

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 18 年度採択研究代表者

春田 正毅

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科・教授

異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計

1. 研究実施の概要

金クラスター/二酸化チタンを中心に、その接合界面の構造・電子状態の解析を実験的・計算科学的に行い、非化学量論的界面では電子移動や軌道混成が顕著で、金クラスターの接合強度が高いことを知った。量子化学計算では、水分子が金クラスターに対して電子供与体として働くことが示唆された。これらの知見は高活性触媒の調製、活性化の条件を暗示し、非常に有益であった。また、単結晶 TiO_2 基板の上にサイズを制御した金クラスターを分散し、well-defined なモデル触媒を作り、水素分子の解離を検討した結果、接合界面が関与することがわかり、これまで金が苦手としてきた水素化反応に明るい見通しが得られた。

異種物質との接合形成では、異種金属、異種金属ドーブ卑金属酸化物、有機分子、多孔性配位高分子、セルロースなど担体の対象を広げ、コア・シェル構造の形成、直径 2 nm 以下のクラスター化、13原子までの単分散クラスターの合成を行い、新しい触媒機能を生み出す土台が出来た。

触媒機能探索では、高難度とされていた反応を実現するなど、非常に意義の大きな研究成果を得た。気相反応では、工業的に重要なオレフィンのヒドロホルミル化反応が均一系触媒でなくても進行すること、ニトロアリアルケンの選択還元/ヒドロアミノ化を利用したインドールのワンポット合成が可能であること、エタノール水溶液から酸素酸化で 90 %以上の選択率で酢酸を合成できること、グルコース水溶液から酸素酸化でグルコン酸が 98 %の選択率、 42 s^{-1} という極めて高い TOF(Turnover Frequency)で生成すること、など金クラスターの非常に大きな潜在能力を明らかにした。一方、 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ のような低温での CO 酸化は、担体として用いる卑金属酸化物だけでも進行し、その条件は形態制御(ロッド状や盤状)と酸素欠陥の形成(前処理条件)であることがわかり、金クラスターの触媒機能設計に極めて有益な知見を得た。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

1) 金クラスター接合界面の構造解析・表面科学・計算科学

電子顕微鏡におけるガス導入実験では Pt 粒子に対する予備実験を行い、酸素による酸

化と CO による還元現象が観察され、ガス導入による構造変化を観察することができた。炭素系担体の一例として Au/HOPG モデル触媒を作製し、ケルビンプローブ顕微鏡による表面電位測定を行った。その結果、Au 上で電位が 400–500mV 低くなっており、これは Au と HOPG の仕事関数の差に良く一致する。また、これを 10^{-4} Pa 程度の酸素に曝露したが、電位に変化は見られず、酸素吸着は起こらないことが確認された。

そこで、金クラスター上で分子状酸素が単独で解離するかどうかの根源的疑問に答えるため、モデル触媒に $^{18}\text{O}_2$ および D_2 を暴露し、核反応 $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ at 151 keV、 $\text{D}(^3\text{He}, \text{H})^4\text{He}$ で $^{18}\text{O}_2$ および D_2 の解離吸着の有無を調べた^{C-2, C-3}。 $^{18}\text{O}_2$ に対する感度は約 1×10^{13} $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ 、D に対する感度は 5×10^{13} D/cm^2 が得られたが、この感度の範囲での解離吸着は見られなかった。

触媒における水素化触媒活性の創出を目指して、 $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶表面上にサイズを制御した Au クラスタを分散した Au/ TiO_2 モデル触媒を作製し、その表面上で $\text{D}_2\text{-H}_2$ 交換反応を行った。交換反応活性は、Au 粒子の表面積ではなく、Au 粒子の円周、すなわち Au- TiO_2 界面に強く依存することを見出した。また、金の電子状態を検討した結果、金粒子径の減少に伴い、電子構造が変化し正に帯電する傾向を明らかにした^{D-1}。これらの結果は、金触媒の活性点生成メカニズムに対して重要な知見を与えるものである。

PVP で保護された金クラスターは液相でのアルコール酸化に高い触媒活性を示すので、この分散系について理論計算を実施し、PVP と金クラスターの電荷移動相互作用により金クラスターが負に帯電すること、また水分子は金クラスターに対して電子供与体として働くことも明らかにした^{E-1}。さらに Pd と Au との 2 元ナノ粒子は、コア・シェルに構造にすることにより異金属原子間に電荷移動相互作用が起こることを予見した。

2) 金クラスターと異種物質との接合形成

分散系では、マイクロミキサーを利用することによって、直径 1nm 程度の単分散金クラスターを多量かつ再現性よく合成する手法を確立した^{G-1}。この金クラスターは、従来のバッチ合成で得られた 1.3nm 金クラスターよりも優れた活性を示すことがわかった。また、有機配位子で保護された金 11 量体や金 25 量体を前駆体として利用して、金属酸化物担体上にサイズ制御された金クラスター触媒を構築する手法を確立した。昨年度見いだしたポルフィリン錯体と金クラスターが共役して働く酸化触媒系の機構については、詳細な解析を行い、金クラスター表面の保護剤が酸化剤の作用によって部分的に脱離し、活性な金表面が得られることを明らかにした^{H-1}。

固体系における異種物質との接合形成では、異種金属、異種金属ドーブ卑金属酸化物、有機分子、多孔性配位高分子、セルロース、有機-無機ハイブリッドなど担体の対象を広げ、コア・シェル構造の形成^{F-1}、直径 2 nm 以下のクラスター化、助触媒として有用な Ir との二元化を行った。特に、三元金属系クラスターで高い酸化触媒機能のものを見出した。また、強酸下で金属硫化物に金クラスターを担持する表面析出還元法、酸性担体上に金を硫化物として担持する硫化物析出沈殿法を開発できたので、新しい触媒群を増やすことが出来た。

3) 金クラスターの触媒機能探索

CO 酸化では、金クラスターの担体として用いる卑金属酸化物の役割を明らかにするため、ナノロッド状 Co_3O_4 および六角盤状 NiO を調製し、それらの触媒活性を調べたところ、球状粒子よりはるかに高活性であり、ナノロッド状 Co_3O_4 では金クラスターを担持しなくても $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で 100 % の転化率で CO 酸化が可能であった。さらに、球状 Co_3O_4 であっても、触媒活性を測定する前の処理条件を選ぶと、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で同様の高い触媒活性を得た。このような驚くべき結果について Co^{3+} イオンに隣接する酸素欠陥が重要であるとの仮説を提案した。金を Ag_2O などの貴金属酸化物に順担持した試料を作成し、CO 酸化反応について調べたところ、CO による担体酸化銀の還元反応のみ進むことがわかり、金クラスターの担体としては金属-酸素の結合エネルギーが大きな卑金属酸化物が良いことがわかった。また、原子価制御による半導体性の向上の考え方から Fe_2O_3 や ZnO に異種金属である Ti と Fe のイオンをそれぞれにドーピングすると、金クラスターを担持した触媒の活性と寿命が著しく増大することを見出した。

液相反応では、バイオマス化合物の有用化合物への変換および酸化剤に分子状酸素、還元剤に水素を用いる官能基変換、有機合成への展開という観点から、以下の反応について検討した。

- i) グルコース酸化：卑金属酸化物担体の種類よりも金のサイズの方が重要であり、サイズが小さくなると表面金原子 1 個当たりの活性、TOF(turnover frequency)が大幅に増大する。特に、アルミナ(Al_2O_3)とジルコニア(ZrO_2)に固相混合法で金を担持すると、TOF が 42 s^{-1} と極めて高い触媒活性が得られた^{A-3)}。
- ii) アルコール酸化：エタノールから酢酸への一段酸化では、 NiO に Cu をドーピングした $\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ に固相混合で金クラスターを担持すると、温和な反応条件で酢酸選択率を約 95% まで上げられる。配位高分子(MOF)担持金触媒を用いたメタノール中でのベンジルアルコール酸化では、MOF の種類によって同じ反応条件下でもベンズアルデヒドもしくは安息香酸メチルどちらかを選択的に合成できた^{A-4)}。
- iii) アミン酸化： Au/MOF 、 Au/セルロース を用いてベンジルアミンの酸素酸化を行うと 2 分子のアミンが縮合した *N*-ベンジリデンベンジルアミンが選択的に得られた。
- iv) 不飽和アルデヒド (クロトンアルデヒド) の水素化： Ir を添加した Au-Ir/TiO_2 を用いることで、不飽和アルコールであるクロチルアルコール選択率を約 70% まで向上させた。
- v) 酸化鉄に担持した金クラスター触媒により、ニトロアリアルキンの選択還元/ヒドロアミノ化を利用したインドールのワンポット合成が可能である。
- vi) 酸化物担持金ナノ粒子 $\text{Au/M}_x\text{O}_y$ を合成ガス雰囲気下におくと、対応する金属カルボニル($\text{M}_x(\text{CO})_y$)と同等の触媒作用が発現し、たとえば、 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$ を合成ガス雰囲気下におくことにより、1-ヘキセンのヒドロホルミル化のみならず、ヒドロアミノメチル化、アミドカルボニル化、Pauson-Khand 反応など、均一系のコバルトカルボニル錯体が行う反応でいずれも活性を示す。

3. 研究実施体制

(1)「触媒開拓」グループ

①研究分担グループ長:春田 正毅(首都大学東京、教授)

②研究項目

金クラスターの接合と Green Sustainable Chemistry を目指した触媒機能の開拓

1)金ナノ粒子・クラスターの分散・固定化手法の開発

2)Green Sustainable Chemistry の展開

(2)「構造と触媒探索」グループ

①研究分担グループ長:秋田 知樹(産業技術総合研究所、主任研究員)

②研究項目

構造の解析と設計及び触媒探索

(3)「表面物理」グループ

①研究分担グループ長:城戸 義明(立命館大学、教授)

②研究項目

モデル触媒の電子状態

(4)「表面化学」グループ

①研究分担グループ長:藤谷 忠博(産業技術総合研究所、グループ長)

②研究項目

モデル触媒の in-situ 表面解析

(5)「量子化学・状態解析」グループ

①研究分担グループ長:奥村 光隆(大阪大学、教授)

②研究項目

金クラスターの反応性予測

1) 金クラスターの接合界面の理論的研究

2) 金クラスター—担体ヘテロ接合モデル界面の創生とナノレベル観察

(6)「コア・シェル」グループ

①研究分担グループ長:戸嶋 直樹(山口東京理科大学、教授)

②研究項目

多元金属コア・シェル構造の触媒特性

(7)「金クラスター」グループ

①研究分担グループ長:佃 達哉(北海道大学、教授)

②研究項目

金クラスターのサイズ選別と触媒特性

(8)「包接クラスター」グループ

①研究分担グループ長:小西 克明(北海道大学、教授)

②研究項目

弱い配位子で保護された包接クラスターの設計とその触媒能力調査

(9)「有機合成」グループ

①研究分担グループ長:徳永 信(九州大学、教授)

②研究項目

金ナノ粒子触媒および金錯体触媒を用いた有機合成反応の開発

(10)「速度論」グループ

①研究分担グループ長:飯塚 泰雄(京都工芸繊維大学、准教授)

②研究項目

金クラスターの触媒作用機構

1) 銀-金系触媒等での低温 CO 酸化反応機構

2) 金触媒によるベンゼン水素化によるシクロヘキセン合成

3) 金を高分散担持した金属硫化物触媒の調製とキャラクタリゼーション

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. A-1) Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins T. Ishida, S. Okamoto, R. Makiyama, M. Haruta *Appl. Catal. A: Gen.* **353**, 243-248 (2009).
2. A-2) Reduction of 4-nitrophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta *J. Mol. Catal. A: Chem.* **298**, 7-11 (2009).
3. A-3) Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9265-9268 (2008).
4. A-4) Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta *Chem. Eur. J.* **14**, 8456-8460 (2008).
5. A-5) N-Formylation of Amines via the Aerobic Oxidation of Methanol over Supported Gold Nanoparticles T. Ishida, M. Haruta *Chem Sus Chem*, in press
6. A-6) Direct Deposition of Gold Nanoparticles onto Polymer Beads and Glucose Oxidation with H₂O₂ T. Ishida, K. Kuroda, N. Kinoshita, W. Minagawa, M. Haruta *J. Colloid Interface Sci.* **323**, 105-111 (2008).
7. B-1) HAADF-STEM observation of Au nanoparticles on TiO₂ T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, and M. Haruta *Surf. Interface Anal.* **40**, 1760-1763 (2008)
8. B-2) Reactions of gold atoms with nitrous oxide in excess argon: A matrix infrared

- spectroscopic and theoretical study, Ling Jiang, Masanori Kohyama, Masatake Haruta, Qiang Xu, *J. Phys. Chem. A*, 112 (51), 13495-13499 (2008)
9. B-3) Infrared Spectroscopic and Theoretical Studies on the Formation of Au₂NO⁻ and Au_nNO (n = 2-5) in Solid Argon Yun-Lei Teng, Masanori Kohyama, Masatake Haruta, Qiang Xu, *J. Chem. Phys.*, 130, 134511 (2009).
 10. C-1) The structure and growth process of Au/Si(111) analyzed by high-resolution ion scattering coupled with photoelectron spectroscopy Y. Hoshino, Y. Kitsudo, M. Iwami, and Y. Kido *Surface Science* **602** (2008) 2089 – 2095.
 11. C-2) Asymmetric line shapes for medium energy H and He ions undergoing a large-angle collision M. Hazama, Y. Kitsudo, T. Nishimura, Y. Hoshino, P.L. Grande, G. Schiwietz and Y. Kido *Physical Review* **B 78** (2008) 193402(1-4).
 12. C-3) Charge exchange of medium energy H and He ions emerging from solid surfaces Y. Kitsudo, K. Shibuya, T. Nishimura Y. Hoshino, I. Vickridge and Y. Kido *Nucl. Instrum. Methods* **B 266** (2009) 566 – 570.
 13. D-1) Selective dissociation of O₃ and adsorption of CO on various Au single crystal surfaces I. Nakamura, A. Takahashi, T. Fujitani *Catal. Lett.* 129, 400-403 (2009).
 14. E-1) Theoretical investigation of the hetero-junction effect in PVP-stabilized Au₁₃ clusters. The role of PVP in their catalytic activities. Mitsutaka. Okumura, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kitagawa, Masatake Haruta *Chemical Physics Letters*, **459**, pp.133-136 (2008).
 15. E-2) DFT study for the heterojunction effect in the precious metal clusters Mitsutaka Okumura, Masahiro Kinoshita, Hirohiko Yabushita, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Kizashi Okumura *International Journal of Quantum Chemistry*, **108**, pp2888-2895 (2008).
 16. E-3) Theoretical calculations of the characteristics of precious metal clusters Mitsutaka Okumura, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Masatake Haruta, Kizashi Yamaguchi AIP Proceedings ‘Selected Papers from ICNAAM2007 and ICCMSE 2007’ **1046**, pp28-31 (2008).
 17. F-1) Capped bimetallic and trimetallic nanoparticles for catalysis and information technology N. Toshima *Macromol. Symposia*, 270, 27-39 (2008).
 18. G-1) Microfluidic synthesis and catalytic application of PVP-stabilized, ~1 nm gold clusters H. Tsunoyama, N. Ichikuni, and T. Tsukuda *Langmuir* **24**, 11327-11330 (2008).
 19. G-2) Aerobic oxygenation of benzylic ketons promoted by gold nanocluster catalyst H. Sakurai, I. Kamiya, H. Kitahara, H. Tsunoyama, and T. Tsukuda *SYNLETT*, 245-248 (2009).
 20. H-1) Mechanistic insights into the co-catalyst effect of Au clusters in Mn-porphyrin-catalyzed olefin oxidation Y. Murakami and K. Konishi *New. J. Chem.* **32**, 2134-2139 (2008).

21. I-1) Coprecipitated gold-tricobalt tetraoxide catalyst for heterogeneous hydroformylation of olefins. Liu, X.; Haruta, M.; Tokunaga, M. *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 1290-1291.
22. I-2) Amidocarbonylation of aldehydes Utilizing cobalt oxide supported-gold nanoparticles as a heterogeneous catalyst. Hamasaki, A.; Liu, X.; Tokunaga, M. *Chem. Lett.*, **2008**, *37*, 1292-1293.
23. I-3) Coprecipitation of gold(III) complex ions with manganese(II) hydroxide and their stoichiometric reduction to atomic gold(Au(0)): Analysis by Mossbauer spectroscopy and XPS Yamashita M., Ohashi H., Kobayashi Y., Okaue Y., Kurisaki T., Wakita H., Yokoyama T. *J. Colloid & Interface Sci.*, **2008**, *319*, 25-29.
24. J-1) A kinetic study on the low temperature oxidation of CO over Ag-contaminated Au fine powder Yasuo Iizuka; Tomonobu Miyamae; Takumi Miura; Mitsutaka Okumura; Masakazu Date; Masatake Haruta *J. Catal.*, 2009, *262*, 280-286.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 6 件 (CREST 研究期間累積件数 : 13 件)