

「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

金クラスター接合界面の構造解析を行うため、金クラスターを金属酸化物微粒子上に分散固定化した実触媒粉末試料の電子顕微鏡観察、単結晶金属酸化物基板上に金クラスターを蒸着した well-defined なモデル触媒試料の表面科学的究明、第一原理計算と量子化学計算による接合界面の原子間結合や金クラスターの電荷状態の解析を行った。その結果、原子レベルで接合構造を明らかにするとともに、異種金属や有機分子と金クラスターとの電荷移動相互作用の有無を明らかにすることができた。

金クラスターと異種物質との接合形成では、異種金属、有機分子、固体高分子・ナノカーボン・卑金属酸化物などの固体材料を対象に、それぞれコア・シェル構造の形成、数十原子までの単分散クラスターの合成、直径 2 nm 以下のクラスターの均一分散に成功し、新しい触媒機能を創出できる基盤ができた。

金クラスターの触媒機能探索では、水溶液中でのグルコースの酸素酸化によるグルコン酸ナトリウムの合成で世界最高の活性を持つ触媒、オレフィン類のヒドロホルミル化を従来の約十分の一の圧力で進行させる触媒などを見出し、実用に繋がり得る成果が出始めたところである。

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

触媒機能に深く係わる微細構造を識別するために、Au/TiO₂ 系粉末実用触媒および単結晶モデル触媒を対象として、HAADF-STEM(高角度散乱暗視野像)観察を行い、原子分解能の像を得

ることができた(B-1)。その結果を基に、金-酸化チタンの原子層間の距離を求め、計算結果との比較を行った。また、HAADF-STEM 観察に基づいて、複数の方位関係の界面構造モデルを構築し、各々、stoichiometric, Ti-rich, O-rich の構造モデルについて、第一原理計算を実行し、界面エネルギー、安定原子配列、界面原子間結合の様子を探った。一方、**多孔質金属錯体や高分子微粒子**に担持した金ナノ粒子・クラスターについて、特徴的な触媒特性を示す試料を選びサイズの分布状態を丹念に調べた結果、**2 nm 以下のクラスター**がほぼ均一に分散・固定化されていることがわかり、当初の研究目標の一つを達成することができた。

表面科学からのアプローチでは、清浄な Ni(001)、化学量論比の $\text{TiO}_2(110)$ 、還元された $\text{TiO}_2(110)$ の単結晶超薄膜を形成する手法を確立し、その表面上での金クラスターの成長過程と電子状態の分析を進めている(C-1)。次に、金クラスターの触媒作用機構を明らかにするため、 $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶表面上に電子状態の異なる金クラスターを蒸着したモデル触媒を作製し、金の構造・電子状態と CO の吸着特性を調べた。ほぼ均一に分散された約 5 nm の金ナノ粒子は、バルクの金に比べて高い結合エネルギーを持っており、CO の吸着実験を赤外反射吸収分光法で行った結果、金単独表面上に吸着する CO よりも高波数側に吸収ピークが観察されたことから、金ナノ粒子は正電荷を帯びた状態と推定された。

2) 金クラスターと異種物質との接合形成

分散系では、保護分子として、ポリビニルピロリドン(PVP)、星型ポリマー、 dendritic を利用した。星型ポリマー保護金クラスターは高い堅牢性と活性を示し、熱応答特性を利用することによって回収・再利用が可能となった(G-3)。PVP 保護金クラスターでは、銀ドーピング法・XANES・赤外分光法によって、金クラスターが負電荷を帯びることが酸化活性の起源であることを突き止めた。また、マイクロミキサーを用いて、金クラスターのサイズの精密制御に成功した。さらに、 dendritic 内包金クラスターを調製し、エレクトロスプレーイオン化質量分析法によってサイズを評価したところ、8, 10, 13, 18 量体を中心とする単分散クラスターの生成が確認された。**コア・シェル構造多元金属コロイド**では、Rh, Pd, Ag, Pt コアに対する Au シェルの構造を形成する方法を開発し(F-2)、グルコースの液相酸素酸化反応において複合効果があることを確かめた。その理由として、量子化学計算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見出した。

固体系では、包接金クラスターの合成を目指し、比較的配位力の弱い配位子としてチオエーテルを選び、金クラスターを内包した**かご状ポルフィリン錯体6量体**の合成に成功した。さらにそれをシリカゲルに担持した触媒を用いて過酸化水素による液相グルコース酸化を試みたところ、従来例を凌駕する高い触媒活性(速度)を示すことを見出した。また並行して、ポルフィリン錯体と金クラスターが共役して働く触媒系の探索と機構解析を行った(H-1)。新しい触媒調製法の開発では、室温で僅かに蒸気圧を持つ**有機金錯体**を出発物質として、これと高分子微粒子、ナノカーボン、メソ孔金属酸化物などと**固相混合**することにより直径 2 nm以下の金クラスターを均一に分散・固定化できる方法を見出した(特願 2007-106198)。また、担体からの電子移動を利用した金(III)イオン還元による金担持-金属硫化物の調製法及び金を硫化物として析出沈澱させる方法(特願

2008-91587)を新しく開発した。

これらの技術により、本研究の主眼である金クラスターの触媒機能開拓の前提となる調製技術の基盤が構築された。

3) 金クラスターの触媒機能探索

液相反応では、Green Sustainable Chemistry の視点から選定をした多くの重要なターゲット反応候補を対象に、各グループで調製された触媒試料の触媒活性と選択性を調べた。まず種々の酸化物、高分子に担持した金ナノ粒子・クラスター触媒について、アルコールの酸素酸化、特にエタノールから酢酸の一段合成、ベンジルアルコールの酸化によるアルデヒドやカルボン酸の合成を試み、担体によって生成物が大きく変動することを見出した。水溶液中でのグルコースの酸素酸化によるグルコン酸ナトリウムの合成では、世界最高の活性を持つ触媒として、メソ孔炭素または Al_2O_3 に固相混合法で粒子径 2 nm 以下の金クラスターを担持した系を開発した。金触媒として新規な反応については、オレフィンのヒドロホルミル化が酸化コバルト担持金ナノ粒子を触媒として 40 気圧のような低圧で可能になった(特願 2008-061928)。均一系のコバルト触媒の欠点である高圧が必要(>300 気圧)という点を改良するものであり、注目される。さらに、 Au(I) 錯体を触媒とすればアルコールとビニルエーテルの交換反応、カルボン酸とビニルエステルの交換反応によるビニル化合物の合成が可能であることを見出した(I-1)。多孔性配位高分子を担体とした触媒では、0.5wt% $\text{Au/Cu}_3(\text{BTC})_2$ ($\text{BTC} = 1,3,5\text{-benzenetricarboxylate}$)が、アンモニアボラン加水分解反応において、 Au/SiO_2 よりも高い活性を示し、定量的に水素を放出することがわかった。また、硫黄化合物の反応について探索を行い、加熱再生して繰り返し使用可能な液相での有機硫黄化合物の吸着脱硫剤となる金ナノ粒子触媒系を見出した。

気相反応では、 -80°C のような低温でも CO 酸化が可能であり、しかもシックハウス症候群の原因物質である HCHO を 0°C でも完全に酸化できる新しい触媒として $\text{AuLa}_2(\text{OH})_{6+x}$ を開発した。その微細構造および金の化学結合状態については、尾嶋正治チームと共同して解析を進めている。また、 $\text{Au/Ag}_2\text{O}$ と Co_3O_4 について、反応条件、形態、前処理条件などがCO酸化触媒活性に与える影響を調べ、それが予想以上に大きいことを見出した。プロピレンの気相エポキシ化では、ミクロ孔を持つ結晶性のチタノシリカライトで構成されるメソ孔物質に金ナノ粒子を担持した触媒を調製し、表面処理や気相への助触媒添加無しで、定常状態、時間空間速度 $8,000\text{h}^{-1}\text{ml/g-cat}$ でのプロピレン転化率5%を得た。さらに、反応中間体が Ti-OOH であることを XANES(X線吸収スペクトル近傍構造)を用いた速度論的解析から定量的に明らかにした(A-7)。

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(首都大学東京大学院、教授)

②研究項目

- ・金ナノ粒子・クラスターの分散・固定化手法の開発
- ・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

- ・モデル触媒の表面電子状態

(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、准教授)

②研究項目

- ・金クラスターの接合界面の理論的研究
- ・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、准教授)

②研究項目

- ・包接クラスター触媒の分子設計とその活性調査

(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(飯塚 G)

①研究分担グループ長:徳永 信(京都工芸繊維大学、准教授)

②研究項目

- ・Ag-Au 系微粉末上での低温 CO 酸化反応機構

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

A-1) Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry

T. Ishida, M. Haruta

Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 7154-7156, (2007).

A-2) New Generation of Gold Catalysts: Nanoporous Foams and Tubes – Is

Unsupported Gold Catalytically Active?

M. Haruta

ChemPhysChem. **8**, 1911-1913, (2007).

A-3) In situ Measurements under Flow Condition of the CO Oxidation over Supported Gold Nanoparticles

M. Date, H. Imai, S. Tsubota, M. Haruta

Catal. Today, **122**, 222-225 (2007).

A-4) Au NP-catalysed Propene Epoxidation by Dioxygen and Dihydrogen

J. Kawahara, M. Haruta

Nanoparticles and Catalysis, D. Astruc, Ed., Wiley-VCH Weinheim, Chapter 25,

- pp.457-473 (2008).
- A-5) Relevance of Metal Nanoclusters Size Control in Gold(0) Catalytic Chemistry
M. Haruta
Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control,
B. Corain, G. Schmid, N. Toshima Ed., Elsevier B. V., Amsterdam, Chapter 10,
pp.195-212 (2008).
- A-6) Epoxidation of Propylene with Hydrogen-Oxygen Mixtures
M. Haruta, J. Kawahara
Mechanism in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis, S. T.
Oyama ed., Elsevier B. V., Amsterdam, Chapter 10, pp.285-300 (2008)
- A-7) Identification of True Reaction Intermediates in Propylene Epoxidation on
Gold/Titanosilicate Catalysts by in situ UV-Vis and XAFS Spectroscopies
J. J. Bravo-Suarez, K. K. Bando, J. Lu, M. Haruta, T. Fujitani, S. T. Oyama
J. Phys. Chem. C, **112**, 1115-1123 (2008).
- A-8) 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., ASAP, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.02.046
- B-1) TEM and STEM Study of the Au Nano-particles Supported on Metal Oxides
T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta
MRS Symposium Proceedings, 1026-C17, 14, (2008)
- C-1) 金属酸化物基板上金ナノ粒子の成長過程と電子状態
城戸 義明、岡沢 哲晃
表面科学 **28** 卷 579-585 (2007) (特集:単結晶酸化物表面の物理と化学).
- C-2) Oxidation Kinetics for Ni(111) and the Structure of the Oxide Layer
T. Okazawa, T. Nishizawa, T. Nishimura, Y. Kido
Phys. Rev. B **75**, 033413(1-4) (2007).
- C-3) The Structure of the Ultra-thin Aluminum Oxide Layer Grown on NiAl(110)
Substrate
T. Nishimura, Y. Hoshino, T. Okazawa, Y. Kido
Phys. Rev. B **77**, 073405-(1-4) (2008).
- C-4) Two and/or Three Dimensional Au Nano-clusters on Oxide Supports Analyzed by
High-resolution Ion Scattering
A. Iwamoto, T. Okazawa, T. Akita, I. Vickridge, Y. Kido
Nucl. Instrum. Methods B, **266**, 965-971 (2008).
- E-1) Theoretical Study of H₂O and O₂ Adsorption on Au Small Clusters
M. Okumura, M. Haruta, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi

Gold Bulletin, **40**, 40-44 (2007).

- E-2) Theoretical Investigation for the Characteristics of Noble Metal Clusters
M. Okumura
Computing Letters, in press.
- E-3) Theoretical Calculations of the Characteristics of Precious Metal Clusters
M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi
AIP Proceedings 'Recent Advances in Computational Sciences & Engineering', in press
- F-1) Capped Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles for Catalysis and Information Technology
N. Toshima
Macromol. Symposia, accepted, 2008.
- F-2) Trimetallic Nanoparticles Having a Au-Core Structure
N. Toshima, R. Ito, T. Matsushita, Y. Shiraishi
Catal. Today, **122** (3-4), 239-244 (2007).
- G-1) Systematic Synthesis of Monolayer-protected Gold Clusters with Well-defined Chemical Compositions
T. Tsukuda, H. Tsunoyama, Y. Negishi
"Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: the Issue of Size Control." B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, eds. Elsevier, Chapter 25, pp. 373-382 (2008).
- G-2) Electronic Structure of Dendrimer-encapsulated Au Nanocluster
M. Imamura, T. Miyashita, A. Tanaka, H. Yasuda, Y. Negishi, T. Tsukuda
Eur. Phys. J., D **43**, 233-236 (2007).
- G-3) Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-defined Vinyl Ester Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation
S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai
J. Am. Chem. Soc. **129**, 12060-12061 (2007).
- G-4) 原子数を制御した金属ナノ粒子・クラスター
佃達哉
「ナノ粒子の創製と応用展開」, 米澤徹編, フロンティア出版, 110-117 (2008).
- G-5) ポリマー保護金クラスターのサイズ選択合成と水中触媒作用
角山寛規、佃達哉
ナノ学会会報, 印刷中.
- H-1) Remarkable Co-Catalyst Effect of Gold Nanoclusters on Olefin Oxidation Catalyzed by a Manganese Porphyrin Complex
Y. Murakami, K. Konishi
J. Am. Chem. Soc., **129**, 14401-14407 (2007).
- I-1) Au(I) complexes-catalyzed transfer vinylation of alcohols and carboxylic acids

A. Nakamura, M. Tokunaga

Tetrahedron Lett. “to be published”

- I-2) Concentration of Gold(I) thiosulfate Complex Ions on the Surface of Alumina Gel and Their Change in Chemical State: Preliminary Experiment in the Elucidation of the Formation Mechanism of Epithermal Power Plant

K. Yunezu, T. Yokoyama, Y. Okaue, A. Imai, K. Watanabe

Resource Geol., **57**, 400-408 (2007).

- 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

M. Yamashita, H. Ohashi, Y. Kobayashi, Y. Okaue, T. Kurisaki, H. Wakita,

T. Yokoyama

J. Colloid Interface Sci., **39**, 25-29 (2008).

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:5 件 (CREST 研究期間累積件数:6 件)