

平成 23 年 5 月 26 日現在

機関番号：12608

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の創製

研究課題名（英文） Synthesis of Nano-materials of Fine-controlled Hetero-metal Assembly for Cooperative Function of Metal-complexes

研究代表者

山元 公寿 (YAMAMOTO KIMIHISA)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：80220458

研究成果の概要（和文）：

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追求し、ナノ空間に精密に配置された多金属協奏機能を持つナノ材料を創製した。

特筆すべき成果としては以下である。塩化白金はイミン結合と 1 : 1 で定量的に錯形成する。フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型として、金属塩として塩化白金を用い金属集積を実施した。段階的放射状錯形成を利用して、白金原子の原子数を制御できた。この金属錯体をヒドロボレートにより還元し、12 原子、28 原子、60 原子の原子数限定の白金の合成法を確立した。市販白金触媒に比べ 10 倍以上という、非常に高い質量活性を発現させることに成功した(Nature Chem. 2010)。

研究成果の概要（英文）：

In this study, on the basis of our original methodology for fine-controlled metal-assembly cooperative functional nano-materials which metal salts are located in the nano space precisely were produced.

Platinum chloride quantitatively coordinates with imine sites with a 1:1 complex. Platinum metal assembling was carried out metal using phenylazomethine dendrimer as a template. The number of metal atoms was precisely controlled through the stepwise radical complexation in the dendrimer. The platinum-complex was reduced to form a nano-size particle with 0 valence in the dendrimer template. The fine-controlled particle with 12 platinum atoms shows very higher catalytic activity more than 10 times in comparison with a commercial platinum catalyst(Nature Chem. 2010).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	20,400,000	6,120,000	26,520,000
2008 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2009 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
総計	39,400,000	11,820,000	51,220,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：デンドリマー、ナノ材料、分子認識、有機-金属ハイブリッド、量子サイズ効果、金属集積、錯形成

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の有機-金属ハイブリッド材料は、ナノ構造体の中に金属の数を厳密に決めて自在に配置することが強く望まれているが、いまだ実現されていない。従来までは構造体と金属との単なる統計的な複合化に過ぎない。従って、原子数を自在に制御したヘテロ金属錯体の創製法も見当たらない。

## 2. 研究の目的

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、研究を発展させたい。

## 3. 研究の方法

代表者はこの新物質の発見者として精密設計した dendritic 錯体をここ 3 年間でも 20 種類以上新しく合成し、簡便かつ収率高い手法を世界に先駆け蓄積している。それらの知見を総合して必要な物質を選定、これを短期間に合成し各実験に供する。本研究の律速である高世代の dendritic (G3, G4, G5) の量合成 (10g) は大量分取 HPLC を利用、迅速に達成し、錯体合成、物理化学計測などに供する予定である。最終的には、代表者独自の精密金属集積法を確立し、具体的にこれを利用した全く新しいナノ材料が有効な機能材料として展開できる事を実証、新しい方法論の確立から実用性の実証までを推進する。

## 4. 研究成果

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 dendritic 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。金属種を更に拡張し、他の金属種について、錯形成能を確認した。次に集積分子を金属イオンから

設計自由度の高い有機機能分子へ拡張した。ルイス酸性の金属塩がイミンサイトに配位する訳で、当然、有機金属カチオンおよび有機カチオンも集積されると予想し、金属から有機分子へ拡張、既に予備的に dendritic への集積を確認しているトリフェニルメチルカチオン (TPM) を手始めに金属イオンと同様に精密集積法を確立した。

多種のヘテロ金属集積へ展開、原子数が精密に制御された単分散ヘテロ金属クラスターの創製法を確立、多金属の協奏機能の解明を目的とした。金属として特異機能が発現したサブナノサイズの白金と金に焦点を絞り、ヘテロクラスターを合成した。白金は酸素還元触媒として機能が発現しているので、酸素分子と親和性の高い金属との原子数を制御したヘテロクラスターも合成した。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。

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目指した。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  $[(\text{TiO}_2)_{12}]$  のバンドギャップは量子サイズ効果で増加、高い酸化力を発現できる事を確認した。酸化力の強い光触媒能兼ね備え、鉄、銅をドーブにより可視吸収応答の光触媒を実現するため、バンドギャップ内に異種金属のドーブにより準位を形成し、可視光応答の省エネ高酸化力光触媒を検討した。具体的にはチタン錯体と塩化鉄をヘテロ集積した dendritic を高温下加水分解し、ヘテロ金属酸化物クラスターを合成した。

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 dendritic 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触媒が作られ

た。

塩化白金(IV)を白金個数を制御してデンドリマーに集積した(PtCl<sub>4</sub>)<sub>n</sub>@dendrimer (n = 12, 28, 60) を水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより、Pt<sub>n</sub>@dendrimerを得た。UV-vis, XPSにより、白金が0 価微粒子まで還元されていることを確認した。得られたデンドリマー白金微粒子のTEM像を観察すると、非常に小さくサイズの揃った粒子が観察された。ナノ粒子の合成に、デンドリマーが有効なテンプレートとして作用していると考えられる。

白金を 1nm前後まで微小化しても酸素還元触媒能を持つかを確認した。アルゴン下ではほとんど電流が流れなかったのに対し、酸素下では明確な触媒電流(還元電流)を観測した。定量的な触媒能評価を行うため、回転ディスクボルタンメトリー(RDV)測定を行い、各白金使用量における速度論的限界電流値を求めた。これによりデンドリマー内包白金クラスターの触媒能の高さが定量的に明らかとなった。特に市販白金触媒の 50wt% Pt/C に対してPt<sub>12</sub>@TPM G4 dendrimerでも 13 倍以上という、非常に高い質量活性を有することを実証することに成功した。

フェニルアゾメチンデンドリマーを鋳型として、金属塩として塩化白金を用い、ヒドロボレートにより還元した個数限定ヘテロ白金クラスターの合成法した。スクリーニングで高い触媒機能を発現した元素(スズ)を中心に、デンドリマーに白金 4、12、28 個と金属個数を変えて(配合比)配位させ、白金とのバイメタリックヘテロクラスターを調整した。白金とスズとの合金は、触媒の被毒が少なく、白金単独より高効率の触媒能を示した。電気化学的手法により、電子移動数が4 と算出され、副反応無く酸素 4 電子還元が進行している事が確認できた。クーテキレビッチプロットの速度論的限界拡散電流値より、市販の白金触媒に比べ 10 倍以上の触媒能が発現し、しかも、同等の還元電位で酸素還元が出来る事が明らかとなった。卑金属のスズを使用し白金使用料を減らした燃料電池触媒の開発に成功したことは意義ある成果である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) Fine Controlled Metallo-dendrimers for Advanced Nano-catalysts, Kimihisa Yamamoto, *Advances in Science and Technology*, **72**, 261 - 264 (2010) 査読有

(2) Size-specific Catalytic Activity of Platinum Clusters Enhances Oxygen Reduction Reactions, Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Osamu Enoki, Hideaki Katoh, Masahiro Takenaga and Atsunori Sonoi, *Nature Chemistry*, **1**, 397 - 402 (2009) 査読有

(3) Preparation of Photoreduced Precise Platinum Nanoparticle, Masahiro Takenaga and Kimihisa Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **22**, 511-512 (2009) 査読有

(4) The Synthesis and Properties of Carbazole-Phenylazomethine Double Layer-Type Dendrimers, Ken Albrecht, Yuto Kasai, Atsushi Kimoto, Kimihisa Yamamoto, *Macromolecules*, **41**, 3793 - 3800 (2008) 査読有

(5) Divergent Approach for Synthesis and Terminal-modifications of Dendritic Polyphenylazomethines, Kensaku Takanashi and Kimihisa Yamamoto, *Org. Lett.*, **9**, 5151 - 5154 (2007) 査読有

(6) Heterometal Assembly in Dendritic Polyphenylazomethines, Kensaku Takanashi, Atsunobu Fujii, Reina Nakajima, Hiroshi Chiba, Masayoshi Higuchi, Yasuaki Einaga and Kimihisa Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1563 - 1572 (2007) 査読有

[学会発表] (計 6 件)

(1) Metallo-dendrimers based on Fine-controlled Metal-assembly, Kimihisa Yamamoto, International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: (ISMSC), June 6 - 10, 2010, Nara (Japan) (Invited)

(2)精密金属集積と機能、山元公寿、-超分子金属錯体-超分子構造から機能への展開-、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26-29 日、近畿大学（大阪）依頼講演

(3)精密金属集積と新金属の創成、山元公寿、ナノ空間材料シンポジウム、科学技術振興機構、2010 年 1 月 29 日（東京）依頼講演

(4)Suprametallodendrimers based on Fine controlled Metal-assembly, Kimihisa Yamamoto, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-V), 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XIX) and 3rd Symposium on Power Sources for Energy Storage and their Key Materials (PS-III), October 18 - 22, 2009 Shanghai, China (Plenary Lecture)

(5)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 -, Kimihisa Yamamoto, The 26<sup>th</sup> International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced Micro- lithography and Nanotechnology, Chiba 2009, June 30 - July 3 (Plenary Lecture)

(6)Synthesis of Fine-Controlled Metallo-dendrimers, Kimihisa Yamamoto, 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XVIII) & IUPAC 4th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IV), Zhenjiang (China) 2008, Oct. 14 - 18 (Invited Lecture)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者：

山元 公寿 (YAMAMOTO KIMIHISA)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号：8 0 2 2 0 4 5 8

### (2) 研究分担者：

今岡 享稔 (IMAOKA TAKANE)  
東京工業大学・資源化学研究所・助教  
研究者番号：8 0 3 9 8 6 3 5

(以上)