

最先端・次世代研究開発支援プログラム
事後評価書

研究課題名	孤立モデル系を規範とする革新的金属クラスター触媒の開拓
研究機関・部局・職名	東京大学・理学系研究科・教授
氏名	佃 達哉

【研究目的】

現代社会が直面する諸問題を解決し、持続可能な社会を実現するために、触媒に寄せられる期待と責務はますます大きくなりつつある。これまでの実用触媒の多くは、数～数十ナノメートルサイズの金属ナノ粒子が金属酸化物などの粉末固体に担持された構造を持つ。しかし、金属をナノ

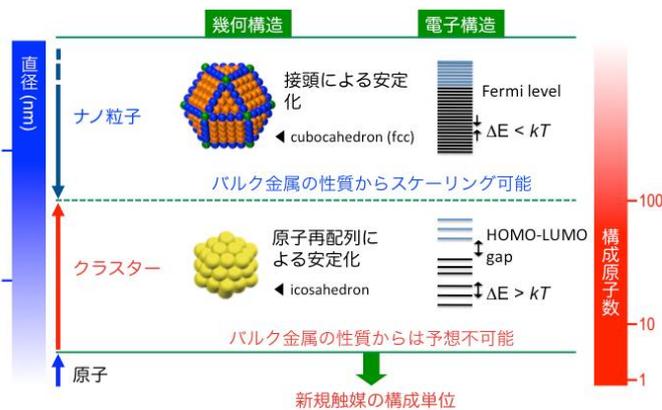


図1. クラスターの特徴と研究の狙い

サイズまで微細化することで触媒の表面積を増加させるという発想から期待される触媒機能の伸びシロには限界があり、根本原理に立ち返った革新的な触媒の開拓が求められている。金属を2 nm以下まで微細化して得られる金属クラスターでは、バルク金属や金属ナノ粒子では見られない独自の幾何・電子構造が発現する (図1)。すなわち、構成原子数が100個程度を下回ると、量子サイズ効果や特異的な原子配列構造によって、元素に対する通念を覆す革新的な物性の出現が期待される。また、金属クラスターの構造・安定性・物性は、構成原子数 (クラスターサイズ)・化学組成・電荷状態に対して劇的に変化する。これらの多様な構造因子を精密に制御することができれば、特定の元素から多様な触媒機能を引き出すことが可能であろう。すなわち、金属クラスターは、サイズ・組成・電荷など多様な構造パラメーターを介して劇的に化学的性質を変化させることができる、ユニークな反応場を提供する可能性がある。

本研究では、革新的な性能 (活性・選択性) を示す金属クラスター触媒の合理的な開拓方法を開拓する。まず、金属クラスターの表面で進行する化学現象の機構を分子論的に理解し、それに基づいた設計指針を打ち立てる。次にそれを実現するために、各種の構造パラメーターを制御しながら金属クラスターを合成する技術を開発する。触媒元素としては、貨幣金属 (金・銀・銅) および汎用金属 (アルミニウム・銅など) に着目する。一方触媒反応としては、学術的・工業的に重要な酸化および還元反応を取りあげる。とくに酸化については、近年の環境保全に対する強い社会的要請を踏ま

え、酸素分子を酸化剤とする空気酸化反応に焦点を絞る。基礎学理に裏打ちされた指導原理に基づいて、金属クラスターを実在触媒として開花・結実させることを目指す。具体的には以下の項目に取り組む。

(1) 孤立金属クラスターの反応性と触媒への展開

図2に示した自作の装置を用いて孤立金属クラスターが酸素や水素などの小分子をどのように活性化するかを理解し、その知見に基づいて触媒を開発することを目指す。例としてアルミニウムの魔法数クラスター (Al_{13}^- , Al_{23}^-) を取りあげ、高压酸素下での安定性・反応性を質量分析・光電子分光法・密度汎関数法を用いて明らかにする。さらに、化学的・

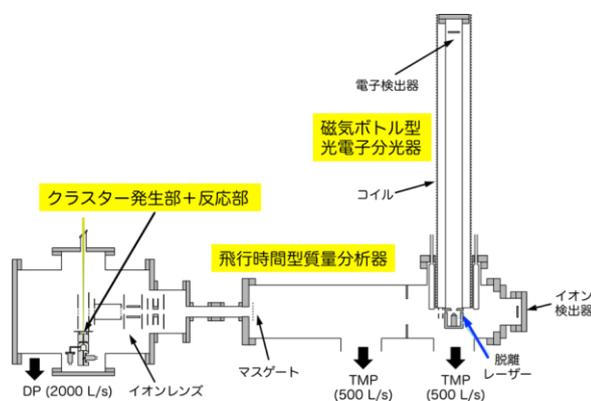


図2. 孤立金属クラスターの反応性解析装置

物理的な方法によるアルミニウム魔法数クラスターの合成に挑戦し、酸化触媒としての可能性を検討する。

(2) 高分子保護金属クラスターの合成と触媒作用

孤立金属クラスター固有の化学的性質を生かした触媒を合成するために、ポリビニルピロリドン (PVP) やポリアミドアミン dendrimer (PAMAM) など水溶性高分子で比較的弱い相互作用によって保護された金属クラスターの精密合成法を開発する。金属としてはすでに酸素や水素分子との反応性が知られている、金、銅、白金などを対象とする。酸化や還元を中心として、得られた金属クラスターの触媒作用を調べ、気相での反応性との関連を明らかにする。

(3) 担持金属クラスターの精密合成と触媒作用

過酷な条件での利用や容易な回収・再利用を念頭におき、固体表面に担持された金属クラスターの精密合成法を開発する。具体的には、様々な配位子で保護した金クラスターの精密合成と構造評価を行い、これを前駆体としてサイズと化学組成の制御を目指す。アルカン類、アルケン類の部分選択酸化反応やアルコール類の空気酸化を中心として、得られた担持金クラスターの触媒作用を調べ、サイズおよび組成の効果を明らかにする。

【総合評価】

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】

① 総合所見

本研究課題は基礎研究としては順調に進展した。公表されている成果は、基礎研究としての学術的価値が高い。新たな学問分野を形成するような、広範な領域における基盤を形成しつつある。

この金属をサブナノメートル領域まで微小化することで元素の常識を打ち破る革新的な触媒創製の試みは、引き続き（平成 24-33 年度）文部科学省元素戦略プロジェクト研究拠点形成型「京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点（代表：田中庸裕）」のプロジェクトにて引き続き取り組み、また提案当初には想定していなかった成果として、魔法数クラスター（超原子）を基本単位とするナノ構造体（「超原子分子」と名付けた）の合成が挙げられ、これは科学研究費補助金・基盤研究（A）「超原子化合物の創製」（平成 26-28 年度）の支援のもとで、超原子を構成単位とする物質化学の分野の開拓に取り組む。

所期の目的は、おおむね達成できた。完了時までに達成できなかった項目として、アルミニウムの魔法数クラスター（ Al_{13}^- ）の合成が挙げられる。その解決が予定されているので、「全て達成された」とするに妥当と判断した。

構造因子がクラスターの触媒性能にどのような影響を与えるかを実験的に調査することをはじめて可能とした。「超原子を単位とする新次元の物質化学」を切り拓く先進性がある。原子ドーピング効果の実証は先見性ある成果である。保護配位子を用いた金属クラスターの精密合成は、本課題の基礎となった先駆的な研究成果である。

カーボンナノチューブに Au_{25} と $Au_{24}Pd$ を担持し、Pd 原子のドーピングによって酸化反応活性を大幅に向上させ、アルコールの空気酸化反応活性が大幅に向上することを見出した。これはブレークスルーと言える。成果には先進性と優位性がある。チオールにより安定化された金ナノ粒子をベースとして、精密な合金触媒の合成技術を確立しており、従来法に比して高い優位性を保っている。

アルミニウムクラスターの合成にあたっては電子的に閉殻となる負イオン状態とすることが重要であると考え、理論計算によって適切な安定保護剤を探索したところ、PVP が有望であることを突き止めた点、PAMAM 保護銅クラスターが還元反応に対して高い選択性がある点、PVP で保護した白金クラスターとイリジウムクラスターをサイズ選択的に合成し、それらがベンジルアルコールの空気酸化や芳香族ニトロ化合物の還元反応に対して高い活性と選択性を持つことを見出した点は、特筆に値する。

本研究課題で開拓された金属クラスター技術は触媒分野に限ってみても、環境調和型プロセスや元素戦略などに大きな貢献が期待できる。また、金属クラスターは、プラズモンを利用した電子材料、発光材料、またスピンを制御することに磁性材料等への応用が可能であり、ナノテクノロジー分野での寄与が大いに期待される。本研究はアルミニウムや銅など、クラーク数の大きい汎用元素を用いた高機能触媒開拓の道筋を示すものであり、元素戦略の観点からも、社会的経済的貢献が極めて大きい。本研究で取り上げた反応は、酸素・水素などの小分子の活性化を鍵とする環境調和型の酸化還元プロセスであり、環境保全の観点から貢献が期待できる。

研究計画、研究実施体制は適切であった。全体として、適切なマネジメントがされた。助成金は有効に利活用した。指摘事項への対応も適切であった。

論文発表については、レベルの高い雑誌に多くの成果が報告されている。会議発表や一般雑誌への公表も積極的に行われている。図書の出版もある。知的財産権の出願・取得に関しては、目的が実用的な観点を含んでいないため、皆無であるが、やむを得ないと判断する。

社会への情報発信は、概ね効果的に実施されている。北海道大学では、オープンキャンパスでの小中学生向けの研究紹介などが積極的に行なわれた。

東京大学では、オープンキャンパス、ホームカミングデー、一日体験入学、SSH（スーパーサイエンスハイスクール）高大連携プログラムなど一般人や学生と接する機会が豊富にあり、これを利用して国民との科学・技術対話を効果的・効率的に実施した。

広く国民に理解を得るために、研究課題の内容や成果物の発信に取り組み、HP を使って成果を発信した。

② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

所期の目的は、おおむね達成できた。完了時までには達成できなかった項目として、アルミニウムの魔法数クラスター (Al_{13}) の合成が挙げられる。その解決が予定されているので、「全て達成された」とするに妥当と判断した。

③ 研究の成果

・ これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が (ある ・ ない)

・ ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が (創出された ・ 創出されなかった)

・ 当初の目的の他に得られた成果が (ある ・ ない)

・ 本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性がある。

構造因子がクラスターの触媒性能にどのような影響を与えるかを実験的に調査することをはじめて可能とした。「超原子を単位とする新次元の物質化学」を切り拓く先進性がある。原子ドーピング効果の実証は先見性ある成果である。保護配位子を用いた金属クラスターの精密合成は、本課題の基礎となった先駆的な研究成果である。

カーボンナノチューブに Au_{25} と $Au_{24}Pd$ を担持し、Pd 原子のドーピングによって酸化反応活性を大幅に向上させた成果には先進性と優位性がある。チオールにより安定化された金ナノ粒子をベースとして、精密な合金触媒の合成技術を確立しており、従来法に比して高い優位性を保っている。

・ 本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

アルミニウムクラスターの合成にあたっては電子的に閉殻となる負イオン状態とすることが重要であると考え、理論計算によって適切な安定保護剤を探索したところ、

PVP が有望であることを突き止めた点、PAMAM 保護銅クラスターが還元反応に対して高い選択性がある点、PVP で保護した白金クラスターとイリジウムクラスターをサイズ選択的に合成し、それらがベンジルアルコールの空気酸化や芳香族ニトロ化合物の還元反応に対して高い活性と選択性を持つことを見出した点は、特筆に値する。

カーボンナノチューブに Au₂₅ と Au₂₄Pd を担持し、Pd 原子ドーピングによってアルコールの空気酸化反応活性が大幅に向上することを見出した。これはブレークスルーと言える。

魔法数クラスター（超原子）を基本単位とするナノ構造体（「超原子分子」と名付けた）の合成を見出した。

- ・ 当初の目的の他に得られた成果はない。

④ 研究成果の効果

- ・ 研究成果は、関連する研究分野への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・ 社会的・経済的な課題の解決への波及効果が
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・ 本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

本研究課題で開拓された金属クラスター技術は触媒分野に限ってみても、環境調和型プロセスや元素戦略などに大きな貢献が期待できる。また、金属クラスターは、プラズモンを利用した電子材料、発光材料、またスピンを制御することに磁性材料等への応用が可能であり、ナノテクノロジー分野での寄与が大いに期待される。本研究はアルミニウムや銅など、クラーク数の大きい汎用元素を用いた高機能触媒開拓の道筋を示すものであり、元素戦略の観点からも、社会的経済的貢献が極めて大きい。

- ・ 本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

本研究で取り上げた反応は、酸素・水素などの小分子の活性化を鍵とする環境調和型の酸化還元プロセスであり、環境保全の観点から貢献が期待できる。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

- ・ 適切なマネジメントが (行われた ・ 行われなかった)

・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は適切であった。

研究計画、研究実施体制は適切であった。全体として、適切なマネジメントがされた。助成金は有効に利活用した。指摘事項への対応も適切であった。

・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

レベルの高い雑誌に多くの成果が報告されている。会議発表や一般雑誌への公表も積極的に行われている。図書の出版もある。知的財産権の出願・取得に関しては、目的が実用的な観点を含んでいないため、皆無であるが、やむを得ないと判断する。

- ・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

社会への情報発信は、概ね効果的に実施されている。北海道大学では、オープンキャンパスでの小中学生向けの研究紹介などが積極的に行なわれた。

東京大学では、オープンキャンパス、ホームカミングデー、一日体験入学、SSH（スーパーサイエンスハイスクール）高大連携プログラムなど一般人や学生と接する機会が豊富にあり、これを利用して国民との科学・技術対話を効果的・効率的に実施した。

広く国民に理解を得るために、研究課題の内容や成果物の発信に取り組み、HP を使って成果を発信した。