

高分子からサブナノ粒子そして原子への展開: デンドリマーによるサブナノ粒子の創製

(東工大化生研) 山元 公寿

Development from Macromolecules to Sub-nanoparticles to Atoms: Creation of Sub-nanoparticles by Dendrimers (*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*)
Kimihiya Yamamoto

A group of sub-nano-sized substances with a size of about 1 nanometer, in which a few atoms to about several tens of atoms are accumulated, is attracting attention as a post-nanomaterial because the combination of 118 kinds of elements and the number of atoms is infinite, so there are unknown substances with various functions. In this presentation, I will introduce the creation of sub-nanoparticles by precisely controlling the number of atoms and elemental composition using a new type of polymer called "*dendrimer*" that we independently developed as a template.

Keywords : Sub-nanoparticles; Atom-hybridization; Dendrimers; Atom Dynamics

数原子からおおよそ数十原子が集積した1ナノメートル前後のサブナノサイズの物質群は、118種類存在する元素と原子数の組み合わせは無限であるため、多彩な機能をもつ未知の物質が存在するとして、ポストナノ材料として注目をされている。我々が独自に開発した「デンドリマー」という新しいタイプの高分子を鋳型として、原子数と元素組成を精密に制御してサブナノ粒子の創製について紹介する。

・サブナノ粒子の合成と機能

剛直で樹状の高分子（フェニルアゾメチンデンドリマー）の配位サイトの塩基性勾配に従い放射状にしかも段階的に金属イオンが規則正しく集積される現象（多段階放射状錯形成）を世界で初めて発見した。元素周期表の118元素から放射性元素、猛毒元素、希ガス元素を除く、実用70元素のうちほぼすべての67元素を原子精度で集積を可能としている(図1)。

デンドリマーのナノ空間を鋳型として多元素金属自在集積を実施、金属イオンの酸化または

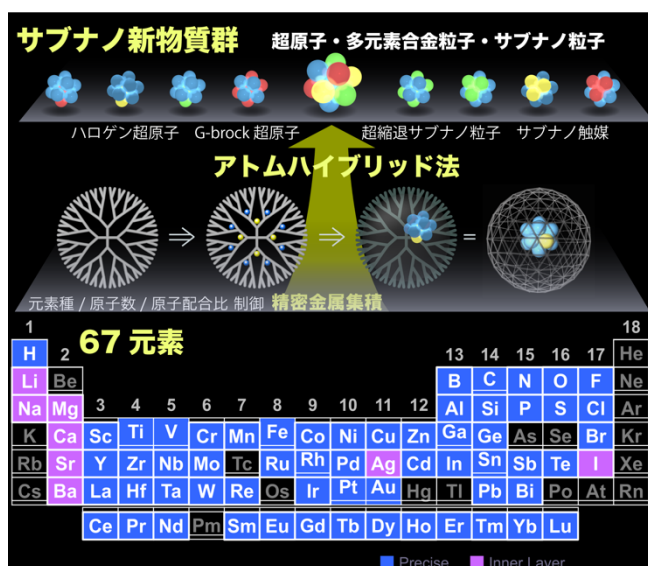


図1 アトムハイブリッドによるサブナノ物質群の創製と利用元素種(青: 精密集積可能, 赤: 集積可能)

還元により、原子組成を制御したサブナノサイズの多元素合金粒子をつくり出す手法(アトムハイブリッド法)を開発した。これまでに 230 種を超えるサブナノ粒子のライブラリー化を達成している。

原子精度のサブナノ粒子を触媒へ展開、1 原子組成ごとの活性を明らかにして、バルク金属やナノ触媒の活性を遥かに凌駕するサブナノ触媒を数多く発見している。例えば、酸素 4 電子還元 of Pt_{19} 、アルカンの水素化 of Pt_{10} 、インダンの空気酸化 of $\text{Pt}_{16}\text{Cu}_{32}\text{Au}_{12}$ 、水素酸化 of $\text{Pt}_{27}\text{Pd}_2$ 、ニトロ還元 of $\text{Rh}_{32}\text{Fe}_{28}$ などの特異的な高い触媒活性を突き止め、高効率の物質変換を数多く達成している。

・サブナノ粒子の周期律と原子化学への展開

合成した数多くのサブナノ粒子のマテリアルライブラリーから、サブナノ粒子に周期律があることを発見した。これを新たなサブナノ物質の周期表として提案している。これを契機に、球対称の原子よりも高い対称性をもつ超縮退サブナノ粒子(Zn_{20} , Mg_{20} , Cd_{20}) が存在するという理論的発見にも至っている。

我々は低加速電圧 6 次球面収差補正 STEM を用いてサブナノ粒子の金属原子の動き(原子ダイナミクス)を可視化する技術を開発した。サブナノ粒子が時々刻々と構造を変化させていくという、ナノやバルク固体にはない物質の状態を観測できた。さらに、A I(MTANN)と画像追尾解析を組み込んだ新たな観測法の開発により、1 原子毎の元素識別にも成功している。これにより、バルクでは通常相分離して均一な合金をつくらない金、銀、銅が、サブナノ領域では AuAgCu 三原子分子として存在する事を明らかにした。さらにグラフェン上で数多くの異種原子の結合形成と開裂のダイナミクスの可視化も達成している。

(謝辞)

研究室のスタッフ、学生並びに共同研究者、及び JST, 学術振興会などからのご支援に深く謝意を表します。

- 1) Stepwise radial complexation of imine groups in phenylazomethine dendrimers, K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature.*, **2002**, *415*, 509.
- 2) Quantum size effect in TiO_2 nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates., N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, *Nature Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 2, 106.
- 3) Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions, K. Yamamoto, T. Imaoka, W. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 5, 397.
- 4) Atom-hybridization for synthesis of polymetallic clusters, T. Tsukamoto, T. Kambe, A. Nakao, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 3873.
- 5) Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model, T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, *Nature Commun.*, **2019**, *10*, 3727.
- 6) Dynamic hetero-metallic bondings visualized by sequential atom imaging, M. Inazu, Y. Akada, T. Imaoka, Y. Hayashi, C. Takashima, H. Nakai, K. Yamamoto, *Nature Commun.*, **2022**, *13*, 2968.