中不均一条件での実現に成功した。

(ii) 両親媒性共重合レジン水中不均一不斉触媒系

炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-酸素結合の形成工程が、最高 99% の鏡像異性体過剰率で達成された。特に、3 段階の炭素-炭素結合形成を経るヒドロインダン骨格形成において、高い立体選択性を保ちつつ全て水中で、また全工程で触媒再利用を達成しつつ一切の有機溶剤を使用せずに成功した。

(iii) 両親媒性共重合レジン水中不均一ナノ金属粒子触媒系

両親媒性共重合レジンを持たせマトリックスとした高分子マトリックス包埋型ナノ金属粒子触媒(パラジウム、白金など)の調製手法を確立した。高難度反応であるアルコール類の酸素酸化反応の水中不均一での実現にも成功した。

(iv) 両親媒性共重合レジン水中不均一マイクロ反応デバイス系

高分子固定化パラジウム錯体触媒をマイクロ流路内で発生させ、従来フラスコ内で数時間を要する炭素-炭素結合形成反応を僅か数秒で完結させる画期的なマイクロ反応デバイスの開発に成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Takenaka K, Minakawa M, Uozumi Y, "NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation via a Ligand Introduction Route and Their Catalytic Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12273-12281 (2005).
- 2) Yamada Y, Arakawa T, Hocke H, Uozumi Y, "A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 704-706 (2007).
- 3) Tsunoyama H, Sakurai H, Negishi Y, Tsukuda T, "Size-specific Catalytic Activity of Polymer-stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9374-9375 (2005).

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題の主要成果である、水中不均一条件下における(i)～(iv)の触媒系の発展研究を、NEDO「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の研究課題「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」(2008～2011年度)、科研費特定領域研究「理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性固体触媒の開発」(2009～2010年度)、および日本学術振興会アジア研究教育拠点事業「物質・光・理論分子科学のフロンティア」における「新規遷移金属錯体触媒システムの開発」(2009～2010年度)などの研究費を得て継続した。

新たに得られた主な成果として、(i)の金属錯体触媒系では水中不均一条件下でのアリアルアミン類のクリーン合成系、(ii)の不斉触媒系では鈴木-宮浦反応の不斉化、(iii)の金属粒子触媒系では「分子もつれ」による触媒活性の長寿命化、(iv)のマイクロ反応デバイス系では超低濃度の有害ハロゲン化合物(PCB)の高速・完全分解デバイスの開発、が挙げられる。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) 金属錯体触媒系

NEDO「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の研究課題「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」(2008～2011年度)において、両親媒性共重合レジジン担持パラジウム錯体触媒を用い、水中不均一条件で芳香環のアミノ化反応(Buchwald-Hartwig反応)を実施し、対応するアリアルアミン類のクリーン合成を実現した(図3-1)。

次に、この合成系を用いて、有機ELデバイスのホール輸送材として有用な化合物群である、N,N,N',N'-テトラアリアル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)類縁体の合成に成功した。TPD類縁体の光電子的利用には極めて高い純度が要求され、金属類の混入が厳格に禁忌なため、従来の金属触

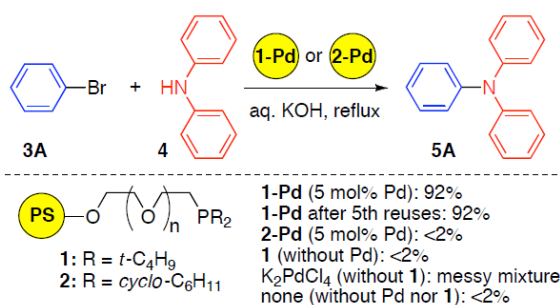


図 3-1 トリアリアルアミン類のクリーン合成系
(出典) NEDO GSC セミナー—持続的社会的のための環境共生化学— 資料「不均一パラジウム触媒による水中での芳香族アミノ化反応」
(<http://www.nedo.go.jp/content/100081805.pdf>)

媒による化学変換では、製造工程で使用した金属試薬残渣の除去を含む精製段階の操作が煩雑という課題があった。本法によれば、反応後処理の初期段階における単純な濾過作業によって、原理的にほとんどの触媒金属種を除去することが可能で、本合成系における残存パラジウム量は検出限界(0.044ppm)以下であった。

本成果に関する論文¹⁾は国際論文誌 Chemical Communications の Hot Article に選ばれた。

(ii) 不斉触媒系

遷移金属触媒による炭素-炭素結合形成反応は、機能性有機分子が有する多様な炭素骨格を構築するための強力かつ有効な合成手法である。パラジウム触媒によるハロゲン化アリールとアリールボロン酸のクロスカップリング、いわゆる鈴木-宮浦反応は、最も重要な触媒的炭素-炭素結合形成反応の一つとして知られるが、実用的な重要性にもかかわらず、その不斉化には課題があった。

魚住らは、光学活性イミダゾインドールホスフィン-パラジウム錯体を両親媒性共重合レジンに担持させることで鈴木-宮浦反応の不斉化に成功し、その成果は国際論文誌 Angewandte Chemie に Hot Paper として掲載された²⁾。

(iii) 金属粒子触媒系

従来は金属触媒を不溶性ポリマー担体に結合させ、反応終了時に濾過して回収する手法がとられていたが、この方法では時間とともに樹脂から金属が浸出してしまうため、回収・再利用のたびに触媒活性が低下することが課題であった。魚住らは、金属を不溶性ポリマー担体内により強固に閉じ込める「分子もつれ」という新たな方法を確立した。不溶性ではなく可溶性のポリマーから出発するという、従来の常識を覆すコンセプトである。

具体的には、金属と結合する化学構造(イミダゾールユニット)を有する可溶性ポリマーを用い、金属を加えるとイミダゾールユニットが金属原子の周りで自己集合して不溶性の複合体が形成される原理を応用したもので、パラジウム用いて高分子-パラジウム複合体を形成させ、その構造を走査電子顕微鏡で観察したところ、直径100~1000nmの高分子-パラジウム球状体が集まって、スポンジのような多孔性構造体になることがわかった(図3-2)。このスポンジ状構造体は、溶液中の基質や反応物を容易に取り込めるため、スポンジに組み込まれた触媒金属との反応が起こりやすい。この高分子-パラジウム複合触媒を用いて、アリルアセテート類と有機ボロン酸、有機ボレートとのアリル位アリール反応を実施したところ、0.8 mol ppm Pd の触媒量でも反応は進行し、対応する生成物が定量的に得られた。触媒回転数は20,000~1,250,000という高い数値を示し、触媒を繰り返し再利用しても明らかな活性の低下は見られず、反応混合物へのパラジウムの浸出も認められなかった³⁾。

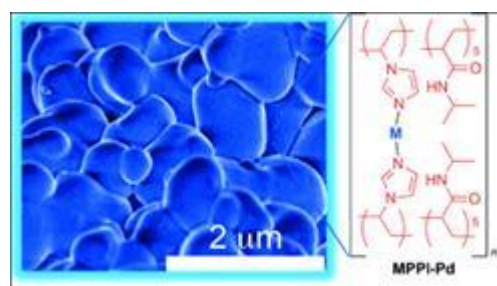


図 3-2 高分子-パラジウム複合体
(出典) 論文 3)

(iv) マイクロ反応デバイス系

ポリ塩化ビフェニル(PCB)やポリ臭化ビフェニル(PBB)などの有害なハロゲン化合物の完全処理を目指した。PCBは、電気機器の絶縁油や熱交換機の熱媒体に使われていただけでなく、本来含まれるはずのない絶縁油にも、超低濃度に含まれていることが分かってきたが、濃度が低いと化学反応がなかなか進まないため、反応を促進する適切な触媒が必要であった。

本研究課題の成果であるパラジウム錯体触媒膜作製法を応用し、70×30nm 四方のマイクロチップ上に形成したY字型半円状の流路(流径0.1mm、高さ0.04mm、長さ40mm)内で、パラジウムを平均流径6nmの粒子にした高分子パラジウムナノ粒子触媒膜を作製した(図3-3、図3-4)。この触媒膜を用いて芳香族有機ハロゲン化合物の水素化脱ハロゲン反応を行ったところ、10~1,000ppm という超低濃度のPCBやPBBでも、約8秒という短時間で完全な分解に成功した⁴⁾。



図3-3 マイクロチップの模式図

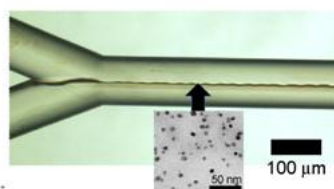


図3-4 Y字型流路内の高分子パラジウムナノ粒子触媒膜

(出典)理化学研究所プレスリリース「超低濃度のPCBを数秒で完全処理するマイクロチップを開発」、2012年1月12日

② 社会・経済的波及効果

有機化合物は水に難溶であり、従来の化学合成は有機原料物質を有機溶剤に均一に溶解した上で実施されてきた。有機溶剤の使用は石油資源消費に繋がり、さらには毒性・引火性・爆発性という問題を含んでいる。また、従来の均一溶液の反応では、反応終了後に目的生成物を分離精製する煩雑な操作が必要とされていた。本研究課題で目指したのは、上記の課題を一挙に解決しうる、水中不均一条件下での有機化合物のクリーン合成法の確立であり、本研究課題終了後も本研究課題で確立された両親媒性共重合レジンを用いた各触媒系を発展させ、産業応用に向けて展開している。

水中不均一条件下での両親媒性共重合レジン担持パラジウム錯体触媒によるアリールアミン類のクリーン合成法については、株式会社カネカと共同で特許を国際出願した(「高分子担持触媒及びこの触媒を用いた芳香族性ヘテロ化合物の製造方法」;PCT/JP2010/56735)。アリールアミン類は、電子材料や医薬の基本骨格となるものも多い重要な標的化合物群であるが、金属の混入が禁忌であり、製造コストに占める高純度精製コストの比重が大きい。単純な濾過作業によって触媒金属種を除去することが可能な本合成系によれば、これらの高付加価値有機化合物の安価・大量供給につながる。さらに、水中不均一条件下でそれを実現したことは、有機溶剤を用いないことによる環境負荷の低減や、製造工程での安全性の向上に寄与する。

また、両親媒性共重合レジン水中不均一ナノ金属粒子触媒系を組込んだマイクロチップ

による脱ハロゲン化は、このチップを多数積み上げたり、流路の形状を工夫することで、年間数トンレベルの処理を可能とする大規模な処理装置の開発や、瞬間的に水素化脱ハロゲン化反応を行う化学プラントへの応用可能性がある(2012年1月12日、理化学研究所プレスリリース「超低濃度のPCBを数秒で完全処理するマイクロチップを開発」)。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Hirai Y., Uozumi Y.; "Clean synthesis of triarylaminines: Buchwald-Hartwig reaction in water with amphiphilic resin-supported palladium complexes", *Chemical Communications*, 46, 1103-1105 (2010).
- 2) Uozumi Y., Matsuura Y., Arakawa T., Yamada Y.M.A.; "Asymmetric Suzuki-Miyaura coupling in water with a chiral palladium catalyst supported on an amphiphilic resin", *Angewandte Chemie - International Edition*, 48, 2708-2710 (2009).
- 3) Sarkar S.M., Uozumi Y., Yamada Y.M.A.; "A highly active and reusable self-assembled poly(imidazole/palladium) catalyst: Allylic arylation/alkenylation", *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 9437-9441 (2011)
- 4) Yamada Y.M.A., Watanabe T., Ohno A., Uozumi Y.; "Development of polymeric palladium-nanoparticle membrane-installed microflow devices and their application in hydrodehalogenation", *ChemSusChem*, 5, 293-299 (2012).

④ その他

安全・クリーンな環境調和型化学プロセス開発への貢献を受賞理由として、魚住は2009年に第26回井上學術賞を受賞した。

本研究課題終了後の2007年10月、理化学研究所基幹研究所に、魚住をチームリーダーとするグリーンナノ触媒研究チームが設立された(魚住は分子科学研究所教授と兼任)。本研究課題に分子化学研究所助教として参加した山田陽一が同チームの副チームリーダーとなり、本研究課題終了後の主要成果論文の多くで山田が責任著者となっているように、一連の研究成果の中心的役割を果たしている。

本研究課題に参加したCREST研究員のポスト獲得状況としては、竹中和浩は大阪大学産業科学研究所助教に、鈴鹿俊雅は琉球大学理学部海洋自然科学科准教授に、大高敦は大阪工業大学工学部応用化学科講師に、木村力は岐阜大学人獣感染防御研究センター助教を経て、東京理科大学理学部第2部化学科助教など、それぞれにポストを得て研究を継続している。

3.1.2 グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓(奥原敏夫)

本研究課題の研究代表者奥原敏夫が2010年2月12日に逝去しているため、本研究課題終了後については、奥原の研究室を継承した准教授の神谷裕一と水野哲孝の研究を主たる成果として併記した。

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

廃棄物を出さないグリーン化学合成を実現できる新しい機能を備えたナノ構造制御固体触媒の開拓を行う。そのため、強酸性酸化物クラスターをベースに原子レベルからナノサイズの構造設計によって、従来の硫酸法化学合成にとって替わる水中有機合成や高難度ファイン合成を実現する新固体酸、および副生物が水のみの高効率選択酸化反応を促進する新固体酸化触媒の開拓を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) 酸触媒グループ

・ヘテロポリ酸の基本単位の2次元集積制御

ヘテロポリ酸を SiO_2 に薄層担持した触媒が α -テトラロンなどの合成に優れた触媒であることを見出した。従来は液体の酸が用いられていたが、これらを代替できる可能性を示した。さらにPdを担持した二元機能触媒は、アルカン骨格異性化によるクリーンガソリン合成に高活性かつ高選択性を示す優れた触媒であることを見出した。

・ヘテロポリ酸の基本単位の3次元集積制御

ヘテロポリ酸3次元集積制御体 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ナノ微粒子を SiO_2 表面に固定化したナノハイブリッド材料を合成した。この材料は、 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と同等の高い水中酸触媒活性を示すと共に、水に完全不溶かつ高沈降性の優れた水中固体酸であった。このハイブリッド触媒は、 α -ピネン水和に高い活性とアルコール選択性を示し、硫酸代替の可能性が示された。

・硝酸汚染水の無害化技術

ナノクラスター触媒(1段目)とPd/ β ゼオライト触媒(2段目)を触媒とした2段プロセスを開発し、ほぼ基準を満たすレベルにまで浄化できることを実証した。Cu-Pd触媒による1段法プロセスでは、通常の場合でも担持方法やCu/Pdを厳密に制御すると、ほぼ同等の極めて高い N_2 選択性を示す触媒を得ることに成功した。

(ii) 酸化触媒グループ

・触媒活性点の分子設計

新規なポリオキシメタレート(POM)化合物を精密に設計・合成し、これらを触媒として用いて、環境に優しい酸化剤である過酸化水素、分子状酸素を用いた原子効率の極めて高い炭化水素類の選択酸化反応系の開発に成功した。特に複数個の金属が集積した多核金属活

性点が効率よく酸化剤を活性化し、種々の選択的酸化反応に有効であることを示した。

従来の過酸化水素を用いたエポキシ化反応系では、過酸化水素の非生産的な分解が抑制できなかったため、過剰量の過酸化水素を用いる必要があった。本研究課題で開発した POM 触媒では、過酸化水素の非生産的な分解を完全に抑制でき、さらにアルケンと当量の過酸化水素を用いても反応は効率よく進行する。さらに、過酸化水素を酸化剤としたアルカンの水酸化、Baeyer - Villiger 反応や、これまで不可能とされていた分子状酸素のみを酸化剤としたアルケンの触媒的エポキシ化反応にも成功し、従来高原子効率で行うことが不可能であるとされていた種々の酸化反応が、オキソ架橋した金属イオンを複数個集積させることにより達成可能であることを多数明らかにした。

・ POM の固定化・複合法の開発

分離・回収・再利用が容易であり、より環境に優しい固体触媒としての POM の合成に成功した。例えば、イミダゾリウムカチオンを有するイオン性液体で表面修飾した種々の SiO₂ 担体を新規に調製し、上記の POM 触媒を静電的相互作用により強固に固定化することに成功した。これらの固定化触媒では POM の有する特異的な活性、選択性を保持したまま不均一系触媒として使用することができた。また POM は多価アニオンであるため、ナノサイズの遷移金属錯体カチオンとの静電的相互作用により複合化(自己組織化)し結晶性固体を生成した。この複合体はマイクロ細孔構造を有しており、構成要素のサイズや電荷等の特性に応じて、細孔の構造及び内部の親水性や疎水性が変化し、その結果分子認識能が発現した。

・ POM の知見を基盤とした高性能担持触媒の開発

単核ルテニウム水酸化物種が分子状酸素によるアルコール酸化に有効であるという POM 研究で得られた知見を生かして、新規な高原子効率を示すアルミナ担持ルテニウム固体触媒 (Ru(OH)_x / Al₂O₃) と、それによる溶媒を用いないアルコール選択酸化法の開発にも成功した。本触媒は、アミン、ナフトール、フェノール、芳香族炭化水素類の酸素酸化、などにも高い触媒活性を示すことも見出した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Horita N, Yoshimune M, Kamiya Y, Okuhara T, "Cs₂.5H₀.5PW12O₄₀ bonded to amine functionalized SiO₂ as an excellent water-tolerant solid acid", *Chem. Lett.*, 34, 1376 (2005)
- 2) Sakamoto Y, Nakamura K, Kushibiki R, Y., Kamiya, Okuhara T, "A two-stage catalytic process with Cu-Pd cluster/active carbon and Pd/β-zeolite for removal of nitrate in water", *Chem. Lett.*, 34, 1510 (2005)
- 3) Yamaguchi K, Fujiwara H, Ogasawara Y, Kotani M., Mizuno N, "A Tungsten-Tin Mixed Hydroxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Aldoximes to Nitriles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3996 (2007)

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題終了後、神谷は科研費基盤研究(C)「硝酸イオン汚染水の触媒法浄化における

水中共雑物の影響とその対策に関する研究」(2008～2010 年度)の研究代表者を奥原から引き継ぎ、硝酸汚染水の無害化技術に関する研究を継続した。汚染地下水中の硝酸イオンを効率的に還元浄化する手法として光触媒反応に着目し、 H_2 ガスを用いない浄化法を検討した。

水野は、科研費特定領域研究「多核金属遷移活性点と反応場の制御による選択酸化触媒の開発」(2006～2009 年度)、科研費基盤研究(B)「新規な金属水酸化物を前駆体とした担持触媒の開発」(2009～2011 年度)、JST CREST 研究領域「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」の研究課題「階層的 3 次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出」(2008～2010 年度)、さらには FIRST「高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究」(2009～2013 年度)、科研費(基盤研究(B))、「高機能ポリオキシメタレート触媒の開発—分子触媒からナノ構造体触媒までの展開」(2012～2015 年度)など、大型の資金を得て研究を進展させている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) 分散化ヘテロポリ固体酸触媒

Keggin 型ヘテロポリ酸($H_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $H_4[SiW_{12}O_{40}]$)は、強いブレンステッド酸点を持ち、固体酸触媒として機能するので、実用化に向けての研究を進展させた。表面積が小さい(約 $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)ことが課題であり、実際に使える触媒にするには表面積を拡大する必要がある。そのために、ヘテロポリ酸を高表面積な酸化物担体上に分散化させた。この分散化ヘテロポリ酸触媒は、Friedel-Crafts 反応、アルカン骨格異性化、二重結合異性化、エチレン水和などの酸触媒反応で高い活性を示すことが実証された。また、分散化ヘテロポリ酸触媒に微量のアルカリ金属イオンを添加すると酸強度が弱くなり、これによって *iso*-ブテンの優先的オリゴマー化(*iso*-ブテン/*n*-ブテン混合物中の *iso*-ブテンを優先的にオリゴマー化する)を高選択的に進行させることに成功した¹⁾。

(ii) 硝酸汚染水の無害化技術—光触媒反応による水中硝酸イオンの光還元分解

本研究課題期間中の担持金属触媒による水中 NO_3^- 水素化分解では、 H_2 ガスを NO_3^- の還元剤に使っていたが、一般には H_2 ガスの取り扱いが難しく、手軽に入手できるものではない。そこで、 H_2 ガスを用いない浄化法として光触媒反応に注目し、光触媒反応によってその場で(水中で) H_2 を発生させ、担持金属触媒上で発生させた H_2 と NO_3^- を反応させることを目指した。紫外光を駆動力として H_2 を発生する Pt/TiO₂ と Sn-Pd/Al₂O₃ の両方を NO_3^- 水溶液に分散させ、エタノール存在下で紫外光を照射したところ、 NO_3^- は N_2 へと変換された。

本光触媒系は、異なる反応を促進する触媒を独立に設計・開発できるので触媒設計の自由度が高く、より高性能な光触媒系を開発できる可能性を有している。本研究は可視光を駆動力とした水中 NO_3^- 光還元分解や H_2O を還元剤とした水中 NO_3^- 光還元分解を効率的に促進する光触媒系の開発を目指している²⁾。

(iii) 触媒活性点の分子設計

穏やかな条件で、アルカンを酸化してアルコールを生成させることは、合成化学の大きな課題であった。また多数の C-H 基を有するので、選択的なヒドロキシル化は大きな課題

であった。さらに、過度の酸化という問題も存在した。

さらなる研究により、POM を用いたアルカンの選択的なヒドロキシル化に成功した。バナジウム置換ホスホタングステートを触媒として、酸化剤として過酸化水素のみを用いて、立体選択的及び位置選択的なヒドロキシル化の実現に成功した。環式および非環式アルカンで選択率 96%以上を達成した³⁾。

上記の触媒以外にも、二核あるいは四核構造を有するペルオキソタングステートや銅、銀、希土類など様々な金属を置換したポリオキシメタレートを開発・合成し、酸化反応・酸反応・塩基反応・カップリング反応など幅広い有機合成反応へ応用し、研究を展開している。

(iv) POM の固定化・複合法の開発

本研究課題期間中の研究をさらに発展させて、POM ($[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$) とマクロカチオン ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$) が積層し、銀イオンが POM の近傍に位置する非多孔性で可撓性のイオン性結晶 $\text{Ag}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ を創製した。この結晶は、298K 及び 100kPa で、エチレン/エタンおよびプロピレン/プロパン収着比が 100 以上であった。各種の解析手段により、小さい不飽和炭化水素が、 Ag^+ と π 配位することによって結晶内に浸透することを解明した。エチレン/エタン混合ガスからエチレンのみを回収することが可能である⁴⁾。さらに、マクロカチオンに芳香族配位子を導入すると、 $\pi-\pi$ 相互作用により強固な 1 次元細孔が構築され、有機小分子の形状選択的吸着能、細孔内のカチオン交換による吸着能制御、二酸化炭素/アセチレン吸着分離能が発現した。

また、POM の分子性クラスターという特長を生かし、“固体化”あるいは“固定化”による高機能固体触媒を開発した。 $[\cdot\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ とアルキルアンモニウムの複合化による形状選択性を示す固体触媒開発や、活性種であるジオキソ構造をもつ多核タングステートをアニオン交換無機担体上に構築することに成功した。

(v) POM の知見を基盤とした高性能担持触媒の開発

本研究課題期間中に開発した担持水酸化ルテニウム触媒の用途をさらに発展させた。例えば、 $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ により芳香族アミンおよび複素環アミンのアルコールによる N-アルキル化の実現に成功した。添加剤(助触媒や安定用配位子など)は全く必要ではなかった。本触媒反応は不均一反応であり、反応後に回収した $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、その触媒活性を保持したまま再使用が可能であった⁵⁾。本成果を記載した論文は、Journal of Catalysis の Impact factor 向上に貢献した論文の 1 つとして取り上げられ、発表後約 3 年で引用件数 38 を数えた。そのほかにも、アミン酸素添加反応、アルコールのアンモ酸化、アジドの脱水素によるニトリル合成など、種々の官能基変換反応に対しても優れた不均一系触媒となることを明らかにした。さらに、金属水酸化物をベースとした触媒設計概念がルテニウム以外の種々の遷移金属種(ロジウムや銅など)にも適用可能で一般性が高いことを示し、これらの同一金属上に存在する水酸基由来の Brønsted 塩基と金属由来の Lewis 酸の協奏的効果を利用した種々の高効率官能基変換反応の開発にも成功している。

② 社会・経済的波及効果

神谷は、ヘテロポリ固体酸触媒の実用化に向けて、その活性度を高めるために高分散化をはかり、同様に硝酸汚染水の無害化技術実用化に向けて、光触媒との組合せをはかっている。

水野は、1原子・1分子レベルでの金属酸化物の精密設計・合成を基盤技術として、JST CREST 研究領域「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」の研究課題「階層的3次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出」で有用な成果を実現したが、その基盤技術のさらなる発展系として、FIRST「高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究」(2009～2013年度)の中心研究者に選任された(そのため、当初2013年度まで計画されていた上記CREST研究領域での研究は、2011年3月で終了となった)。リチウムイオン電池の正極材に使われているリチウム金属酸化物のさまざまな性質を利用した新しい作動方式の電池の開発を目指している。

水野の酸化物触媒関連の成果である「マンガン酸化物を用いた触媒アミド化反応」の論文(Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 7250-7254)が、Hot Paperに選ばれたことが報じられた(2012年7月23日、日刊工業新聞)。また、水野のFIRSTにおける成果が、新方式の電池「酸素ロッキング電池」として電力グリッドなどの大規模用途での利用期待できると報じられた(2012年8月27日、日刊工業新聞及び化学工業日報)。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Zhang, J, Kanno, M, Zhang, J, Ohnishi, R, Toriyabe, K, Matsubashi, H, Kamiya, Y, " Preferential oligomerization of isobutene in a mixture of isobutene and 1-butene over sodium-modified 12-tungstosilicic acid supported on silica", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 326(1-2), 107-112(2010).
- 2) Hirayama, J, Kondo, H, Miura, Y-K, Abe, R, Kamiya, Y, " Highly effective photocatalytic system comprising semiconductor photocatalyst and supported bimetallic non-photocatalyst for selective reduction of nitrate to nitrogen in water", *Catalysis Communications*, 20, 99-102(2012).
- 3) Kamata K, Yonehara K, Nakagawa Y, Uehara K, Mizuno N, "Efficient stereo- and regioselective hydroxylation of alkanes catalysed by a bulky polyoxometalate", *Nature Chemistry*, 2, 478-483 (2010).
- 4) Uchida S, Kawamoto R, Tagami H, Nakagawa Y, Mizuno N, "Highly selective sorption of small unsaturated hydrocarbons by nonporous flexible framework with silver ion", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 12370-12376 (2008).
- 5) Kim J.W, Yamaguchi K, Mizuno N, "Heterogeneously catalyzed selective N-alkylation of aromatic and heteroaromatic amines with alcohols by a supported ruthenium hydroxide", *Journal of Catalysis*, 263, 205-208 (2009).

④ その他

水野は、「精密制御された金属酸化物クラスター触媒による選択酸化反応系の開発」で2008年に第7回グリーン・サステイナブルケミストリー賞を、2009年には「活性点の精密

制御による環境対応型触媒反応系の開発」で第 79 回服部報公会報公賞を、2010 年には「ポリオキシメタレート触媒の精密設計と高選択的反応系の開発」で 2009 年年度触媒学会賞(学術部門)を受賞した。また、水野は *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌の Author Profile (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10442) で紹介された。英国化学会 *Catalysis Science & Technology* 誌の Co-Editor-in-Chief を務めている。

人材育成に関しては、酸触媒グループに CREST 研究員として参加した三上一行が、東海大学理学部化学科専任講師となり、硝酸イオンを高速で分解除去する技術の研究を行っている。酸化触媒グループでは、本研究課題期間は水野研究室の講師だった山口和也が准教授に昇進し、助教だった内田さやかが東京大学大学院総合文化研究科の准教授に昇進した。本研究課題に CREST 研究員・技術員として参加した研究者のポスト獲得としては、上原和洋が東京大学大学院工学系研究科化学専攻水野研究室の特任助教に、山口修平が愛媛大学大学院理工学研究科講師に、鎌田慶吾が東京大学大学院工学系研究科化学専攻水野研究室の助教にポストを得て、研究を継続している。受賞に関しては、山口和也が 2009 年に日本化学会第 58 回進歩賞、2011 年に三井化学 触媒科学奨励賞を、内田さやかが 2009 年に第 103 回触媒討論会で若手優秀講演賞と日本化学会第 89 春季年会で優秀講演賞、2013 年に平成 24 年度触媒学会奨励賞を、鎌田慶吾が 2009 年に日本化学会第 89 春季年会で優秀講演賞、2010 年に第 106 回触媒討論会で若手優秀講演賞を受賞した。

3.1.3 高度に制御されたナノ空間材料の創製(黒田一幸)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

組成と構造が良く制御されたマイクロ多孔体・メソ多孔体などのナノ空間材料を創製し、電子線結晶学によってその構造を調べ、環境触媒などとしての能力を明らかにする。材料の機能を組成・構造との関係で統一的に把握し、次世代の新ナノ空間材料合成に挑戦し、環境・産業等各方面への応用を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) 鑄型(界面活性剤)を用いないシリカ系メソ構造体と多孔体の直接合成

自己組織化によるナノ構造体の合成について検討した。アルキルシランに3つの $-Si(OMe)_3$ 基が結合したシロキサンオリゴマーを設計し、その単独の組織化によって界面活性剤を用いないメソ構造体の合成が可能になった。出発分子のアルキル鎖長に応じて層状構造及び二次元六方構造に類似したメソ構造が生成する。これによって、無機系多孔体の新規合成ルートを示すと共に、界面活性剤を添加することなく、多孔体を分子レベルで構造設計できる可能性を示すことに成功した。

(ii) 層状オクトシリケートからビルディングブロックを用いた三次元化によるシリカ系多孔体

層状オクトシリケート等の層間表面をアルコキシクロロシラン類で修飾後、アルコキシ基の加水分解と層間縮合により、新たなマイクロ空間を創製できることを明らかにした。これにより、層状ケイ酸塩の層表面官能基の規則的配列を生かした新たな多孔体合成ルートの可能性を示すことに成功した。

(iii) 高規則性金属メソ多孔体

界面活性剤のリオトロピック液晶中での金属析出反応を制御することにより、種々の金属・合金を用いた金属メソ多孔体を合成し、マイクロチャンネル内部に白金メソ多孔体を析出させることに成功した。関連の特許を出願し、2件(登録番号 4117704 および 4608335)が成立した。

(iv) メソ多孔体の形態制御

メソ多孔体薄膜を利用するためには、ナノメートルスケールの構造が巨視的なレベルで制御されていることが望ましい。界面活性剤とシリカ種からなるロッド状の超分子集合体が基板と平行に集積する際に、基板表面の原子配列・分子配向を効果的に利用することで、膜面内でのメソチャンネルやメソケージの配向を完全に制御することに成功した²⁾。キヤノン株式会社との共同で特許を出願し、1件成立(登録番号 4298605)した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文

- 1) Wu C. -W, Ohsuna T, Edura T, Kuroda K, "Orientational Control of Hexagonally Packed Silica Mesochannels in Lithographically Designed Confined Nanospaces", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 5364-5368 (2007)
- 2) Miyata H, Suzuki T, Fukuoka A, Sawada T, Watanabe M, Noma T, Takada K, Mukaide T, Kuroda K, "Silica Films with a Single-crystalline Mesoporous Structure ", *Nature Mater.*, 3, 651-656 (2004)
- 3) Gramm F, Baerlocher C, L. B. McCusker L.B, Warrender S.J, Wright P.A, Han B, Hong S.B, Liu Z, Ohsuna T, Terasaki O, "Complex Zeolite Structure Solved by Combining Powder Diffraction and Electron Microscopy", *Nature*, 444, 79-81 (2006).

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

研究代表者の黒田は、本研究課題終了後も科研費特定領域研究「新規メソ多孔体の物質探索」(2007～2011年度)、科研費基盤研究A「サイズや次元の異なる構造単位を用いたシリカ系物質の高次構造制御」(2008～2010年度)、科研費基盤研究A「シロキサン系ビルディングユニットからのコロイドの精密合成」(2012～2015年度)などの資金を得て研究を継続している。また、文部科学省「元素戦略プロジェクト」に「ケイ素酸素系化合物の精密合成による機能設計」(2008～2012年度)が採択され、ケイ素酸素系化合物を材料設計の主軸とし、構造・組成が原子レベルから精密に制御されたメソ構造材料の合成を目的とした研究を行っている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) 層状オクトシリケートからビルディングブロックを用いた三次元化によるシリカ系多孔体

アニオン交換性層状物質は薬剤、色素および生体分子などの吸着剤として注目を集めているが、アニオン交換サイトの精緻な設計は従来から未達成であった。そこで、層状オクトシリケートの層表面のカチオン交換サイト(SiOH/SiO⁻基)に対して、イオン液体であるイミダゾリウム塩を固定化することで、量論的にアニオン交換サイトへ変換することに成功した。得られた層状複合体は高いアニオン交換容量(約2 mmol/g)を有するだけでなく、高いアクセスビリティ、容量、および耐酸性を有し、薬剤担体への応用可能性を示した¹⁾。

(ii) 高規則性金属メソ多孔体

メソポーラス金属は、数10nmの均一な大孔径メソ孔を形成することで物質拡散性の向上が期待できるが、同時に表面積が減少することが問題となっていた。本研究課題で合成に成功した白金メソ多孔体のさらなる改良として、シリカナノ粒子とブロックコポリマーからなる複合テンプレートを設計し、ブロックコポリマーの作用により金属骨格をナノ粒子の凝集体状に制御することで、大孔径かつ高表面積を有するメソポーラス白金の合成に成功した²⁾。

白金のほか、金への応用を目指した。ナノ構造を有する金は電極材料や、触媒、光学材

料などとして有用である。従来、様々な鋳型を用いて金のナノ構造体が合成されてきたが、金の結晶成長が早く鋳型を壊してしまうため、制御できる構造は簡単なものに限られていた。そこで、シリカナノ粒子間の空隙をフレキシブルな反応場とするシリカナノ粒子集積体(フレキシブルテンプレート)を鋳型としたところ、金の析出に伴いその構造を変化させることで、凹凸構造を有するナノプレートや、三次元メソ多孔体等のナノ構造制御も可能になった(図 3-5)。すなわち、本手法は 1 つの鋳型から多数のナノ構造体を作り分けることが可能になったことを意味する。

本成果は新聞でも報道されたほか(2011年11月19日、日刊工業新聞)、発表論文³⁾は、Nature の News & Views でも取り上げられた(Nature, 467, 923 (2010))。

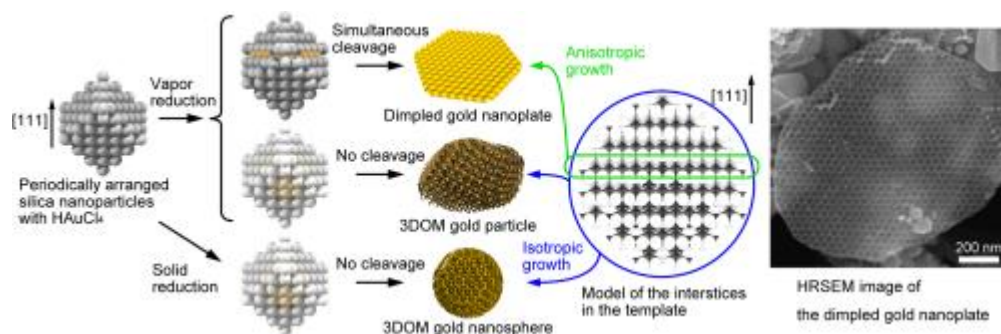


図 3-5 金のナノ構造を得るフレキシブルテンプレート

(出典)黒田研究室ホームページ

② 社会・経済的波及効果

金や白金にナノ構造を付与することで光学物性、触媒活性などの機能を発現することは知られている。白金は燃料電池用触媒として、金は電極材料や光学材料として産業上有用な物質であるが、これらは希少金属(レアメタル)でもあり、コスト上昇の要因であるとともに、資源保護の観点からも極力使用量を少なくすることが臨まれている。本研究の様なナノ構造制御技術を発展させることは、資源を少量で有効に利用する手立てが得られ、元素戦略を推進する我が国の産業に欠かせない基盤技術にもなる。

鋳型となる物質はシリカ以外にも様々なものが考えられており、材料や孔径、合成するナノ物質の構造との組み合わせにより、その応用の可能性はさらに広がる。2012年4月5日付の東京新聞夕刊7面では、メソ多孔体についての特集記事が生まれ、東大名誉教授の岩澤康裕・日本化学会会長のコメントとして「この素材の可能性をどう引き出し、活用するか。科学の総合力が問われる」と報じている。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Takahashi N, Hata H, Kuroda K, "Anion exchangeable layered silicates modified with ionic liquids on the interlayer surface", *Chemistry of Materials*, 22, 3340-3348 (2010).
- 2) Kuroda Y, Yamauchi Y, Kuroda K, "Integrated structural control of cage-type mesoporous platinum possessing both tunable large mesopores and variable surface structures by block copolymer-assisted Pt deposition in a hard-template",

Chemical Communications, 46, 1827-1829 (2010).

- 3) Kuroda Y, Kuroda K, "Morphosynthesis of nanostructured gold crystals by utilizing interstices in periodically arranged silica nanoparticles as a flexible reaction field", *Angewandte Chemie - International Edition*, 49, 6993-6997 (2010).

④ その他

研究代表者の黒田は、「ケイ酸塩-有機ナノ複合体の合成とシリカメソ多孔体への変換」の業績により、第 62 回日本セラミックス協会賞(学術賞)を 2008 年に受賞した。

人材育成面では、本研究課題に博士課程大学院生として参加した山内悠輔が、本研究課題期間中の 2007 年 3 月に学位取得後、物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)の独立研究者として採用された。大孔径・高表面積を有するメソポーラス白金の合成は、黒田と山内の共同研究成果である。また山内は、JST さきがけ「ナノシステムと機能創発」領域の 1 期生として採択され(研究課題名「次世代磁気記録媒体に向けたナノ構造制御システムの構築」: 2008~2013 年度)、表面に微細な凹凸を持ち、大きな表面積を有する金平糖状の白金ナノ粒子の合成(2009 年)、高いセシウム吸着能を有するプルシアンブルーのメソポーラス化(2011 年)に成功し、これらの成果は、物質材料研究機構と JST から共同プレスリリースされている。さらに、以上の成果が評価され、2010 年に第 65 回日本セラミックス協会賞(進歩賞)と第 26 回井上研究奨励賞を、2012 年に第 22 回つくば奨励賞(若手研究者部門)を相次いで受賞するなど、活躍が特筆される若手研究者である。

また、本研究課題に CREST 研究員として参加した下嶋敦は、東京大学大学院工学系研究科(化学システム工学専攻)准教授となり、ナノ空間材料の創製と応用に関する研究を続けている。

3.1.4 有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製(辰巳敬)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

有機テンプレートによって導かれる有機無機複合相のソフト性を利用することによって、ゼオライト、メソポーラス構造を自在に変換し、所望の細孔構造と精密制御された活性点を有する新しい触媒材料を創製する。さらには、シリカ-界面活性剤分子集合体の形状変化やゼオライトの層構造と3次元構造の相互変換の原理、機構を解明する。これらのナノ構造が精密制御された触媒によって化学工業のグリーン化への寄与を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成

メソポーラスシリカは、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいは長鎖アルキルアミンの超分子構造を鋳型に用い、その周囲にSi種を静電的相互作用または水素結合によりSi種を配列させるルートが確立されているが、アニオン性界面活性剤を用いた合成ルートは報告されていない。しかし、Si源としてアミノ基を有する3-aminopropyltriethoxysilaneとtetraethyl orthosilicateの混合物を使用することにより、アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ“AMS”(Anionic surfactant templated Mesoporous Silica)の合成に成功した。AMSの合成には、正に帯電したアミノシラン中の $-NH_2^+$ と負に帯電したアニオン性界面活性剤頭部の静電的相互作用が重要であると推論した。関連の特許を味の素株式会社と共願で米国出願し、成立(登録番号US7405351)した。

(ii) キラルメソポーラスシリカの合成

無機多孔質材料にキラリティを持たせることを目的とし、アニオン性界面活性剤の親水部に不斉源をもつ長鎖アシル化アミノ酸を設計した。具体的にはMyristoyl chlorideを用いてL-alanineをN-アシル化した。得られたN-myristoyl-L-alanine C_{14} -L-AlaAを界面活性剤とし、4級アンモニウム塩を含んだアルコキシシラン類、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_3Cl^-$ (TMAPS)、とTEOSの両方をケイ素源として使用することで、アニオン性界面活性剤のつくる超分子ミセル構造とケイ素モノマーの相互作用を実現し、キラルな規則性メソ構造を合成することに初めて成功した。

(iii) 塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカナノ粒子の合成

オルトケイ酸テトラエチルのようなアルコキシシランをシリカ源に用いた液相法によるシリカ粒子の合成において、リジンやアルギニンのような塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液を用いた。走査型電子顕微鏡観察により、得られたシリカ生成物は、大きさが12 nm程度の均一な球状のシリカ超微粒子が規則的に配列して構成されていることが確認できた。塩基性アミノ酸を用いる手法により、12 nm程度の均一なシリカ粒子を形成・規則的に配列させることに成功した。関連の特許を出願し、成立(登録番号4643314及び

US8173092)した。

(iv)ゼオライトの層状前駆物質から層間拡張した新規ゼオライトの調製

工業的に触媒成分として有用な代表的ゼオライトであるZSM-5(MFI)系およびベータ(BEA)の合成において、結晶子サイズを制御することによってナノポーラス構造の賦与を試みた。このように調製された新たなゼオライトに、拡張したマイクロ孔空間だけではなく有機基に由来する高い分子認識能とゼオライト骨格に由来する高い触媒能とを併せ持たせることに成功した。関連の特許を出願し、成立(登録番号4982246)した。

以上(i)～(iv)の成果に加えて以下の研究成果を得た。

- ・ 高度に設計された有機の構造規定剤を駆使したマイクロ・メソ秩序構造物質の創製
- ・ 界面活性剤分子集合体シリカ前駆物質の複合体の構造とその構造変換機構
- ・ 高密度で均一な表面分布を持つ有機官能基層をメソポーラスシリカ表面に合成する様々な手法開発
- ・ 構造複合によるゼオライト・ナノポーラス構造制御と触媒反応への応用
- ・ ナノ空間の特異性を活かしたグリーンプロセスの開拓

③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Fan W, Wu P, Tatsumi T, "A Titanosilicate That is Structurally Analogous to MWW Lamellar Precursor", *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 43, 236-240 (2004)
- 2) Che S, Liu Z, Ohsuna T, Sakamoto K, Terasaki O, Tatsumi T, "Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica", *Nature*, 429, 281-284 (2004)
- 3) Meng X, Fan W, Kubota Y, Tatsumi T, "Improvement in thermal stability and catalytic activity of titanium species in mesoporous titanosilicates by addition of ammonium salts", *J. Catal.*, 244, 192-198 (2006)

(2)本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題終了後、科研費基盤研究(S)「高度な分子認識機能をもつ規則性ナノ細孔シリカの創製とその多様化」(2007～2011年度)、JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-スペイン研究交流」の研究課題「ガス分離プロセスおよびクリーンなファインケミカルズ製造のための新規ゼオライトの創製」(2009～2012年度)、NEDO「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術の開発/資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」の研究課題「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術」(2009～2013年度)などの資金を得て研究を続けている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i)キラルメソポーラスシリカの合成

らせん性を完全に制御したキラルメソポーラス有機シリカの合成に成功した。1-アルギニンの存在下で N-ミリストイル-1-アラニンとビス(トリエトキシシリル)エチレンを使用して調製した。右手体/左手体の比は 0/100 であった¹⁾。

(ii) 塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカナノ粒子の合成

弱塩基性(pH9~10)下でオルトケイ酸テトラエチル、水、カチオン界面活性剤、及び塩基性アミノ酸を含むエマルジョンを用いる新規な方法で球状メソポーラスシリカナノ粒子の調製に成功した。直径約3nmの均一なメソポアを有する大きさ約20nmであり、攪拌速度の調整により、球の大きさを15~200nmに制御可能である。4価のTi種をメソポーラスシリカのポア内に導入した触媒は、アルケン類、シクロヘキセン類、cis-スチルベン及びカリオフィレンのエポキシにおいて活性を示した²⁾。

(iii) ナフサ分解触媒活性低下の抑制に資するナノサイズゼオライトの合成

NEDO「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術の開発/資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」の研究課題「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術」(2009-2013年度)において、ナフサ分解に使用するゼオライト触媒をナノメートルサイズに微細化することで触媒活性が低下しにくく、有用成分をより多く得られる石油化学プロセスの開発に成功した。活性低下を招く、炭素の付着した触媒比率が大幅に減少し、かつ、エチレン1に対する生成プロピレン量が、従来の最大約0.7から1以上に上昇した(2011年11月18日、日刊工業新聞)。

② 社会・経済的波及効果

ナフサ熱分解は、石油化学製品生産のための基幹技術であるが、従来技術では原料ナフサ(粗ガソリン)を850℃以上の温度で熱分解により生産しており、この工程での消費エネルギー量は、化学産業の16%(石油化学産業のうちの30%強)を占める大型消費プロセスとなっている(NEDOプレスリリース「大幅な省エネルギーと高効率なCO₂回収を実現する革新的な基礎化学品製造技術に関する委託先を決定」、2009年6月25日)。ゼオライト触媒のナノサイズ化による活性触媒の向上と、高効率の石油化学プロセス開発に成功したことは、石油資源の消費量削減とともに、熱分解に伴うCO₂発生量の抑制にも寄与しうる技術となる。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Yokoi T, Ogawa K, Lu D, Kondo J.N, Kubota Y, Tatsumi T, "Preparation of chiral mesoporous materials with helicity perfectly controlled", *Chemistry of Materials*, 23, 2014-2016 (2011).
- 2) Yokoi T, Karouji T, Ohta S, Kondo J.N, Tatsumi T, "Synthesis of mesoporous silica nanospheres promoted by basic amino acids and their catalytic application", *Chemistry of Materials*, 22, 3900-3908 (2010).

④ その他

辰巳は、ドイツ化学技術・バイオテクノロジー協会(DECHEMA)のAlwin Mittasch賞を2012年に受賞した。環境負荷の少ない化学合成に役立つ新型ゼオライト触媒の開発が評価されたもので、日本人では初の受賞となる(2012年7月18日、日経産業新聞)。

3.1.5 高機能規整酸化物表面創生(田旺帝)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

酸化物単結晶または化学的機能を付した表面を対象に、振動分光法などの酸化物表面構造研究に適した手法により、原子・分子レベルの化学プロセスを規定し、物理・化学的特性の制御を目指した。これにより、高効率選択反応性、及び自己制御機能(増殖・修復)を有する環境にやさしい新材料の創出を目指した。また、本研究で開発されるナノ分析法が新たなナノテクノロジーとして応用されることを目指した。

② 期間中の研究成果

(i) 金属酸化物表面における化学反応の原理解明

酸化物の表面酸素のダングリングボンドと金属が結合することを明示した。表面科学の常識では、カチオンのダングリングボンドと金属が結合をつくとされていたが、本実験結果は、この常識に再考を促す重要な知見となった。また、金属種は担体の表面酸素と結合し、その結合は方向の整った共有結合であることを明らかにした。これは、結合方向を規定することでナノ構造の制御ができることを意味する。さらに、酸化物表面の金属種ナノクラスターは担体の表面酸素と多くの金属-酸素の結合をつくり、担体表面構造を反映した表面構造を形成することを明らかにした。これは、担体表面構造を制御することで活性点の設計ができる新しいコンセプトである。さらに、形成された金属ナノクラスターから担体表面に電荷が移動していることを見出し、助触媒によって電子過剰あるいは欠乏状態に導き、活性点表面での触媒反応をファインチューニングできる知見を得た。

(ii) 有機金属錯体、修飾酸化物表面による表面金属種の構造制御

単結晶酸化物表面上で金属種を高分散させ、形成された表面金属種の構造や反応メカニズムについて、(i)で確立させた精密キャラクタリゼーションにより検討し、有機金属錯体のリガンドや修飾酸化物表面の有機分子の吸着構造や物性が、金属種の高分散に深く関わっていることを解明した。

(iii) リン化物表面の構造と物性

担持ニッケル・リン化物触媒は次世代の深度脱硫触媒の一つとして注目され、通常の実験ガス雰囲気下(高压高温)XAFS法による研究が行われているが、反応ガスのみの触媒活性では液状のFeedstock(オイル)が共存する実触媒反応条件の結果をうまく再現できない。そこで、実触媒である担持ニッケル・リン化物触媒の反応中における構造と物性情報を得るため、新たに液状高压高温流通式反応XAFSセル(特願2004-356564)を作成し、これまで活性構造と仮定されてきたNiSP構造が反応中に存在することをはじめて実証し、そのNi-S結合距離を求めることに成功した。

(iv)ケルビンプローブ顕微鏡による触媒電荷移動計測

ナトリウム原子・白金原子・白金ナノ粒子と二酸化チタンの界面でおきる電荷移動を、ケルビンプローブ顕微鏡を用いて、個々の原子あるいはナノ粒子ごとに計測できることを実証した。さらに、触媒表面でおきる化学反応が誘起した白金粒子／二酸化チタン界面の電荷移動を検出することにも成功した。

(v)原子レベルで画像解析可能な金属錯体／二酸化チタン表面の構築と評価

金属酸化物表面に化学的に固定化した遷移金属錯体は太陽電池・電極など多様なデバイスの材料として有望であり、また、触媒反応活性点のモデルとしても重要である。現在のプローブ顕微鏡技術で原子分子分解能の画像計測をおこなうためには、cm サイズの板状試料が必要である。原子レベルで平坦な単結晶表面を真空中で作成しても、有機配位子をもつ金属錯体の多くは熱的に不安定で真空蒸着することができない。この困難を解決するために、超高真空中で作成した二酸化チタン単結晶面を稠密な有機単分子膜で保護して大気中に取り出し、錯体溶液に浸漬して錯体分子を固定化する方法を確立した。

(vi)ラボ型エネルギー選別 X 線光電子放出顕微鏡 in-lab. EXPEEM の開発

光電子顕微鏡 (PEEM) は、光を照射し、飛び出す電子を用いて、結像拡大することで、物質の動的画像化をする手法であるが、化学識別性が小さい。そこで、PEEM と X 線光電子分光装置を組み合わせ、化学的なマッピングをしながら、表面の情報を得る手法として新型 EXPEEM を開発し (特願 2005-93241 号)、元素の種類や化学状態の分布をナノオーダーで検出することに成功した。

(vii) X 線非接触原子間力顕微鏡 XANAM の開発

走査プローブ顕微鏡 (SPM) はナノレベルでの表面構造や形態観察に役立てられているが、観測された物体の元素種などの化学状態に関して直接決定することが難しい。そこで、放射光 X 線と NC-AFM とを組み合わせた X 線支援非接触原子間力顕微鏡法 (X-ray Aided Noncontact Atomic Force Microscopy; XANAM) を開発し (特願 2004-126099、PCT/JP2004/019092)、X 線エネルギーと力の相互作用の関係を詳細に検討しつつ、ナノ領域での元素情報の二次元的取得に成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Koike Y, Ijima K, Chun W. J, Ashima H, Yamamoto T, Fujikawa K, Suzuki S, Iwasawa Y, Nomura M, Asakura K, "Structure of low coverage Ni atoms on the TiO₂(110) surface-Polarization dependent Total-Reflection Fluorescence EXAFS study", *Chem. Phys. Lett.*, 421, 27(2006).
- 2) Suzuki S, Koike Y, Fujikawa K, Chun W-J, Nomura M, Asakura K, "A Possibility of XANAM (X-ray Aided Non-contact Atomic Force Microscopy)", *Chemistry Letters*, 33(5), 636-634(2004)
- 3) Sasahara A, Pang C. J, Onishi H, "Local Work Function of Pt Clusters Vacuum-deposited on a TiO₂ Surface", *Journal of Physical Chemistry B*, 110,

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

① 科学技術の進歩への貢献

研究代表者の田は、引き続きナノ計測技術を基盤として、金属と酸化物表面の相互作用の原理解明に関する研究を継続し、以下(i)、(ii)に示す知見を新たに得た。

新たな展開として、本研究課題を契機に、研究課題「精密自在制御型ナノ触媒の創製」の研究代表者である山元公寿と、科研費新学術領域研究「デンドリマーによる配位プログラミング」(研究代表者：山元公寿、2009～2013年度)で共同研究を開始し、(iii)に記したサブナノ白金微粒子の優れた触媒機能の発見に貢献した。

(i) 金属酸化物表面における化学反応の原理解明

偏光を用いた全反射拡張 X 線吸収微細構造法(PTRF- EXAFS)を使用して、TiO₂(110)およびAl₂O₃(0001)表面とNiとの相互作用を研究した。Ni原子は、酸素原子のダングリングボンドとの相互作用を行うこと、およびNi原子は、2個以上の酸素原子と結合することを明らかにした。これによって、カチオンのダングリングボンドと金属が結合をつくるという知見を確認した¹⁾。

(ii) 有機金属錯体、修飾酸化物表面による表面金属種の構造制御

TiO₂(110)表面に無水酢酸を吸着させると、金属が単原子状に高分散することを本研究課題期間中に見出した。TiO₂(110)表面への無水酢酸の吸着過程を追跡したところ、TiO₂表面のブリッジ酸素と解離吸着したCH₃CO⁺が相互作用することで、金属種の拡散を抑えていることを見出すとともに、無水酢酸が特異な吸着構造をとることがわかった²⁾。

次に、TiO₂(110)上に吸着された無水酢酸の構造を解明した。カルボン酸は、TiO₂(110)上に室温で安定に吸着される。安定な吸着の機構を解明するため、TiO₂(110)上に吸着された無水酢酸を走査型トンネル顕微鏡で観察した。3種類の種、即ち、(2×1)型規則構造を有するノーマルアセテート(アセテートA)、架橋酸素と5個のTiとの間のマイナーアセテート種(アセテートB)、及び酸素欠陥を直接観察することに成功し、これらの3つの種の比を決定した。この比は、アセテートBからアセテートAへの変換反応機構をよく説明できることを確認した³⁾。

(iii) サブナノ白金微粒子の計測

科研費新学術領域研究「デンドリマーによる配位プログラミング」(研究代表者：山元公寿、2009-2013年度)の中で、山元が確立した手法である、フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型として金属原子クラスターから合成された白金微粒子について、凝集することなく均一な粒径を保持していることを確認した。白金12原子クラスターから精密合成したサブナノサイズ(粒径1nm以下)の白金微粒子の触媒活性が従来の市販カーボン担持白金微粒子触媒(粒径2-4nm)に比べて最大で13倍になることを確認し、山元との共著論文⁴⁾を発表した。

② 社会・経済的波及効果

本研究課題では、金属-酸化物表面における相互作用の解明と触媒機能制御への展開とともに、その計測のために開発したナノ分析法を新たなテクノロジーとして展開することも目的となっている。本研究課題期間中に出願した特許のうち、液状高圧高温流通式反応 XAFS セル(特願 2004-356564)は 2010 年に国内で特許が成立した(特許第 4587290 号)。また、X 線支援非接触原子間力顕微鏡法(XANAM)の特許(特願 2004-126099、PCT/JP2004/019092)が、2009 年に米国で成立し(US7534999)、2010 年には国内でも成立した(特許第 4596813 号)。これらは触媒表面の元素分析や反応機構の解明に寄与しうる技術となる。

金属粒子がサブナノサイズまで小さくなると、電子の局在化などにより電子物性が変化することは以前から知られており、このような電子物性の変化によって、電子が関与する触媒反応にも影響が出ると考えられてきた。しかし、サブナノサイズの金属粒子の安定・精密な合成はこれまで困難であり、またすぐに凝集してしまうことから、その物性や機能の評価は進んでこなかった。調製方法の確立とともに、その形態や物性評価方法が伴うことが、サブナノ金属が触媒として産業利用される上では不可欠である。田と山元によるサブナノ白金微粒子の優れた触媒機能を明らかにした共同研究成果は、材料創製とナノ計測技術が両輪となって示された知見であり、ナノ計測技術はサブナノ金属触媒の製造工程における品質評価技術としても貢献しうることを示した。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Koike Y, Chun W.-J, Ijima K, Suzuki S, Asakura K, "What is the interaction between atomically dispersed Ni and oxide surfaces?", *Materials Transactions*, 50, 509-515 (2009).
- 2) Chun W.-J., Koike Y., Ashima H., Kinoshita K., Ijima K., Fujikawa K., Suzuki S., Nomura M., Iwasawa Y., Asakura K. "Atomically dispersed Cu species on a TiO₂(110) surface precovered with acetic anhydride", *Chemical Physics Letters*, 470, 99-102 (2009).
- 3) Kinoshita K, Suzuki S, Chun W.-J, Takakusagi S, Asakura K, "Adsorption structure of acetic anhydride on a TiO₂(110) surface observed by scanning tunneling microscopy", *Surface Science*, 603, 552-557 (2009).
- 4) Yamamoto K, Imaoka T, Chun W.-J, Enoki O, Katoh H, Takenaga M, Sonoi A. "Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions", *Nature Chemistry*, 1, 397-402 (2009).

④ その他

本研究課題参加者のうち、鈴木秀士(研究課題期間中は北海道大学触媒化学研究センター助教)が名古屋大学大学院工学研究科(結晶材料工学専攻)の准教授に昇進し、科研費若手研究 A「元素分析 AFM 装置 XANAM の開発」(2008- 2011 年度)において XANAM の改良研究を行った。CREST 研究員として参加した笹原亮が、北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科の助教ポストに就き、科研費を獲得して研究を継続している。

3.1.6 ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製(辻康之)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

分子触媒の機能および効率を飛躍的に向上させるために、分子触媒そのものにナノメートルサイズの大きな触媒環境を付与することを目指した。

② 期間中の研究成果

(i) デンドリマー部位を有するホスフィン

パラジウム黒の析出が問題となっているパラジウム触媒を用いるアルコールの空気酸化において、デンドリマーピリジン配位子が、パラジウム黒の析出抑制に極めて有効であることを見出した。このようなデンドリマーピリジン配位子のパラジウム黒析出抑止効果は、種々のアルコールの酸化反応においても顕著であった。

(ii) N-ヘテロ環カルベン(NHC)配位子前駆体

この配位子を用いることにより、対応するロジウム錯体の合成にも成功した。この錯体を触媒として用い、ケトンのヒドロシリル化反応を行ったところ、デンドリマー構造を有しない触媒を用いたとき、その触媒活性は低かったが、デンドリマー触媒はその世代が0次から3次へ高くなるに従い、触媒活性が向上する、いわゆる「正のデンドリマー効果」の発現を見出した。本反応においては、配位子の最適化構造が示しているように、カルベン中心とデンドリマー中の芳香環との相互作用が重要であると考えられる。

(iii) ナノサイズ半球型ホスフィン

上記配位子を用いることにより、穏和な条件下で、塩化アリール類からでも対応するカップリング生成物を効率的に得ることに成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Iwasawa T, Tokunaga M, Obora Y, Tsuji Y, "Homogeneous Palladium Catalyst Suppressing Pd Black Formation in Air Oxidation of Alcohols", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6554-6555 (2004)
- 2) Aoyama H, Tokunaga M, Kiyosu J, Iwasawa T, Obora Y, Tsuji Y, "Kinetic Resolution of Axially Chiral 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biaryls by Palladium Catalyzed Alcoholysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 127 10474-10475 (2005)
- 3) Niyomura O, Iwasawa T, Sawada N, Tokunaga M, Obora Y, Tsuji Y, "A Bowl-Shaped Phosphine as a Ligand in the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation. Rate Enhancement by a Mono-phosphine Rhodium Species", *Organometallics*, 24, 3468-3475 (2005)

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題の終了後に、科研費基盤研究 A「触媒的官能基付加を基軸とする高原子効率変換反応の開発」(2012~2014 年度)などの資金を得て研究を続けている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) ナノサイズ半球型ホスフィン

高価格で入手が困難な貴金属から持続可能性の高い卑金属を用いた触媒開発への発展を図った。半球型ホスフィン銅触媒を用いたケトンのヒドロシリル化反応に応用した(図 3-6)。半球型ホスフィン銅触媒は、これまで困難であった嵩高いケトンのヒドロシリル化反応において高い触媒活性を示した。さらに、本触媒系は、基質の立体障害が大きくなるほど反応が加速されるという非常に興味深い反応性を示した。アルデヒド共存下においてもケトンの優先的な還元成功した¹⁾。

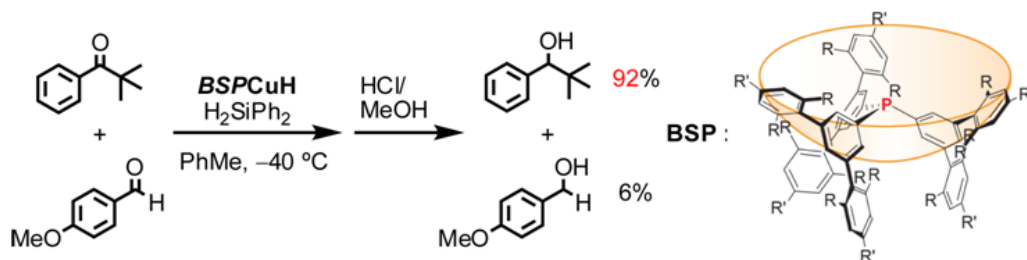


図 3-6 半球型ホスフィン銅触媒によるケトンのヒドロシリル化反応
(出典)辻研究室ホームページ(<http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/res-pro1.html>)

以下は、本研究課題での「ナノメートルサイズの大きな配位子」というねらいとは別の視点であるが、CO₂を炭素源とした炭素-炭素結合形成を伴う触媒的な有機合成反応に関する成果が注目されている。

(ii) 二酸化炭素を炭素源とする触媒的な有機合成反応の開発【1】—銅触媒を用いるアルキンのヒドロカルボキシル化反応

NHC が配位した 1 価のフッ化銅錯体存在下、アルキンとヒドロシランを 1 気圧の二酸化炭素雰囲気下で反応させると、対応する a, b-不飽和カルボン酸が高収率で得られることを見出した²⁾。

これまでのヒドロカルボキシル化反応では、取り扱いに注意を要する有機金属試薬を還元剤として用いる必要があったが、本反応系は、取り扱いが容易なヒドロシランを用いており、かつ直接的な還元剤を用いた還元的なカルボキシル化の初めての例である。また、CO₂からカルボン酸を得る方法は以前から報告されていたが、レアメタルであるパラジウムを利用した触媒系であり、本触媒系は安価な銅を用いていることも特長である。この成果は新聞でも取り上げられた(「京大、銅を触媒に CO₂ からカルボン酸を合成できる反応を開発」2012 年 5 月 17 日、日刊工業新聞)。

(iii) 二酸化炭素を炭素源とする触媒的有機合成反応の開発【2】ーニッケル触媒を用いる塩化アリール類のカルボキシル化反応

ニッケル触媒とマンガン粉末を還元剤として用いることにより、入手は容易であるものの反応性に乏しい塩化アリール類の CO₂ を用いるカルボキシル化反応に成功した。この反応は、常温、常圧の CO₂ 雰囲気下という極めて温和な条件下で効率よく進行する。ニッケル錯体を用いた化学量論反応を解析した結果、反応性の高い 1 価のニッケル化学種の生成が本反応のキーであることを確認した³⁾。

CO₂ から安息香酸を合成する試みは世界中で進んでいるが、クロロベンゼンなどの有機ハロゲン化物を、いったん反応性の高い有機ホウ素化合物や有機亜鉛化合物に変換してから、これらの化合物を原料として安息香酸を合成するという複数の工程が必要だった。本反応系は 1 段階の直接合成を可能にしたものであり、この成果も新聞で取り上げられた(「京大、CO₂ 原料に「安息香酸」の直接合成に成功」2012 年 6 月 7 日、日刊工業新聞)。

② 社会・経済的波及効果

レアメタルであるパラジウムを用いず、安価な銅触媒によってケトンの高効率合成および CO₂ からカルボン酸を得ることに成功したことは、資源保護の上で有用な反応系である。また、CO₂ からのカルボン酸合成系では、アルキンにアセチレンを用いると、幅広い用途で利用されているアクリル酸が得られ、またニッケル触媒とマンガン還元剤により CO₂ から直接合成される安息香酸は、ペットボトルや医薬原料などで広く利用されていることから、温室効果ガスである CO₂ を有用物質の合成に利用できる系として有用である。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Fujihara T, Semba K, Terao J, Tsuji Y, "Copper-catalyzed hydrosilylation with a bowl-shaped phosphane ligand: Preferential reduction of a bulky ketone in the presence of an aldehyde", *Angewandte Chemie - International Edition*, 49, 1472-1476 (2010).
- 2) Fujihara T, Xu T, Semba K, Terao J, Tsuji Y, "Copper-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes using carbon dioxide and hydrosilanes", *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 523-527 (2011).
- 3) Fujihara T, Nogi K, Xu T, Terao J, Tsuji Y, "Nickel-catalyzed carboxylation of aryl and vinyl chlorides employing carbon dioxide", *Journal of the American Chemical Society*, 134, 9106-9109 (2012).

④ その他

人材育成に関して、本研究課題に CREST 研究員として参加した大橋淳史は愛媛大学教育学部理科教育講座准教授に、同様に藤原哲晶は京都大学、大学院工学研究科物質エネルギー科学専攻辻研究室助教に、蒲池高志は九州大学、先導物質化学研究所物質基盤化学部門助教に職を得て、研究を継続している。

3.1.7 ナノ構造制御ペロブスカイト触媒システムの構築(寺岡靖剛)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

ペロブスカイトを基盤材料に用いて、機能と構造を「ナノからメソ、マクロへサイズ階層的に制御」することにより、環境・エネルギー分野で重要な排ガス浄化触媒、電極触媒、メンブレンリアクターの高性能触媒システムの構築を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) ナノ・メソプロセッシング

ナノ/メソ/マクロ制御を戦略とした高性能触媒システムの構築、開発に対して、それぞれに最適なプロセッシングの開発に成功した。アルミナ担体へのペロブスカイトの高分散担持に対して、細孔内を反応場としてペロブスカイト(主に LaMnO_3)やその前駆体を in-situ 合成をする方法が極めて有効であることを見出した。Incipient Wetness(IW)法や細孔内で制御して水酸化物前駆体を合成することにより、高活性、高耐熱性アルミナ担持 LaMn(Fe)O_3 触媒の調製に成功した。カーボン担体へのペロブスカイトの担持においては、サイズ、収量の観点からペロブスカイトナノ粒子調製に最適な条件を見出すとともに、高原子価 Mn を安定に生成させる酸化還元を利用した逆ミセル法を開発した。

(ii) 排ガス浄化触媒

IW 法で合成した $10\text{wt}\%\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のプロパン完全酸化活性は、 $650\text{--}1000^\circ\text{C}$ 焼成の範囲内ではほぼ一定で、 $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$ 焼成ではアルミナ担持白金触媒を上回る高活性、高耐熱性アルミナ担持ペロブスカイト触媒であることを確認した。この成果に基づき、本田技研工業株式会社と共願で特許を出願し成立した(登録番号 4204520)。さらに、 $10\text{wt}\%\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を Pd の担体として用いることで、Pd/ Al_2O_3 を大きく上回る NO-CO 反応活性を示すことを見出し、 $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、それ自身の触媒特性のみならず、貴金属量低減のための担体としても有効である可能性を見出した²⁾。

(iii) 金属-空気電池電極触媒

酸素吸脱着特性に優れているペロブスカイト型酸化物をナノ粒子化し、さらにそれをカーボン担体上に均一に分散担持した電極触媒を作製する技術、さらにこれらのサイズをナノおよびメソレベルで制御し、ガスおよび反応生成物の拡散を考慮した電極構造の設計について検討した。本研究の成果により、 LaMnO_3 は、Pt/C 触媒を超える活性を示し、これは新規なペロブスカイト/C 触媒の開発の成功であり、金属-空気電池および次世代型食塩電解の新たな展開への段階に移った²⁾。

(iv) 薄膜型メンブレンリアクター

省エネルギー型酸素分離とそれを利用したメンブレンリアクター(MBR)への応用を目指して、新規ペロブスカイト混合導電性材料の探索、酸素透過膜デバイスの構造設計及びメ

タン MBR について検討した。新規材料については、Ba-Fe-O 系材料を中心に検討し、Fe の一部を Zn、Zr、In、Ce で、Ba の一部を La で部分置換することにより酸素透過性の優れた材料が得られること、Fe を Ga、Al で、Ba を Sr で部分置換した Ba-Sr-Fe-Ga(Al)-O 系材料が、酸素透過性と耐還元性を併せ持ちメタン部分酸化 MBR 用材料として極めて有望であることを明らかにした。さらに、実用性を備えた酸素透過膜デバイスとしての非対称構造膜の作製技術を確立し、酸素吸脱着能を利用した温度あるいは温度-圧カスウィング酸素分離法を検討することにより、高温から中温排熱を利用した省エネルギー型酸素分離プロセスの構築に成功した。

(v) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 用電極触媒

固体電解質である Sc_2O_3 安定化 ZrO_2 粉末と電極材料である $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ (LSM) の混合物を固体電解質側に配置して三相界面の増大を行った。また、高温焼成により粒子を肥大化させた多孔性の LSM を集電体である Pt メッシュ (空気) 側に配した。このような 2 層構造電極の作成によって、集電特性は改善されガス拡散性が向上し、結果として、発電特性、耐久性ともに優れていることを明らかにした。

(vi) 新規な全固体型セリン酸水素イオンセンサ

ペロブスカイトを電極と固体電解質を組み合わせた新規な全固体型セリン酸水素イオンセンサを提案し、その作動を検討した。固体電解質 ($\text{Na}_5\text{DySi}_4\text{O}_{12}$) ディスク上に LaCoO_3 等のペロブスカイト型酸化物薄膜と一対の金電極を取り付けた素子を作成した。この素子において、低周波数域での交流応答を用いれば、抵抗成分変化がリン酸水素イオン濃度の対数に比例して減少し、 NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- に対する選択性も良好な全固体型リン酸水素イオンセンサが構築できることを実証した。

(vii) ペロブスカイトナノ粒子の合成とマイクロマクロ形態制御技術

遷移および希土類元素を 1:1 で含むヘキサシアノ有機金属錯体は、シアノ基の熱分解温度以下の 250°C の低温においても緩やかに分解して 10 nm 程度のペロブスカイトを生成し、熱処理条件により表面積は $3-120\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の範囲で制御できた。さらに、水溶性のニトロソ基を含む金属錯体及びその類似錯体を新たに合成し、熱分解により目的とする複合金属酸化物を得ることに成功し、金属錯体分解法によるペロブスカイトのナノ/マイクロ/マクロプロセッシングの水溶液系への展開を可能にした。

(viii) ペロブスカイト型酸化物 (SmCoO_3 , SmFeO_3) の CO 酸化触媒活性

結晶性金属シアノ錯体 $\text{Sm}[(\text{Co}(\text{CN})_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}[(\text{Fe}(\text{CN})_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を $500-1000^\circ\text{C}$ で焼成して得たペロブスカイト型酸化物 (SmCoO_3 , SmFeO_3) の CO 酸化触媒活性は、 $450-600^\circ\text{C}$ 焼成で最大を示した。焼成温度の上昇による結晶性向上、表面炭酸イオンの存在による酸化物粒子の成長の抑制とその脱離による活性サイトの出現の兼ね合いで説明でき、金属錯体分解法で合成したペロブスカイト粒子の触媒活性からみた表面特性を明らかにできた。

(ix) 大気ガスセンサ(オゾン, NO_x , VOC)

Sm-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の Fe の一部を Co で置換することにより、基準となる空気中における伝導性を高め、検出作動温度の低温化が可能となり、結果としてオゾンと NO_2 の識別分離検出が可能となった。また、固体電解質(YSZ)を用いる開放式センサの片側の Pt 電極を SmFeO_3 でコートすることにより(SmFeO_3 , Pt/YSZ/Pt)、EtOH、酢酸、ベンゼンなどの VOC に対する応答性を向上させることができた。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Karita R, Kusaba H, Sasaki K, Teraoka Y, "Superiority of nitrate decomposition method for synthesis of K_2NiF_4 -type $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ catalysts", *Cat. Today*, 126 (3-4 SPEC. ISS.), pp. 471-475, (2007)
- 2) Yuasa M, Shimano K, Teraoka Y, Yamazoe N, "Preparation of carbon-supported nano-sized LaMnO_3 using reverse micelle method for energy-saving oxygen reduction cathode", *Catalysis Today*, Vol. 126/3-4, pp313-319, (2007).
- 3) Imaizumi S, Shimano K, Teraoka Y, Miura N, Yamazoe N, "Preparation of carbon-supported perovskite-type oxides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ based on reverse homogeneous precipitation method", *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (10), A1559-A1564 (2004)

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題終了後に、JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本-中国(国家自然科学基金委員会(NSFC))研究交流」の研究課題「バイオエタノールディーゼル燃料及び後処理触媒プロセスを用いた環境調和型ディーゼルエンジンシステムの開発」(2005~2008 年度)、科研費基盤研究(A)「省エネルギー型触媒反応システムとしての混合導電体メンブレンリアクター」(2007~2009 年度)、JST シーズ発掘試験 A(発掘型)研究課題「金を用いない陶磁器用呈色顔料の実用指向基礎研究」(2009~2010 年度)、科研費基盤研究 B「自動車排ガス触媒の貴金属量低減に資するペロブスカイト型酸化物触媒に関する研究」(2012~2014 年度)などの資金を得て研究を続けている。また、日本-インド(JSPS-DST)二国間共同研究「ディーゼルパーティキュレートの高効率除去用貴金属フリー酸化物触媒の開発(Catalysing Soot- NO_x Reaction without Precious Metals: Mixed Oxide Catalysts for Diesel Exhaust Emission Control)」(2012~2013 年度)により、本研究課題の成果の海外展開をはかっている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) 排ガス浄化触媒

新規なペロブスカイト系触媒として、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$ について研究を進めた。ゾルゲル法によって LaCoO_3 および $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$ 触媒を調製した。 CO_2 および水の存在下での CO 酸化および粒子状物質(PM)/炭素酸化における触媒活性度を調査した。触媒のキャラクタリゼーションを XRD、BET-SA、SEM、TPD、および XPS によって実施した。触媒活性度は、定常気体評価装置および熱天秤によって実施した。 CO および PM の酸化では、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$ 触媒は、

LaCoO₃触媒よりすぐれた触媒活性を示した。Baの置換は、酸化還元特性および酸素脱着特性に効果を発揮し、触媒の低温における活性を高める役割を果たすと推定される¹⁾。

さらに、ペロブスカイト触媒を用いたディーゼルパーティキュレート除去研究からヒントを得、世界初の接触燃焼式ディーゼルパーティキュレートセンサの開発に成功している。

C.-B. Lim, H. Einaga, Y. Sadaoka and Y. Teraoka, “Preliminary study on catalytic combustion-type sensor for the detection of diesel particulate matter”, *Sensors and Actuators B*, **160**(1), pp. 463-470 (2011).

Pdを含むペロブスカイト系触媒については、本田技研工業と共願で特許を出願中である。また、「高活性・高耐久性のディーゼル排ガス浄化触媒の研究開発」というテーマでパナソニックエコシステムズ株式会社と共同研究を行っている。

(ii) 薄膜型メンブレンリアクター

立方晶ペロブスカイト構造を安定化させるためにBaFeO_{3-δ}中のFeサイトをZr⁴⁺で一部置換してCoを含まないBaFe_{1-y}ZryO_{3-δ}を作製した。yを変化させて酸素透過特性を測定したところ、BaFe_{0.975}Zr_{0.025}O_{3-δ}(y=0.025)は、930℃で最高値 1.30cm³(標準状態)min⁻¹cm⁻²(空気/He 勾配)を示した。既に報告したBaFe_{1-y}CeyO_{3-δ}より高い値である。化学分析および走査型電子顕微鏡により、BaFe_{1-y}ZryO_{3-δ}の酸素透過性は、格子内の酸素欠陥量およびグレーン径とよい相関があることが確認された。厚さを2.0mmから0.4mmに減少させると酸素透過特性が顕著に増加する。0.4mm~1.0mmでは、ペロブスカイトの厚さ依存性は、ワーグナー式からはずれることが確認され、これはBaFe_{1-y}ZryO_{3-δ}の酸素透過性が、酸化物イオンの拡散のみならず表面反応にも支配されることが示唆された²⁾。

② 社会・経済的波及効果

排ガス浄化触媒は、貴金属の低減が大きな課題である。本田技研工業およびパナソニックエコシステムズとの共同研究を積極的に推進している。大学での基礎研究の成果をメーカーが実機で試験し、その結果を大学にフィードバックしさらに基礎研究を進めるという好例である。特許出願という成果にもつながっている。さらには、ペロブスカイト型材料以外でも、本田技研工業との共願「排ガス浄化触媒及びこれを用いた排ガス浄化フィルタ」は国内特許登録(番号 5006855)され、同じく本田技研工業との共願「排ガス浄化フィルタ及びその製造方法」は、欧州特許登録(番号 2168663)された。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Doggali P, Kusaba S, Teraoka Y, Chankapure P, Rayalu S, Labhsetwar N, “La_{0.9}Ba_{0.1}CoO₃ perovskite type catalysts for the control of CO and PM emissions”, *Catalysis Communications*, **11**, 665-669 (2010).
- 2) Watanabe K, Takauchi D, Yuasa M, Kida T, Shimano K, Teraoka Y, Yamazoe N, “Oxygen permeation properties of Co-free perovskite-type oxide membranes based on BaFe_{1-y}ZryO_{3-δ}”, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, (2009).

④ その他

本研究課題参加者のうち、白鳥祐介が九州大学大学院工学研究科の助教から准教授に昇進した。「革新的傾斜機能燃料極の創製による内部改質型カーボンニュートラル燃料電池の開発」が2010年にNEDO若手グラントに採択された。

3.1.8 表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能(持田勲)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

カーボンナノファイバ(CNF)の大量製造装置を設計・運転して、製造された CNF の微細構造解析を実施する。得られた知見をベースにして多様な環境材料(例えば、直接メタノール型燃料電池の負極の触媒担体、リチウムイオン電池の負極の修飾材、大気中の有害環境物質の吸着材)のそれぞれに最適な CNF の製造条件を確立するとともに、CNF サンプルを製造・供給して、CNF の実用化基盤の構築を目指した。

② 期間中の研究成果

新規なエネルギー、省エネルギー環境保全触媒への最適応用可能な CNF の合成、構造制御及び新物質誘導に関して、(1)標準試料として製造する 3 種の CNF の合成及び物性計測、(2)標準 3 種 CNF の大量合成と応用試料提供、(3)応用物性向上のための多様な組織と繊維を持つ小・中繊維径の CNF の開発、(4)環境触媒としての機能向上のためのナノハイブリッド材料として ACF-CNF の調製と構造最適化、(5)省エネルギー及びエネルギー貯蔵材としての SiO-CNF 複合体、黒鉛-CNF 複合体、超黒鉛化度及び KOH 活性化(高表面積化)CNF の調製、(6)石油脱硫・脱硝及び脱メタル触媒担体としてアルミナ-CNF の複合体の調製、(7)新規物質としてメゾ気孔 CNF、高表面積金属酸化物ナノチェーン及び高表面積 SiO_x と SiC ナノファイバーの調製、及び(8)窒素の 6%以上含有する CNF 等の高効率加圧型大量製造の基盤を開発した。以下は期間中の成果を 4 種類に分類したものである。

(i) CNF の微細構造解析

CNF の三種類の典型的構造である Platelet CNF、HerringboneCNF、Tubular CNF の三次元構造解析を行い、三種類ともに「Nano-Rod」と「Nano-Plate」の二種類の基本構造単位から構成されてことを初めて明らかにした。この二種類の基本構造単位の量の比と繊維軸との関係によって、「Nano-Rod」集積型あるいは「Nano-Plate」集積型、もしくは両者混合型の Platelet CNF、Herringbone CNF、Tubular CNF 等のさまざまな構造を構築する新しい構造モデルを提出するとともに、各繊維の選択合成条件を確立した。

(ii) 直接メタノール型燃料電池の負極の触媒担体

直接メタノール型燃料電池の燃料極(負極)の触媒担体として最適 CNF を選択合成・適用し、市販触媒に比べて、白金使用量の 40%以上の削減、150%以上の活性の実現に成功した。

(iii) リチウムイオン電池の負極の修飾材

リチウムイオン電池の負極としてシリコン、シリコンモノオキサイド材料の膨張を効果的に抑制しながら導電機構を維持する修飾材として、CNF が優れた材料であることを確認した。活物質上に直接 CNF を成長させ、それまで実現できなかった粒子状のシリコンモノオキサイドのサイクル特性を実用レベルまで上げることに成功した。

(iv) 大気中の有害環境物質の吸着材

気相合成ならびに電界紡糸 CNF の活用により、大気環境から SO_x、NO_x あるいはホームシックハウスガスを捕捉・無害化できることを確認した。実用可能な活性の発現に成功した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

(i) Qiao W. M, Song Y, Hong S. H, Lim S. Y, Yoon S. -H, Y. Korai, Mochida I, "Development of Mesophase Pitch Derived Mesoporous Carbons through a Commercially Man-sized Template", *Langmuir*, 22(8), 3791 - 3797 (2006)

(ii) Yoon S. -H, Lim S, Hong S. -H, Mochida I, An B, Yokogawa K, "Carbon nano-rod as a structural unit of carbon nanofibers", *Carbon*, 43, 3087-3095 (2004)

(iii) Lim S, Hong S, Qiao W, Whitehurst D, Yoon S-H, Mochida L, Bei An B, Kiyoshi Yokogawa K, "Carbon nanofibers with radially oriented channels", *Carbon*, 45, Issue 1, January, 173-179 (2007)

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題終了後に、JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本ー中国」の研究課題「活性炭素繊維及び活性ナノ炭素繊維を用いた日中大都市大気保全のための迅速・継続対処技術開発」(2007～2010 年度)、および NEDO「ゼロエミッション石炭火力技術開発プロジェクト/ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発」の研究課題「革新的ガス化技術に関する基盤研究事業」(2008～2012 年度)などの資金を得て研究を続けている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) 大気中の有害環境物質の吸着材-1

JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「日本ー中国研究交流」における「活性炭素繊維及び活性ナノ炭素繊維を用いた日中大都市大気保全のための迅速・継続対処技術開発」プロジェクトで、日本側で開発された活性炭素繊維による NO₂ 除去技術を用い、車の排気ガス問題が深刻な中国国内で実証データの蓄積に成功した。実用化する環境に応じた技術を確立し、光触媒や二酸化マンガンを併用する検討から性能の向上やユニットのコンパクト化にも成功した。活性炭素繊維上での NO_x の状況、マイクロ反応機構の解明にも成功するとともに、大気輸送のシミュレーションと地域環境への効果についても明らかにした。

(ii) 大気中の有害環境物質の吸着材-2

均一な直径約 800nm の電界紡糸によるポリアクリロニトリルナノファイバを炭化し、水蒸気で活性化した。得られた活性化 CNF は、所望の微細孔を有し、窒素含有官能基を多量に保持するので吸着サイトを多量に有する。代表的な室内汚染物質であるホルムアルデヒドを多量に吸着することができ、しかも約 11ppm という低濃度でも高性能を発揮する。従来の活性化 CNF より破過時間が 2 倍である。さらには、高湿度の環境でも選択的にホルムアルデヒドを吸着した¹⁾。

(iii) 酸化グラフェンの水熱還元法による窒素ドーピンググラフェンシート

ヒドラジンおよびアンモニアの存在下、pH10 における酸化グラフェンのコロイダル分散液を水熱還元することによって窒素ドーピンググラフェンシートの作製に成功した。還元による脱酸素および窒素ドーピングが、水熱条件下で同時に進行した。比較的低い水熱温度で最大5%の窒素がドーピングされた。160°Cにおいてグラフェンシートの自己組織化によってくらげ状のグラフェン構造が形成された。水熱条件という独特の環境が、窒素ドーピングおよびくらげ状のグラフェン構造形成に重要な役割を果たすものと考えられる。こうした単純な窒素ドーピンググラフェンシートの作製法は大量生産に適したものであり、種々の用途開発に展開可能である²⁾。

(iv) 高性能の触媒担体に適した開放端を有する窒素ドーピングカーボンナノチューブ-グラフェンハイブリッドナノ構造体

カーボンナノチューブの内部空隙に窒素ドーピンググラフェン層を分布させて作製した窒素ドーピングカーボンナノチューブ-グラフェンハイブリッドナノ構造体は貴金属(例えば、PtRu)ナノ粒子を有効に担持する。よく分散した直径2~4nmのPtRuナノ粒子が、予備処理なしで、低温還元法によってかかる担体に固定される。メタノールの電気的酸化反応において、従来の市販の触媒を担持したカーボンナノチューブよりはるかに優れた触媒性能を示した。これは、カーボンナノチューブ-グラフェンハイブリッドナノ構造と窒素ドーピングとの相乗的効果によるものである³⁾。

(v) CO₂回収型次世代IGCC(石炭ガス化複合発電)システム

NEDO「ゼロエミッション石炭火力基盤技術開発」の「革新的ガス化技術に関する基盤研究事業」プロジェクト(2008-2012年度)は、石炭ガス化システムから回収したCO₂を酸化剤の一部として用いることにより、石炭ガス化システムの効率を大幅に向上することのできるCO₂回収型次世代IGCC(石炭ガス化複合発電)システムの実用基盤技術の開発を行うと共に、IGCCの発電効率を大幅に改善させる革新的なガス化技術の発掘を行い、CO₂回収後において、送電端効率42%(HHV基準)を実現させる基盤技術を確立することを目的としている。中間段階として目標を達成しつつあり、順調に進捗すれば、我が国の石炭高度利用技術の進展および海外への技術展開の鍵となりうる技術である。

② 社会・経済的波及効果

CNFの微細構造解析に関する特許が6件成立した。単独出願の登録番号4613309、JFEケミカル株式会社との共願の登録番号4063646、日本磁力選鉱株式会社との共願の登録番号3550563、三菱重工業株式会社との共願の登録番号4160781、及び三菱重工業との共願のUS7700065とEP1686203である。これにより実用化への基礎技術の基盤が確立した。

有害環境物質の吸着剤としての特許が3件成立した。独立行政法人環境再生保全機構&福岡県との共願の登録番号5036991、三菱重工業との共願の登録番号4452197、および同じく三菱重工業との共願の登録番号4295548である。

CNFの大量製造装置を設計・運転して、多様な環境材料に最適なCNFサンプルを製造・供給することは、企業ではできないことであり、研究成果の有効な社会還元である。CNF

の用途に適した単純な窒素ドーピンググラフェンシートの作製法は大量生産に適したものであり、種々の用途開発への展開が期待される。

持田の研究室を受け継いだ尹聖昊教授のホームページには、2003年に韓国 Suntel 社に CNF 合成技術を移転し、Suntel によって燃料電池用 CNF 触媒を既に商品化していることを始め、多くの企業と共同研究を進め、実用化に向けた取り組みを進めていることが紹介されている (<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001870/index.html>)。

持田は人材育成にも注力しており、石炭など化石燃料の高度利用を担う人材育成事業 (2007~2009 年度) を経済産業省から受託した。本研究課題のリーダーに就任した持田は、海外への技術展開を視野に英語のカリキュラムを整備し「授業内容の充実と石炭研究拠点の両輪があってこそ人材が育つ」と九州のメリットを最大限に活かすことを目指している。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Lee K. J, Shiratori N, Lee G. H, Miyawaki J, Mochida I, Yoon S. -H, Jang J, "Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent", *Carbon*, 48, 4248-4255 (2010).
- 2) Long D, Li W, Ling L, Miyawaki J, Mochida I, Yoon S. -H, "Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide", *Langmuir*, 26, 16096-16102 (2010).
- 3) Lv R, Cui T, Jun M. -S, Zhang Q, Cao A, Su D. S, Zhang Z, Yoon S. -H, Miyawaki J, Mochida I, Kang F, "Open-ended, N-Doped carbon nanotube-graphene hybrid nanostructures as high-performance catalyst support", *Advanced Functional Materials*, 21, 999-1006 (2011).

④ その他

持田は、学会への貢献により、2008 年度の日本エネルギー学会賞・功績賞を受賞した。また、中国におけるカーボン科学の発展に貢献したとして、2011 年に The 3rd Carbon Outstanding Contribution Award of China を受賞した。

人材育成に関して、本研究課題に CREST 研究員として参加した三谷諭は、東北大学多元物質科学研究所の研究員となっている。周致霆は久留米工業高等専門学校材料工学科の准教授に職を得て、研究を継続している。

3.1.9 ナノ制御置換型金属酸化物触媒による選択酸化反応の制御と応用(八嶋建明)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

酸化反応を司るのは活性酸素であるが、選択酸化反応ではその表面上での密度と動きの制御が必要である。本研究ではメタン等の選択酸化を可能にするために酸素との親和性の異なる数種の金属元素をナノオーダーで二次元的に制御した表面層を持つ置換型金属酸化物を合成することにより、表面上に生成する活性酸素の密度と動きを制御し、含酸素化合物生成の選択性の向上を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) ゲルモキサン担持触媒のメタン選択酸化反応

触媒活性を有する酸化スズのフラットな表面にナノスケールの反応場を構築するために、ゲルマニウム間を酸素で結び付けたゲルモキサンを酸化スズ表面に固定することを試みた。酸化スズ表面にゲルモキサンを担持・焼成することで、酸化スズでは全く得られなかったメタノールを選択的に合成することに成功した。このことは酸化スズ表面のナノスケールの反応場の選択酸化反応への適応の有効性を示している。

(ii) デザイン可能な金属酸化物触媒調製法

ナノレベルでの3次元的な機能集積を目的に、デザイン可能な金属酸化物触媒調製法を展開し、新しい構造構築を進め、合成した新規な多孔質結晶性 Mo_3VO_x 酸化物触媒の生成過程の検証、その空孔構造物性、およびアルカン、アルコールなどの液相酸化触媒機能を調べた。1級アルコールの炭素鎖が長くなると反応の進行が遅くなること、環状の2級アルコールは選択的にケトンを与えたが、直鎖の2級アルコールは酸化よりも脱水素が優先して進行し、オレフィンが主生成物となった。このことから、酸化触媒反応は1級アルコールが容易にアクセスできる7員環構造のマイクロ細孔に基づいていることが推察された。

(iii) 白金と酸化スズとの協奏効果

酸化スズ担持白金触媒は、酸化前処理によりVOC完全酸化において一般的なアルミナ担持白金触媒よりも長寿命、高活性であることを明らかにした。この協奏効果を解明するため、種々の酸化還元処理を施すことによって引き起こされる白金粒子と酸化スズ担体の接合界面近傍における微細構造変化を測定し、触媒活性との相関関係を明らかにした。可逆的ナノ構造変化の制御および活性劣化の抑制が可能な触媒開発へ繋がる成果を得た。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Tabata K, Kawabe T, Yamaguchi Y, Suzuki E, Yashima T, "Selective Oxidation of Methane over $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ ", *J. Catal.* 231, 430-437 (2005)
- 2) Okanishi T, Matsui T, Takeguchi T, Kikuchi R, Eguchi K, "Chemical interaction between Pt and SnO_2 and influence on adsorptive properties of carbon monoxide",

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

研究代表者の八嶋は、本研究課題終了後に日本大学教授として研究指導を行い論文4報を発表している。そのうち3報は2011年以降の発表であり、かつての八嶋の所属先である東京工業大学の馬場・本倉・宮地研究室(総合理工学研究科化学環境学専攻)との共著論文である。モンモリロナイトやシリカアルミナ等の固体酸による有機合成を目的として、固体表面に生成する活性種の構造を明らかにするため、固体NMR等の装置による分析を行っている。また、日本大学生産工学部日秋研究室(応用分子工学科)との共同研究として、主に固体塩基触媒を用いるグリセリンの高価値化合物への転化を行なっている。ゲルモキサン担持酸化スズによるメタノールの選択的合成に関する研究は、その後行われていない。

本研究課題で見出されたMo-V-O複合酸化物の研究は、共同研究者の上田渉(北海道大学触媒化学研究センター教授)によって継続され、そのマイクロ細孔特性の詳細な検討とともに、本研究課題で確立した合成系に基づき、他元素との組み合わせに展開してMo-V-O類縁体を合成し、優れた触媒能を有するものを新たに見出した。

酸化スズ担持白金触媒の金属-担体間相互作用については、共同研究者の江口浩一(京都大学工学研究科教授)によって研究が継続されている。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) モンモリロナイト触媒上でのシリル化

プロトン交換モンモリロナイトにアシルシランを反応させると、固体表面に活性シリル種が形成される。このシリル種はアセタールおよびアルケンのアシル化反応に高い触媒活性を示した¹⁾。

(ii) 固体塩基触媒を用いるグリセリンの転化

超臨界メタノール存在下アルカリ土類金属酸化物を触媒に用いることで、グリセリンから乳酸メチルを合成できることを明らかにした(八嶋建明、日秋俊彦、星琢麿、「乳酸エステルの合成方法」、特開2012-229189)。

(iii) Mo₃V_{0x} 酸化物触媒

ユニット法によりMo-V-O酸化物の合成に成功したことを受け、科研費基盤研究A「酸素八面体金属酸化物モレキュラーシーブの創成と新触媒機能」(2008~2010年度)において、5族(V, Nb, Ta)、6族(Mo, W)の元素との組み合わせへと発展させ、部分結晶性ながらマイクロ細孔性を有するMo-V-O酸化物類縁体の合成に成功した。アニソールのベンジルアルコールによる固液相触媒反応に応用したところ、NbとTaからなる物質は酸触媒として優れた性能を有していることがわかった。グリセロールの脱水反応によるアクロレイン合成に適用したところ、特にW-Nb-O複合体は、水存在下でも70%を超える選択率でアクロレインを与え、高い酸触媒能を示した²⁾。また、W-Ta-O複合体は、酢酸の気相光酸化分解活性を有し、光触媒機能を示した。

Mo-V-O酸化物のマイクロ細孔特性を詳細に検討したところ、還元を受けると金属酸素結合

が伸張し、マイクロ細孔径が減少することを見出した。マイクロ細孔径は物質の酸化・還元状態で制御でき、触媒反応する小アルカン分子のサイズに適合したときに初めて高い触媒活性が発現する効果が示唆された。

(iv) 酸化スズ担持白金触媒の金属-担体間相互作用

酸化スズ担持白金触媒とアルミナ担持白金触媒における CO 選択酸化反応特性の比較検討として、還元処理が及ぼす影響を確認した。温度制御された還元分析によって、室温より低い温度で酸化スズ担持白金触媒上の白金種の還元が開始されることが確認された。アルミナ担持白金触媒の場合、還元温度の上昇によって触媒活性が向上したのに対し、酸化スズ担持白金触媒では 25℃という低温でも触媒活性が向上し、90℃で最大の活性度を示した。アルミナ担持白金触媒では、CO 吸着量と触媒活性とに相関性が認められたが、酸化スズ担持白金触媒では認められなかった。これによって、還元処理によって活性化された白金種が CO 酸化に寄与することが示唆された³⁾。

② 社会・経済的波及効果

Mo-V-O およびその類縁体の合成に成功した金属酸化物触媒調製法は、有用な新触媒の創出につながるとともに、精緻な触媒デザインの実現にもつながる技術となる。

酸化スズ担持白金触媒の CO 選択酸化反応特性の解明は、燃料電池への改質ガス利用の動きが盛んになり、水素リッチ雰囲気における微量 CO の酸化に対し、より高選択性を有する触媒が必要とされている背景もあることから、燃料電池の劣化を防ぎ、長寿命化につながる上での基礎的な知見を提供しうる。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Motokura K, Matsunaga S, Miyaji A, Yashima T, Baba T, "Solvent-induced selectivity switching: Intermolecular allylsilylation, arylsilylation, and silylation of alkynes over montmorillonite catalyst", *Tetrahedron Letters*, 52, 6687-6692 (2011).
- 2) Omata, K., Izumi, S., Murayama, T., Ueda, W. " Hydrothermal synthesis of W-Nb complex metal oxides and their application to catalytic dehydration of glycerol to acrolein", *Catalysis Today*, in press.
- 3) Yamaguchi, N., Kamiuchi, N., Muroyama, H., Matsui, T., Eguchi, K. "Effect of reduction treatment on CO oxidation over Pt/SnO₂ catalyst", *Catalysis Today*, 164, 169-175 (2011).

④ その他

研究代表者の八嶋は、2008 年度石油学会国際交流功績賞を受賞した。

共同研究者の上田渉は「複合酸化物触媒の構造と接触酸化反応に関する研究」で 2009 年に触媒学会賞を、2011 年に「構造ユニットの高次制御による酸化反応用複合酸化物触媒の開発」で 2011 年に石油学会学会賞を受賞した。また江口浩一は、「金属-酸化物間の相互作用を利用した燃料・エネルギー変換触媒の開発」で 2012 年に触媒学会学会賞(学術部

門)を受賞した。

また田畑研二(宮崎大学工学部教授)は、光触媒により非可食バイオマスからバイオエタノールを得る手法を開発し、文部科学省特別教育研究経費研究推進事業「無機・生体触媒反応によるセルロース性資源などのバイオ燃料およびバイオ有価物への変換プロセスの開発」(2009～2013年度)において、グループリーダーとして事業を推進している。

本研究課題にCREST研究員として参加した研究者のうち、野口秀典は物質・材料研究機構、国際ナノアーキテクニクス研究拠点研究員に、鈴木俊雅が琉球大学理学部海洋自然科学科化学系の准教授にポストを得て、研究を継続している。

3.2 2003 年度採択課題

3.2.1 精密自在制御型ナノ触媒の創製(山元公寿)

(1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

研究代表者らが見出した新現象「多段階放射状錯形成」(分子の内側から外側に向けて、放射状にしかも段階的に金属イオンが集積される現象)と独自の物質「フェニルアゾメチン dendrimer (DPA)」を基盤として、精密な金属集積法の確立と、環境ナノ材料への実用性の実証を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) 精密自在金属集積法

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を確立するため、まず 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、20 種類以上の dendrimer 誘導体の合成に成功した。

化学修飾により dendrimer への金属集積の順の制御を可能とし、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(図 3-7)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方法として、他に類例がない金属有機精密ハイブリッド材料の創製につながる。

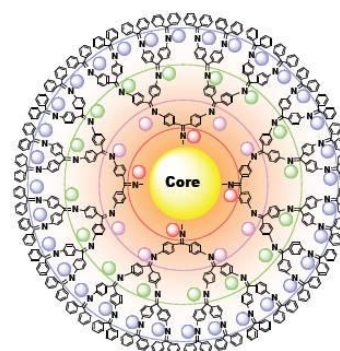


図 3-7 4 種ヘテロ金属集積高分子錯体

(ii) 精密金属クラスター

凝集のためそれまで報告例のないサブナノサイズ(粒径 1nm 以下)の酸化チタン粒子の合成に挑戦した。DPA を鋳型として、14 個のチタン錯体を集積し、基盤上で加水分解することによって、世界最小の 1nm 酸化チタン粒子の合成に成功した(図 3-8)。

本手法を駆使して 6、14、30 個のチタンを集積し、それぞれ 0.7、0.9、1.2 nm の酸化チタン粒子サイズを制御した。サイズの減少とともにバンドギャップが 3.0eV から 3.6eV へ広がり、酸化チタンで初めて量子サイズ効果が確認された。

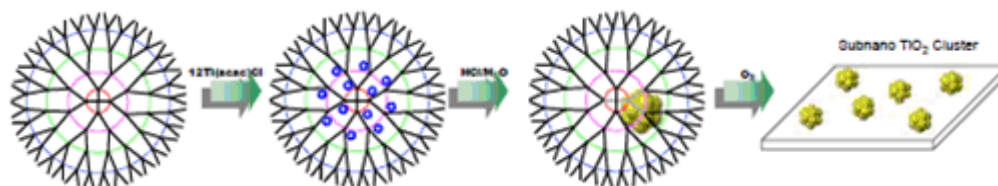


図 3-8 DPA を鋳型とするサブナノ酸化チタンクラスター

(iii)多電子移動触媒への展開

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 dendrimer 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ところ、従来報告例のある均一触媒で最も高い $-0.7V$ (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。

(iv)クリーンエネルギー変換にむけた長寿命電荷分離

コアに光反応中心となる亜鉛ポルフィリンを導入した DPA を合成し、常温での電荷分離過程を解析した。それまで常温均一系の電荷分離寿命の最高値は 300 マイクロ秒であったが、DPA では 5 ミリ秒以上の電荷分離に成功した。一般的には電荷分離の効率は距離が増加するほど指数関数的に低下するが、この常識に反して dendrimer の世代数が 1 から 4 へと大きなシェルになるほど電荷分離効率が増加し、最も大きなシェルを持つ第 4 世代では 1 に近かった。

この DPA を色素上にコートした色素増感太陽電池を試作し、エネルギー変換効率を従来の 30% 以上向上させる事に成功した。

(v)堅い樹状高分子に内包された金属微粒子触媒の開発

精密金属集積能を利用し、 60 個のロジウムナノ粒子を内包する dendrimer を調製し、オレフィンの水素化反応について検討した。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 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、このロジウムナノ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な保護と金属粒子へのアクセス性という、相反する機能を両立できる新しい保護剤として、幅広い反応で応用が考えられる。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Nakajima R, Tsuruta M, Higuchi M, Yamamoto K, "Fine Control of the Release and Encapsulation of Fe Ions in Dendrimers through Ferritin-like Redox Switching", *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1630-1631 (2004).
- 2) Satoh N, Nakashima T, Yamamoto K, "Metal-assembling Dendrimers with a Triarylamine Core and their Application to a Dye-Sensitized Solar Cell", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13030-13038 (2005).
- 3) Imaoka T, Tanaka R, Arimoto S, Sakai M, Fujii M, Yamamoto K, "Probing Stepwise Complexation in Phenylazomethine Dendrimers by a Metallo-Porphyrin Core", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13896-13905 (2005).

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

研究代表者の山元は、本研究課題終了後も、科研費基盤研究 A「多金属協奏機能を目指した精密ヘテロ金属集積ナノ材料の創製」(2007～2010 年度)、科研費新学術領域研究「デンドリマーによる配位プログラミング」(2009～2013 年度)、科研費基盤研究 B「デンドリマー超分子組織体の創製」(2012～2014 年度)、および JST CREST 研究領域「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」領域の研究課題「新金属ナノ粒子の創成を目指したメタロシステムの確立」(2010～2015 年度)の研究代表者として、精密自在金属集積法と、サブナノ金属微粒子の精密合成法の発展に注力している。

特に、サブナノ白金微粒子の精密合成の成功と、粒径と触媒能の相関を明らかにした成果が注目を集めた。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) 精密自在金属集積法

金属微粒子のデンドリマー内への安定な内包を目指したカプセル化を実現するために、DPA の最外層(4 層)にドデシル置換トリフェニルカチオンを集積させて、非対称デンドリマーとしてドデシル DPA の合成を行なった。これにより内包金属の漏れ出しの少ないカプセル化に成功した。さらに、ドデシルフェニルアゾメチンデンドリマーの CHCl_3 又はヘプタン溶液の、マイカ基板への単純な滴下キャスト法により、繊維状の集合体の形成に成功した。アルキル基の疎水性相互作用、DPAG2 部位の平面構造により、溶媒揮発過程で自己集合し、繊維構造を形成したと考えられる。トルエン中で CuCl_2 がデンドリマーに配位されると、小胞状の自己集合構造が得られた¹⁾。

(ii) 精密金属クラスター

本研究課題で世界最小の酸化チタン粒子の合成に成功した手法を白金に応用した。前駆体である塩化白金(IV)を DPA に集積し、これを還元剤で処理することで白金 0 価を得た。金属核間の融合をデンドリマー内の限定されたドメインで行うことによって、構成原子数の明確なクラスターを得ることができる(図 3-9)。

この方法で合成できる白金クラスターは、鑄型とする DPA に精密充填できる金属数である 12, 28, 60 個の白金を含むもの 3 種類である。

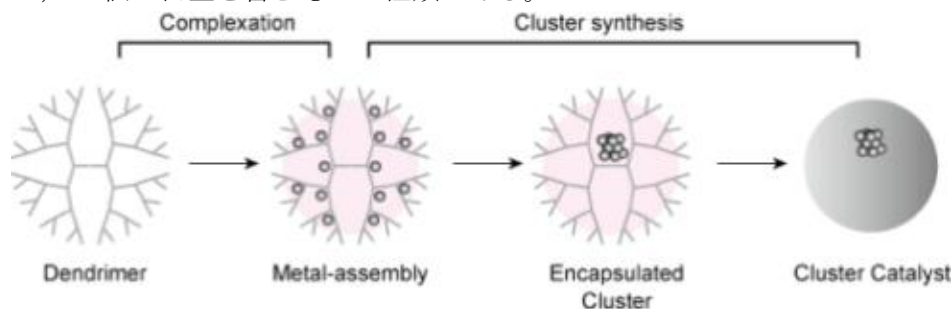


図 3-9 デンドリマーによるクラスター精密合成のスキーム

(出典) 東京工業大学資源化学研究所ホームページ

(<http://www.res.titech.ac.jp/~documents/rescurrent/1105/res1105.html>)

それぞれの構成金属原子数のクラスターについて TEM 観察を行うと、構造モデルから予想される粒径と一致する、それぞれ 0.9、1.0 および 1.2 nm の直径を持った、粒度分布の全くない(ヒストグラムの分散が TEM の分解能以下である)均一な粒子像が観察され、高密度に集合した状態においても粒子間の融合(凝集)なく粒径を保持していた。

それぞれの白金クラスターの触媒活性を評価したところ、クラスターサイズが小さくなるに従って触媒活性が向上していること、そして最もサイズの小さな白金 12 原子クラスター(粒径 0.9 nm)の触媒活性が、従来の市販カーボン担持白金微粒子触媒(粒径 2-4 nm)に比べて最大で 13 倍になることが確認された(図 3-10)。さらに、構成原子数 28 と 12 のクラスターを比較すると、表面原子の割合増加以上に活性の向上が見られ、クラスターの微小化によって白金表面自体の活性が向上したと判断された。

本研究成果についての発表論文²⁾は、発表後 3 年足らずの本追跡調査時点で被引用件数が 60 件に達しており、山元が研究課題終了以降発表した論文の中では最も多い。また、アメリカ化学会(ACS)の化学情報誌 Chemical & Engineering News の 2009. 07. 27 号において、“Smaller Is Better”というトピックで取り上げられた。

デンドリマーに集積出来る金属は一種類のみではなく、錯形成定数の差を利用して様々なバリエーションの混合錯形成も可能なので、単一金属クラスターから複数金属クラスターへの展開を図り、触媒の応用範囲を拡大した。本研究課題でも共同研究者であった西原寛(東京大学大学院理学系研究科教授)との共同研究で、ロジウム-鉄合金ナノ粒子を創製した。オレフィンの水素化においてロジウム-鉄合金ナノ粒子は、純ロジウムナノ粒子に比較してより優れた触媒活性を示し、さらには、Wilkinson 触媒では不可能であったニトロアレーンの水素化においても、ロジウム-鉄合金ナノ粒子は優れた触媒活性を示した。この成果は、Angewandte Chemie の巻頭論文(Frontispiece)として掲載された³⁾。

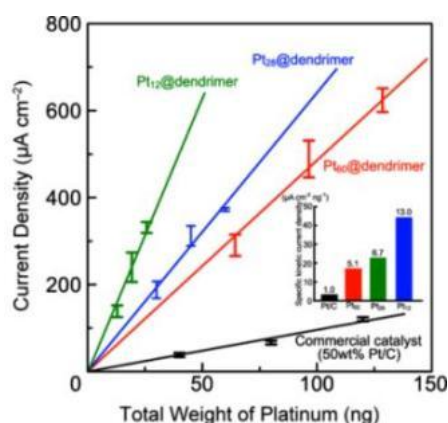


図 3-10 各白金クラスター修飾電極による酸素還元触媒活性(挿入図)重量あたりの活性(出典は図 3-9 と同じ)

② 社会・経済的波及効果

サブナノサイズの金属微粒子まで精密かつ安定的に合成できる技術を確認したことは、その用途として想定される発光素子や太陽電池、触媒などの有用な機能材料の開発の進展に貢献する成果である。複合金属錯体の合成も可能であることが示されているほか、金属以外の有機カチオン類も DPA に取り込むことができ、展開できる産業分野はさらに拡大すると見られる。

白金は燃料電池製造コストの大半を占める希少金属であり、電池製造コストの低下と資源保護の観点の両面から、使用量の大幅な削減が望まれている。白金 12 原子クラスターから精密合成されたサブナノ白金微粒子が、従来の市販カーボン担持白金微粒子触媒の 13 倍の触媒活性を示したという成果は、サブナノ化によって燃料電池触媒としての白金使用

量を大幅に減らせる可能性を意味するもので、この研究成果は、2009年7月27日付の日経産業新聞で「燃料電池触媒、白金使用量13分の1に、慶大、1ナノ大の微粒子作製」の見出しで報じられたほか、テレビ東京系列の情報番組「ワールドビジネスサテライト」の特集「脱レアメタル～素材・新時代を拓け」の中でも本研究成果が紹介されるなど(2010年4月8日放送)、学術的のみならず社会的にも関心を集めた。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Ochi Y, Sakurai K, Azuma K, Yamamoto K, "Phenylazomethine dendrimers with soft aliphatic units as metal-storage nanocapsules and their self-assembled structures", *Chemistry - A European Journal*, 17, 800-809 (2011).
- 2) Yamamoto K, Imaoka T, Chun W.-J, Enoki O, Katoh H, Takenaga M, Sono A. "Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions", *Nature Chemistry*, 1, 397-402 (2009).
- 3) Nakamura I, Yamanoi Y, Imaoka T, Yamamoto K, Nishihara H "A uniform bimetallic rhodium/iron nanoparticle catalyst for the hydrogenation of olefins and nitroarenes", *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 5830-5833 (2011).

④ その他

一連の研究成果に基づき、山元は2008年に日本化学会学術賞を、2012年に文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)を受賞した。

人材育成に関して、CREST 研究員として本研究課題に参加した佐藤宗英は物質・材料研究機構の環境・エネルギー材料部門太陽光発電材料ユニット超高効率太陽電池グループ研究員にポストを得て、研究を継続している。博士院生として参加した木本篤志は甲南大学講師として研究を継続している。

3.3 2004年度採択課題

3.3.1 分子の特性を最大に引き出すナノサイズ構造体がつくる場の研究(中村振一郎)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

① 研究のねらい

生体をナノ構造体として観ると、化学エネルギーを極限的な高効率で力学エネルギーに変換している。現代の工業製品は、部分的に高効率であっても系全体としては生体に到底及ばず、排出エントロピー増加という難問に直面している。本研究は生体が熱ゆらぎの中で機能するのは、空間階層と時間階層にカップルしてたたみ込まれた精妙なメカニズムにあると考え、計算科学とナノ領域実験科学の融合によりその原理に迫り、場が如何に機能を決定しているかを学び、環境負荷最小の新材料の創製を目指した。

② 期間中の研究成果

(i) 基幹となる成果

辻井らの発見したアルキルケテンダイマー(AKD)フラクタル表面を実験と理論から出現する源を探り、さらにデザインする要素を明らかにした。まず熱力学的側面から、ある準安定状態を経て最安定状態にむかう経路を経ることによって初めてフラクタル表面が出現することを実証した。準安定状態を持たないものからは出現せず、偶然みいだされたAKDでなくともこれは可能であることを実証した。トリステアリンもフラクタル表面状態に行く前に準安定(α 相)を経ることで、フラクタル表面となることがわかった。次に分子論的側面から現在までの知見を総合すると、分子が枝分かれ構造を持つ場合にのみ準安定相を経由しフラクタル表面が現れることを確認した。これらの示唆するのは「系が時間空間の非対称点を持ち、その分岐点を経由するときのみ、フラクタル構造が自己組織化する」ということである。準安定相への移行とは時間の非対称であり、分岐を有する分子構造とは空間的非対称である。

(ii) 関連する成果

・ジアリアルエテンへの光照射による発毛表面の形成、および唐草模様の形成

内田らは、ジアリアルエテンに紫外光を照射すると平滑面が発毛表面(フラクタル面)に変化し、次いで可視光を照射すると平滑面に戻ることを実験的に見出した。これはフォトクロミック有機結晶内への光刺激で光異性化体が形成され、部分的に準安定構造を生成し、それらが時間とともに自己集合してフラクタル表面が出現したことになる。

辻岡らは、ジアリアルエテンのアモルファスからの結晶成長を観測して唐草模様の形成を発見した。アモルファス状の開環体には光学異性体が共存するが、結晶化が起こる際には自己分晶により左右の光学異性体が各々左回りと右回りに別々に自己分晶化がおり、結果として唐草模様が出現することをレーザー偏光顕微鏡で旋光角測定により実証した。

・分子の応答に含まれる「ゆらぎ」のメカニズムの解析

自己組織化構造の出現としてフラクタル構造が現れることを上記の実験結果先行で進めてきた。一方、結晶成長にいたる臨界現象にはゆらぎが必ず介在し、そこでは過去履歴のメモリー性が重要な問題となることが相転移の物理学によって示唆されている。実験研究と併走しながら計算科学陣はこの問題に取り組み、「光応答分子はそのおかれた場に応じて光反応量子収率にゆらぎを呈する」(九大入江研、単一分子の蛍光測定)という不思議な観測事実のメカニズム解明に成功した。分子の特性(単一分子内エネルギー移動)にその秘密が存在するのでは無いことを検討したのち、分子と場の相互作用にその秘密が存在することを明らかにした。光応答機能性分子とそれを包みこむポリマー空間(場)の相互作用はガラス転移点 T_g に依存するという実験事実に対して初めて分子論的描像“多重局所停留点モデル”を提出した。

③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Fukaminato T, Uemoto T, Iwata Y, Yokojima S, Yoneyama M, Nakamura S, Irie M, “Photochromism of Diarylethene Single Molecules in Polymer Matrices” *Journal of the American Chemical Society*, 129, 5932 (2007).
- 2) Uchida K, Izumi N, Sukata S, Kojima Y, Nakamura S, Irie M, “Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic Diarylethene Microcrystalline Surface”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 6470 (2006)
- 3) Tsujioka T, Iefuji N, Jiapaer A, Irie M, Nakamura S, “Hole-injection isomerization of photochromic diarylethene for organic molecular memory”, *Appl. Phys. Lett.* 89, 222102 (2006)

(2) 本研究課題終了後の継続と発展状況

本研究課題終了以降も、研究代表者の中村は、本研究課題で対象としたジアリールエテンの計算科学による特性解析を、科研費特定領域研究「計算科学によるジアリールエテンの解析」(2008~2010年度)で進め、ジアリールエテンの極限性能発見、広義にはフォトクロミック化合物の用途開発につながる解析結果を提供することを目的とした。さらに広義なフォトクロミズムへの展開として、光合成の初期過程を研究テーマとして課題設定するに至った。

① 科学技術の進歩への貢献

(i) ハスの葉 lotus effect とバラ花卉 petal effect の再現

本研究課題における成果に基づいて、さらに研究を進め、内田、辻井、入江らの共著論文で新たな成果を発表した。ハスの葉は超撥水性であり、水滴の接触角が($161.0 \pm 2.7^\circ$)、滑り角が 2° であり、水滴は葉をわずかに傾けただけでコロコロと転がる(lotus effect)。バラの花卉も超撥水性であり、水滴の接触角は 152.4° である。しかし、水滴は花卉を傾けても転がらず、逆さにしても落下しない(petal effect)。

かかる自然現象を人工のジアリールエテン結晶で再現するための条件の解明に成功し、これによって、表面の超撥水性を制御する可能性を示した¹⁾。



a) ジアリアルエテン結晶に紫外光を照射して 30°C で 24 時間保持した。表面はフィブリル結晶である。水滴の接触角は、 $(162.9 \pm 0.8)^\circ$ 、滑り角は 2° である(「lotus effect」)。

b) ジアリアルエテン結晶に紫外光を照射して 70°C で 3 時間保持し、さらに紫外光を照射して 50°C で 1 時間保持した。表面はロッド結晶およびフィブリル結晶である。水滴の接触角は、 $(164.1 \pm 0.9)^\circ$ であるが、逆さにしても落下しない(「petal effect」)。

図 3-11 lotus effect と petal effect

(出典)科学研究費補助金研究成果報告書「光により誘起される超撥水性・超親水性表面」(研究代表者・龍谷大学理工学部 内田欣吾、2011 年)

(ii) 新規なジアリアルエテン

TiO₂ および V₂O₅ 表面の光照射による表面濡れ性は、超撥水性(接触角 $>150^\circ$)から超親水性(接触角 $<10^\circ$)まで広範囲に変化させることが可能である。すでに内田と中村は、ジアリアルエテンにおいて接触角を $122^\circ \sim 163^\circ$ 範囲に変化させていたが、さらに広げることを目指した。ジアリアルエテンのチオフェン環上にスルホン(SO₂)基を導入することによって超撥水性(接触角 $>150^\circ$)から親水性(接触角 $<90^\circ$)まで可逆的に変化させることに成功した²⁾。

② 社会・経済的波及効果

本研究課題は、「生物を生かして機能させている原理(複雑系・非決定論的)」と「人が作ったマシンを律している原理(決定論的)」は根本的に異なるものであり、量子論に立脚して理論・シミュレーション計算によりその解明に向かうことが、環境エネルギー問題の究極の解につながるという、分子論的サイエンスの考え方に基づいた基礎研究である。

本研究課題およびその後の研究で主たる対象となったジアリアルエテン、広義にはフォトクロミック化合物と呼ばれる物質の応用例としては、調光材料、光記録材料、ホログラム材料などが一般には想定されているが、ジアリアルエテンでハスの葉とバラの花弁の撥水現象の違いを再現した結果は、物質を物質として見ただけの場合には考えられなかった用途にも展開できる可能性があることを示している。

中村は理化学研究所から聘研され、社会知創成事業イノベーション推進センターに中村特別研究室が設置された(第一期は 2011 年 1 月 1 日から 2014 年 3 月 31 日まで)。ここにおける研究課題の本質は本研究の発展である。テーマは、光合成を始めとする生体系柔構造が実現している高効率の化学反応に着目し、その構造と機能の解明をシミュレーションの手法によって取り組むことを謳っており、量子化学を始めとした分子レベルの計算科学と独自のゆらぎ解析による信号処理技術を用いるのが特徴である。生体系柔構造の機能発現

の基礎に立つ人工デバイスの基本設計とその構築を目指すとしており、徹底して自然から学ぶことが環境負荷低減工業の究極の解になるというコンセプトが波及した一例である。

③ 上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Uchida K, Nishikawa N, Izumi N, Yamazoe S, Mayama H, Kojima Y, Yokojima S, Nakamura S, Tsujii K, Irie M, "Phototunable diarylethene microcrystalline surfaces: Lotus and petal effects upon wetting", *Angewandte Chemie - International Edition*, 49, 5942-5944 (2010).
- 2) Uyama A, Yamazoe S, Shigematsu S, Morimoto M, Yokojima S, Mayama H, Kojima Y, Nakamura S, Uchida K, "Reversible photocontrol of surface wettability between hydrophilic and superhydrophobic surfaces on an asymmetric diarylethene solid surface", *Langmuir*, 27, 6395-6400 (2011).
- 3) Hatakeyama M, Nakata H, Wakabayashi M, Yokojima S, Nakamura S, "New Reaction Model for O-O Bond Formation and O₂ Evolution Catalyzed by Dinuclear Manganese Complex", *J. Phys. Chem. A*, 116, 7089-7097 (2012).

④ その他

人材育成に関して、本研究課題に CREST 研究員として参加した横島智は、東京薬科大学医療薬物薬学科薬学教育推進センターの准教授に、同様に谷林慧は一関工業高等専門学校にポストを得て、研究を継続している。

第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況

4.1 研究領域からの研究成果事例

追跡調査時点において、科学技術イノベーション創出に資する展開をしていると思われる数事例について、研究代表者にインタビューを行い、基礎研究からの展開について本章でまとめた。

4.1.1 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製(魚住泰広)

4.1.1.1 研究の概要

(1) 研究テーマの状況

インタビューで CREST 研究領域における成果が以下の 2 つの研究テーマに発展していることが判明した。

①PF₆CO₂ (パーフルオロカーボン) 代替洗浄剤としてのカルボン酸型界面活性剤の開発

NEDO「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の研究課題「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」(2008～2011 年度)の「ナノ触媒を利用した水中不均一条件での酸素酸化反応の開発研究」においてカルボン酸型界面活性剤の実用化に向けて研究を実施した¹⁾。

②両親媒性レジン担持貴金属触媒から両親媒性レジン担持卑金属触媒への展開

CREST 研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」の研究課題「有機合成用鉄触媒の高機能化」に共同研究者として参画して、両親媒性レジン担持触媒に関する本研究課題の成果を貴金属から卑金属に拡張するためにカナダのマギル大学と共同研究中である。

4.1.1.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

①不斉触媒系：鈴木－宮浦反応の不斉化

3 章における記載事項に特に追加すべき点として、不斉鈴木－宮浦反応の反応時間が従来の 7 日間から 12 時間へと大幅に短縮されたことが挙げられる。これにより実用性の面でも大きな進展を見せた。

②金属粒子触媒系：「分子もつれ」による触媒の高 TOF (触媒回転頻度：単位時間当たりの触媒回転数) 化

金属を不溶性ポリマー担体内に強固に閉じ込める「分子もつれ」によって高 TOF 触媒の開発に成功した。本触媒は金属等の不純物の漏洩が極端に少ないため新しい医薬品等の製

造に応用される可能性がある。

③両親媒性レジン担持貴金属触媒から両親媒性レジン担持卑金属触媒への展開

カナダのマギル大学との共同研究において、両親媒性レジン担持鉄触媒によってアルケンの水素化によりアルカンを生成することに成功した²⁾。反応時間、コストにおいて従来のパラジウム触媒を凌駕するものである。英国王立科学誌「グリーンケミストリ」オンライン版に掲載された(2013年6月28日、化学工業日報)。本研究課題の成果を貴金属から卑金属に拡張することに成功した事例である。

(2) 社会経済への波及と展望

①金属錯体触媒系:N,N,N',N'-テトラアリール-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)類縁体の実用化に向けての事例

本研究課題期間中の成果(両親媒性共重合レジン水中不均一金属錯体触媒)を基盤にして、実用化に向けてNEDOプロジェクトに発展した。両親媒性共重合レジン担持パラジウム錯体触媒を用い、水中不均一条件で芳香環のアミノ化反応(Buchwald-Hartwig 反応)を実施し、対応するアリールアミン類のクリーン合成を実現した(図 4-1)。

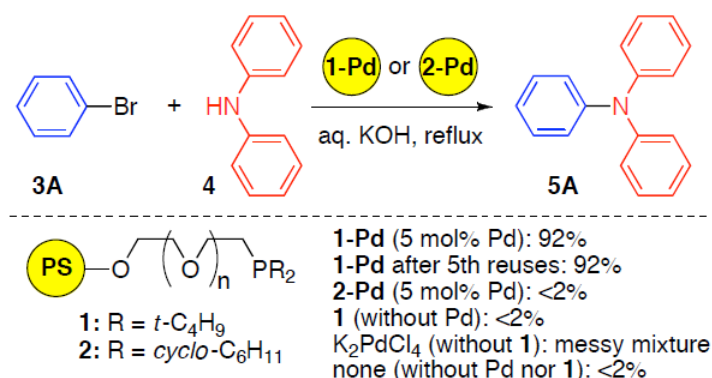


図 4-1 トリアリールアミン類のクリーン合成系

(出典) NEDO GSC セミナー ―持続的社會のための環境共生化学―
資料「不均一パラジウム触媒による水中での芳香族アミノ化反応」^a

次に、この合成系を用いて、有機 EL デバイスのホール輸送材として有用な化合物群である、TPD 類縁体の合成に成功した。この合成法について、株式会社カネカと共同で特許を国際出願した³⁾。

②金属粒子触媒系：精密電子デバイスの洗浄に用いられる PFC(パーフルオロカーボン)

代替洗浄剤として期待されているカルボン酸型界面活性剤の実用化に向けての事例

本研究課題期間中の成果(両親媒性共重合レジン水中不均一ナノ金属粒子触媒)を基盤にして、実用化に向けてNEDOプロジェクトに発展した。電子デバイスの一部の精密洗浄工程

^a <http://www.nedo.go.jp/content/100081805.pdf>

では現在もなお PFC を用いているが、その温室効果は非常に高く、大きな環境負荷をもたらしている。一方、代替品と目されているアルキルオリゴ(オキシエチレン)カルボン酸は、従来の方法では、高純度で合成することが困難であった。NEDO プロジェクトにおいて、両親媒性高分子担持白金ナノ粒子触媒を用いたドデシル(オキシエチレン)エタノールの酸化反応は水中で 1 気圧の酸素雰囲気下、十分な基質変換率と化学選択性をもって進行し、また触媒の回収再利用性も十分であり高純度の標的カルボン酸を与えることが見出された(図 4-2)¹⁾。

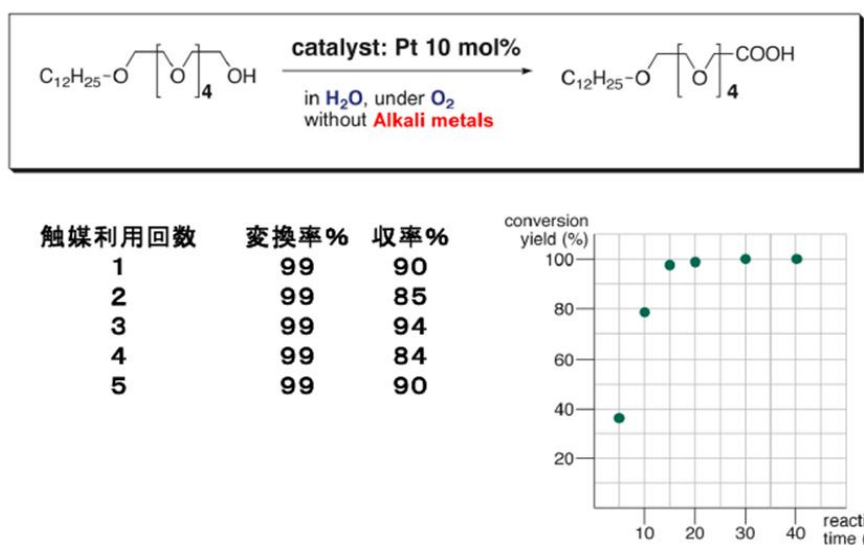


図 4-2 アルキルオリゴ(オキシエチレン)カルボン酸合成¹⁾

この成果を基盤にして、事業化を目指して A 社と共同研究中である。

③両親媒性レジン担持触媒試薬の実用化に向けての事例

本研究課題期間中及び終了後に開発された各種の両親媒性レジン担持触媒の一部は、すでに和光純薬が試薬として販売中であり、さらに他の両親媒性レジン担持触媒も販売準備中である。

④両親媒性レジン担持水中不均一触媒の展望

本触媒は、有機合成反応を水中で実施し、しかも、TOF も大きく、回収再利用もろ過だけでよいので実用性も兼ね備えている。水系のみならずイオン性液体系、フローラス系などでも該媒体になじむシステムを設定すれば適用可能である。一方、両親媒性レジン内部に生成した有機物が蓄積し反応を阻害するという課題を克服するためにフローシステムを提案している。例えば、本触媒をカートリッジに詰めて反応液をフローさせればよく、攪拌装置が不要である、精製プロセスが簡略化できる等の多くのメリットが考えられる。将来、多くの化学プロセスを代替する可能性がある。

4.1.2 高度に制御されたナノ空間材料の創製(黒田一幸)

4.1.2.1 研究の概要

(1) 研究テーマの状況

インタビューで本研究課題における成果が以下の3つの研究テーマに発展していることが判明した。

①Ti含有メソポーラスシリカ酸化触媒

文部科学省の「元素戦略プロジェクト」の採択課題「ケイ素酸素系化合物を用いたメソ構造材料の合成と機能設計技術の確立」(黒田一幸)(2008~2012年)で、辰巳敬教授(東工大)との共同研究を実施した。

②シリカメソ多孔体によるCO₂/CH₄の分離

同じく「元素戦略プロジェクト」における研究である。

③生体応用可能なシリカメソ多孔体

同じく「元素戦略プロジェクト」における研究である。

4.1.2.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

①層表面をイミダゾリウム塩で修飾したアニオン交換性層状ケイ酸塩

3章における記載事項に特に追加すべき点として、黒田らが新規なアニオン交換性層状ケイ酸塩の精緻な創製に成功するまではMgとAl系を中心とする層状複水酸化物のみしか知られておらず、黒田らの成功によって、初めて層状ケイ酸塩の可能性を大きく広げることができたという事実が挙げられる。

②高規則性金属メソ多孔体

追加すべき事項としては、本研究課題期間中に、鋳型法によるシリカナノ粒子の作製方法、担持させた金属の蒸気還元、固相還元の条件などを基礎的に十分検討することができたため、メソ多孔体合成法の研究基盤を確立することができた点である。また、本法の展開として、無孔性シリカナノ粒子と金からなる系に適用したところ反応条件によって色々なナノ構造を有する金ナノ構造体が得られ、特に、金の高い結晶成長力に起因する従来にない現象(金がシリカ界面を乖離させながら結晶成長が進む)が起り、表面にナノレベルの凹凸を有する新規な金ナノプレートが得られた。

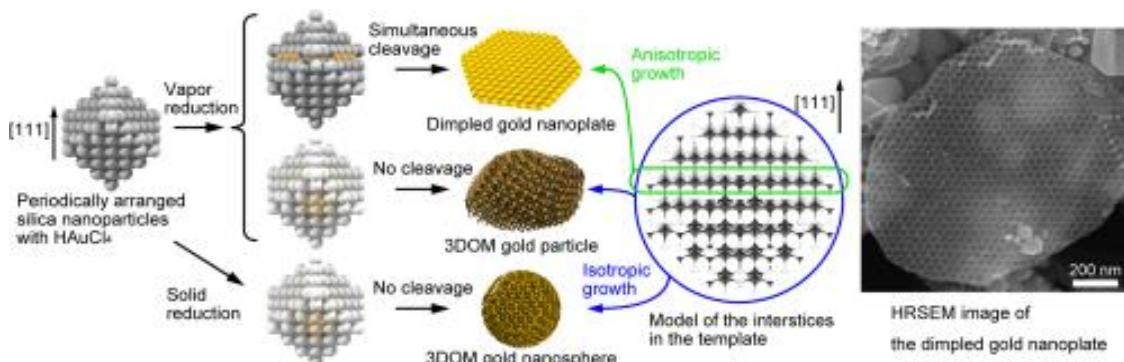


図 4-3 金のナノ構造を得るフレキシブルテンプレート
(出典) 黒田研究室ホームページ²

図 4-3 には、3 種類の形態を示してあるが、特に重要なのはナノプレートである。従来の金のナノプレートでは 001 などの低指数の面が露出していた。本法で作成された金のナノプレートには凹面が存在するので高指数面が存在することになる。近年、金ナノ粒子を用いた触媒反応が注目されているが、本法は金の触媒活性向上に大きく寄与する可能性がある。

③Ti 含有メソポーラスシリカ酸化触媒

「元素戦略プロジェクト」において、本研究課題でのメソポーラスシリカ基礎技術の応用事例として Ti 種の凝集を抑制して Ti 金属のサイトの位置を設計通りに固定できるような技術の確立を目指している。従来は、Ti 金属においては、サイトの位置の制御は困難であったので、より緻密な基礎研究で得られた成果を蓄積して、新興国が簡単には真似のできない技術の構築を目標としている。すでにシクロヘキサンの酸化において従来をはるかに凌駕する TOF (触媒回転頻度：単位時間当たりの触媒回転数) および選択性の実現に成功した⁴⁾。

④シリカメソ多孔体による CO₂/CH₄ の分離

バイオガス中の不純物である二酸化炭素を分離するためのより熱安定性の高い材料が望まれている。「元素戦略プロジェクト」では、層状ケイ酸塩 RUB-51 を SiCl₄ でシリル化後、加水分解して摂氏 400 度で熱処理することによって熱安定性を向上させることに成功した⁵⁾。将来の実用的な分離技術への応用が展望されている。

⑤生体応用可能なシリカメソ多孔体

シリカメソ多孔体の血液適合性が望まれている。元来、シリカメソ多孔体は、空隙が多く生体との接触面積が小さいので、全体が接触するシリカゾルに比較すればはるかに生体にやさしいとされている。「元素戦略プロジェクト」では、さらに、有機シロキサン骨格のメソポーラス粒子を新規に調製することで、血液適合性を大幅に向上させることに成功した⁶⁾。シリカメソ多孔体ナノ粒子のバイオ分野への応用の可能性を示した。

⑥新規なアルコキシシランの合成プロセスの開発における東レダウコーニング㈱との共同研究

100 年前に開発された現行法では塩酸が副生する。副生塩酸の出ないグリーンな合成プロセスの基礎技術を企業と共同で開発することに成功した。

(2) 社会経済への波及と展望

①シリカメソ多孔体の実用化に向けての事例

シリカメソ多孔体の市販品として、黒田の指導により豊田中央研究所が特許を取得し、太陽化学株式会社で量産されており、自由に購入できる。事例として、ナノデシカントという名称で水の乾燥剤への利用が研究されている。DHC 株式会社の消臭剤中にも使用されている。その他、光学材料、熱電材料にも使用が検討されている。特に、熱電特性が期待できる組成のメソ多孔体を熱電材料として用いた場合、細孔の壁面では導電し、規則正しく配列された蜂の巣状の細孔ではフォノン散乱が大きいため、高電気伝導率と低熱伝導率を両立できる可能性がある。熱電変換素子への応用はメソ多孔体の特徴を生かした用途と考えられる。

②メソ多孔体の展望

CREST 期間中は、種々の組成の多孔体を検討したが、ケイ素を使用するシリカメソ多孔体も中心的に研究した一つであった。それが発展して、地球上に最も豊富に存在するケイ素、酸素の利用を目指す「元素戦略プロジェクト」の採択課題「ケイ素酸素系化合物を用いたメソ構造材料の合成と機能設計技術の確立」(黒田一幸)(2008～2012年)プロジェクトにつながった。さらに、最近では、鉄、炭素など貴金属代替元素のメソ多孔体の研究が伸びつつある。これは基礎的なシリカメソ多孔体の研究が、より多様な元素のメソ多孔体に波及したものである。1988年、黒田らはこの成果を世界に先駆け日本化学会春季年会で口頭発表し、1990年にBCSJ(Bulletin of the Chemical Society of Japan)誌に発表した。この論文の被引用回数の年度推移(図4-4)から、この合成が日本発としてメソ多孔体の研究の起点となったと理解される。その後、1992年、モービル社がメソポーラスシリカ(MCM41など)をNatureとJACS(Journal of the American Chemical Society)誌に発表したのを契機にその後猛烈な勢いでメソ多孔体研究が行われるようになった。“mesoporous”をキーワードにした論文数は増加の一途をたどり(図4-4)、合成や構造解析、触媒担体、吸着剤、光学材料、医療分野への応用など多岐にわたり研究されている。

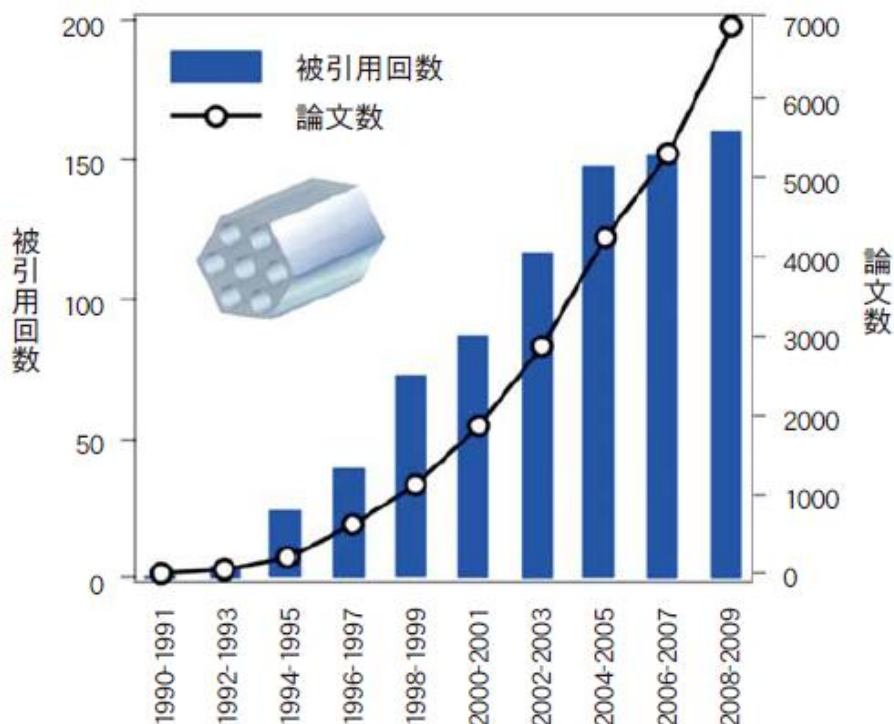


図 4-4 1990～2009 年の論文数と被引用件数の推移グラフ⁷⁾

研究という面では、2013 年 5 月に淡路島で開催された「メソ構造体」国際シンポジウムには全体で 300 名が参加し、その半分は国外からの参加者であった。発表者として参加した寺崎(多孔体の電子線回折による構造解析)、辰巳(ゼオライト触媒)、稲垣(メソポーラス有機シリカ)、福岡(金属担持メソ多孔体)、黒田(シリカメソ多孔体)らは世界トップレベルの研究者である。CREST 研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」は、ナノ構造体分野の拡大発展に寄与し、かつその領域の研究者の成長育成に大きな寄与をもたらしたといえる

他方、実用化という面では、メソ多孔体という概念が出てから 20 年位経過しているが、その間の爆発的といえる発展は見られていない。これはメソ多孔体製造時に使用される界面活性剤のコストが高価であることが原因の一つである。また、長期安定性にも解決すべき課題がある。工場現場で使用する場合、多種多様な条件での使用されるため条件に合った安定性が求められる。現在、これらの問題を解決するための基盤技術が構築されつつある状況にある。メソ多孔体の新しい高付加価値用途が見つければそれが突破口となり今後飛躍的な発展が期待される。

4.1.3 有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製(辰巳 敬)

4.1.3.1 研究の概要

(1) 研究テーマの状況

①新規な Ti-MWW 型ゼオライト触媒としての Ti-YNU-1

辰巳の本研究課題以前の研究成果である Ti-MWW 型ゼオライト触媒については 2000 年に日本の A 社と共同で世界中に基本特許を出願した。その後、本触媒の製法や再現性などについて改善すべきとの指摘もありさらなる基礎研究の必要性を感じていた。本研究課題の資金と時間を得て、合成条件について広範に検討し、再現性についても十分な試験を重ねることができた。その成果として Ti-YNU-1 が得られ⁸⁾、Ti-MWW ならびに Ti-YNU-1 についての報文も相当数発表することができた。Ti-YNU-1 は、層状前駆体由来するゼオライトの層と 3 次元結晶の間の可逆的な構造変換という前例のない手法を用いることによって得られ、過酸化水素を用いるかさ高なアルケンの液相エポキシ化に高い活性を示した。

②水素と二酸化炭素から低級オレフィンを高選択率で製造する合成触媒を用いたプロセスの確立

「人工光合成化学プロセス技術研究組合(文科省と経産省にわたる省間プロジェクト)プロジェクト」において上記テーマで三菱化学工業株式会社、住友化学工業株式会社、及び富山大と共同研究中である。

(2) 研究メンバーの活動状況

2012 年 10 月 1 日に辰巳敬は東京工業大学の理事・副学長(研究担当)に就任した。

4.1.3.2 研究成果の波及と展望

(1) 科学技術への波及と展望

①新規な Ti-MWW 型ゼオライト触媒の合成法の確立

Ti-MWW は、従来の触媒に比較して非常に高活性である。プロピレンから過酸化水素酸化により酸化プロピレンを合成する HPP0(hydrogen peroxide to propylene oxide)法は、従来のクロロヒドリン法では生成酸化プロピレン 1 に対して 1.5 倍の CaCl_2 を副生するのに対して水以外の副生物を生じることはない。HPP0 法はゼオライト TS-1 を触媒として使用して来た。Ti-MWW は TS-1 に比べて活性、選択性、適用溶媒の点で優れており、HPP0 法の触媒として TS-1 に取って代わりつつある。辰巳らの長年にわたるゼオライト触媒に関する知見の蓄積に本研究課題による基礎研究の成果が加わって実用化に向けて前進した。

②らせん性を完全に制御したキラルメソポーラスシリカの合成

CREST 期間中では右手体/左手体の比(キラリティー)は 30/70 であったが、その後の研究

でキラリティーが 0/100 に到達できた⁹⁾ 点は、大きな進歩である。特に、有機物ではなく無機物でかかるキラリティーを実現したことは今後、大きな用途につながる可能性を有している。

③塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカナノ粒子のポアに Ti を導入した触媒

ポアサイズがゼオライトに比較して大であることを利用してテルペンの酸化に関する報文¹⁰⁾ を発表したところ、大きな分子の医薬品、例えばステロイド系医薬品の合成に関心のある B 社との共同研究が進行中である。

(2) 社会経済への波及と展望

①Ti-MWW 触媒の実用化に向けての事例

Ti-MWW の基本特許ならびに本研究課題期間中に発表した基礎的な研究論文(本触媒の製法構築および触媒活性の高い再現性)に着目した BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) 社がこの基本特許を A 社から購入した。BASF 社は、酸化プロピレン 30 万トン/年のプラントをベルギーのアントワープ、米国ニューオーリンズ、およびタイの 3 か所で稼働中である。BASF は Ti-MWW を使用してパイロットプラントを運転中であり、将来的には Ti-MWW 触媒に転換する計画である。転換されれば、副生物が少なく原単位の減少にもつながり、より環境に優しい製造プロセスとして大きな社会経済への波及効果が予想される。なお、辰巳は、この化学工業への貢献が評価されてドイツ化学技術・バイオテクノロジー協会 (DECHEMA) の Alwin Mittasch 賞を 2012 年に受賞した。

②ナフサ分解触媒活性低下の抑制に資するナノサイズゼオライトの合成

本研究領域から発展して NEDO プロジェクトにおいて完成された研究成果である。しかし、近年のシェールガス革命から非常に大きな影響を受けつつある。すなわち、将来、シェールガスが輸入されれば、ナフサの約 5 分の 1 という低価格が予想されるために、日本において近い将来にナフサ分解の新型設備を導入する可能性は乏しくなった。しかしながら、本ゼオライト合成技術は「人工光合成化学プロセス技術研究組合(文科省と経産省にわたる省間プロジェクト)プロジェクト」で今後進められる「水素と二酸化炭素から低級オレフィンを高選択率で製造する合成触媒を用いたプロセスの確立」(辰巳が責任者)に十分に活用される予定である。

③グリーン触媒の展望

BASF 社における状況及び Alwin Mittasch 賞の受賞は日本のグリーン触媒の水準の高さを世界に示すものである。辰巳の研究成果を含め御園生領域の触媒研究は、世界トップレベルである。また、産業技術という点においても住友化学株式会社の触媒(本触媒を用いる硫安の副生を伴わない 6-ナイロン製造法)は世界に誇れる水準である。

4.2 まとめ

本研究領域終了後、研究代表者の多くは新たな研究助成金を得て基礎・応用研究を実施

している。水野の FIRST、黒田の元素戦略プロジェクト、辰巳の人工光合成化学プロセス技術研究組合は、重要な国家戦略への中心的な関与を示している。また、魚住、辰巳、持田の3名が NEDO のプロジェクトで、産業応用を見据えた研究開発が継続された。JST 事業では、魚住、水野及び山元が新たな CREST 研究領域に採択され研究が進められた。

黒田の元素戦略では、「Ti 含有メソポーラスシリカ酸化触媒」、「シリカメソ多孔体による CO_2/CH_4 の分離」及び「生体応用可能なシリカメソ多孔体」の研究において、科学技術イノベーション創出に向けて多様な研究基盤が構築された。魚住の前掲 NEDO では、「TPD 類縁体の合成」及び「精密電子デバイス洗浄用 PFC 代替洗浄剤としてのカルボン酸型界面活性剤の合成」の研究が科学技術イノベーションの具現に向けて進展しつつある。また魚住は新たに採択された CREST 研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」において両親媒性レジン担持貴金属触媒から両親媒性レジン担持卑金属触媒への展開を進めている。辰巳の特筆すべき成果は、辰巳の新型ゼオライト触媒 Ti-MWW である。本研究課題の期間中に行われた本触媒の製法構築および触媒活性の高い再現性が独国 BASF 社の高い評価を得た。その結果、同社の 90 万トン酸化プロピレンプラントでの採用を目指してパイロットプラントで試験中である。遺憾ながら辰巳が本研究課題の成果を発展させ NEDO 「ナフサ分解触媒活性低下の抑制に資するナノサイズゼオライトの合成」で完成させた触媒が、シェール革命の影響で国内での実用化への道が閉ざされている点である。しかしながら、本技術は「人工光合成化学プロセス技術研究組合(文科省と経産省にわたる省間プロジェクト)プロジェクト」で今後進められる「水素と二酸化炭素から低級オレフィンを高選択率で製造する合成触媒を用いたプロセスの確立」に活かされる予定である。

[引用文献等]

- 1) 「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の研究課題「有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発」・「廃棄物、副生物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発」の事後評価第1回分科会資料5-3の事業原簿(公開版)
- 2) Hudson, R. et al. "Highly efficient iron(0) nanoparticle-catalyzed hydrogenation in water in flow", *Green Chemistry*, 15, 2141-2148 (2013).
- 3) 「高分子担持触媒及びこの触媒を用いた芳香族性ヘテロ化合物の製造方法」; PCT/JP2010/56735
- 4) Choi KM, Yokoi T, Tatsumi T, Kuroda K, "A novel route for preparation of Ti-containing mesoporous silica with high catalytic performance by using a molecular precursor tetrakis(tris-tert-butoxysiloxy)titanium", *J Mater Chem. A*, 1, 2485-2494 (2013)
- 5) 元素戦略/希少金属代替材料開発第7回合同シンポジウム、2013年3月29日における黒田一幸パワーポイント資料
- 6) Urata C, Yamada H, Wakabayashi R, Aoyama Y, Hirosawa S, Arai S, Takeoka S, Yamauchi Y, Kuroda K, "Aqueous Colloidal Mesoporous Nanoparticles with Ethenylene-Bridged Silsesquioxane Frameworks", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8102-8105(2011).
- 7) 黒田一幸、NIMS NOW、2010年3月号3ページ
- 8) Fan W, Wu P, Tatsumi T, "A Titanosilicate That is Structurally Analogous to MWW Lamellar Precursor", *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 43, 236-240 (2004).
- 9) Yokoi T, Ogawa K, Lu D, Kondo J.N, Kubota Y, Tatsumi T, "Preparation of chiral mesoporous materials with helicity perfectly controlled", *Chemistry of Materials*, 23, 2014-2016 (2011).
- 10) Yokoi T, Karouji T, Ohta S, Kondo J.N, Tatsumi T, "Synthesis of mesoporous silica nanospheres promoted by basic amino acids and their catalytic application", *Chemistry of Materials*, 22, 3900-3908 (2010).