

「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

金の触媒作用解明では、金クラスター/二酸化チタンを中心に、その接合界面の原子レベル構造について電子顕微鏡技術を駆使して明らかにした。次に、担体表面の化学量論比が金クラスターの接合強度や金クラスターの電子状態に与える影響および金クラスター上での酸素分子や水分子の相互作用と活性化について、第一原理計算と表面科学実験で明らかにした。

異種物質との接合形成では、多孔性配位高分子の細孔内への金クラスターの閉じ込め、 $\text{NaBH}_4$  添加同時還元法による Ag-Au 二元系コア・シェルや Ag-Pt-Au 系合金の形成において、直径 1.4 nm のクラスター化に成功、新しい触媒機能を生み出す基盤を着実に拡大しつつある。また、厳密に原子数を規定した有機分子保護金クラスターの合成に取り組み、原子数 11 個まで極小化を可能にし、43、58、70 量体などの新しい魔法数を初めて見出した。

触媒機能探索では、バイオマス化合物の有用化成品への転換や化学プロセスのシンプル化を目指した液相反応の開拓を行い、Au/ZrO<sub>2</sub> 触媒によるグリセリンから 1,2-プロピレングリコールの合成、多孔性配位高分子に金クラスターを担持した触媒による一級アミンの *N*-アルキル化による二級アミンのワンポット合成など、新しい局面を拓いた。次いで、液相反応をより生産性の高い気相反応へ転換することを試み、エタノールからアセトアルデヒドと酢酸の選択合成、プロピレンの気相ヒドロホルミル化などの反応に有効な担体を見出している。

以上、ほぼ計画通り順調に研究が進んでいる。今後は電子状態が大きく変わる原子数 **70** 個以内、直径 **1.4 nm** 以下の金クラスターの形成に焦点を当てて、新しいシンプルな化学反応の開拓を更に広げていく。また、常温酸化金ナノ粒子触媒の寿命の問題を解決して空気浄化などへの実用を進める。

## § 2. 研究実施体制

春田グループ : A	佃グループ : G
秋田グループ : B	小西グループ : H
城戸グループ : C	徳永グループ : I
藤谷グループ : D	飯塚グループ : J
奥村グループ : E	中山グループ : K
戸嶋グループ : F	

### (1) A. 「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) B. 「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) C. 「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) D. 「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) E. 「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)F.「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)G.「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)H.「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)I.「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)J.「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

(11)K.「実用触媒」グループ

- ①研究分担グループ長：中山 鶴雄（株式会社 NBC メッシュテック、部長）
- ②研究項目  
実用触媒フィルターの開発

### § 3. 研究実施内容 (文中の A-1)などの引用番号は(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

金クラスターの電子状態が構成原子数によってどのように変化するかについては、等方性分解黒鉛を担体とした試料を光電子分光法で測定し、原子数が 70 個以下になるとバルクと著しく異なることが判明した<sup>C-1)</sup>。また、金/担体間の電荷移動については担体金属酸化物の結晶面や表面化学量論比によって、その方向及び量が変わることがわかった<sup>C-3)</sup>。

次に、担持金クラスターのモデル構造として半球状の Au<sub>10</sub> クラスターについて、酸素分子・水分子との相互作用について量子化学計算を行った<sup>E-1)</sup>。水分子は金クラスターに対して常に電子供与体となり、この負電荷を帯びた金クラスター上で水分子と酸素分子が表面錯体を形成する。水分子と酸素分子との水素結合の形成、水分子から金クラスターへの電子供与、金クラスターから酸素分子への電荷移動の3つの相互作用により酸素分子上の負電荷が更に増加し、酸素分子が活性化されることが推察された。この計算結果は、CO 酸化が水分の存在下で促進される事実を説明できる点で意義が深い。

#### 2) 金クラスターと異種物質との接合形成

分散系では、マトリックス支援質量分析(MALDI-MS)法によって高分子層に埋包された金クラスターの質量分析、即ち原子数の特定が可能であることを見出した。この手法の開拓により、厳密に原子数を規定した有機分子保護金クラスターの合成の取り組みが加速され、金クラスターには 43、58、70 量体などの新しい魔法数があることを初めて見出した。また、同時還元法により直径 1.4 nm の Ag-Pt-Au 三元系合金クラスターの合成に成功し、グルコースの酸素酸化で高い酸化触媒活性と安定性を有するコロイド粒子を開発した。

固体系における異種物質との接合形成では、金を助触媒とする Mn ポルフィリンのエポキシ化触媒、ドデカンチオレートで表面を保護した 1.4 nm の金クラスターを固定化したヒドロキシアパタイトのエポキシ化触媒、新しい触媒群との複合系、新しい触媒群として WO<sub>3</sub> や MoO<sub>3</sub> などの酸性金属酸化物上に金ナノ粒子を分散・固定化した新しい触媒群など、前年度に引き続き多くの新しい金クラスター触媒を調製した。

#### 3) 金クラスターの触媒機能探索

触媒機能探索においては、バイオマス化合物の有用化成品への変換、酸化剤に分子状酸素、還元剤に水素を用いる安価でシンプルな化成品合成、新しい有機合成への展開という観点から、主に以下の反応について検討を続けた。

i) **グルコースの酸素酸化によるグルコン酸の合成:** 前年度は金ナノ粒子の担体として卑金属酸化物を使用したため、今年度は高比表面積活性炭、メソ孔炭素、カーボンナノホーン(CNH)を使用した<sup>A-5)</sup>。CNH の場合、金担持法に依らず比較的高い触媒活性が得られたが、特に、過酸化水素で CNH を酸化前処理することが有効であることを見出した。

ii) アルコールの酸素酸化: エタノールからアセトアルデヒドや酢酸への一段酸化では、前年度研究した液相反応より生産性の高い気相反応にステップアップして、触媒探索を行った。その結果、液相とは全く異なる物質系が金クラスターの担体として有効であることが判明した。例えば、酢酸選択率が比較的高いのは ZnO、アセトアルデヒド選択率が 90%以上と高いのは La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの担体であった。

iii) グリセリンの脱水水素化による 1,2-プロピレングリコールの合成: Au/ZrO<sub>2</sub> 触媒がグリセリンから 1,2-プロピレングリコールの合成に温和な条件下で、トップクラスの高い触媒活性と選択性を有することが判明した。

iv) ベンゼンの水素化によるシクロヘキセンの合成: 選択性では Au/La(OH)<sub>3</sub>、触媒活性では Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を検討対象として、金のサイズ効果、担体効果、水の添加効果について調べている。

v) オレフィンのヒドロホルミル化: 徳永グループでの液相での 1-ヘキセンのヒドロホルミル化の成功を基に、生産性のより高い気相での反応へと展開を図った。プロピレンのヒドロホルミル化では、液相と同様、Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を触媒として用いると僅かではあるが、アルデヒドの生成が認められ、ヒドロホルミル化反応が進行することが確認された。

vi) ジベンゾチオフェンの水素化脱硫: 卑金属硫化物に金クラスターを直接担持する方法として、pH=1 で四塩化金酸の析出還元を行う手法を開発し、ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応を調べた。その結果、この反応が金上でも進行することが世界で初めて明らかにされ、ZnS が担体の時に最も高い触媒活性を示すことがわかった。

vii) ワンポット有機合成: 多孔性配位高分子に金クラスターを担持した触媒を用いれば、酸素および水素を使わず、窒素下で一級アミンの *N*-アルキル化による二級アミンのワンポット合成が可能である<sup>A-6)</sup>。特に、Au/ZrO<sub>2</sub> 触媒が、化学量論量での反応でも優れた特性を有することを見出した。

viii) 実用触媒フィルターの開発: 30cm x 50cm 寸法の実用サイズで不織布触媒フィルターを製造し、室温で CO 酸化とホルムアルデヒド酸化が可能であることを確認し、実用化に明るい見通しを得た。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

A-1) Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods

X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen

*Nature* **458**, 746-749 (2009) DOI: 10.1038/nature07877

A-2) *N*-Formylation of Amines via the Aerobic Oxidation of Methanol over Supported Gold

Nanoparticles

T. Ishida, M. Haruta

*ChemSusChem* **2**, 538–541 (2009) DOI: 10.1002/cssc.200800260

A-3) Pretreatments of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at Moderate Temperature for CO oxidation at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta

*J. Catal.* **267**, 121–128 (2009) DOI: 10.1016/j.jcat.2009.08.003

A-4) Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters

J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta

*Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7862–7866 (2009) DOI: 10.1002/anie.200903011, marked as “Hot Paper”

A-5) Deposition of Gold Nanoparticles on Carbons for Aerobic Glucose Oxidation

H. Okatsu, N. Kinoshita, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta

*Appl. Catal. A: Gen.* **369**, 8–14 (2009) DOI: 10.1016/j.apcata.2009.08.013

A-6) One-pot *N*-Alkylation of Primary Amines to Secondary Amines by Gold Clusters Supported on Porous Coordination Polymers

T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta

*Gold Bull.* **42**, 267–274 (2009)

A-7) Gold Clusters Supported on Alkaline-Treated TS-1 for Highly Efficient Propylene Epoxidation with  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$

J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta

*Appl. Catal. B: Environ.* **95**, 430–438(2010) DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.01.023

A-8) Aerobic Oxidation of Glucose over Gold Nanoparticles Deposited on Cellulose

T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta

*Appl. Catal. A: Gen.* **377**, 42–46(2010) DOI: 10.1016/j.apcata.2010.01.017

B-1) Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal-Organic Framework

H.-L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu

*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11302–11303 (2009) DOI: 10.1021/ja9047653

B-2) Synergy in Catalysis of Bimetallic Au-Ni Nanoparticles Embedded in  $\text{SiO}_2$  Nanospheres for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane

H.-L. Jiang, T. Umegaki, T. Akita, X.-B. Zhang, M. Haruta, Q. Xu

*Chem. Eur. J.* **16**, 3132–3137 (2010) DOI: 10.1002/chem.200902829

B-3) One-Step Seeding Growth of Magnetically Recyclable Au@Co Core-Shell Nanoparticles: Highly Efficient Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane

J.-M. Yan, X.-B. Zhang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu

*J. Am. Chem. Soc.* in press

C-1) Final State Effect for Au 4f Line from Gold-Nano-Particles Grown on Oxides and HOPG

## Supports

- Y. Kitsudo, A. Iwamoto, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, T. Nishimura, M. Takizawa, T. Akita, Y. Maeda, Y. Kido  
*Surf. Sci.* **603**, 2108–2114 (2009) DOI: 10.1016/j.susc.2009.04.008
- C-2) Structure and Dynamics of the NiAl(110) Surface Studied by High-resolution Ion Scattering Combined with Density Functional Calculations  
T. Kogita, M. Kohyama, Y. Kido  
*Phys. Rev. B* **80**, 235414(1–7) (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.235414
- C-3) Electronic Charge Transfer between Au Nano-Particles and TiO<sub>2</sub>-terminated SrTiO<sub>3</sub>(001) Substrate  
K. Mitsuhashi, Y. Kitsudo, H. Matsumoto, A. Visikovskiy, M. Takizawa, T. Nishimura, T. Akita, and Y. Kido  
*Surf. Sci.* **604**, 547 - 553 (2010). DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.024
- D-1) Hydrogen Dissociation by Gold Clusters  
T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, and M. Haruta  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515–9518 (2009) DOI: 10.1002/anie.200905380
- E-1) Theoretical Investigation of the Interaction Between Oxygen Molecules and Small Au Clusters Using Approximately Spin-Projected Geometry Optimization (AP-opt) Method  
M. Okumura, Y. Kitagawa, H. Yabushita, T. Kawakami  
*Catal. Today* **143**, 282–285 (2009) DOI: 10.1016/j.cattod.2008.11.016
- E-2) Approximately Spin-Projected Hessian for Broken Symmetry Method and Stretching Frequencies of F<sub>2</sub> and Singlet O<sub>2</sub>  
Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi  
*Int. J. Quantum Chem.* **109**, 3641–3648 (2009) DOI: 10.1002/qua.22407
- F-1) Simple and Environmentally Compatible One-pot Synthesis of Au Nanoparticles from Bulk: Separation of Au, Ag, and Cu in Water  
N. Nishida, S. Ichikawa, N. Toshima  
*Chem. Lett.* **38**, 1082–1083 (2009) DOI: 10.1246/cl.2009.1082
- G-1) Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis  
H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda  
*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086–7093 (2009) DOI: 10.1021/ja810045y
- G-2) Preparation of ~1 nm Gold Clusters Confined within Mesoporous Silica and Microwave-Assisted Catalytic Application for Alcohol Oxidation  
Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, T. Tsukuda  
*J. Phys. Chem. C* **113**, 13457–13461 (2009) DOI: 10.1021/jp904700p

- G-3) Magic Numbers of Gold Clusters Stabilized by PVP  
H. Tsunoyama, T. Tsukuda  
*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18216–18217 (2009) DOI: 10.1021/ja908188f
- G-4) Efficient and Selective Epoxidation of Styrene with TBHP Catalyzed by Au<sub>25</sub> Clusters on Hydroxyapatite  
Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, T. Tsukuda  
*Chem. Commun.* in press
- I-1) Hydroformylation of Olefins by Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts  
X. Liu, B. Hu, K. Fujimoto, M. Haruta, M. Tokunaga  
*Appl. Catal. B: Environ.* **92**, 411–421 (2009) DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.08.021
- I-2) One-Pot Synthesis of Indoles and Aniline Derivatives from Nitroarenes under Hydrogenation Condition with Supported Gold Nanoparticles  
Y. Yamane, X. Liu, A. Hamasaki, T. Ishida, M. Haruta, T. Yokoyama, M. Tokunaga  
*Org. Lett.* **11**, 5162–5165 (2009) DOI: 10.1021/ol902061j
- I-3) Enhancement of Reaction Efficiency by Functionalized Alcohols on Gold(I) Catalyzed Intermolecular Hydroalkoxylation of Unactivated Olefins  
T. Hirai, A. Hamasaki, A. Nakamura, M. Tokunaga  
*Org. Lett.* **11**, 5510–5513 (2009) DOI: 10.1021/ol9023166

#### (4-2) 知財出願

- ① 平成 21 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 13 件)