

「変換と制御」研究領域 領域活動・評価報告書  
—平成17年度終了研究課題—

研究総括 合志 陽一

1 研究領域の概要

省資源、省エネルギー、さらには環境調和型の物質変換プロセスを目指すため、新規化学反応やエネルギーの創出、それらの利用効率の向上や制御などの研究を行う。

例えば、錯体や反応触媒、反応プロセスや生成分子のデザイン、エネルギー変換、無害化の促進、計測制御技術の開発及びリサイクルの実現を目指した廃棄物の資源化などに関する研究を含む。

2 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3 選考方針

- 1) 選考は「変換と制御」領域に設けた選考委員9名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっての評価基準は、以下のとおりであり、既存の研究分類にとらわれない発想を期待した。
  - ① 研究者が、独創的な研究構想の発案者であり、活力、統率力を有すること。
  - ② 研究課題が、革新的、独創的であり、新技術の創製に向けての手掛かりが期待でき、また、今後の科学技術に大きなインパクトを与える可能性を有していること。

4 選考の経緯

応募課題につき領域アドバイザー9名が書類選考し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類審査	面接審査	採用者数
対象者数	72名	20名	7名

5 研究実施期間

平成14年11月～平成18年3月

6 領域の活動状況

領域会議 5回

研究総括の研究実施場所訪問:

伊原 学研究者(平成17年11月)、大熊盛也研究者(平成17年5月)、片田直伸研究者(平成17年7月)、国嶋崇隆研究者(平成17年7月)、藤原 徹研究者(平成17年5月)、宮田隆志研究者(平成17年7月)、葉 金花研究者(平成17年11月)

7 評価の手続き

研究総括が、研究者からの報告をもとに、必要に応じて領域アドバイザーの協力を得て行った。また、研究終了時に科学技術振興機構が開催する一般公開の研究報告会の参加者の意見を参考とした。

(評価の流れ)

平成17年12月	研究報告会(講演会形式)を東京ガーデンパレスで開催
平成17年12月	研究報告会(展示形式)を東京国際フォーラムで開催
平成17年12月	研究報告書及び自己評価提出

平成 18 年 1 月  
平成 18 年 3 月

研究総括による評価  
研究期間終了

## 8 評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

## 9 研究成果

本年度終了課題の研究成果について述べる。本研究領域は「変換と制御」を領域の名称としていることからわかるように、分野・手法を問わず物質・エネルギーなどの変換プロセスを賢明に制御することで環境負荷の低減につながる省エネルギー、省資源さらに環境調和型の物質変換プロセスの実現を目指すものである。したがって特定のディシプリンにこだわることなく研究が組織されている。このような方針のもとに組織され運営されたため、学際的な展開が期待された。3 年間の研究期間であるため、時間的不足は否めないが、全体としては大変良い成果を得ている。

生物が関与する課題では「ホウ素の輸送を利用した生物制御と環境浄化(藤原)」が極めて高い成果をあげた。藤原は植物の必須元素であるホウ素の輸送を司るトランスポーターを同定することに成功しており、BOR1 をはじめとする数多くのホウ素輸送体を同定し、その挙動をあきらかにすることができた。これらはホウ素欠乏耐性植物の作出にまで応用面での展開があり、さらに逆のホウ素過剰の場合の耐性微生物の同定も実現している。必須元素であるホウ素に関する広範囲の成果は注目すべきである。同時に研究の途上のデータの観察から窒素の代謝に重要なモリブデンのトランスポーターの同定にも成功しており、研究の豊かな発展は今後の展開を十分に期待させるものである。

大熊による「高効率バイオリサイクル共生システムの解明」は、従来困難であった難培養性微生物に対して、培養によらずに直接に機能発現遺伝子にアプローチし、分布・共生状況を明らかにすることに成功した。それによって自然界の炭素循環に重要なセルラーゼについてシロアリ腸内の複雑な共生系を解明することが可能となった。セルラーゼにかぎらず多くの有用遺伝子群について同様のアプローチで難培養性微生物群の共生構造の解明が実現すると期待される成果であり、今後の発展が期待される。

化学反応の制御に関しては片田は「表面に形状選択的活性点を持つ固体触媒」において期待されていたながら実現していなかった固体触媒表面の形状選択性膜の形成に成功し、 $\text{SnO}_2$  上での  $\text{SiO}_2$  層の場合に高い選択性を実現している。センサーへの応用で有用な成果とみられ、広義の鑄型形成の有用性を示しており、今後の発展が期待される。

反応時に分子の配向を利用する試みは国嶋によって「界面を反応場とする触媒的脱水縮合反応」で行われた。ミセル-水界面での両親媒性分子の集積と配向がマイルドな条件下で反応を著しく加速することを実証し、その考えを多くの界面に適用し、特異な反応加速が可能であることを示した。短期間の研究のため、今後の課題を残しているが興味ある成果を得ている。

触媒ではなく高分子ゲルの構造変化を利用する試みは宮田が「情報変換・機能制御性を持つ分子刺激応答性ゲル」で試み、ユニークな結果を得ている。pH や温度によるゲルの変化を利用する試みは今まであったが、特定の化学種による変化を利用したものはなかった。対象化学種と特異的に結合する架橋点を導入し、ゲル全体の構造を分子刺激に対して応答するようになったもので、はじめて実現したものである。大変多くの化学種に対して適用可能であり今後の発展が期待される。

エネルギー変換に関しては、伊原による「環境調和型ハイブリッド光エネルギー変換材料」でゾーンメルティング結晶化法(ZMC 法)を適用して高品質の太陽電池用材料( $\text{Si}$ 、 $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  など)の作成に成功している。さらにハイブリッド材料として Ag ナノ粒子との組合せによる高効率化にも成功しており、実用材料にとするための今後の研究の進展が期待される。

葉は従来の光触媒材料である二酸化チタンにとらわれない多様な材料の開発を試みており

「バンド構造制御による水素製造用高効率光触媒」の研究で非常に多くの酸化物についてバンド構造の制御の視点から系統的に開発を行った。結果として可視光の全領域で活性をもつものを多数実現しており永年の課題を解決している。残る問題の高効率化についても均一ではないナノ構造を利用する試みを展開しており、今後の発展に期待したい。

以上、本領域の研究は多岐にわたっているが、変換過程における適切な制御で高効率化、高選択性を実現し環境負荷の低減に資するという目的に対してはいずれも十分な成果を得ていると考える。とくに生体における新しいトランスポーターの同定、新しい刺激応答材料の開発、共生構造の解明手法の開発などは、他のつみかさねによる地道な向上・改良とともに将来の発展を期待させるものである。研究者間の異分野交流に近い情報交換は本領域の発足時から意図したものであるが、研究推進上有効であるとのレスポンスも研究者から出ており、今後役に立つことを期待したい。

なお、本事業は、研究の成果が十分出ており見通しもついた段階の課題を完成に向けて推進させることを目的としているが、現実の研究は、そのような単純な整理では律しきれない部分が多い。むしろ有用な知見があれば、当初の予定された内容にこだわることなく目標・方針を変更することも当然のことと想定した方が効率的・効果的な研究推進に有効であるとの印象をもっている。

## 10 評価者

研究総括 合志陽一 東京大学名誉教授、国立環境研究所参与

### 領域アドバイザー氏名(五十音順)

稲葉道彦*1	株式会社東芝 技術企画室グループ長
河田 聡	大阪大学大学院工学研究科 教授
小泉英明*2	株式会社日立製作所中央研究所 主管研究長
小宮山 宏	東京大学 総長
寺前紀夫	東北大学大学院理学研究科 教授
古屋富明*2	元株式会社東芝研究開発センター グループ長
前田瑞夫	理化学研究所 主任研究員
御園生 誠	製品評価技術基盤機構 理事長
宮村一夫	東京理科大学理学部 教授
矢木修身	東京大学大学院工学系研究科 教授
安原昭夫	東京理科大学環境保全室 化学物質管理部門長

\*1 平成 14 年 5 月より参画

\*2 平成 12 年 5 月から平成 14 年 4 月まで参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国際	国内	計
論文	90	11	101
口頭	103	228	331
その他	4	41	45
計	197	280	477

※口頭には招待講演を含む。

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
10	6	16

(3) 受賞等 10 件

・大熊盛也

日本農芸化学会農芸化学奨励賞(2003 年 3 月)

Journal of Eukaryotic Microbiology, Co-Winner of The William Trager Award for Outstanding Paper of the Year (2004 年 7 月)

10th International Symposium on Microbial Ecology (ISME-10), Best Poster Award(2004 年 8 月)

The 10th International Congress for Culture Collections (ICCC-10), Best Poster Award (2004 年 10 月)

日本微生物生態学会第 20 回大会ポスター賞(2004 年 11 月)

・片田直伸

平成 14 年度触媒学会奨励賞(2003 年 3 月)

平成 15 年度石油学会奨励賞(2004 年 5 月)

論文が Bull. Chem. Soc. Jpn., Selected Paper に選定(2005 年 8 月)

・藤原 徹

日本植物生理学会奨励賞(2004 年 3 月)

・宮田隆志

平成 15 年度日本接着学会進歩賞(2003 年 6 月)

(4) 招待講演件数

国際 15 件

国内 23 件

## 別紙

## 「変換と制御」領域 研究課題および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職* (応募時所属)	研究費 (百万円)
伊原 学 (兼任)	環境調和型ハイブリッド光エネルギー変換材料  (東京工業大学)	東京工業大学炭素循環エネルギー研究センター 助教授 (東北大学多元物質科学研究所 助手)	81
大熊盛也 (兼任)	高効率バイオリサイクル共生システムの解明  (理化学研究所)	理化学研究所中央研究所 副主任研究員 (理化学研究所生物基盤研究部 副主任研究員)	85
片田直伸 (兼任)	表面に形状選択的活性点を持つ固体触媒  (鳥取大学)	鳥取大学工学部 物質工学科 助教授  (同上)	82
国嶋崇隆 (兼任)	界面を反応場とした触媒的脱水縮合反応  (神戸学院大学)	神戸学院大学薬学部 助教授 (神戸学院大学薬学部 講師)	89
藤原 徹 (兼任)	ホウ素の輸送を利用した生物制御と環境浄化  (東京大学)	東京大学生物生産工学研究センター 助教授 (東京大学大学院農学生命科学研究科 助手)	82
宮田隆志 (兼任)	情報変換・機能制御性を持つ分子刺激応答性ゲル  (関西大学)	関西大学工学部 助教授  (同上)	83
葉 金花 (兼任)	バンド構造制御による水素製造用高効率光触媒  (物質・材料研究機構)	物質・材料研究機構エコマテリアル研究センター アソシエートディレクター (物質・材料研究機構エコマテリアル研究センター 主幹研究員)	80

\* : 平成18年1月現在

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:環境調和型ハイブリッド光エネルギー変換材料

### 2 研究者氏名:伊原 学

研究員:Fanxiao Shi (研究期間 平成 15 年 9 月~平成 16 年 4 月)

研究員:田中優実 (研究期間 平成 16 年 9 月~平成 18 年 3 月)

### 3 研究のねらい:

光エネルギー変換材料を用いたデバイスである太陽電池は、排ガスの生成が全くなくクリーンな発電システムとして知られている。また、太陽電池作成時のエネルギー使用を考慮しても単位発電量あたりに放出する全二酸化炭素放出量は十分に少なく、地球温暖化抑制技術として大きな役割を果たすことが期待できる。しかし、現在までに太陽電池が住宅などの分散型発電システムとしてあまり普及していない最大の原因の一つに高い製造コストが挙げられる。低コストプロセスの導入や特に変換効率の高効率化による発電量あたりの低コスト化などが必要である。現在までに様々な種類の材料における研究が行われてきたが、従来からの作製手法を用いた単一の材料では目的とする物性を有する材料開発は困難な状況となっている。そこで、新たな作製手法の提案および新たな発想に基づく材料設計が求められている。また、光エネルギー変換材料の本格的な普及を考慮すると十分な資源量があり、毒性がなく、たとえ流出しても環境への影響が少ない環境調和型の材料で構成されている必要がある。

太陽電池の効率は主に光吸収過程の効率とその過程により生成した電子とホール移動率によって決定される。光エネルギー変換材料に求められる物性としては、①適切な領域に光吸収領域を持つ、②光吸収係数が十分に高い、③電子やホールの移動度が高い、④欠陥が少なく電子とホールの再結合速度が低い、ことが挙げられる。①、②が光吸収過程の効率に関連し、③、④が生成した電子とホールの移動効率に関係する。

本研究では、環境調和型の材料を用いて上記 4 つの条件を満たす材料を開発するために新しい作製手法と新しい材料設計との観点から大きく 2 つのアプローチを行った。

#### アプローチ 1.

これまでに研究者らが低コストな太陽電池用 Si 薄膜の欠陥低減手法として新しく開発した ZMC 法(図 1 に概略図を示す。)を用いて、さらに Si の低欠陥化を実現する。また、①、②に特徴的な材料を薄膜にし、結晶欠陥を劇的に減少させることで④を向上させ、③の欠点を補う。具体的には以下のような課題に取り組んだ。アプローチ 1 の概要を図 2 に示す。

I. ZMC (Zone Melting Crystallization)法による Si 薄膜の欠陥密度のより一層の低減

II. ZMC 法による低コストなムライト基板上への低欠陥 Si 薄膜の作製

III. ZMC 法による超低欠陥  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の作製

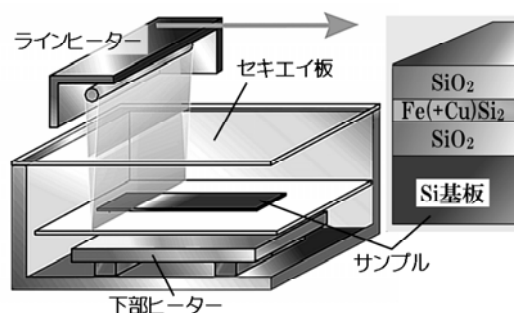


図 1 ZMC 装置の概略図

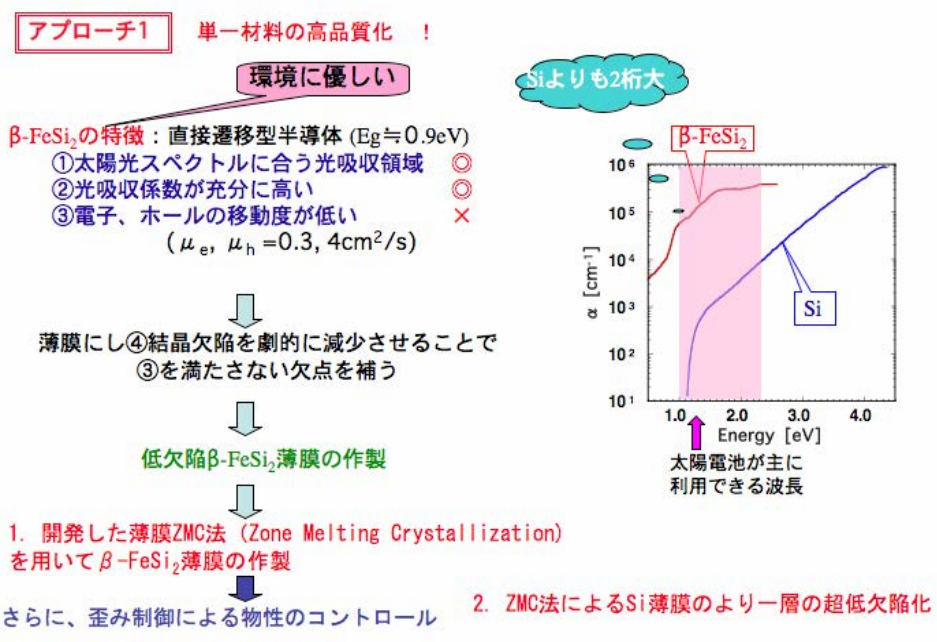


図2 アプローチ1の概要

**アプローチ2**

光吸収過程に必要とされる物性である①、②と電子、ホールの移動過程に必要とされる物性である③とを異種材料で分担することができるハイブリッド材料を検討した。ハイブリッド材料における光吸収物質の光吸収過程を局所電場増強効果という物理効果を使って向上させ、光電流の向上による高効率化を目的とした。色素増感太陽電池では光吸収層に可視光を吸収する物質として色素を、電荷を移動する物質としてTiO<sub>2</sub>を使ったハイブリッド材料が使われている。そこで、下記のような課題に取り組んだ。アプローチ2の概要を図3に示す。

Ⅲ. 金属ナノ粒子による局所電場増強効果を用いた色素増感太陽電池

局所電場増強効果により光電流を増大させることができることが明らかになれば、異種の半導体のハイブリッド材料への応用も期待できるようになる。

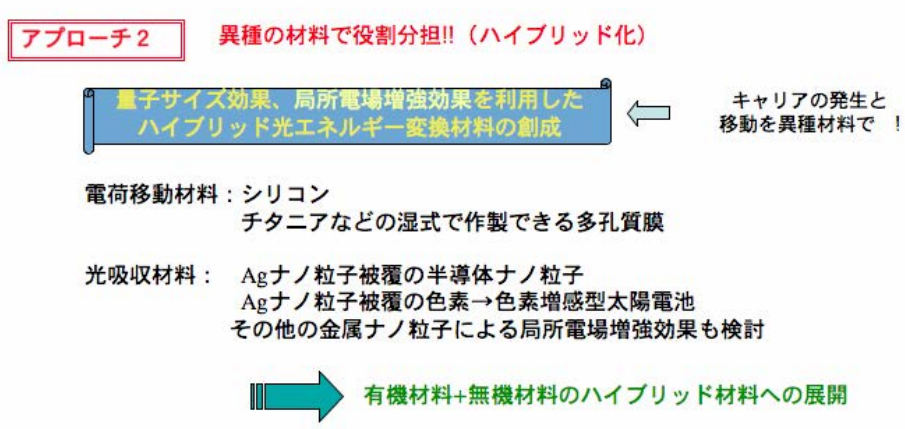


図2 アプローチ2の概要

#### 4 研究成果

本プロジェクトでの成果を上記「研究のねらい」で述べたアプローチ 1、2 それぞれに分け、項目の目的と具体的成果項目を下記に示す。

##### アプローチ 1

- ZMC (Zone Melting Crystallization)法による Si 薄膜の欠陥密度のより一層の低減  
目的: 高効率低コスト Si 薄膜太陽電池、次世代 SOI(silicon on insulator)基板
  1. 界面の安定性を利用した単結晶 Si 薄膜の作製
  2. ZMC における Si 結晶配向メカニズムの解明
  3. 種結晶を与えたエピタキシャル Si-ZMC 単結晶膜の作製
  4. ZMC-Si 薄膜を使った薄膜 Si 太陽電池の試作 (フランス INSA de Lyon との共同研究)
  
- ZMC 法による低コストなムライト基板上への低欠陥 Si 薄膜の作製  
目的: Si 薄膜太陽電池の低コスト化と高効率化
  5. 熱膨張率を調整したムライト基板上での高配向 Si 薄膜の作製
  6. ムライト基板を使った低コスト高効率薄膜 Si 太陽電池の設計  
(フランス INSA de Lyon との共同研究)
  
- ZMC 法による低欠陥  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の作製  
目的: 新しい高効率薄膜太陽電池用材料の開発
  7. ZMC 法による高配向  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の作製
  8. ZMC 薄膜における Cu の相転移促進効果の検討
  9. 高配向  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の相転移による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の作製

##### アプローチ2

- 金属ナノ粒子による局所電場増強効果を用いた色素増感太陽電池  
目的: 色素増感太陽電池の高効率化
  10. Pt ナノ粒子による Ru 色素の吸光度の増大
  11. 順バイアス印可インピーダンス法による色素増感太陽電池評価手法の提案と解析
  12. Pt ナノ粒子担時色素増感太陽電池の作製と評価
  13. 色素増感太陽電池チタニア多孔質膜中での Ag ナノ粒子の局所電場増強効果による吸光度の増大
  14. Ag ナノ粒子による色素増感太陽電池の光電流の増大

ここでは、主な成果となるアプローチ 1 の「1. 界面の安定性を利用した単結晶 Si 薄膜の作製」、「ZMC における Si 結晶配向メカニズムの解明」に関する概要および「7. ZMC 法による高配向  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 複合膜の作製 (金属/強磁性体-複合膜)」、「9. 高配向  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 複合膜の相転移による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の作製」に関する概要を説明する。またアプローチ 2 の成果として「13. 色素増感太陽電池チタニア多孔質膜中での Ag ナノ粒子の局所電場増強効果による吸光度の増大」に関する概要について述べる。

##### (1) 「界面の安定性を利用した単結晶 Si 薄膜の作製」と「ZMC における Si 結晶配向メカニズムの解明」

図 3 に OIM による逆極点図方位マップの色と試料面に対する方向の関係を示す。それぞれの色がそれぞれの結晶面方位に対応する。図 4 に ZMC のランプヒーターの走査を 2mm/s で行った ZMC 膜 (SiO<sub>2</sub> 膜/a-Si 膜/SiO<sub>2</sub> 膜) の OIM による逆極点図方位マップを示す。これらの図から 2mm/s で走査したサンプルの ND 方向では (001) に強く配向していることが分かる。また、TD 方向では別の方位が現われても途中で方位が均一化し (101) に配向させることができた。

図 5 に ZMC のランプヒーターの走査を行わず、ライン状に熔融させ固化させたサンプルの逆極点図方位マップを示す。これらのサンプルでも ND 方向では走査させたものと同様に (001) に



強く配向した。一方、TD 方向では結晶面方位は一様ではなかった。また、AFM により条件の異なる ZMC 前の Si 薄膜の表面荒さを測定し、ESR によって測定した ZMC 膜の欠陥密度と比較した。

これらのことから ND 方向の結晶面方位は SiO<sub>2</sub> との界面の安定性に起因していて、TD 方向は ZMC によって走査することで、特定の配向を示すことがわかった。つまり、Si と SiO<sub>2</sub> の界面の安定性を使って配向を制御できることになる。

さらに検討した結果、ある条件下で広い面積で粒界のない単結晶シリコン薄膜が形成できることがわかった。この薄膜のさらなる高結晶化を行い高効率シリコン薄膜太陽電池の作製を行うことができれば、低コスト高効率シリコン太陽電池として実用化が大いに期待できる。これは界面の安定性を利用した新しい成長機構によって単結晶化が可能であることを示したもので他の材料への波及効果も期待できる。

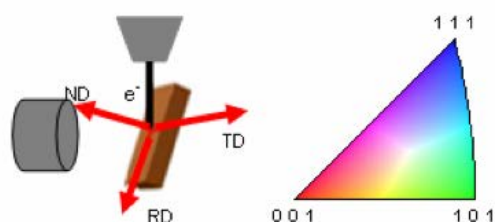


図 3 OIM による逆極点図方位マップの色と試料面に対する方向の関係：  
(a)ND 方向 (b)TD 方向

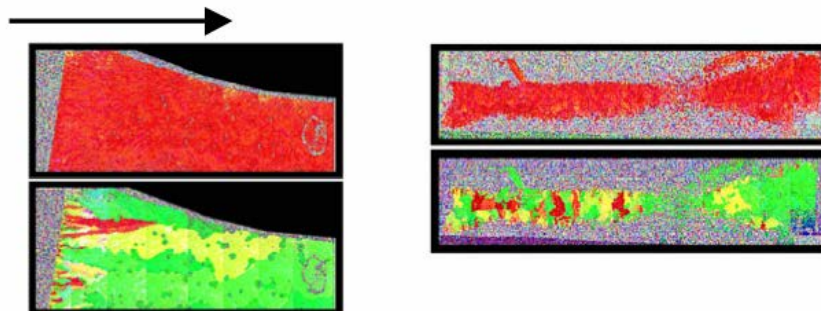


図 4 走査速度を 2mm/s で作製した ZMC 膜の OIM 像:(上)ND 方向、(下)TD 方向

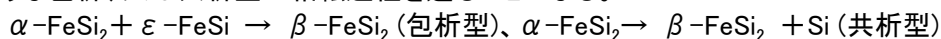
図 5 ZMC のランプヒーターの走査を行わずに線状に熔融後、固化させた薄膜の OIM 像：  
(上)ND 方向、(下)TD 方向

## (2) 「ZMC 法による高配向 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の作製」と「高配向 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の相転移による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の作製」

Fe:Si=1:2 の仕込み比率で作成したスパッタ膜 (ICP により見積もった組成は Fe:Si=1:1.98、以下 FeSi<sub>1.98</sub> と表記) と、ZMC 炉中で 10 分間の予備加熱のみ行った FeSi<sub>1.98</sub> 膜 (ZMC 処理直前の膜)、および ZMC 処理後の膜の XRD パターンを比較したところ、ZMC 直前には  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> と  $\epsilon$ -FeSi の無配向な多結晶体を微小に含んだ状態であったものが、ZMC 処理によって、極めて強い c 軸配向を有する  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> から成る膜へと変化したことがわかった。XRD パターンから結晶の一次粒子径を見積もったところ、ZMC 膜中の  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> は、膜厚の 60% 程度まで c 軸方向に成長した状態となっていることが示唆された。 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> の構造を c 軸に垂直な方向から眺めてみた場合、Fe のみから成る層と Si のみから成る層が c 軸に対して規則的に積層した層状構造とみなすことが出来る。従って ZMC 膜中では、上下 SiO<sub>2</sub> 層との界面に Fe 層か Si 層のいずれかが形成されていることになり、ZMC 膜での非常に強い配向性は、このどちらかの層と SiO<sub>2</sub> との界面が非常に安定であることに起因しているのではないかと考えられた。一方、ZMC 膜の XRD パターンを拡大すると、 $\epsilon$ -FeSi 由来のピークが ZMC 直前とほぼ同じ強度で特に配向せず存在していることが確認できた。 $\epsilon$ -FeSi の融点は FeSi<sub>2</sub> と比較して 200 度近く高い。ZMC 膜

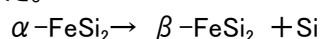
中に混在する  $\varepsilon$ -FeSi は基本的に予備加熱過程で生成し、ZMC 時に溶解せずに残った可能性が高いものと考えられる。 $\varepsilon$ -FeSi の最大ピーク強度は ZMC 後に生成した高配向  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> の最大ピーク強度と比較して 0.2% 程度であった。

この高配向 ZMC 膜を  $\beta$  相へと転移させるため、800°C で 20 時間と、930°C で 20 時間、また 930°C で 20 時間のあとに 800°C で 20 時間という 3 種類の条件でアニール処理を行ったが、どの条件でも構造は全く変化しなかった。 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> は非化学量論化合物であり、常に Si 過剰組成で安定化している。この為、融液から  $\alpha$  相を経て化学量論化合物である  $\beta$  相が生じる際には次のような包析、又は共析型の相転過程を通ることになる。



これまでのバルク系での研究において、少量の銅の添加によって転移速度が劇的に促進されることが報告されている。そこで、本研究で得られた高配向膜に対してもこの効果が有効に働くことを期待し、銅を添加したアモルファス薄膜 ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ )Si<sub>2.2</sub> を製膜してノドープと同様の条件で ZMC 処理を行い、次いでアニール処理を行った。 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Si}_{2.2}$  に対して ZMC 処理を行った膜 (30at%Cu-ZMC 膜) はその後のアニール処理を行わない場合には、 $\varepsilon$ -FeSi が存在しないということ以外、ノドープ膜とほぼ同様の構造を有していた。

次にこの 30at%Cu-ZMC 膜へのアニール処理に伴う XRD パターンの変化を調べたところ、ノドープ膜と異なり、アニールによって  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> が劇的に減少したことが確認できた。また、さらに 930°C と 800°C での計 40 時間のアニール後を行うと  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相は全て消え、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> と微量の Si に由来するピークのみによって構成される XRD パターンが得られた。このことから、ZMC 処理で得られた高配向  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 膜は、銅による転移促進効果により以下の共析反応を経て  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> へと転移したのと考えられた。



一方、FeSi<sub>1.98</sub>、及び、Fe に対して 2at% の Cu を加えた ( $\text{Fe}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}$ )Si<sub>1.98</sub> の 2 種のアモルファス膜に対して、ZMC 処理を行わずに直接 800°C で 20 時間のアニールを行い、両者の構造を比較したところ、ノドープ膜は  $\varepsilon$ -FeSi と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の混合相となっていたのに対し、Cu ドープ膜では  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の単一相が得られ、かつ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の最大ピーク強度がノドープ膜の約 3 倍となる結果が得られた。これにより、Cu ドープは既に報告のある  $\alpha$ - $\beta$  転移促進効果に加えて、アモルファスからの  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 形成促進効果もあることが新たに示された。従って 30at%Cu-ZMC 膜中に  $\varepsilon$ -FeSi が存在していなかったのは、予備加熱下でのアモルファスからの相形成過程の違いに起因するのではないかと考えられた。

アモルファス状態の ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ )Si<sub>2.2</sub> 膜に直接 930°C と 800°C、計 40 時間のアニールを行って得た膜と、ZMC 処理を行ってから同様のアニールを行って得た膜の断面方向における断面を SEM によって観察した。その結果、アニールのみ膜では数百ナノ程度の粒子の凝集体構造を有しているのに対し、ZMC を経た膜は均一な連続膜となっていることが分かった。ZMC 処理を経由することによって、 $\beta$  とほぼ同程度の密度を有する  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> の連続膜が形成され、かつこの  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 層が上下 SiO<sub>2</sub> 層との間で非常に安定な界面を有していたことで、アニール時の島状構造化が抑制されたものと考えられる。

以上の結果により、銅による  $\alpha$ - $\beta$  転移促進効果と組み合わせることで、ZMC 法の利用が  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜製膜における新たな手法の 1 つとして有効であることが示された。

### (3) 「色素増感太陽電池チタニア多孔質膜中での Ag ナノ粒子の局所電場増強効果による吸光度の増大」

シリコン太陽電池を代表とする半導体を用いた太陽電池と比較して、色素増感太陽電池はチタニアの多孔質膜に担持された色素によって光を吸収しているため、電池として利用できる光の波長範囲は比較的狭く、また光吸収層の吸収係数もそれほど高くない。したがって、色素増感太陽電池では、光吸収過程の向上が変換効率の向上に結びつきやすい。著者らは、これまでに銀(Ag)ナノ粒子の表面プラズモンによる局所電場増強効果を使い、色素増感太陽電池に用いられている Ru 色素の吸収係数を最大で 149 倍に増加したことを報告している。しかし、これらは石英基板上に真空蒸着によって作製した Ag ナノ粒子によるもので、実際に効率向上を

達成するためには色素増感太陽電池に用いられているチタニア多孔質内のナノ空間において Ag ナノ粒子と色素を相互作用させ光吸収係数を増加させなければならない。

溶媒に分散した Ag ナノ粒子をチタニアナノ多孔質内に担持し、色素増感太陽電池の光吸収層の吸収係数を増大させることに成功した。図 6 に各 Ag/TiO<sub>2</sub> 膜(A,B,C) 及び TiO<sub>2</sub> 膜上に Ru 色素溶液を滴下したときの滴下前後の光吸収特性の差スペクトルを示す。Ag/TiO<sub>2</sub> 膜(A,B,C)上では色素の 540nm の吸収が増強されたことに起因する吸収ピークが 513nm 付近にみられ、513nm 付近の吸光度を、最大で約 14 倍に増加させることに成功した。

さらに得られたハイブリッド膜を使って色素増感太陽電池を作製して光電流を増大させることに成功した。

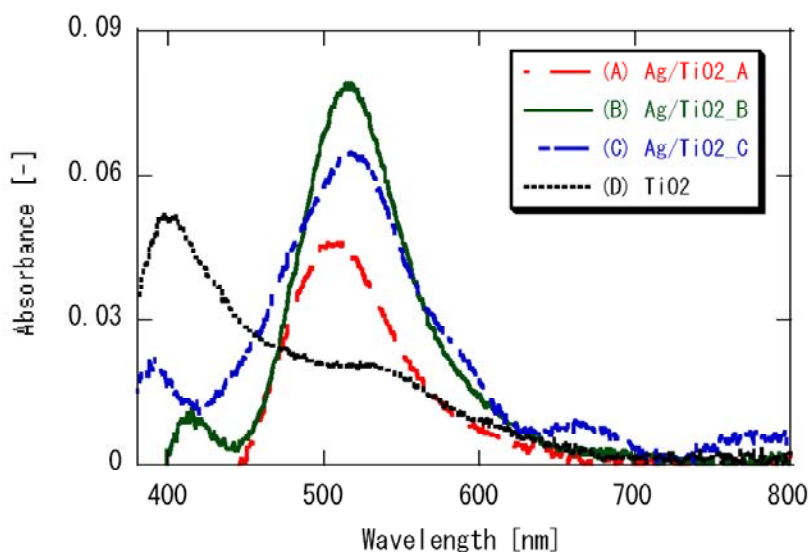


図 6 Ru 色素/Ag ナノ粒子/TiO<sub>2</sub> 複合膜および Ru 色素/TiO<sub>2</sub> 複合膜における Ru 色素溶液滴下前後の光吸収特性の差スペクトル(Ru 表面濃度;  $8 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>)

## 5 自己評価:

本研究プロジェクトでは、環境調和型光エネルギー変換材料を開発するため、アプローチ1とアプローチ2との異なる方向から研究開発を行った。アプローチ1では Zone Melting Crystallization(ZMC)を用いた高品質な Si と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> を作製しようとするものであり、アプローチ2では光吸収とキャリアの移動を別の材料で行うハイブリッド材料の開発を目指し、金属ナノ粒子の局所電場増強効果を利用して光電流を増加させようとするものであった。下記にそれぞれの成果の位置づけを述べる。

アプローチ1では、一端 ZMC によって単結晶に近い  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜を形成し、その後銅のドーピングによって  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> への相転移を促進させることで、目標とした ZMC による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜を形成することに成功した。また、そのなかでほぼ単結晶に近い  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の中に、まだ確定していないがおそらく長周期構造を有する強磁性体相である Fe<sub>3</sub>Si の高配向結晶が含まれる非常に興味深い複合膜が形成された可能性を見いだしている。また、ZMC による界面の安定性を使った新しい薄膜形成法によってほぼ単結晶なシリコン薄膜を作製できた点は顕著な成果と言える。この膜は低コスト高効率シリコン薄膜太陽電池の材料として実用化が期待できる。これらの成果は実用化や新たな材料の発見といった今後の大きな展開を予感させる結果であり、当初の目的は十分に達成し、それ以上の結果が得られたものと考えている。

アプローチ2では、そもそも色素とチタニアのハイブリッド材料を使っている色素増感太陽電池の金属ナノ粒子による局所電場増強効果を使った効率の向上に焦点を絞って研究を行った。このプロジェクトは研究開始前に我々が色素の吸光度を銀ナノ粒子によって増大させることに成

功した後から始まるが、その後色素増感太陽電池に使われる数十ナノメートルオーダーのチタニア多孔質膜の中で同様な色素の吸光度の増加を実現し、さらにそのハイブリッド膜を使った太陽電池を作り、光電流を増加させることに成功した。これらの経緯を考えると、いくつかのブレークスルーによって着実に段階を踏んで光電流の増加に成功した感がある。ただ、当初の計画では異種半導体の組み合わせによるハイブリッド材料や半導体と金属ナノ粒子との相互作用によって新たな光エネルギー変換材料を作り出すことも想定していたことを考えると、研究に着手できなかったテーマもあり、今後これらの材料の開発にチャレンジしていきたい。

また、光エネルギー変換材料ではないが、本プロジェクト期間中に本機構より基本的な特許を出願している固体炭素を燃料とする携帯型燃料電池（"リチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池"と呼ぶことにした。）の開発は顕著な成果である。これまでの気体燃料や液体燃料にくらべて高エネルギー密度が期待でき、燃料タンクや燃料ポンプが不要なため、システムの小型化が期待できる。今後、実用化に向けた研究を行っていきたい。

以上述べたように、エネルギー変換という観点から当初予定した成果、あるいはそれ以上の成果を上げることができたと考えている。しかし、東北大から東工大への異動、研究室の立ち上げ等があったが若干、論文発表件数が不足している。これはメインの成果はプロジェクト終了直前の成果であったため、この点については今後まとまった数の論文発表を行う予定である。

## 6 研究総括の見解:

本テーマは広いスコープを設定しており、それぞれに意欲的な目標をかかげている。アプローチ1ではゾーンメルティング結晶化法(ZMC)で薄膜の欠陥低減法を実現し、SiやFeSi<sub>2</sub>などに適用して太陽電池の効率向上と低コスト化を目指しており、相当程度の成功をおさめている。ただし、ZMC法は非常に多くのパラメータがあり、実用技術として完成させるには温度分布の時間を含めた制御、下地材料など多くのプロセス上の検討が必要となるであろう。有効な方法と考えられるので更に新しいプロジェクトとして提案されることを期待したい。異種材料のハイブリット化での効率向上を目指すアプローチ2ではナノ粒子の局所電場増強効果を利用して効率の向上を図っている。現象自体は大変興味あるもので、向上効果も大きいですが、現象の制御は容易ではないと予想される。ナノ粒子の生成・分散にかかわる諸条件の中広い検討を期待したい。なお、エネルギー変換としてこのグループでの研究途上で着想提案されているリチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池は大変興味深いものである。従来の燃料電池の多くが燃料中の水素を取り出し、カーボンは捨てていたため、CO<sub>2</sub>の削減という点では不完全であったが、カーボンを利用することが可能となれば、原理的には燃料中のエネルギーを大部分電気に転換できることとなり、その意義は大きい。本プログラムの範囲をこえて、将来のテーマとして展開することを期待する。

## 7 主な論文等:

論文（国際4件+投稿中2件、国内3件）

- (1) S. Yokoyama, M. Ihara, K. Izumi, H. Komiyama, C. Yokoyama, Fabrication of SOI films with high crystal uniformity by high-speed zone-melting crystallization, Journal of The Electrochemical Society, **150**, A594 (2003).
- (2) M. Ihara, K. Matsuda, H. Sato, C. Yokoyama, Solid state fuel storage and utilization through reversible carbon deposition on an SOFC anode, Solid State Ionics, **175**, 51(2004).
- (3) Y. Tanaka, M. Ihara, Fabrication of FeSi<sub>2</sub> films for solar cells using thin film zone melting crystallization, Proceedings of 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-15), **1**, 499 (2005).
- (4) M. Ihara, K. Ito, S. Yokoyama C. Yokoyama, Evaluation of the charge transfer processes in dye sensitized solar cell by using applied voltage impedance spectroscopy, submitted.
- (5) M. Ihara S. Hasegawa, Quickly rechargeable direct carbon solid oxide fuel cell, submitted.

口頭発表

国際 2 件  
国内 28 件

その他(著作(国内 4 件))

- (1) 伊原, 燃料電池は今、自動車用固体酸化物型燃料電池の開発 —なぜ、燃料電池自動車なのか?, 月刊化学(化学同人), p. 18, 第 58 巻第 8 号 (2003).
- (2) 伊原, 固体酸化物燃料電池の開発ロードマップ, 分担執筆, 「骨太のエネルギーロードマップ」化学工学会エネルギー部会編, (株)化学工業社, 2005.11.
- (3) 伊原, 「熱分解固体炭素を燃料とする携帯型リチャージャブル SOFC」、次世代電源事情(仮称)、株式会社エヌ・ティー・エス、2005.12 発刊予定
- (4) 伊原、金属ナノ粒子の局所電場増強効果利用色素増感太陽電池、「ナノパーティクルテクノロジーハンドブック」、日刊工業新聞社、2006.3 発刊予定

新聞掲載

- (1) 固体炭素で繰り返し発電—ポータブル燃料電池開発—、日刊工業新聞、2005 年 11 月 30 日
- (2) 携帯機器向け燃料電池技術、フジサンケイビジネスアイ、2005 年 11 月 29 日
- (3) 固体炭素を直接燃料に携帯用燃料電池を開発—急速充電も可能—、科学新聞、2005 年 12 月 9 日

特許

- (1) 特願 2003-297780 固体酸化物型燃料電池及び固体酸化物型燃料電池の運転方法、出願人(科学技術振興事業団)、発明者(伊原学, 横山千昭)2003 年 8 月 21 日.
- (2) ZMC による太陽電池用 Si 薄膜製造技術に関する特許申請予定
- (3) 金属ナノ粒子を使った色素増感太陽電池に関する特許申請予定

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名: 高効率バイオリサイクル共生システムの解明

### 2 研究者氏名: 大熊盛也

研究員: 野田悟子 (研究期間 平成 15 年 4 月～平成 17 年 11 月)

研究員: 井上徹志 (研究期間 平成 16 年 4 月～平成 17 年 8 月)

研究員: 城島 透 (研究期間 平成 16 年 4 月～平成 17 年 8 月)

技術員: 斎田佳菜子 (研究期間 平成 15 年 4 月～平成 18 年 3 月)

### 3 研究のねらい:

自然界で効率よく資源を利用するシステムを細胞・分子レベルで理解し、資源の有効利用・バイオリサイクルについて学ぶ。このために、セルロースの高い分解能を有し、得られるエネルギーのほとんどを酢酸に変換して有効利用しているシロアリの腸内共生微生物群を題材に、共生による高効率性の要因を探る。

しかしながら、シロアリ腸内の共生微生物は、大半が培養が困難な微生物であり、どのような微生物がどのような機能を果たしているかはほとんど解明されていない。そこで、これまでに培養を介さない分子生物学的な方法を適用して共生微生物の研究を行ってきた結果、腸内には多くの新規・未知の微生物が共生していることを明かにし、原生生物の細胞内や細胞表層に様々な細菌が共生していることも見出した。

本研究では、資源利用の効率性をもたらす特徴的な機能について、特に種々の原生生物と細菌の細胞レベルでの共生に注目し、共生の進化過程をもみすえて、どのような細菌種が特定機能を発現するのかを明らかにする。培養を介さない方法で腸内での局在・存在状態と機能をリンクさせて統合的にこの共生システムを理解する。

### 4 研究成果:

#### (1) 原生生物に細胞共生する多様な細菌

様々な原生生物種について、細胞レベルで共生する細菌を解析した。マイクロマニピュレータ装置を用いて原生生物種を物理的に単離し、共生細菌の rRNA 遺伝子等を PCR 増幅してクローンを解析し、分子系統学的に同定した。さらに、同定した遺伝子配列に特異的なプローブを作製し、細胞形態を維持したままの蛍光 in situ hybridization (FISH) 法により、原生生物細胞への局在、分布を調べた。桿菌様のスピロヘータ細菌が大型原生生物に高密度に細胞内共生するものを見出した。細胞表層のスピロヘータのうちのある種のものが、恐らく細胞内へ入って生じたと分子系統学的に推定された。

この他に多くの原生生物種の細胞表層に Bacteroidales 目の細菌が付着共生している例を多く見出した。いずれも良く似た細胞壁構造にもかかわらず、少なくとも3つ以上の異なる系統群に別れ、宿主原生生物の分類群と細胞形態に与える影響は複雑であった。ある種の原生生物の細胞内にも Bacteroidales の共生細菌を見出した。さらに、3種の異なる細菌と細胞共生する原生生物も見出した。原生生物と細胞共生するものの他、腸壁に付着するものなど、シロアリ腸内の微生物群集構造を解明し、それぞれの微生物種がそれぞれ特定の場所に局在していることを明らかとした。特に大型の原生生物の細胞内共生細菌は腸内細菌群の大半を占めていた。

#### (2) 原生生物と細胞共生細菌の機能的相互作用

原生生物と細胞共生する細菌が、還元的酢酸生成能を有するか、嫌気性条件下で微小分画した細胞を用いた生理・生化学的解析と機能関連遺伝子の分子生物学的な研究を通して検討した。ある種の大型原生生物の細胞内共生細菌が、水素依存性の二酸化炭素からの還元的酢酸生成能を有していることを明かにした。セルロースは原生生物の細胞内で分解され、酢酸、水素、二酸化炭素に変換される。酢酸はシロアリのエネルギー源として吸収される。分

解の副産物の水素と二酸化炭素を効率良く除いて分解そのものを促進し、さらにセルロース資源をほとんど酢酸としてシロアリに供給するので、シロアリ、原生生物、細胞内共生細菌の3者にとっての相利共生であると同時に資源を実に効率良く利用する理想的なシステムを解明した。

### (3) 共生原生生物の機能へのアプローチ

腸内の原生生物混合相から培養を介さず直接遺伝情報を解析する手法を適用した。原生生物混合細胞から発現 cDNA ライブラリーを構築し、大腸菌においてセルロース分解活性を検出して、セルラーゼ遺伝子を取得することができた。大腸菌で発現した組み換え酵素は典型的なエンドグルカナーゼであった。また、cDNA ライブラリーから 2000 クローン程度を無作為抽出して部分塩基配列を決定し、相同性検索を行なって、原生生物が発現する遺伝子を網羅的に解析した。セルロース分解に関与する糖質分解酵素群のホモログは全クローンのうち 3% 含まれており、分解関連遺伝子が高発現していることが、高い分解能の要因の一つと考えられた。また、嫌気的エネルギー産生器官で水素生成の場であるヒドロゲノソムの代謝に関わると予測される遺伝子は、全クローンの約 1% であり、水素生成酵素遺伝子も複数得ることができた。これらの発現遺伝子がどの原生生物種由来であるかは、物理的に単離した細胞を用いて同定する方法を確立した。

## 5 自己評価:

共生微生物群の注目した機能(還元的酢酸生成)が発現する微小の場とそこに局在する微生物についてリンクさせることにより、原生生物と細胞内共生細菌の関係を解明することができ、この細胞共生関係を通して、効率的な資源利用機構を理解することができた。一方で、原生生物と細胞共生する細菌は多様であることを見出し、解明した共生関係がすべてではないことも明らかとなったが、これらのひとつひとつを解明することにより、細胞レベルでの普遍的な共生機構、進化機構の理解といった今後の展開に大変期待される研究成果と位置づけられる。

資源利用の効率性をもたらす特徴的な機能については、予定していたものほぼすべてで機能に関連した遺伝子群を培養を介することなく網羅的に明らかにすることができた。これらの有用性などの検討はセルラーゼなど限られたもののみしかできなかったが、応用利用に期待される多くの遺伝子群を取得したことは十分な成果と考える。近年環境中の微生物のゲノムに直接アクセスするメタゲノム研究が盛んとなりつつあるが、機能に直結する発現遺伝子にアプローチする手法は特色があり、シロアリ共生原生生物という特異な系ではあるが、難培養性微生物から有用(と期待される)遺伝子群を取得し解析する上で大変意義深い成果である。

本研究は、ポスドク研究員、技術員がまさに原動力であり、心より感謝したい。それぞれが秀でた分野を持つことで互いに刺激しあい、研究の発展と私自身の研鑽に大変有用であった。短い期間での雇用であることが大変残念である。

## 6 研究総括の見解:

自然界での物質循環の重要な部分である炭素-セルロース-シロアリ系について新しい解析法を用いて解明した。シロアリ腸内の共生微生物群がこのプロセスに主要な役割を果たしていることは周知であるが、その実際のメカニズムは、ほとんど未解明であり、原因が共生微生物の難培養性にあった。この難点を機能発現遺伝子にアプローチする方法で克服し、さらに蛍光可視化法(FISH 法)を発展させて細胞内での発現遺伝子の分布を解明することに成功している。結果として、シロアリ腸内の原生生物およびそれへの共生細菌などの分布、共生状況を明らかにすることに成功し複雑な微生物群集構造を解明できている。この手法は従来困難であった微生物群集システムの構造を明らかにするのに非常に有効である。本方法を用いて数多くの対象のなかから主としてセルラーゼを検討したところ、シロアリの腸内における共生系が、非常に効率的な組合せとなっておりセルロース資源を現実的に利用するシステムとなっていることをあきらかにしている。同時にセルラーゼにかぎらず有用と思われる数多くの遺伝子群を確保しており、今後の発展が大いに期待できる。自然界では難培養性の微生物群は非常に多いので、

意義ある成果である。

#### 7 主な論文等:

##### 原著論文(国際 19 件)

1. M. Ohkuma, T. Iida, O. Kuniyo, H. Yuzawa, S. Noda, E. Viscogliosi, T. Kudo. Molecular phylogeny of parabasalids inferred from small subunit rRNA sequences, with emphasis on the Hypermastigea. *Mol. Phylogenet. Evol.*, 35, 646–655 (2005).
2. T. Inoue, S. Moriya, M. Ohkuma, T. Kudo. Molecular cloning and characterization of a cellulase gene from a symbiotic protist of the lower termite, *Coptotermes formosanus*. *Gene*, 349, 67–75 (2005).
3. H. Nakajima, Y. Hongoh, R. Usami, T. Kudo, M. Ohkuma. Spatial distribution of bacterial phylotypes in the gut of the termite *Reticulitermes speratus* and bacterial community colonizing on the gut epithelium. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 54, 247–255 (2005).
4. S. Noda, T. Iida, O. Kitade, H. Nakajima, T. Kudo, M. Ohkuma. Endosymbiotic *Bacteroidales* bacteria of flagellated protist *Pseudotrichonympha grassii* in the gut of termite *Coptotermes formosanus*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 8811–8817 (2005).
5. S. Noda, T. Inoue, Y. Hongoh, M. Kawai, C. C. Nalepa, C. Vongkaluang, T. Kudo, M. Ohkuma. Identification and characterization of ectosymbionts of distinct lineages in *Bacteroidales* attached to flagellated protists in the gut of termites and a wood-feeding cockroach. *Environ. Microbiol.*, 8, 11–20 (2006).

##### 著書・総説(国際 2 件、国内 7 件)

1. 大熊盛也、シロアリ腸内の微生物共生システム、日本農芸化学会誌、77, 134–136, (2003).
2. 大熊盛也、シロアリ-微生物共生系の分子生態学的研究、日本農芸化学会誌、77, 846–851, (2003).
3. 大熊盛也、工藤俊章、シロアリ共生微生物への培養を介さないアプローチ、日本農芸化学会誌、77, 1237–1239, (2003).
4. 工藤俊章、大熊盛也(監修)、バイオテクノロジーシリーズ 難培養微生物研究の最新技術—未利用微生物資源へのアプローチ—、シーエムシー出版(2004).
5. M. Ohkuma, Y. Hongoh, T. Kudo. Chapter 12. Diversity and molecular analyses of yet-uncultivated microorganisms. In H. König, A. Avarma (eds.), *Soil Biology Volume 6, Intestinal microorganisms of termites and other invertebrates*. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 303–317 (2005).

##### 学会発表(招待講演)(国際 1 件、国内 4 件)

1. 大熊盛也、工藤俊章、シロアリ腸内の共生微生物の機能とマイクロエコロジー、日本農芸化学会大会(シンポジウム「難培養微生物資源へのアプローチ」)、2003年3月
2. 大熊盛也、シロアリ-微生物共生系の分子生態学的研究(平成15年農芸化学奨励賞受賞記念講演)、日本農芸化学会関東支部第1回例会、2003年6月
3. 大熊盛也、シロアリと微生物共生系の分子生態学的研究、筑波大学生命環境科学研究科21世紀COEプログラム第1回若手シンポジウム「環境応答の分子機構とバイオ機能の高度利用」、2004年3月
4. M. Ohkuma. Cellular symbioses within the symbiotic microbial community in the gut of termites. Okazaki Biology Conference (OBC) on “Terra Microbiology”, Sep. (2004).
5. 大熊盛也、難培養性微生物研究の手法とその応用—シロアリ共生微生物をモデルとして—、(独)農業・生物系特定産業技術研究機構畜産草地研究所平成17年度問題別研究会「ポストゲノムにむけた畜産研究の新潮流-II」、2005年11月



## 学会発表

国際 13 件

国内 38 件

## 受賞

1. 2003 年 3 月、日本農芸化学会農芸化学奨励賞：大熊盛也、「シロアリ-微生物共生系の分子生態学的研究」
2. 2004 年 7 月、Journal of Eukaryotic Microbiology, Co-Winner of The William Trager Award for Outstanding Paper of the Year : S. Moriya, J. B. Dacks, A. Takagi, S. Noda, M. Ohkuma, W. F. Doolittle, T. Kudo. Molecular evolution of three oxymonad genera: *Pyrsonympha*, *Dinenympha* and *Oxymonas*. *J. Eukaryot. Microbiol.* 50, 190-197, (2003).
3. 2004 年 8 月、10th International Symposium on Microbial Ecology (ISME-10), Best Poster Award : S. Hattori, M. Ohkuma, H. Yuzawa, T. Kudo. Symbiotic relationship between cellulose-utilizing protists and their associated homoacetogenes in the gut of lower termite.
4. 2004 年 10 月、The 10th International Congress for Culture Collections (ICCC-10), Best Poster Award : Y. Hongoh, M. Ohkuma, S. Trakulnaleamsai, P. Deevong, T. Inoue, C. Vongkhaluang, N. Noparatnaraporn, T. Kudo. Novel (sub)divisional lineages of bacteria found from the gut of termites.
5. 2004 年 11 月、日本微生物生態学会第 20 回大会、ポスター賞：野田悟子、工藤俊章、大熊盛也、「シロアリ腸内原生生物とその共生 CFB グループ細菌の系統・進化」

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 表面に形状選択的活性点を持つ固体触媒

2 研究者氏名: 片田直伸

研究員: 卞 国柱 (研究期間 平成 15 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月)

3 研究のねらい:

触媒のような機能を持つ表面で、硬い金属酸化物を用いて原子レベルの細孔を構築することは化学者の夢の一つであるが、未だ成功例はない。筆者らは酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )など弱塩基性金属酸化物表面でアルデヒド類が安定なカルボン酸塩アニオンを作って化学吸着すること、テトラメトキシシラン $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4]$ の化学蒸着(CVD)によってネットワーク形成の度合いを制御しつつシリカ( $\text{SiO}_2$ )の超薄層で弱塩基性金属酸化物表面を覆うことができることを見出した。これら 2 つを組み合わせ、 $\text{SnO}_2$  表面にアルデヒドを吸着させ、生成したカルボン酸アニオンを鋳型として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  の CVD によって薄いシリカ層で鋳型の隙間を埋め、その後に鋳型を除去し、細孔を持つ分子ふるい $\text{SiO}_2$  層を作ることを提案してきた。本研究ではこれを発展させ(1)形状選択性を高める、(2)究極の選択と言える原子 1 個の有無や位置の識別に挑戦する、(3)形状選択触媒(センサを含む)として応用する、などを課題として研究した。

4 研究成果:

(1) 酢酸添加による形状選択性の向上

純粋な  $\text{SnO}_2$  にはベンズアルデヒド(BA)、1-ナフトアルデヒド(1-NA)が表面をほぼ覆い尽くすほど吸着する(図 1, 緑)。BA を鋳型として  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  の CVD (水共存下)で  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  を調製し、鋳型の除去後に BA 自身の吸着量は純粋な  $\text{SnO}_2$  上の半分程度まで低下し、鋳型より大きな 1-NA の吸着はより著しく抑制された(図 1, 黒)。しかしその差は大きくなかった。そこでトリフロオロ酢酸や酢酸を水とともに添加すると BA の吸着量は比較的大きく保たれるが 1-NA の吸着は完全に抑制された(図 1, 赤)。IR,  $^{29}\text{NMR}$  測定などから酢酸共存下では  $\text{SiOH}$  が少なく  $\text{SiOSi}$  結合が多いことがわかり、 $\text{SiOH}$  ネット(隙間)の少ない稠密なシリカ壁が生成することによって図 2 の概念が実現されたと推測される。

(2) 選択サイズの制御

鋳型を変えて吸着特性を調べたところ、鋳型なしでは選択性が見られず、鋳型を用いると常に鋳型自身と小さな分子は吸着し、大きな分子は全く吸着しなかった(図 3)。したがって選択性が細孔と分子に由来することが明確であり、サイズを制御可能なことも示された。無機金属酸化物の表面構造を原子レベルで制御し、明確に制御したのは初めてである。

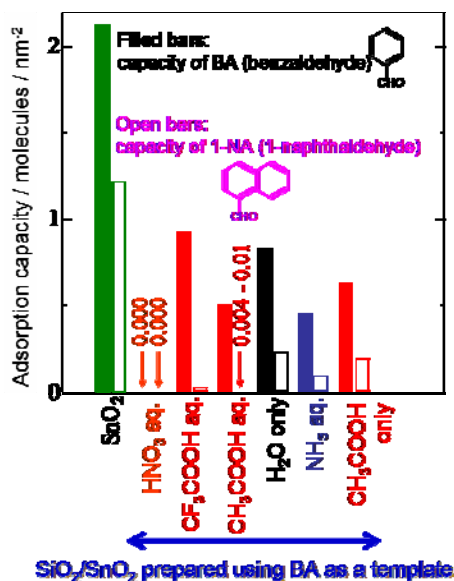


図 1: 吸着量への CVD 添加剤の効果

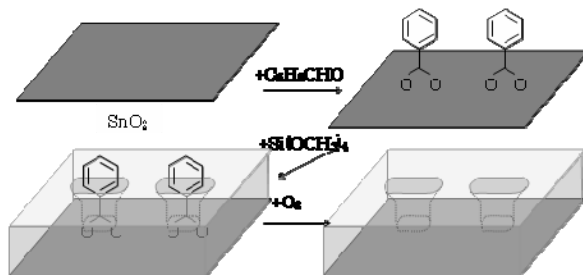


図 2: 分子を鋳型とする CVD の概念

### (3) 原子 1 個の有無と位置の識別

図 4 に示すように、ベンズアルデヒドを鋳型とする  $\text{SiO}_2$  単層/ $\text{SnO}_2$  上にはベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒドが吸着し、2-クロロベンズアルデヒドと 1-ナフトアルデヒドが吸着しなかった。すなわち、オルト位の塩素原子 1 個が識別された。 $\text{SiO}_2$  を 2 層に増やすと 3-クロロベンズアルデヒドも吸着しなくなった。これは細孔が深くなって底に届かなくなったためと推測される。すなわち、細孔の形を鋳型分子の形で、細孔の深さを  $\text{SiO}_2$  の厚さで制御できることが明らかとなった。また吸着における選択性は、立体障害を持つ分子の吸着量がほとんどゼロであることから 100% に近いと言える。

他の形状選択性を有する無機細孔材料、例えばゼオライトでは分子の最小断面積を識別する。ところが本材料は分子内の置換基の位置を識別することができる。従来の材料とは一線を画した新しい応用が期待される。

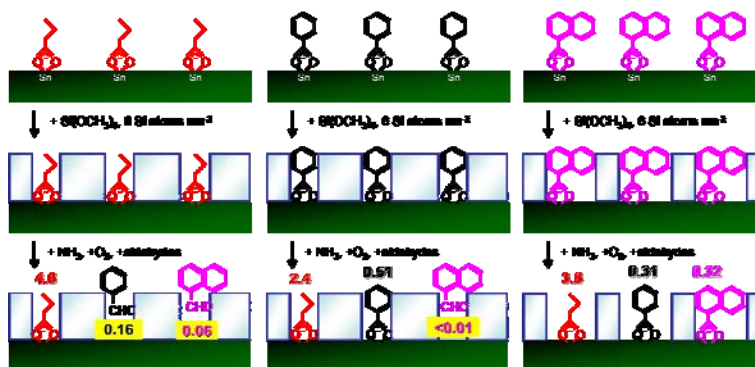


図 3: 大きさの異なるアルデヒド分子を鋳型とする  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  上へのアルデヒド自身の吸着量(図中に表面積当たりの吸着量/分子  $\text{nm}^{-2}$  の数値で示す)およびモデル

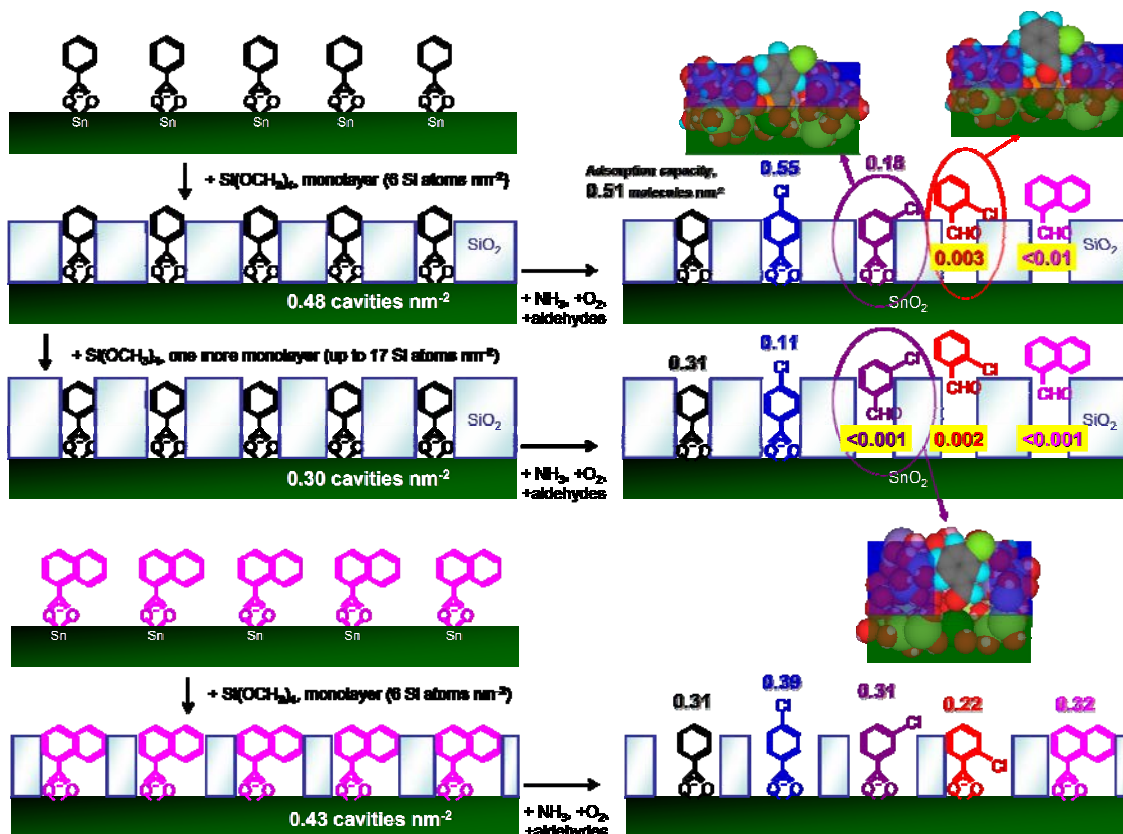


図 4: ベンズアルデヒド(上)、1-ナフトアルデヒド(下)を鋳型とする  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  上へのさまざまなアルデヒドの吸着量(図中に数字で示す)およびモデル

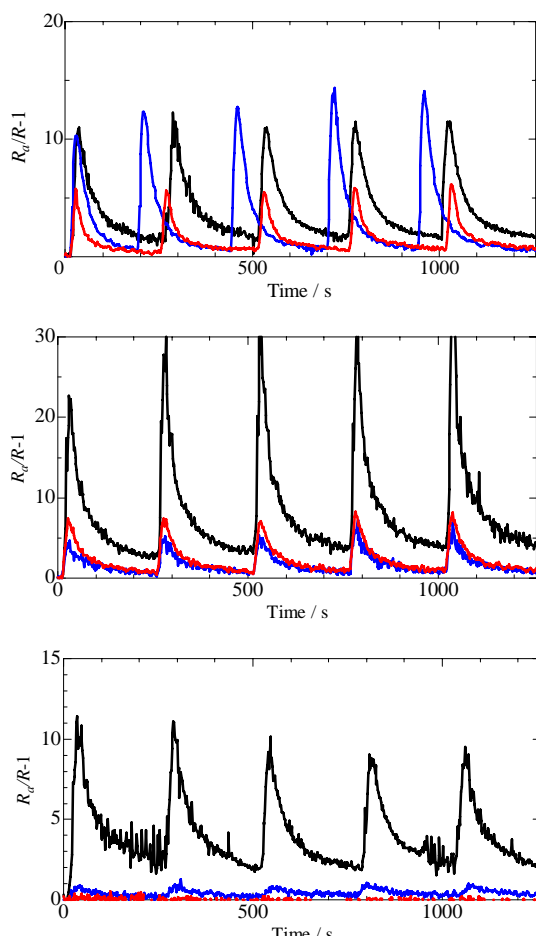


図 5: SnO<sub>2</sub> (上)、1-ナフトアルデヒド鑄型(中)およびベンズアルデヒド鑄型(下)SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> のヘキサン(直鎖、黒)、2-メチルペンタン(側鎖1つ、青)、2,2-ジメチルブタン(側鎖2つ、赤)のパルスに対する電氣的応答

選択的に応答したと考えられる。これらは初の形状選択的の化学センサであり、また反応物形状選択的の触媒作用を持つゼオライト以外では希有な固体触媒である。

#### (5) その他

他にも、鑄型としてのカルボン酸の利用、担体としてのアルミナ・ジルコニアの利用、センサとしての他の物質系への応用、パラジウム触媒の担体としての利用などが可能であることがわかり、長期安定性を有することも見出された。

#### (6) まとめ

以上のように、分子を鑄型とする SiO<sub>2</sub> の化学蒸着法によって表面に形状選択的の活性点を有する SnO<sub>2</sub> を調製することができ、その活性点(細孔)サイズと深さを制御することが可能で、化学吸着においては 100 %近い選択性で原子 1 つの有無と位置を識別し、反応物形状選択性が示され、初めての分子形状を認識できるセンサとなった。

### 5 自己評価:

形状選択性を高めることは酢酸添加法によって実現された。反応機構などの基礎的な研究もなされ、先行文献とは一線を画する明確な形状選択性が得られた。原子 1 個を識別する正確な選択性や細孔深さの制御については、当初予想したよりも大きく進展した。

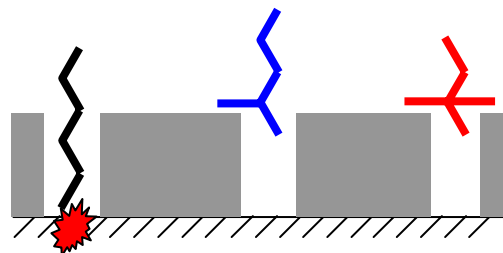


図 6: 分子ふるいセンサの模式図

#### (4) 分子ふるい化学センサ

SnO<sub>2</sub> は酸素中で可燃物(有機物など)と接触すると酸化触媒作用によって酸素の一部を失い、n 型半導体となって電流をよく流す。このために有機物センサとして広く用いられている。しかし原則として全ての可燃性物質に応答してしまうため、用途が限られている。そこで SnO<sub>2</sub> の表面を分子ふるい SiO<sub>2</sub> 層で覆い、形状選択的の触媒酸化反応を起こさせ、これを利用して選択的の検出を試みた。

図 5 (上)に示すように、SnO<sub>2</sub> は全ての C<sub>6</sub> アルカンを検出した。鑄型なしで SiO<sub>2</sub> を蒸着すると全ての分子に対する感度が下がった。1-ナフトアルデヒドを鑄型とする SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 上(図 5、中)では直鎖のヘキサンに対する感度は高く保たれたが側鎖を持つ 2-メチルペンタンと 2,2-ジメチルブタンに対する感度は低かった。ベンズアルデヒドを鑄型とすると(図 5、下)側鎖を持つ分子に対する応答がほとんど消失し、特に側鎖 2 つを持つ 2,2-ジメチルブタンには全く応答しなかった。図 6 に模式的に示すように、側鎖を持つ分子が細孔に入れられないため、直鎖分子に対して選

一方で、当初はさまざまな触媒反応によってこれらの基礎的な発見を実証したいと考えていた。センサとしては非常に明確な形状選択性が得られ、予定通り進展したと言える。これによって本手法が認知され、実用化に向けた共同研究が開始したことも特記したい。

しかしながら合成プロセスにおける触媒としての利用については未だ研究途上である。いくつかの試みを総括すると、活性を保ったまま選択性を付与することは容易ではないと言える。このために予備的な試行錯誤に時間がかかり、未だ性能評価に至っていないテーマがいくつか残っている。ただ、本研究の発想の端緒となったゼオライトでは形状選択的触媒作用が構想されてから実現するまで30年以上、有機ポリマー上の分子刷込法も実用化されるまで20年を要している。したがって今後も長期にわたって研究を続ける価値があると考えられ、そのための知見は本研究によって著しく蓄積されたと考えられる。

本研究ではポストドクを採用することができ、テーマが絞られているのでややポストドクの個性を発揮しにくい問題はあったが、前述の試行錯誤に要する多くの地道な実験を任せられたのは利点であった。さらには領域会議で得られた意見が成果に直接反映されており、分野は異なれども優れた研究者と交流できる本領域の意義を強く感じた。

## 6 研究総括の見解:

触媒表面に選択性のある細孔を構築して機能させることに事実上初めて成功している。SnO<sub>2</sub>上にSiO<sub>2</sub>の層を形成する場合に限られてはいるが、形状選択性の高い触媒系が実現できた点は大きく評価できよう。稠密なシリカ層生成の条件として酢酸やトリフルオロ酢酸を加える手法を確立している点も秀逸である。今後の発展は研究者自身も指摘しているように、合成プロセスにおける触媒への利用であるが、その困難は原料系と生成系の両方がからむだけに小さくないと考えられる。その点ではセンサーのような単純な反応系で当面の展開をはかる方が効率的であろう。センサーシステムでも膜の形成法について、膜の材質について、形状選択性と孔の形状の関係についてなど、多種多様な研究課題があり、かつその一つ一つは、将来の合成プロセスでの展開に基礎的知見として有効となるであろう。SnO<sub>2</sub>に限らず他の表面での可能性も当然ながら期待されよう。一方、形状選択性でも、テンプレート以外の考え方も検討する価値があろう。

## 7 主な論文等:

論文(国際24件、国内8件)

1. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa and Miki Niwa, "Improvement of Selectivity in Specific Adsorption by Addition of Acetic Acid during Chemical Vapor Deposition of Silicon Alkoxide to Form a Silica Overlayer with Molecular Sieving Property", *Adv. Mater., Chem. Vap. Deposition*, 10, 103 (2004).
2. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Noriko Nishiaki, Yuiko Yano, Shohei Yamakita, Kentaro Hayashi and Miki Niwa, "Formation of Selective Adsorption Cavity by Chemical Vapor Deposition of Molecular Sieving Silica Overlayer on Alumina using Molecular Template in the Presence of Acetic Acid", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1001 (2005).
3. Shohei Yamakita, Naonobu Katada and Miki Niwa, "Shape-Selective Adsorption of Substituted Benzaldehyde Isomers by a Molecular Sieving Silica Overlayer Prepared by the Chemical Vapor Deposition Method Using Organic Template on Tin Oxide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1425 (2005).
4. Miki Niwa, Katsuki Suzuki, Naonobu Katada, Tomonori Kanougi and Takashi Atoguchi, "Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite", *J. Phys. Chem., B*, 109, 18749 (2005).
5. Miki Niwa, Katsuki Suzuki, Kazuyo Isamoto and Naonobu, Katada, "Identification and Measurements of Strong Brønsted Acid Site in Ultra-Stable Y (USY) Zeolite", *J. Phys. Chem., B*, 110, 264 (2006).

#### 口頭発表(国際 16 件、国内 31 件)

1. (招待セミナー) Naonobu Katada, “Molecular Sieving Function of Metal Oxide Surface Modified by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Organic Template Molecule”, UNAM, Mexico (2002).
2. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Shohei Yamakita and Miki Niwa, “Molecular Sieving Overlayer Prepared by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Molecule as Template on Metal Oxide Surface”, 14th Intl. Zeol. Conf. (2004).
3. Naonobu Katada, Sachiko Akazawa, Shohei Yamakita and Miki Niwa, “Chemical Vapor Deposition of Silica Overlayer with Molecular Sieving Function using Organic Template”, 13th Intl. Congr. Catal., P1-042 (2004).
4. Naonobu Katada, Shohei Yamakita and Miki Niwa, “Shape Selective Adsorption Property of Molecular Sieving Silica Overlayer Prepared by Chemical Vapor Deposition Using Organic Template on Tin Oxide”, 10th Japan-Korea Symp. on Catal., OL-12 (2005).
5. Masahiro Sekiyama, Naonobu Katada and Miki Niwa, “Shape Selective Detection of Alkane by Tin Oxide Chemical Sensor Coated with Molecular Sieving Silica Overlayer”, Pacificchem 2005 (2005).

#### その他(国際 2 件、国内 1 件)

1. Naonobu Katada and Miki Niwa, “The Re-birth of Molecular Imprinting on Silica”, in Molecular Imprinting of Polymers, Landes Bioscience / Eureka. Com., Georgetown, Chapter 4 (2005).
2. Naonobu Katada and Miki Niwa, “Chemical Vapor Deposition of Silica Overlayer using an Organic Molecule as Template on Metal Oxide Surface: Application to Molecular Sieving Sensor and Adsorbent”, in Molecular Imprinting of Polymers, edited by Sergey Piletsky, Anthony Turner and Ian Nicholls, Landes Bioscience / Eureka. Com., Georgetown, Chapter 5 (2005).
3. 片田直伸, 宍戸哲也, “昇温スペクトル”, in 固体表面キャラクタリゼーションの実際, 田中庸裕, 山下弘巳編, 講談社, 東京, 138 (2005).

#### 招待講演(国際 1 件、国内 2 件)

1. Naonobu Katada, “Molecular Sieving Function of Metal Oxide Surface Modified by Chemical Vapor Deposition of Silica Using Organic Template Molecule”, Intl. Symp. on Biotechnology, Metal Complexes and Catalysis (BMC) (2002).
2. 片田直伸, “アンモニア昇温脱離法による固体酸性質の測定”, 92 触討 B (2003).
3. 片田直伸, “アンモニア昇温脱離法によるゼオライト触媒の酸性質の解析”, 47 石油学会年会 (2004).

#### 特許

1. 卡 国柱, 安田良輔, 井上昌子, 片田直伸, 丹羽 幹, “メチルナフタレン製造触媒及び製造法”, 特開 2005-254088 および PCT/JP2005/3343.

#### 受賞

1. 平成 14 年度触媒学会奨励賞
2. 平成 15 年度石油学会奨励賞
3. 前述の論文 3 が Bull. Chem. Soc. Jpn., Selected Paper に選ばれた

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名: 界面を反応場とした触媒的脱水縮合反応

### 2 研究者氏名: 国嶋崇隆

研究員: 高岡季代 (研究期間 平成 15 年 2 月～平成 16 年 4 月)

研究員: 松岡圭介 (研究期間 平成 15 年 7 月～平成 15 年 12 月)

研究員: 西田 仁 (研究期間 平成 16 年 5 月～平成 18 年 3 月)

研究員: 竹中 康 (研究期間 平成 16 年 7 月～平成 17 年 3 月)

### 3 研究のねらい:

「欲しいものだけを作る」化学合成は、原料や試薬などの資源の節約や、副生成物という無駄な廃棄物の削減を実現できる究極的な生産技術である。一方、実用面からは、特別な設備を必要とせず、常温常圧で迅速かつ安全に進行する化学反応が一貫して望まれている。これらはいずれも生産コストに直結するだけでなく、その両立は、環境保護、省資源、省エネルギーなどの観点からも望ましく、化学反応開発を行う研究者の目指すべきところでもある。前者の目的として「選択的反応」が有機合成において重要な課題となって久しく、これまでに非常にたくさんの方が開発されてきた。しかし、多くの場合、選択性向上のために様々な障害を導入したり、温度を下げたりして無差別な反応を抑制するという方法論が用いられている。このような反応の抑制は、収率低下や、反応時間のむやみな延長を招くため、後者の目的からしばしば外れることになる。つまり、選択的という目的から反応抑制が、迅速という観点からは反応促進が鍵となっており、逆のベクトルを持つ反応制御を両立させようとするところに問題がある。本質的な解決策は、不要な反応を抑えるのではなく、必要な反応だけを促進することである。

我々の体の中では、約 37°C という一定温度のもと、加熱も冷却も加圧もすることなく、選択的で効率的な反応が行われている。生体反応では、反応効率化と選択性向上というジレンマが見事に解決されており、この仕組みに倣うことは新しい反応システム開発の有力な手段となりうる。生体膜に似た機能を持つミセル-水界面には、両親媒性分子が自発的に集積し(局所濃縮効果)、極性頭部を界面に並べ疎水性部位を内側へ向けて会合する(配向性効果)ので、この現象をうまく利用すれば、化学反応の加速と選択性向上の両方を実現することが理論上は可能である。

本研究では、脱水縮合反応の原料であるカルボン酸、アミン、およびアルコールのいずれもがミセルや膜などの界面に集積しやすいことに着目して、分子集合相の界面の特性を活かした触媒的脱水縮合反応の開発を行う。すなわち、基質の界面への吸着や取り込みに基づく効率的な反応制御によって、医薬品を始めとする有機化合物の合成に役立つ選択的でクリーンな反応系を確立するとともに、生物学的な機能解明に役立つモデルへと展開していく。

### 4 研究成果:

#### 4. 1 触媒的アミド化反応を利用したアシル基転移酵素モデルの開発[2]

分子認識に基づくアシル基転移酵素モデルの開発は、本研究の基礎反応としてはもちろん、膜内での触媒系構築の点でも重要性が高い。そこで1級アンモニウムに対する特異的なホスト化合物として知られているクラウンエーテル(18-crown-6)に着目し、これを基質結合部位に用いたアシル基転移酵素モデルを開発することに成功した。

クロロジメトキシトリアジン(CDMT)と特異的に結合して脱水縮合剤を発生させる3級アミンを触媒部位に用いて、これを 18-crown-6 に導入したアポ型のシクロトランスフェラーゼモデルを合成した。この化合物は反応点となるカルボキシル基から遠く離れた  $\gamma$ ,  $\delta$ , および  $\epsilon$ -位にある1級アミノ基を基質特異的に認識し、そのラクタム化を促進することを明らかにした(図1)。また、カルボキシル基とアミノ基とをつなぐメチレン鎖の長さもこの人工酵素によって認識され、本来、5および6員環と比べて速度論的には閉環しにくい7員環の  $\epsilon$ -ラクタムが最も速く生成することを見出した。

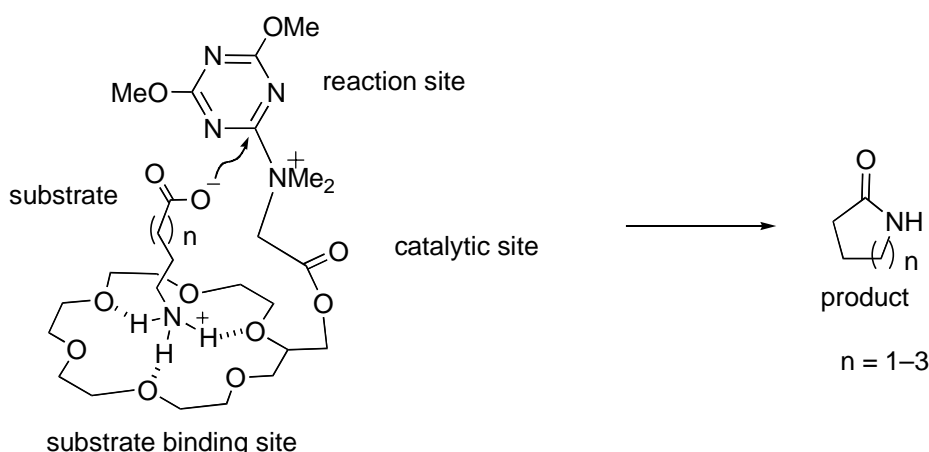


図1. ク라운エーテルを利用したシクロトランスフェラーゼモデル

#### 4. 2 種々の界面の効果を利用した脱水縮合反応

##### 4. 2. 1 シクロデキストリンを用いた液-液二相系を用いた基質特異的反応[4]

酵素モデルでは基質結合部位と反応部位とが同一触媒内の適当な位置に配置されていないと、反応加速や基質特異性が発現されない。しかし、これら二つの部位を敢えて切り離し、分離した二つの相に置き換えれば、複雑な触媒を使うことなく基質特異性が発現されることを明らかにした。すなわち、この概念を実証するために、水溶性の脱水縮合剤 DMT-MM と反応原料を溶かした水-エーテルの液-液二相系に市販のシクロデキストリン誘導体 (HP-CD) を相間移動触媒として添加する反応系を確立した。これによって、HP-CD と安定な包接化合物を形成するカルボン酸だけが基質特異的にアミドへと変換される(図2)。

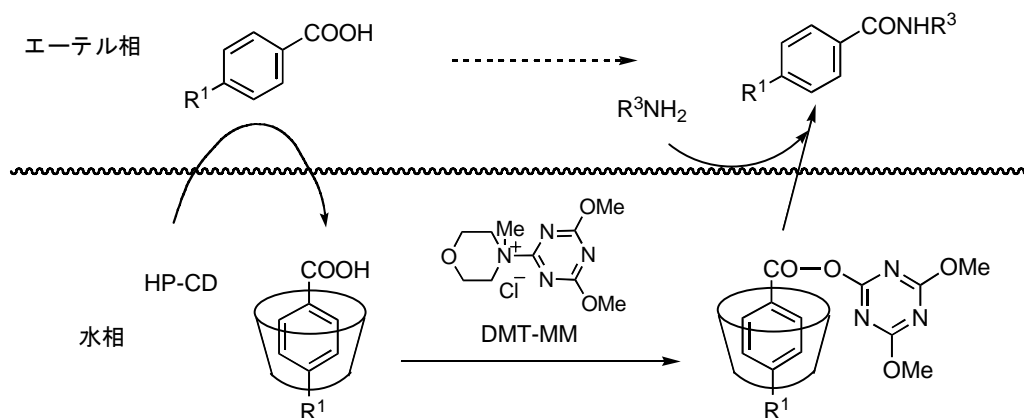


図2. 液-液界面を利用した分子選択的アミド化反応

##### 4. 2. 2 固相表面に吸着させた液-液界面での脱水縮合反応の加速[5]

液-液二相界面での反応を加速するために、トリアジン型脱水縮合剤 DMT-MM の水溶液をアルミナや珪藻土などの固相表面に吸着させた新しい簡易型の擬似固相担持試薬を開発した。これにより、二相界面積が大幅に増大し、不均一反応が劇的に加速され、均一系反応並みの速度で進行することが明らかとなった(図3)。反応後は水と混じらない有機溶媒で濾過洗浄をするだけで精製が可能である。つまり、反応は加速された液-液系、後処理は固-液系と、それぞれの利点を併せ持つ優れた試薬といえる。



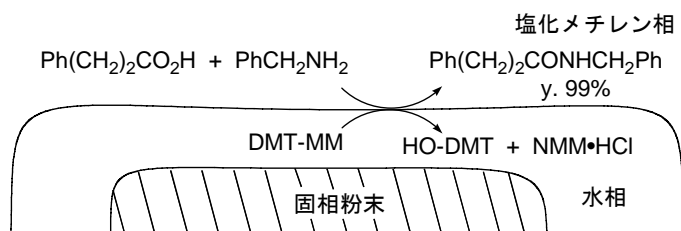


図3. 固相表面における液-液界面脱水縮合反応の加速

#### 4. 2. 3 ポリマー型脱水縮合剤を用いた固-液界面での反応[3]

これまでの固相担持脱水縮合剤に共通の欠点は、担体由来の重量が大きく廃棄物が増えることである。また、その殆どは試薬の調製が煩雑で経済的にも改良の余地が多くある。そこで、トリアジン型縮合剤の特性を利用して、この試薬自身をモノマーに用いたポリマー試薬を開発した。この反応は安価な原料から簡単に調製でき、担体を用いないため平均分子量も小さく廃棄物を大幅に削減できる(図4)。

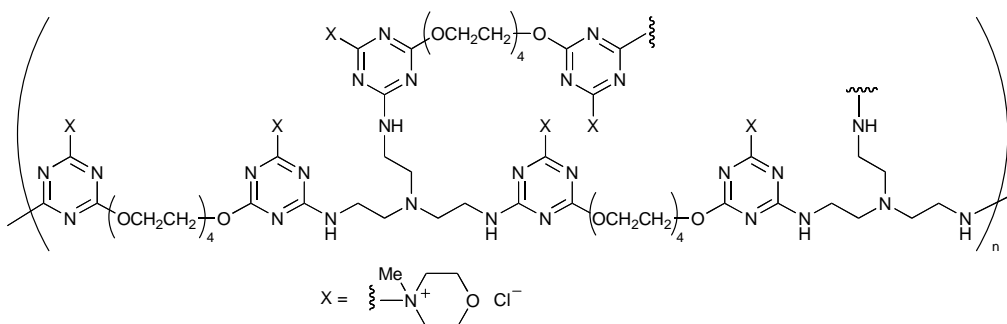


図4. トリアジンをモノマーとするポリマー型脱水縮合剤

#### 4. 3 ミセル界面を反応場とする触媒的脱水縮合反応[1]

両親媒性のトリアジン型脱水縮合剤を開発し、ミセルによる局所濃縮効果と配向性効果によって、2分子脱水縮合反応が著しく加速されることを初めて明らかにした(図5)。すなわち、反応系を単純化するために、基質となる脂肪酸塩の形成するミセルを用いて反応の加速を検証した。まず、一連の反応の中で律速段階である Step 2 について、種々の脂肪酸塩を用いて擬一次速度定数を測定したところ、ミセルを形成しない単純な分子分散系と比べて、ミセル系ではおよそ2000倍の反応加速が認められた。

この結果に基づいて、長短2種類の脂肪酸塩の等モル混合物を用いて競合的な脱水縮合反応を行ったところ、上記の速度比が良く反映され、ミセル形成をする脂肪酸のアミドが、短時間に高収率および高選択的に得られた。つまり、長鎖脂肪酸に対する反応促進が分子選択性向上の直接的原因であり、反応促進と選択性向上というジレンマがミセル系では見事に解消されることがわかった。

一方、Step 1 から 3 までの一連の触媒反応系について加速効果を検討したところ 140 倍の加速が見られた。化学両論系より加速が小さいのは Step 1 が律速段階になったためと考えられる。

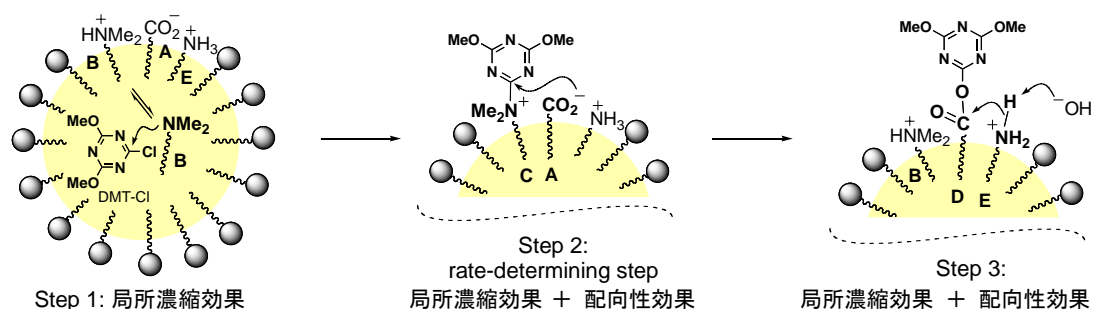


図 5. ミセル界面での触媒的脱水縮合反応型脱水縮合剤

#### 4. 4 生物学的モデルへの応用。

4. 3で得られた知見に基づいて、細胞膜中でのアシル基転移酵素モデルの開発を行った。

#### 5 自己評価:

研究開始段階では、トリアジンを用いた本脱水縮合反応をミセル界面で行うという試みは殆ど未着手の状態であったので、提案内容が実のところどの程度実現できるか未知であった。新しい研究テーマでのスタートであったことに加えて、有機化学者である個人研究者にとって界面化学は専門外であった点で、最初の1年以上は期待通りには研究が進まなかったが、界面化学の専門家(松岡氏、西田氏)をポスドクとして迎えることによって問題が打開された。ポスドク参加型のメリットが十分に発揮されたと言える。

その結果、ミセル界面において脱水縮合反応が期待以上に加速されることを初めて証明する事に成功した(研究成果3)。更にこの反応を詳細に検討した結果、脱水縮合反応におけるミセル界面の効果について重要な知見を数多く得ることができ、提案した基礎反応技術の確立は概ね達成されたと言える。一方、合成化学への応用については、未だ論文にまとめられる成果は出ていないが、鋭意検討中であり、近い将来形になるものと期待される。また、生物学的な応用に関する二つの提案のうち、一つは期待通りの結果が得られ論文執筆の段階にあり、残りの研究についても興味深い結果が得られており、目的の半分以上が達成されたと言える。得られたこれらの知見は今後さらに大きな発展が期待できる。

一方、上記の反応開発と平行してミセル以外の多様な界面を反応場に利用した脱水縮合反応を進めることによって、まったく新しい脱水縮合反応の開発に成功した(研究成果1, 2)。これらは、膜に特化したアシル基転移酵素モデル開発や、合成技術への将来的な展開という点で重要な知見と言える。

以上の通り、3年という短い期間の中で、研究の柱となるべき提案について重要な成果を上げ、発展性の期待できるいくつかの知見を得ることができ、自己評価として及第点はクリアできたものとする。

#### 6 研究総括の見解:

ミセル界面での脱水縮合をスタートとして研究を展開している。考え方は合理的であり、コンセプトもうまく発展している。例示されている液々界面による分子選択的アミド化反応、固相表面での液々界面脱水反応、ポリマー型脱水縮合剤による固液界面反応など明確な結果を得ている。ミセル界面での触媒的脱水縮合反応も想定の結果を得ている。一方これらを実用のレベルを念頭において考えると ton レベル、kg レベル、g レベルでは問題が全く異なってくるので、どのような応用を考えるかに注意する必要がある。基礎的な現象解明に限れば、得られている結果はすべて有効と考えられるが、実用を考えるときには何が問題となっているかを具体的な事例を想定しつつ選択し、それに特化した検討をすすめる必要が出てくるであろう。界面を利用した

反応の基礎的な研究と位置づけられるが、成果の大量のストックのなかから現実に機能するものが選択されるので、あわてずに基礎的検討を深めてもらいたい。

#### 7 主な論文等:

##### 論文 (国際 6 件)

1. Unusual Rate Enhancement of Bimolecular Dehydrocondensation Forming Amides at the Interface of Micelles of Fatty Acid Salt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7254. M. Kunishima, H. Imada, K. Kikuchi, K. Hioki, J. Nishida, S. Tani
2. Primary Amine-Specific Lactamization of  $\omega$ -Amino Acids by Artificial Cyclotransferase Based on 18-Crown-6, *Angew. Chem., Int. Ed.* in press. M. Kunishima, K. Hioki, T. Moriya, J. Morita, T. Ikuta, and S. Tani
3. Development of Novel Polymer-type Dehydrocondensing Reagents Comprised of Chlorotriazines, *Chem. Commun.* **2005**, 2698. M. Kunishima, K. Yamamoto, Y. Watanabe, K. Hioki, S. Tani
4. Substrate-Specific Amidation of Carboxylic Acids in a Liquid-Liquid Two-Phase System Using Cyclodextrins As an Inverse Phase Transfer Catalyst, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 4535. M. Kunishima, Y. Watanabe, K. Terao, S. Tani
5. Development of a Simple System for Dehydrocondensation Using Solid-Phase Adsorption of a Water-Soluble Dehydrocondensing Reagent (DMT-MM), *Chem. Pharm. Bull.*, **2004**, *52*, 1223. Y. Watanabe, T. Fuji, K. Hioki, S. Tani, M. Kunishima

##### 著書・総説等 (国内 4 件)

1. 第5版 実験化学講座 第16巻, 酸アミドおよび酸イミド, 丸善, 2005, 国嶋崇隆,
2. 第5版 実験化学講座 第16巻, ラクタム, 丸善, 2005, 国嶋崇隆
3. メディアとしての水の特性を利用したアミド化反応, *ファルマシア*, Vol. 41, No. 7, pp. 654-658, 2005. 7, 国嶋崇隆
4. 新規トリアジン型脱水縮合剤の合成と用途開発, *和光純報*, Vol. 72, No. 2, pp. 8-11, 2004. 4, 国嶋崇隆

##### 特許出願 (国際 2 件, 国内 2 件)

###### 国内特許

1. 脱水縮合反応により相転移を生じ得る分子集合体およびその相転移方法, 特願2005-21241・平成17年1月28日, 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構, 発明者, 国嶋崇隆
2. 水界面への集積性を有する脱水縮合剤, 特願2004-33284・平成16年2月10日, 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構, 発明者, 国嶋崇隆

###### 国際特許

1. 水界面への集積性を有する脱水縮合剤, PCT/JP2005/001733・平成17年1月31日, 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構, 発明者, 国嶋崇隆
2. 脱水縮合反応により相転移を生じ得る分子集合体およびその相転移方法, PCT/平成17年12月, 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構, 発明者, 国嶋崇隆

##### 招待講演等 (国際 1 件, 国内 2 件)

1. Substrate-Specific Amidation of Carboxylic Acids Utilizing Cyclodextrin, The 3rd Asian Cyclodextrin Conference 天津, 中国・2005年5月
2. 古くて新しい脱水縮合反応, 第36回若手ペプチド夏の勉強会, 神戸・2003年8月
3. 生物学的機能を志向した脱水縮合反応, 日本薬学会 第124年会 大阪・2004年3月

口頭発表（国内 20 件）

1. クラウンエーテルを基盤とする人工アシル基転移酵素を活用した基質特異的ラクタム化反応, 第 28 回 反応と合成の進歩シンポジウム 東京・2002 年 11 月, 国嶋崇隆, 日置和人, 森田 潤, 谷 昇平
2. 環境調和を目指した新しいポリマー型脱水縮合剤の開発, 第 30 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 札幌・2004 年 10 月, 国嶋崇隆, 山本和義、渡辺泰伸, 長谷川ますみ, 日置和人、谷昇平
3. 水界面での脱水縮合反応を起動力とする新しい膜融合法の開発, 第3回次世代を担う有機化学シンポジウム, 東京, 2005 年 5 月, 国嶋崇隆, 戸梶雅文, 松岡圭介, 西田仁, 日置和人, 谷昇平
4. 脂肪酸塩によって形成される分子集合相中でのエステル化反応, 第 55 回 日本薬学会近畿支部, 武庫川女子大学, 2005 年 10 月, 国嶋崇隆, 萩原裕美, 日置和人, 谷昇平
5. ミセル-水界面を反応場とするカルボン酸とアミンの基質特異的脱水縮合反応, 第 31 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 神戸, 2005 年 11 月, 国嶋崇隆, 今田比呂子, 菊池可菜子, 日置和人, 西田仁, 谷昇平

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:ホウ素の輸送を利用した生物制御と環境浄化

### 2 研究者氏名:藤原 徹

研究員:野澤 彰 (研究期間 平成 15 年 4 月～平成 18 年 3 月)

研究員:横井裕子 (研究期間 平成 15 年 5 月～平成 18 年 3 月)

研究員:Fangsen Xu (研究期間 平成 17 年 4 月～平成 17 年 9 月)

### 3 研究のねらい:

ホウ素は環境中に比較的多く存在する元素である。ホウ素は植物の必須元素であるが、ホウ酸は容易に溶脱するため、世界の多雨地域ではホウ素欠乏傾向が、乾燥地では過剰集積がおこりやすく植物の生育を阻害する。このような問題を解決する方法として、生物によるホウ素の吸収や蓄積を制御することが考えられる。ホウ素の輸送を制御することなどによって、ホウ素が少なくとも多くても生育する作物を開発したり、ホウ素を集積する生物を得ることができれば、環境からのホウ素の除去が可能となると考えられる。本研究ではホウ素輸送体 BOR1 やその相同遺伝子、あるいは他の輸送タンパク質を用いて、生物におけるホウ素の環境からの取り込み、生体内での移動機構を理解し、人為的に制御する技術を開発することを目的とした。

### 4 研究成果:

#### ①BOR1 遺伝子の真核細胞での発現などによるホウ素輸送の分子機構の解析

BOR1cDNA を酵母で発現させ、培地のホウ素濃度を様々に変化させ、ホウ素輸送能を検討した。広い範囲のホウ素濃度で BOR1 は酵母細胞内のホウ素濃度を低下させる能力があることが明らかになった。また、BOR1 を発現する酵母細胞はホウ素を多く含む培地での増殖が、BOR1 を発現させない細胞に比べて改善することが明らかになった。これはホウ素の輸送を制御することで細胞の増殖を制御した初めての例である。酵母だけでなくほかの生物にも応用できる可能性が考えられる。

#### ②BOR1 に相同な遺伝子の解析

シロイヌナズナのゲノムには BOR1 に相同な遺伝子が6個存在している。これらの遺伝子はアミノ酸配列の相同性が高く、これらの遺伝子もホウ素輸送体としてシロイヌナズナのホウ素の取り込みや体内輸送に重要な役割を果たしている可能性が考えられる。そこで、これらの相同遺伝子について植物体における発現場所、ホウ素輸送活性、遺伝子破壊株の生育解析を行なった。

発現に関しては、それぞれの遺伝子のプロモーター領域をレポーター遺伝子であるβ-グルクロニダーゼ(GUS)や緑色蛍光タンパク質(GFP)に結合してシロイヌナズナに導入し、GUS や GFP の発現場所を指標にどの組織や細胞で発現しているかを解析した。活性は酵母を用いて検討した。

その結果、6 つの相同遺伝子の発現する組織は異なっていること、6つの遺伝子産物はいずれもホウ素輸送活性を持つこと、6つの遺伝子のうち BOR1にもっと配列が似ている BOR2は根の細胞壁へのホウ素輸送に重要な役割を果たしていることを示唆する結果を得た。

#### ③BOR1 遺伝子の発現制御機構

植物の無機元素トランスポーターは、そのトランスポーターが輸送する基質(イオン)の環境中の濃度によって発現制御を受けることが多い。このような制御は環境中のイオン濃度に応じて適当量(必要量)のイオンを取り込むために重要な仕組みであると考えられている。

BOR1 の場合、ホウ素栄養条件を変化させても BOR1 mRNA の蓄積量に違いは見られなかったが、タンパク質の蓄積量はホウ素栄養条件に応じて変化しており、ホウ素欠乏にさらされた植物では多くの BOR1 が蓄積していたのに対し、ホウ素を十分に与えられた植物では BOR1 の

蓄積が観察されなかった。このことは、BOR1 タンパク質の蓄積はホウ素栄養によって制御されており、その制御は mRNA の蓄積よりも後の段階(タンパク質の合成など)で制御されていることを意味している。

この現象を、さらに解析するために、BOR1 に緑色蛍光タンパク質(GFP)を連結し、形質転換シロイヌナズナで発現させ、そのホウ素栄養に応じた挙動を観察した。BOR1-GFP 融合タンパク質も BOR1 同様に環境中のホウ素濃度に応じた蓄積制御を受け、ホウ素欠乏条件では細胞膜に蓄積が見られるが、ホウ素を与えると2時間程度ですみやかに分解されること、また、分解の過程で BOR1-GFP を含むベシクル(膜で囲まれた小体)があらわれることが明らかになった。阻害剤等を用いた実験によって、この分解の過程はエンドサイトーシスの過程であり、最終的には液胞に運ばれて BOR1 タンパク質が分解されていることを示すことができた。

これは植物の細胞膜タンパク質の分解過程を明らかにした最初の例である。

#### ④ *BOR1* 遺伝子の発現による植物の生育改善

前述の様に、*BOR1* 遺伝子を酵母で発現させると、ホウ酸の過剰に対して耐性を示すようになる。植物でも同様の改善が見られるかどうか試すために、BOR1 を過剰に発現する形質転換シロイヌナズナを作成した。得られたシロイヌナズナのホウ素過剰に対する耐性を検討したが、耐性は得られなかった。これはおそらく、ホウ素が環境中に多く存在すると BOR1 タンパク質が分解してしまうためであると考えられる。

しかし、予想に反して、得られた形質転換植物はホウ素欠乏条件での生育や結実が野生型の植物に比べて明らかに改善していた。形質転換植物のホウ素輸送を解析したところ、野生型植物に比べて、根へのホウ素の取り込みには大きな違いが見られなかったが、根から地上部へのホウ素輸送能力が高まっていることが明らかになった。このため、培地のホウ素濃度が低くても、ある程度の生育を維持できるようになったものと考えられる。

この成果は、ホウ素輸送の人為的な制御によって、植物の生育を改善させることができることを実証した画期的な成果である。

#### ⑤ 動物の *BOR1* 相同遺伝子のホウ素輸送能の解析

*BOR1* 遺伝子と相同な遺伝子を10種類程度入手し、酵母で発現させ、BOR1 と同様のホウ素輸送活性を示すかどうか検討した。BOR1 に比べると活性は弱いものの、発現させることによって酵母のホウ素濃度を有意に変化させる動物の相同遺伝子があることが明らかになった。

#### ⑥ ホウ素耐性微生物の単離

ホウ素は中性水溶液中では主に電荷を持たないホウ酸として存在するため、高い膜透過性を持っている。ホウ素のトランスポーターを利用してホウ素輸送をある程度制御できても、膜自体に透過性がある限りは、制御できる範囲には限界があるであろう。

そこで、より多様性に富むと考えられる細菌類にホウ素に対する透過性を持つものがあると考え、高いホウ素濃度でも生育できる細菌を、土壌から単離することにした。土壌由来の細菌の懸濁液を高いホウ素濃度の培地に塗布し、生育する菌を数種単離した。これらの菌の中には 300mM という飽和濃度に近いホウ酸にも耐性を示すものや、ホウ素が含まれている培地の方が生育が良い菌株などが含まれていた。また、16S rRNA 配列などを用いて菌の同定を行ったところ、新種と思われる菌が含まれていた。

このような高いホウ素濃度に耐える菌はこれまで単離されたことがなく、これらの菌の性質を調べることを通じて、これまでにないホウ素の生物学を切り開くことができるのではないかと期待している。

#### ⑦ ホウ素の毒性機構の解析

ホウ素過剰に対する耐性を持つ生物を作出するには、ホウ素輸送を制御する方法のほかに、ホウ素の生物に対する毒性の発現機構を明らかにし、それに対処する、という方法が考えられる。そこで、酵母を用いて、高濃度のホウ酸に対する耐性を付与するような遺伝子を検索した。

シロイヌナズナ由来の cDNA を用いたところ、数種の遺伝子を同定することができ、これらの遺伝子にはスプライシングに関与すると思われるタンパク質が含まれていた。そこで、ホウ酸の毒性発現機構はスプライシングの阻害にあるのではないかと考え、酵母のイントロンを含む遺伝子のスプライシングがホウ素によって阻害されるかどうか調べたところ、一部の遺伝子のスプライシングがホウ酸によって阻害されること、この阻害が酵母の増殖抑制の原因であること、スプライシングに関与する遺伝子の過剰発現によって、ホウ酸によるスプライシング阻害が緩和されることを見いだした。

この一連の研究は、ホウ素の過剰毒性の機構を分子レベルで明らかにした最初の例である。おそらく真核生物においては共通にホウ酸によるスプライシング阻害がおこるものと考えられる。一方、原核生物に対してもホウ酸は毒性を持っていることから、スプライシング以外にも高濃度のホウ酸によって阻害を受ける過程があることは明らかであり、このような過程を明らかにすることが今後の課題であると考えられる。

#### ⑧ホウ素の効率的な吸収に必須な輸送体の単離

*BOR1* やその相同遺伝子は全て排出形のホウ素トランスポーターをコードしている。すなわち、これらのトランスポーターは細胞内のホウ素を細胞外へ排出する活性を持っている。細胞内へホウ素を取り込む時に機能するトランスポーターは同定されていなかった。

シロイヌナズナの根においてホウ素欠乏によって mRNA の蓄積量が変動する遺伝子をマイクロアレイ実験によって検索したところ、*NIP5.1* 遺伝子の RNA 蓄積量がホウ素欠乏で10倍以上に高まることが明らかになった。*NIP* 遺伝子はアクアポリンに相同性があり、ホウ素のような電荷を持たない分子の透過性を高める働きを持っている可能性が考えられた。

そこで、酵母を用いて *NIP5.1* のホウ酸透過性を調べたところ、*NIP5.1* の発現によってホウ酸の膜透過性が高まることが確認された。また、*NIP5.1* 遺伝子に変異を持つシロイヌナズナはホウ素欠乏条件での生育が野生形植物に比べて極端に劣ることを見いだした。これらの結果は *NIP5.1* がホウ素欠乏条件での細胞膜のホウ酸透過性を高め、植物のホウ素吸収に重要な役割を持つ膜タンパク質であることを意味している。

これまで知られていなかった、植物の細胞内にホウ素を取り込むことに関与する遺伝子を世界にさががけて同定することができた。

#### ⑨モリブデン輸送体の単離

ホウ素に関する変異株の解析の過程で、シロイヌナズナの系統によって、モリブデンの含量が数倍違っていることが明らかになった。この違いを引き起こす遺伝的な原因を調べたところ、原因となる遺伝子は一つであり、硫酸トランスポーターに似た膜タンパク質をコードする遺伝子であることが明らかになった。

この遺伝子を酵母で発現させると、酵母におけるモリブデン吸収が10倍以上に増加し、また、この遺伝子に変異を持つシロイヌナズナは葉のモリブデン濃度が低下し、モリブデン欠乏条件での生育が極端に劣ることを見いだした。

この遺伝子は、真核生物で初めて同定されたモリブデントランスポーターである。モリブデンは酸化還元反応を司る複数の酵素の補酵素であり、その代表例として硝酸還元酵素を挙げることができる。ここで得られたモリブデンのトランスポーターを用いると、植物のモリブデンに対する栄養特性や窒素代謝の人為的な制御が可能になる可能性が考えられる。

#### 5 自己評価:

本研究では生物界で初めて同定したホウ素のトランスポーターを起点として、ホウ素の輸送の制御だけでなく、輸送の制御を通じた生物の成長制御を提案した。*BOR1* の発現制御機構の解明、*BOR1* の相同遺伝子の解析、新たなホウ素輸送体の同定、ホウ素毒性と耐性機構の解明、ホウ素耐性微生物の単離と同定、さらには、ホウ素欠乏耐性植物の作出まで達成でき、全体としては研究をうまくすすめられたと考えている。また、モリブデンの輸送体を同定できたことは、新たな研究領域を広げるきっかけをつかめたと思う。その一方で、*BOR1* の活性の強化で

あるとか、動物のホウ素輸送体の研究については、当初の計画ほどの成果を挙げることはできなかったと反省している。今後は、今回の研究で得られた成果をさらに発展させるとともに、十分に達成できなかった部分については、今後さらに研究を進めていきたいと考えている。

本研究はさきがけ制度なくしては達成できなかった。ここに改めて御支援に感謝すると共に、研究者の自由な発想に基づく広い提案が可能なさきがけ研究を今後も推進して頂けるよう強くお願い致します。

#### 6 研究総括の見解:

植物の必須元素であるホウ素について、その生物体内での輸送を司るトランスポーターを同定し、それをもとに研究を展開しており大きな成果を得ている。BOR1 の挙動の解明からホウ素の新たな輸送体を同定し、ホウ素毒性と耐性機構を解明し、さらにホウ素耐性微生物の単離・同定、ホウ素欠乏耐性植物の作出まで成功している点は高く評価できる。これもホウ素トランスポーターの同定で研究の中心的手段を独自にもち得たためとはいえ、独自の手段をもつことの重要性を現実に立証しているといえよう。さらに研究途上での注意深い観察からモリブデンのトランスポーターの同定にも成功している。モリブデンは窒素代謝に重要な役割をもつなどいくつかの酵素で補酵素として機能しており、新たな研究分野をひらく可能性をもっている。このように全体として順調な研究の発展がみられているが、新しい分野の展開で常につきまとう予想外の展開に対して迷路に入ることなく研究をすすめられるよう他分野との接触とスコープの拡大を心がけてほしい。

#### 7 主な論文等:

論文(国際 10 件)

- Hirai, M. Y., Yano, M., Goodenowe, D. B., Kanaya, S., Kimura, T., Awazuhara, M., Arita, M., Fujiwara, T. and Saito, K. Integration of transcriptomics and metabolomics for understanding of global responses to nutritional stresses in *Arabidopsis thaliana*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101:10205–10210 (2004)
- Ohkama-Ohtsu, N., Kasajima, I., Fujiwara, T. and Naito, S. Isolation and characterization of an *Arabidopsis* mutant that overaccumulates *O*-Acetyl-L-Ser. *Plant Physiol.* 136: 3209–3222 (2004)
- Aoki, N., Noguchi, K., Hayashi, H. and Fujiwara, T. Isolation and Characterization of a Novel *Arabidopsis thaliana* Mutant That Requires a High Concentration of Boron. *Soil Sci. Plant Nutr.* 50: 1183–1185 (2004)
- Nozawa, A., Takano, J., Miwa, K., Nakagawa, Y., Fujiwara, T. Cloning of cDNAs encoding isopropylmalate dehydrogenase from *Arabidopsis thaliana* and accumulation patterns of their transcripts. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 69: 806–810 (2005)
- Takano, J., Miwa, L., Yuan, L., von Wirén, N., Fujiwara, T. Endocytosis and degradation of BOR1, a boron transporter of *Arabidopsis thaliana*, regulated by boron availability. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 34,12276–12281 (2005)

特許(国際 3 件、国内 4 件)

- 藤原徹 三輪京子 ホウ素トランスポーター及びその遺伝子(2004)
- 藤原 徹、野沢彰 ホウ酸耐性付与タンパク質及びその遺伝子(2004)
- 藤原 徹 戸松 創、高野順平モリブデントランスポーター及びその遺伝子(2005)
- 藤原 徹、和田素子、高野順平 ホウ素吸収促進遺伝子(2005)

受賞

日本植物生理学会奨励賞(2004)

口頭発表(国際 26 件、国内 34 件)



- Takano J, Noguchi K, Yasumori M, Kobayashi M, Gajdos Z, Hayashi H, Yoneyama T, Fujiwara T Boron transporter for xylem loading from *Arabidopsis* International Plant Molecular Biology Meeting (2003)
- 野澤 彰、藤原 徹 酵母にホウ酸耐性を付与するシロイヌナズナ遺伝子の探索 日本植物生理学会 2004 年年会
- Nakagawa-Yokoi Y, Kobayashi M, Takashima K, Shunli Z, Fujiwara T. Roles of rice *BOR1-like genes* in boron transport BORON2005 meeting, Wuhan, China (2005)
- K. Miwa, J. Takano, T. Fujiwara Roles of *BOR1* paralogs in boron transport in *Arabidopsis thaliana* International Plant Nutrition Colloquium (2005)
- 三輪京子、高野順平、藤原 徹シロイヌナズナのホウ素輸送体 BOR1 遺伝子群の機能解析と応用 イネ・シロイヌナズナワークショップ 2005(奈良)

その他の出版等(国内 7 件)

- 三輪 京子, 高野 順平, 藤原 徹 ホウ素トランスポーター植物細胞工学 (2003)
- 藤原 徹、野澤 彰 植物によるホウ素の吸収と移行 季刊 肥料 96号 71-76 (2003)
- 三輪 京子, 藤原 徹ホウ素トランスポーターの同定と植物のホウ素輸送における役割 BrainTechno News (2003)
- 藤原 徹シロイヌナズナのホウ素トランスポーターBOR1 のホウ素輸送における役割根の研究(2004)
- 藤原 徹、江口 享、松永 俊朗、間藤 徹作物のホウ素栄養 日本土壤肥料学雑誌(2004)

招待講演等(国際 2 件、国内 7 件)

- 藤原 徹 植物によるホウ素の吸収と輸送日本土壤肥料学会2003年シンポジウム(名古屋)
- 高野順平、藤原 徹 ホウ素輸送体 BOR1 の同定と制御 植物生体膜シンポジウム(2004)東京
- 藤原 徹 ホウ素トランスポーターの同定と解析日本植物生理学会年会日本植物生理学会奨励賞受賞講演 (2004)東京
- 藤原 徹、高野順平、三輪京子、小林正治、中川裕子、野澤 彰、和田素子生物界で初めて単離されたシロイヌナズナホウ素トランスポーターBOR1 第 77 回日本生化学会大会、シンポジウム
- Takano J, Nozawa A, Miwa K, Nakagawa-Yokoi Y, Wada M, Kasajima I, Hanaoka H, Goshio T, Fujiwara T, Regulation of gene expression in response to B availability in the environment. Boron2005, Wuhan, China, September 2005

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:情報変換・機能制御性を持つ分子刺激応答性ゲル

### 2 研究者氏名:宮田隆志

研究員:田中敏弘(研究期間 平成 15 年 2 月～平成 15 年 3 月)

研究員:大川香織(研究期間 平成 15 年 4 月～平成 18 年 3 月)

研究員:木口忠広(研究期間 平成 16 年 4 月～平成 17 年 3 月)

### 3 研究のねらい:

高分子ゲルは、高分子のネットワークと溶媒とからなるソフトマテリアルであり、食品・環境・エネルギー・医療分野などに広く利用されている。さらに、ゲルの体積が pH や温度などによって不連続に変化する体積相転移現象が見出され、外部環境の変化を感知して体積変化するゲルは、刺激応答性ゲルやインテリジェントゲルなどと呼ばれる次世代型ソフトマテリアルとして、センサーやドラッグデリバリーシステム(DDS)などへの応用が試みられるようになった。しかし、そのほとんどが pH や温度などの物理化学的な環境変化に応答するゲルであり、特定の分子を認識して体積変化するゲルはほとんど報告されていない。本研究では、医療分野や環境分野に利用できる刺激応答性ゲルの開発を目指して、シグナル生体分子や環境関連分子などに応答する様々な“分子刺激応答性ゲル”の合成を行った。特に、特異的分子間相互作用によって形成される分子複合体をゲルネットワークに導入することにより、特定分子に応答して体積変化する生体分子架橋ゲルと分子インプリントゲルを合成し、分子刺激応答性ゲルの基本概念とその一般的合成方法の確立を試みた。

### 4 研究成果:

#### 4-1 生体分子架橋ゲルの合成(図 1(a))

##### (1) グルコース応答性ゲルの合成

側鎖にグルコースを有するモノマー(GEMA)を重合した水溶性ポリマー(Poly(GEMA))と糖結合タンパク質のレクチンとの複合体をゲル架橋点として利用することにより、グルコース濃度に応答して膨潤する分子刺激応答性ゲルを合成した。特に、重合性官能基を導入したレクチンと GEMA とを複合体形成させた状態で共重合することによって、外部グルコース濃度に応答して可逆的に膨潤収縮するグルコース応答性ゲルを合成した。その機構について詳細に調べた結果、グルコースの有無によって Poly(GEMA)-レクチン複合体が結合・解離して架橋密度が変化するために、Poly(GEMA)-レクチン共重合体ゲルは可逆的グルコース応答性を示すことがわかった。このように Poly(GEMA)-レクチン共重合体ゲルは可逆的グルコース応答性を示し、糖尿病患者に対するインスリン治療用デバイスとしての応用が期待できる。

##### (2) 抗原応答性ゲルの合成

抗体が抗原を特異的に認識して抗原抗体複合体を形成することに着目し、これをゲル架橋点として導入したゲルの合成を試みてきた。特に、直鎖状高分子と網目状高分子が入り組んだセミ相互侵入高分子網目(semi-IPN)構造を導入した抗原抗体 semi-IPN ゲルを合成し、その構造が抗原応答挙動に及ぼす影響について検討した。semi-IPN 構造を導入した抗原抗体ゲルは抗原濃度に応じて可逆的に膨潤-収縮を繰り返したが、semi-IPN 構造を持た

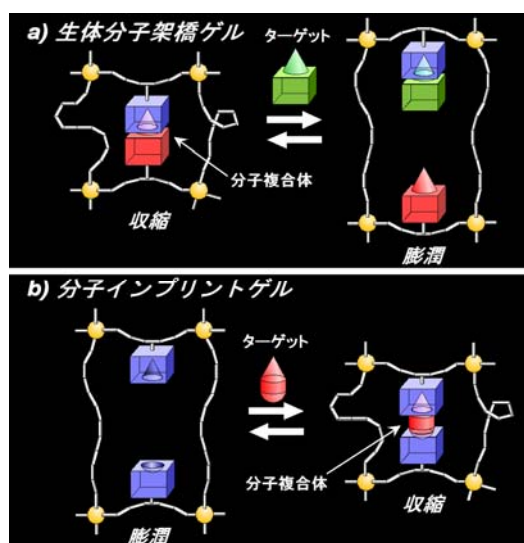


図 1 生体分子架橋ゲルと分子インプリントゲルの分子刺激応答挙動

ない抗原抗体ゲルは可逆性を示さなかった。さらに、これらのゲルを用いてモデル薬物の透過性を調べた結果、抗原抗体 semi-IPN ゲルは抗原濃度に応答して薬物放出を ON-OFF 抑制できることがわかった。この抗原に応答した薬物放出 ON-OFF 制御機能は semi-IPN 構造の導入によって向上し、薬物の分子量にも大きく影響された。このように抗原応答性ゲルは自律応答型 DDS 用材料として非常に有用であることが示された。

### (3) DNA 応答性ゲルの合成

近年、医療関連分野において標的 DNA を特異的に識別できる遺伝子診断法の開発が望まれている。そこで、相補的水素結合によって二本鎖形成された DNA をゲル架橋点として導入することによって、新規な DNA 応答性ゲルの合成を試みた。二本鎖 DNA を架橋点として導入したゲルは、標的 DNA 存在下で次第に膨潤する DNA 応答性を示した。このときのゲル架橋密度変化を調べた結果、標的 DNA とリガンド DNA との鎖交換によって架橋密度が減少するために、標的 DNA に応答して膨潤することが明らかとなった。さらに、二本鎖 DNA 架橋ゲルは、標的 DNA と一塩基ミスマッチ DNA に対して異なる膨潤挙動を示し、一塩基多型(SNP)認識応答性を示した。したがって、二本鎖 DNA 架橋ゲルは、テーラーメイド医療を支える遺伝子診断システムを構築するためのインテリジェント材料として有望である。

## 4-2 分子インプリントゲルの合成(図 1(b))

### (1) 内分泌攪乱化学物質応答性ゲルの合成

ビスフェノール A (BPA)は、生体のホルモン作用を攪乱することによって悪影響を及ぼす内分泌攪乱化学物質の疑いが指摘されており、環境におけるその測定法や分離除去技術の開発が望まれている。そこで、BPA の芳香環を認識するシクロデキストリン(CD)をリガンドとして用い、分子インプリント法によって BPA 応答性ゲルの合成を試みた。まず、重合性官能基を導入した CD と鑄型 BPA の二つの芳香環を結合させた状態で親水性モノマーと架橋剤とを加えて重合し、さらに鑄型 BPA を除去することによって BPA インプリントゲルを合成した。この BPA インプリントゲルは BPA を認識して収縮する BPA 応答性を示した。このときのゲル構造変化を調べた結果、その BPA 応答性収縮挙動は、リガンド CD が BPA の二つの芳香環を認識して CD-BPA-CD 複合体からなる架橋点が形成されるためであることが明らかとなった。さらに、この BPA インプリントゲルは高い BPA 吸着特性を有していたことから、排水中などから BPA を選択的に吸着除去する環境改善用材料として利用できることも示唆された。

### (2) 肝臓マーカー応答性ゲルの合成

リガンドとしてタンパク質を用いた生体分子インプリント法を提案し、シグナル生体分子を認識して収縮する分子刺激応答性ゲルの合成を試みた。まず、肝細胞癌の診断マーカーとして利用されている糖タンパク質(α-フェトプロテイン(AFP))をターゲット生体分子として選び、その糖鎖部位とペプチド部位を認識するリガンドとしてレクチンと抗体とを用いた生体分子インプリント法によって、新規な肝臓マーカー応答性ゲルの合成に成功した。この AFP インプリントゲルは AFP 濃度に応じて次第に収縮し、明確な AFP 応答性を示した。この AFP 応答性収縮挙動は、ゲルネットワークに結合しているレクチンと抗体とが AFP を認識してレクチン-AFP-抗体からなる複合体を形成し、これが架橋点として作用するためであった。また、AFP インプリントゲルは類似の糖タンパク質存在下で膨潤し、AFP の糖鎖部位とペプチド部位を同時に認識した場合にのみ収縮できる厳密な認識応答が可能であった。このようなシグナル生体分子はその僅かな分子構造変化によって様々な疾病などのシグナル情報を与えることから、AFP インプリントゲルの厳密な認識応答挙動を利用することによって、新しい診断センサーを構築できると期待される。

### (3) DNA 応答性ゲルの合成

標的 DNA を特異的に識別できる遺伝子診断材料の開発を目的とし、標的 DNA の配列に対して相補的な DNA をリガンドとして用いた生体分子インプリント法によって、新規な DNA 応答性ゲルの合成を試みた。ここでは、アルツハイマー病に関連した DNA(16mer)を標的 DNA として選択し、その半分ずつを認識する二種類の DNA(8mer)をリガンドとして DNA インプリントゲルを合成した。この DNA インプリントゲルはターゲット DNA を認識して次第に収縮した。また、DNA イ

インプリントゲルの DNA 応答性収縮挙動は、リガンド DNA が標的 DNA と二本鎖形成し、これが架橋点として作用するためであることがわかった。さらに、標的 DNA に対して一塩基が異なる mismatches DNA 存在下では DNA インプリントゲルは膨潤し、SNP を検出して全く異なる応答挙動を示した。したがって、DNA インプリントゲルは SNP 検出などに利用できるインテリジェントデバイスとして有用である。

#### 4-3 ゲル体積の光学特性への情報変換システム

分子刺激応答性ゲルを実際にセンサーなどに利用するためには、ゲルの体積変化をより取り扱いきる情報に変換する必要がある。そこで、このような刺激応答性ゲルの体積変化を蛍光強度変化として情報変換するシステムを検討した。まず、蛍光発色団を導入したゲルの相対蛍光強度が膨潤率の $-2/3$  乗に比例するという理論的な関係式を導くことができた。そこで、実際に蛍光発色団を導入したポリアクリル酸ゲルを合成し、その膨潤率と蛍光強度との関係を検討した。その結果、ゲルの膨潤率と相対蛍光強度との両対数プロットは明確な直線関係を示し、その傾きは $-0.65$  となって理論式をよく再現した。また、BPA 応答性ゲルに対しても蛍光発色団を導入し、その BPA 応答挙動と蛍光強度との間に相関関係を見出した。したがって、刺激応答性ゲルに蛍光発色団を導入するだけで、ゲル体積変化を蛍光強度変化として情報変換できることがわかった。この方法はあらゆる刺激応答性ゲルをセンサー素子等に応用する際に利用でき、様々な分子刺激応答性ゲルの分子応答挙動を蛍光強度変化に情報変換することが可能である。

#### 5 自己評価:

本研究では、分子複合体を架橋点として利用することによって、多種多様な分子刺激応答性ゲルの合成に成功した。特に、生体分子インプリント法といった新しいゲル設計方法を提案することができ、その成果の一部は *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* に掲載された。このように、本研究によって合成した分子刺激応答性ゲルはいずれも世界に類のないユニークな材料であり、さきがけ研究の申請段階で目標としていた分子刺激応答性ゲルという全く新しいソフトマテリアルの概念とその一般的合成方法を提案できたと考えている。このさきがけ研究を通して合成してきた分子刺激応答性ゲルは、いずれも生体のもつセンサー機能やプロセッサ機能、エフェクター機能を併せ持っており、環境、エネルギー、医療分野などに利用できる 21 世紀型材料としての実用化が期待できる。さらに、このような分子刺激応答性ゲルを実用化するための重要な技術として、ゲル体積変化を蛍光強度変化に情報変換できるシステムも提案することができた。研究期間内には実用化までに至らなかったが、当初の目標である様々な分子刺激応答性ゲルの合成に成功し、さらに研究を通して思いがけない成果も得ることができた。

一方で、分子刺激応答性ゲルを実用化するためにはまだ多くの課題が残っており、今後は応答性などの向上を目指す必要がある。例えば、高分子ゲル特有の遅い応答速度を改良するために、ゲル微粒子やセンサーチップ上での微細ゲルを合成する必要がある。現在、これらの研究にも着手することができ、少しずつ成果が得られ始めている。今後は、分子刺激応答性ゲルの実用化を目指して、具体的に材料設計およびシステム設計を行っていきたい。また、分子間相互作用はナノレベルでの現象であり、分子刺激応答性ゲルはその網目構造を介して生体ナノ現象をマクロレベルへと情報変換・機能制御できるスマートマテリアルであり、これらを用いて医療分野や環境分野、エネルギー分野に貢献できる技術の開発を目指す予定である。

このさきがけ研究はポスドク参加型ということで、教育に比重が大きい私立大学で、かつ教養化学という基礎教育を担当している研究者にとって、非常に有益な制度であった。今回のさきがけ研究では、世界的に類のない多種多様な分子刺激応答性ゲルの合成に成功し、研究者としてのライフワークとなる研究の芽を見つけることができた。このさきがけ研究に採択されていなければ、このように多くの研究成果と研究の芽を見出すことができなかった。このような機会を与えて頂き、広い視野からアドバイスを頂戴した研究総括およびアドバイザーの先生方に心から感謝したい。当初はゲルの合成などに非常に手間取り、なかなか原著論文としてまとめられる成果が出なかったが、後半に入って様々なゲルの合成に成功し始めた。そのため、この

研究期間中には十分に原著論文として発表できなかったが、上記のような数多くの新しい成果を得ることができたので、早急に原著論文として公表したい。

## 6 研究総括の見解:

分子刺激応答ゲルというユニークな発想のもとに研究を展開しており成果も大変多く出ている。分子複合体を架橋点とするゲルのコンセプトはユニークであり発展が期待されるものである。現時点で、このコンセプトをあらゆる面から十分に検討するのは必要なことであり、また十分に有意義なことである。今後、さらにくわしく検討をすすめるにあたって、応答の感度について知見の蓄積が望ましい。同時に、体積の変化とそれに起因する変化のみでなく他の特性の変化も考慮すべきであろう。また応用面を考えると、相当多くの分子(化学種)が結合して変化するのであれば比較的多量の成分による変化を検討の対象とすることになろう。ごく微量の成分を対象とする場合は、体積変化よりはむしろ特異的(非常に広く考える方が良いが)変化の方が有望かもしれない。いずれにしても非常に面白い分野に発展する可能性があり、マトリックス中の架橋点の配置一つをとっても種々の可能性が考えられ、今後の発展に期待したい。ただし、材料としてはまだ生まれたばかりのもので、今後多方面での研究が必要となろう。

## 7 主な論文等:

論文(国際 3 件)

1. T. Miyata, A. Jikihara, K. Nakamae, A. S. Hoffman, Preparation of Reversibly Glucose-Responsive Hydrogels by Covalent Immobilization of Lectin in Polymer Networks Having Pendant Glucose, *J. Biomaterials Sci., Polym. Ed.*, **15**, 1085-1098 (2004).
2. K. Nakamae, T. Nishino, K. Kato, T. Miyata, A. S. Hoffman, Synthesis and Characterization of Stimuli-Sensitive Hydrogels Having a Different Length of Ethylene Glycol Chains Carrying Phosphate Groups: Loading and Release of Lysozyme, *J. Biomaterials Sci., Polym. Ed.*, **15**, 1435-1446 (2004).
3. T. Miyata, M. Jige, T. Nakaminami, T. Uragami, Tumor Marker-Responsive Behavior of Gels Prepared by Biomolecular Imprinting, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 1190-1193 (2006).

他 国際 2 件(投稿中)

著書・総説・解説(国内 15 件)

1. 宮田隆志, バイオコンジュゲートゲルのインテリジェント機能, ナノバイオエンジニアリングマテリアル, フロンティア出版, 187-198 (2004).
2. 宮田隆志, 生体分子応答性ゲルの合成, 高分子ゲルの最新動向, シーエムシー出版, 114-128 (2004).
3. 宮田隆志, バイオゲル, 高分子材料・技術総覧, 産業技術サービスセンター, 591-603 (2004).
4. 宮田隆志, 刺激応答性高分子ゲルの設計と応用, *日本ゴム協会誌*, **78**, 135-141 (2005).
5. 宮田隆志, 分子に応答するスマートマテリアル—分子刺激応答性ゲル—, *現代化学*, **415**, 31-37 (2005).

特許(国内 2 件)

1. 宮田隆志, 浦上 忠, 大川香織; 光学特性分子導入刺激応答性ゲルおよびこれを用いた外部刺激測定装置並びに外部刺激の測定方法, 特願 2005-133431, 2005 年 4 月 28 日
2. 宮田隆志, 浦上 忠, 大川香織; 核酸応答性ゲルおよびその製造方法ならびにその利用, 特願 2006-6712, 2006 年 1 月 13 日

受賞

平成 15 年度 日本接着学会進歩賞

招待講演(国際 4 件、国内 4 件)

1. T. Miyata, N. Asami, M. Jige, T. Uragami, Design of Biomolecular Responsive Gels Using Biomolecular Interactions, A Symposium in Honor of the 70th Birthday of Prof. Allan S. Hoffman: Gels, Genes, Grafts & Giants; Transitioning Biomaterials in the 21st Century, Maui, December, 2002.
2. T. Miyata, Smart Gels That Respond to Signal Molecules, 8th International Symposium, Polymers for Advanced Technologies, Budapest, Hungary, September, 2005.
3. T. Miyata, Smart Gels that Respond to Biomolecules, The 8th US-Japan Symposium on Drug Delivery Systems, Hawaii, Maui, December, 2005.
4. 宮田隆志, シグナル分子に応答するバイオコンジュゲートゲルの合成, 平成 15 年度繊維学会年次大会 第 19 回膜—その基礎科学と技術—に関するシンポジウム, 京都, 2003 年 6 月.
5. 宮田隆志, 生体分子間相互作用を利用した刺激応答性ゲルの創製, 名古屋大学 Nature COE オープンクラスターシンポジウム 2004, 名古屋, 2004 年 12 月.

研究会・講演会(国内 7 件)

1. 宮田隆志, 分子間相互作用を利用した機能性バイオコンジュゲート材料の創製, 第 7 回バイオデザインの活用による新機能物質の開発研究会, 名古屋, 2003 年 12 月.
2. 宮田隆志, 分子複合体ゲルの分子刺激応答挙動, 関東高分子若手研究会 2004 ミニシンポジウム, 札幌, 2004 年 9 月.
3. 宮田隆志, 特定分子に応答するスマートマテリアルの開発, 第 1 回分離プロセス最新技術講座, 東京, 2004 年 10 月.
4. 宮田隆志, 分子を認識する刺激応答性ゲルの創製, 平成 16 年度北陸地区高分子若手研究会, 福井, 2004 年 11 月.
5. 宮田隆志, 分子認識能をもつスマートゲルの設計, 第 65 回高分子若手研究会(関西), 大阪, 2005 年 11 月.

口頭発表

国際会議 14 件

国内会議 32 件

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名: バンド構造制御による水素製造用高効率光触媒

### 2 研究者氏名: 葉 金花

研究員: 劉 守清(研究期間 平成 15 年 4 月～平成 16 年 3 月)

研究員: 殷 江 (研究期間 平成 15 年 9 月～平成 17 年 8 月)

研究員: 王 徳法(研究期間 平成 16 年 12 月～平成 18 年 3 月)

### 3 研究のねらい:

21世紀に入った今日、人類はかつてない深刻なエネルギー不足問題に直面しており、石油に代わる水素などのクリーンエネルギーの研究開発が強く望まれている。

光触媒反応は、「本多—藤嶋効果」で知られているように、光によって半導体中に励起された正孔と電子の強い酸化・還元力を利用する反応であり、有機有害化学物質の分解や水分解による水素と酸素を発生することができる。特に光触媒による水分解は植物の光合成のように太陽エネルギーをアップヒル反応によって、直接化学エネルギーに変換する反応であり、最もクリーンな水素製造技術となる可能性を秘めている。

しかし、酸化チタンを始めとする既存の光触媒材料はバンドギャップが広い(3.2eV)ため、太陽光の中の約4%しかない紫外光にだけ応答し、太陽光エネルギーの利用が大きく制限される。一方、可視光領域のエネルギー量は全太陽光の約 50%にもなる。従って、太陽光エネルギーの変換効率をあげるためには、可視光の光にも触媒活性をもつ光触媒の開発が必要不可欠である。そこで、本研究はバンド構造及び表面ナノ構造の制御を通じ、可視光照射下で水分解できるナノ構造光触媒を構築することを目標にするとともに、キャリアの励起、移動、電荷分離等水分解素過程の制御因子を検討し、水分解による太陽光エネルギーの化学エネルギー変換効率の向上を目指した。

### 4 研究成果:

#### 4. 1 バンド構造制御による新規光触媒の開発

本研究においては、独自の設計指針に基づき、二酸化チタンの枠組みにとらわれない新規可視光応答型光触媒の開発を行った。また、光照射下における安定性を考慮し、材料開発の重点を複合酸化物に置いた。水を分解するのに必要な酸化還元力を保ちながら、結晶構造及び電子構造の制御によってバンドギャップを小さくし、可視光領域の広い範囲で光触媒活性を持つようにした。また、構成元素の価数、外殻電子配置、スピン状態、軌道の局在性、結晶場の影響なども考慮した。このような探索指針に基づき、本研究期間において十数種の新規可視光応答型光触媒を開発した。これら新規光触媒は最大 600nm 以上の可視光照射下においても光触媒活性を示した。バンド構造の制御方式によって、開発した材料を以下のようなカテゴリに分けることができる:

a) 軌道挿入型:  $AM_{1/3}N_{2/3}O_3$  (A=Ca, Sr, Ba; M=Co, Ni, Cu and Zn; N=Nb, Ta),

$AM_{1/2}In_{1/2}O_3$  (A=Ca, Sr, Ba; M= Nb, Ta)

b) 軌道分裂型:  $MCrO_4$ ,  $MCr_2O_4$  (M=Ca, Sr, Ba)

c) 軌道混成型:  $AgInW_2O_8$ ,  $ABi_2M_5O_{16}$  (A=Ag, Cs; M=Nb, Ta),  $M_3V_2O_8$  (M=Mg, Ni, Zn)

d) 混合型:  $In_{12}AB_2Ti_{10}O_{42}$  (A = Mg, Co, Ni, Cu, Zn; B= Al, Ga, Cr, Fe)

e)  $sp-sp$  軌道遷移型:  $MBi_2O_4$  (M=Ca, Sr, Ba)

f) ナノコンポジット型:  $Ba_2In_2O_5/In_2O_3$ ,  $Lu_2O_3/Ga_2O_3$

例えば  $ABO_3$  ペロブスカイト型構造を有する  $SrTiO_3$  酸化物や  $NbO_6$  あるいは  $TaO_6$  八面体から構成される層状化合物には紫外光照射下で、高い光触媒活性を持つものが数多く知られているが、本研究では  $NbO_6$  あるいは  $TaO_6$  をペロブスカイト型構造の酸素八面体サイトに組み込むことによって新たな可視光応答型光触媒の合成に成功した。具体的には A サイトには2価の Ca, Sr, Ba を配置し、B サイトには欠陥の導入を抑えるため、5 価の Nb (Ta) と 2 価の遷移金属イオ

ンを 2:1 の割合で配置して平均4価となるようにチャージバランスをとった。この手法で  $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (M=Ca, Sr, Ba) など一連の化合物を調製した。X 線構造解析からこれら化合物はいずれもペロブスカイト型構造を維持した単相であった。また、紫外-可視吸収スペクトル測定は、図1に示すように  $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (M=Ca, Sr, Ba) の吸収端が可視光領域に大きくレッドシフトすることを示した。特に、 $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  においては 700nm 以上の光に対しても吸収を示した。バンド構造を検討したところ、 $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (M=Ca, Sr, Ba) においては、酸素2p軌道より高いエネルギー準位にある Co の 3d 軌道が新しい価電子帯を形成し、その結果、バンドギャップを大幅に狭めたと思われる。これら化合物の水分解活性を評価したところ、可視光照射下でメタノール溶液および純水から水素を発生することが可能であり、また図2に示すように、最大600nm 以上の可視光のみの照射下においても水素を発生することができた。

また、本研究で開発した材料の中、水素発生以外に、可視光照射下において、各種液相、及び気相有機有害物質(メチレンブルー色素、アセトアルデヒドなど)を効率的に分解できる材料も数多く含まれている。

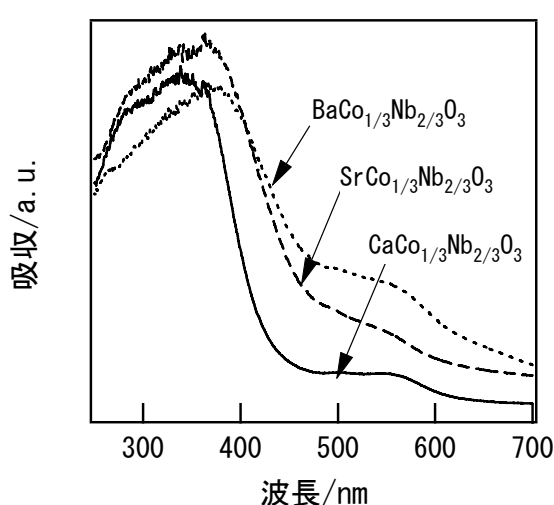


図1 ペロブスカイト構造型新規光触媒材料  $MCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (M=Ca, Sr, Ba) の吸収スペクトル

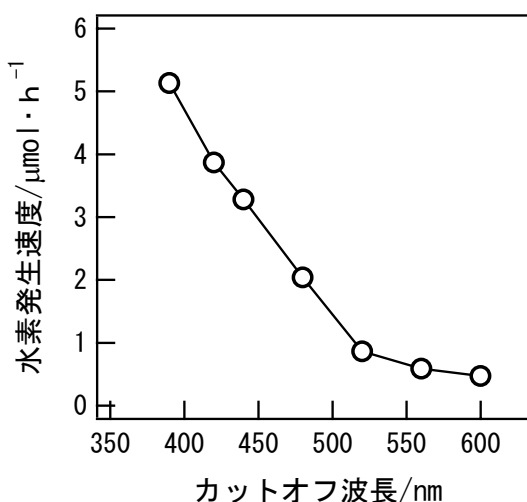


図2 Pt を担持した  $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  光触媒材料のメタノール水溶液からの水素発生速度の照射光波長依存性。

#### 4. 2 表面ナノ構造制御による高効率化

光触媒反応において、光励起した電子と正孔の表面への素早い移動、再結合の抑制、電荷分離などが極めて重要である。我々は開発した材料の高効率化を図るため、溶液法合成による微粒子化、及びナノスケールでの金属酸化物の複合化を行うことによって、光触媒材料の高効率化に取り組んできた。

図3に一例として固相反応法(1230°Cで 48 時間焼結)とゾルゲル法(最終焼結温度: 750°C)で作製した  $BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  光触媒の水素発生速度を比較した。固相反応法で作製した試料は焼成温度が高いため、粒径が数百ナノメートルに成長し、比表面積は僅かに  $2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。一方、ゾルゲル法で作製した試料の粒径は30nm程度で、比表面積は固相反応法で得られたその約9倍の  $19.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  にもなった。これら粒子サイズ、比表面積の差が光励起した電子や正孔の表面まで移動する確率及び反応活性点に影響を及ぼし、その結果、ゾルゲル法で作製した材料の光触媒活性が固相反応法材料より8倍も向上した。



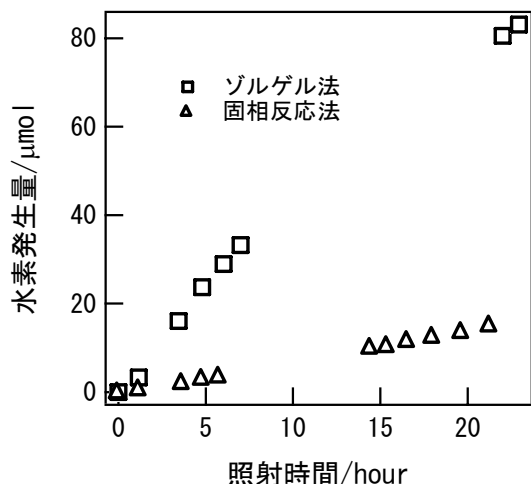


図3 BaCo<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> 光触媒材料の作製法の違いによるメタノール水溶液からの水素発生量の照射時間依存性。実験条件: 300W Xe ランプ、照射光波長: >420nm、0.1mass%Pt 担持、メタノール: 15vol%。

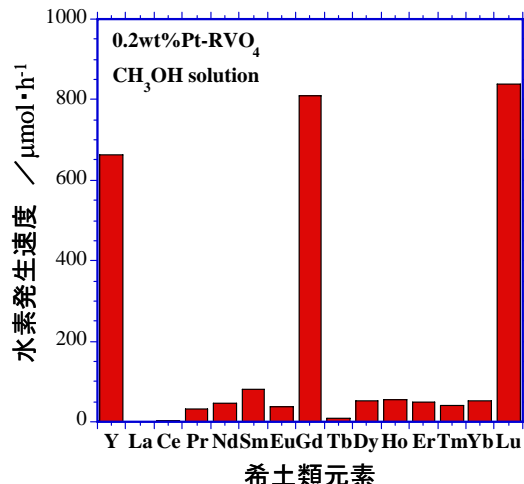


図4 RVO<sub>4</sub>(R=希土類)複合酸化物によるメタノール水溶液からの水素発生速度の希土類依存性。実験条件: 400W Hg ランプ、0.2mass%Pt 担持、メタノール: 15vol%。

また、光照射により生成した電子とホールの有効分離が光触媒の活性に支配的であることから、異種材料をナノスケールで複合化させることによって、新しいタイプの光触媒材料の開発を試みた。その結果、新規ナノ構造複合酸化物光触媒 Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を開発した。この複合系を構成するそれぞれの酸化物は単独では低い光触媒活性しか示さないが、高温で焼結することにより、紫外線及び可視光照射下においても水から水素と酸素を生成できるようになった。高分解透過電子顕微鏡を用いて調べた結果、複合酸化物はオーミックな接合状態にあるナノ微粒子構造をしていることが分かった。このような接合状態にある酸化物は、個々の酸化物の伝導帯及び価電子帯のポテンシャルの間に適切な差があれば、光励起した電子とホールが別々の酸化物微粒子上に移動しやすいと考えられる。その結果、電荷の空間的な分離を促進し、再結合を押さえることによって、光触媒活性の発現に繋がったと推測できる。

#### 4. 3 光触媒のメカニズム解明

新規材料の探索と平行し、より高効率な光触媒開発に有効な指針を与えるため、物性解析的実験手法と第一原理計算理論を駆使することにより、光触媒反応における活性制御因子の究明を行ってきた。

図4に最近開発した新規光触媒系 RVO<sub>4</sub>(R=Y,La-Lu)による水素発生活性を示す。これらの化合物は同じ結晶構造を有しながらも、図に見られるように大変強い希土類元素依存性を示した。Y、Gd、Lu を含む化合物は他の希土類化合物に比べ、光触媒活性が極端に高いことが判明した。これら3種類の希土類元素の外殻電子の配置は、それぞれ Y: 4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup>、Gd: 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、Lu: 4f<sup>14</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>である。つまりYにはf電子がなく、Gdはf軌道が半分充満され、またLuではf軌道が完全に充満されている状態である。第一原理に基づく理論計算から、RVO<sub>4</sub>(R=Y、Gd、Lu)のバンド構造はいずれも伝導帯が主に V3d、価電子帯が O2p によって構成されることが分かった。またR=Gdにおいては、空の Gd 4f 軌道が伝導帯の下端付近に位置し、充満した Gd 4f は価電子帯を構成する O2p 軌道と混成する模様である。さらに Lu 系では完全に充満した 4f 軌道が価電子帯の下端付近に下がってくる。他のf軌道が中途半端に埋まっている希土類系の場合について、現段階では精度の高い計算が困難であるが、上記3種類の化合物のバンド構造の計算結果から、Rの未充満 4f 準位が V3d と O2p の間に位置し、充満 4f 準位は価電子帯の近傍にあると推測できる。また、4f 電子数の増加と共にこれら 4f 準位が次第に低下し、特に充満 4f 準位は O2p 準位の下端まで下がると考えられる。このことから、R=Y、Gd、Lu 以外の希土

類化合物の場合、4f 準位が光励起キャリアのトラップセンターとなりやすいため、これら化合物の低活性を招いた要因と解釈される。電子構造の制御が光触媒活性の向上に極めて重要であることを示唆した。

ほかにはラマン分光法を用いて光触媒化合物におけるフォノンの振動モードを調べ、格子振動がキャリアの移動度、さらに光触媒活性に及ぼす影響を明らかにし、今後の高活性材料の設計に重要な指針を与えた。

#### 5 自己評価:

本研究を通じて、バンド構造を制御することにより、異なるカテゴリの可視光応答材料を十数種開発した。これらの新規材料は最大 600nm 以上の可視光照射下で水から水素を発生することに成功した。また、一部の材料では可視光照射下で有機有害物質の分解にも高活性を示しており、今後の室内環境浄化材料としての応用が期待される。一方、材料表面ナノ構造制御による活性向上に取り組んだ結果、電荷の空間的な分離を促進する発想でナノ複合酸化物光触媒材料を初めて開発した。また、溶液法合成を用いた微粒子化により、従来比一桁近い比表面積増大と活性向上が得られた。さらに、水分解メカニズム研究では、電子構造と光触媒の関連を理論と実験の両面から究明し、また、格子振動の光触媒活性への影響を初めて明らかにしたなど、より高効率材料の実現に重要な設計指針を与えた。

以上のように、本さきがけ研究を通じ、水素製造光触媒の材料開発及び機構解明において大きな進展が得られ、当初の目標を概ね実現できたと考える。しかしながら、工業レベルでの水素製造への実用には活性がまだ不十分であり、今後更なる効率のブレークスルーが必要不可欠である。なお、水素製造法は化石燃料の供給不足問題の対策として国家的戦略として長期的に取り組む必要があるため、今後も本研究で得られた知見を生かし、積極的に関連研究を推進していきたいと考えている。

#### 6 研究総括の見解:

二酸化チタンにとらわれない新規の光触媒の開発を系統的に行った。広範な物質を構造上から6つのタイプに分類し、実際に合成して特性をはかりバンド構造の変化と光触媒能の関連を実証的に検討した点は系統的な研究として高く評価できる。また理論計算により希土類の効果をあきらかにした点などもラマン分光法による格子振動の影響解析とともに有用な成果である。一方、実用材料としての検討で固相反応(粉末)法とゾルゲル法の比較、異種材料のナノスケール複合化の効果などで大変有用な知見を得ている。今後均一系での組成制御にとどまらずナノスケールの複合構造など更にあたらしい展開を期待したい。応用面では水の分解にかぎることなく有害微量汚染物質の分解などにも十分なウェイトをおいた研究へと発展させるとよいであろう。可視光領域へ活性領域を拡大する努力は比較の見通しをつけやすいであろう。効率の向上は数多くの要因があり容易ではないと思われるが、継続的に研究を展開していくことを期待する。

#### 7 主な論文等:

原著論文(国際 24 件)

1. Defa Wang, Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photophysical and Photocatalytic Properties of a New Series of Visible-Light-Driven Photocatalysts  $M_3V_2O_8$  ( $M=Mg, Ni, Zn$ )", *Chem. Mater.*, **17**, pp.5177-5182, 2005.
2. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photocatalytic Water Splitting with the Cr-doped  $Ba_2In_2O_5/In_2O_3$  Composite Oxide Semiconductors", *Chem. Mater.*, **17**, pp.3255-3261, 2005.
3. Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants on  $CaBi_2O_4$  under Visible Light Irradiation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, pp. 4463-4466, 2004.
4. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Possible role of lattice dynamics in the

- photocatalytic activity of  $\text{BaM}_{1/3}\text{N}_{2/3}\text{O}_3$  (M=Ni, Zn; N=Nb, Ta)”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp. 8888–8893, 2004.
5. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “A novel series of the new visible-light-driven photocatalysts  $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (M=Ca, Sr and Ba) with special electronic structures”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, pp.4936–4941, 2003.

総説(国内 3 件)

1. 葉 金花, “新規可視光応答型光触媒の研究開発”, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 11, pp.444–449, 2004.
2. 葉 金花, 「光触媒～基礎・材料開発・応用～」, NTS 出版, pp.380–388, 2005
3. 加古哲也、葉 金花, 「光触媒～基礎・材料開発・応用～」, NTS 出版, pp.690–692, 2005

招待講演(国際 6 件、国内 4 件)

1. Key-note Lecture: “New Photocatalysts and Their Applications to Energy and Environment”, The 11<sup>th</sup> International Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI), May 19–23, 2003, Tokyo, Japan
2. Invited: “The Present and Future Perspective of Photocatalysis Materials”, 2003 Workshop on Advanced Materials development Trends and Future, Dec. 21–23, 2003, Hong Kong
3. Invited: “The Present and Future of Photocatalysis Technology”, Congress of Materials Science Society of China, Nov. 1–4, Shanghai, China
4. 招待講演: “可視光応答型複合酸化物光触媒材料の研究開発”、第5回光触媒研究討論会、平成17年7月14日、東京大学
5. Invited: “New Visible Light Sensitive Oxide Photocatalysis Materials”, The 7th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, January 8–11, 2006, Chengdu, China

口頭発表

- 国際 17 件
- 国内 15 件