

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19205020

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Development of Nanomaterials based on Fine-controlled Hetero-metal Assembly for Synergistic Catalysis of Heterometals.

研究代表者

山元 公寿（YAMAMOTO KIMIHISA）

慶應義塾大学・理工学部・客員教授

研究者番号：80220458

研究代表者の専門分野：機能材料化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード： dendrimer、金属集積、クラスター、ナノ触媒

### 1. 研究計画の概要

代表者は、幾何学的に密度勾配をもつ樹状構造体（ dendrimer ）には分子内電子勾配が存在すると予想し、金属集積部位としてアゾメチン（イミン）を有する申請者独自の 共役 dendrimer の合成に成功した。興味あることに第 1 世代 2 3 第 4 世代と中心核の世代の金属配位が完全に終わらないとそれより外側の世代での錯形成が始まらないという、他に類例のない金属イオンの多段階放射状錯形成を世界で初めて発見した。高分子の中に異種金属を数と位置を決めて精密に配置する方法を確立した。

本研究では、他の追随を許していないこの代表者独自の精密金属集積法をヘテロ金属集積としてさらに追求し、ナノ空間に精密に配置された多種金属の相乗効果による多金属協奏機能の解明とナノ材料としての実用性を実証し、格段に研究を進展させたい。

### 2. 研究の進捗状況

#### (1) ヘテロ金属集積法の確立

代表者らのポテンシャル勾配をもつフェニルアゾメチン dendrimer は、イミン配位

サイトに金属イオンを精密に配列させて、所望のポテンシャル勾配の増幅や設計ができる。25種類の金属イオンの集積を可能とし、錯形成定数の大きい順（ $\text{FeCl}_3 > \text{AuCl}_3 > \text{SnCl}_2$ ）に、内側の第1層に鉄、第2層を金で外側の層をスズで飾り付けた異種金属配列させたヘテロ金属集積高分子の合成した。

(2) サブナノクラスター内包 dendrimer の合成  
金属触媒として燃料電池へ応用されている白金微粒子に着目した。サブナノサイズの白金の合成に始めて成功した。白金は酸素還元触媒として機能が発現しているので、酸素還元触媒能の評価法を検討、サブナノクラスター内包 dendrimer 修飾電極を用いた回転ディスクボルトメトリー法を確立した。原子数の比や原子数を制御した白金クラスターの、原子間距離、電子状態を XAFS、XPS、界面 UV-vis、など物理化学計測を駆使し解析した。バルク状態比べ明らかに異なるスペクトルが得られた。

(3) サブナノ酸化物クラスター作製法の確立  
光触媒、環境触媒、光電極として利用できる可視光応答型ヘテロ金属含有酸化チタンクラスターの創製を展開した。

従来まで凝集により 2nm 以下の酸化チタンクラスターの合成は不可能であったが、サブナノサイズの酸化チタン[(TiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]の生成に世界で始めて成功した。バンドギャップの増加が見られ、酸化チタンの量子サイズ効果を初めて観測できた。

#### (4) 白金クラスターの触媒能

代表者らが開発した精密金属集積高分子フェニルアゾメチン dendrimer を鋳型として、個数を精密に制御した白金微粒子の合成を目指した。従来まで合成できなかった原子数 60 個以下の精密サブナノ白金粒子の合成に成功し、従来の原子数約 1000 個の白金触媒を大きく凌駕する高活性が達成できた。

特に市販白金触媒の 50wt% Pt/C に対して、白金原子を 12 個持つクラスターを内包した dendrimer (Pt<sub>12</sub>@TPM G4 dendrimer) では 13 倍以上という、非常に高い質量活性を有することを見出した。従来まで 3nm の白金微粒子が最も触媒能が高いとされた従来の定説を覆し、1nm を切るサブナノ粒子の方が極めて高い活性を示す事を実証できたことは、燃料電池の分野に大きなインパクトを与えるものである。また、コストの低い金属のスズまたはガリウムと白金のヘテロクラスターは還元電位を低下させる事なく、高い活性を示す事も見出した。

### 3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

従来の常識を覆す結果や、世界で初めての物質、事象を見出す事が出来ている。

- (1) これまでできなかったサブナノサイズの酸化チタンを合成に成功
- (2) 酸化チタンの量子サイズ効果を発見
- (3) 白金 12 原子クラスターの合成に成功
- (4) 従来常識を覆し、サブナノ白金触媒が従来触媒より 10 倍以上の高い活性を示す事を発見。

これらの成果は *Nature Nanotechnology*, *Nature Chemistry* へ掲載している。

### 4. 今後の研究の推進方策

白金との異種金属混合クラスターへの展開を強力に押し進める。特に、スズやガリウムなどの安価な金属系は燃料電池の産業界へのインパクトが大きいので、特許出願などの戦略を大学の知財の専門家とも相談して、今後の研究推進を計りたい。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

Size-specific Catalytic Activity of Platinum Clusters Enhances Oxygen Reduction Reactions, K. Yamamoto, T. Imaoka, W. Chun, O.Enoki, H.Katoh, M. Takenaga and A.Sonoi, *Nature Chemistry*, **1**, 397 - 402 (2009)

Preparation of Photoreduced Precise Platinum Nanoparticle, M. Takenaga and K. Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **22**, 511-512 (2009)

Quantum Size Effect in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Finely Controlled Metal Assembly on Dendrimer Templates, N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura and K. Yamamoto, *Nature Nanotechnology*, **3**, 106 - 111(2008)

Heterometal Assembly in Dendritic Polyphenyl-azomethines, K.Takanashi, A.Fujii, R. Nakajima, H. Chiba, M. Higuchi, Y.Einaga and K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.(CSJ)*, **80**, 1563-1572 (2007)

Divergent Approach for Synthesis and Terminal-modifications of Dendritic Polyphenylazo-methines, K.Takanashi and K. Yamamoto, *Org. Lett.(ACS)*, **9**, 5151-5154(2007)

[学会発表] (計 5 件)

Synthesis of Fine-Controlled Metallodendrimers, K. Yamamoto, 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XVIII) & IUPAC4th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IV), Zhenjiang (China) 2008, Oct. 14-18 (Plenary Lecture)

メタロ dendrimer の合成と機能-精密無機合成化学を基盤とする金属超微粒子の創製 -, K. Yamamoto, The 26<sup>th</sup> International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced Microlithography and Nanotechnology, Chiba (Japan) 2009, June 30<sup>th</sup> - July 3<sup>rd</sup> (Plenary Lecture)

出願状況

金属元素のスクリーニングが出来次第、特許を出願する予定。