

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820393

研究課題名(和文) Auクラスター～単核原子の固体酸化物担体上での設計・合成と新規触媒性能

研究課題名(英文) Design and preparation of supported Au clusters and single atoms for development of their catalysis

研究代表者

大山 順也 (Ohyama, Junya)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50611597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：収差補正走査透過型電子顕微鏡観察を基に、担持Au触媒の水素化反応におけるサイズ効果を原子スケールで検討した。顕微鏡像上のすべてのAu粒子を抽出しサイズを評価するために、モフォロジー演算による画像処理手法を開発した。Au/Al₂O₃を用いたアルデヒドおよびニトロ化合物の水素化反応の結果、官能基によってサイズ効果が異なることが明らかになった。また、Al₂O₃担体にFeO_xを添加することで、粒子サイズを制御することができ、触媒活性が向上することを見出した。さらに、バイオマス由来HMFの水素化反応においては、担体の触媒作用が加わることで、シクロペンタノン誘導体が生成することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Size-effect of a supported Au catalyst was studied in atomic scale using spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-STEM). To evaluate size of all of Au particles including single Au atoms, a Cs-STEM image processing method using morphological operations was developed. Based on the global observation and the image processing, the size effect on hydrogenation activity of Au/Al₂O₃ for aldehyde and nitro compounds was investigated. As a result, the size effect was varied with the functional groups in atomic scale. It was also found that the size of Au nanoclusters is controlled by addition of FeO_x to Al₂O₃ support, which enhances hydrogenation activity. Furthermore, when HMF, which is a platform chemical in biorefinery process, was used as a reactant, a cyclopentanone derivative was obtained through selective hydrogenation over Au nanoparticles and ring-rearrangement over acid-base sites of supports.

研究分野：工学

キーワード：Au クラスター サイズ効果 電子顕微鏡 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

金ナノ粒子のサイズに依存する特異な触媒作用が注目を集めている¹⁾。金ナノ粒子触媒は、酸化反応、選択的水素化反応に対して非常に高い性能を示すことから、環境触媒、有機合成、バイオマス有効資源化等さまざまな方面への応用が期待されている。このような中、触媒の分析技術およびクラスター合成化学の発展により、金粒子のサイズを 2 nm 以下まで小さくすると、特異な触媒活性が発現することが見出された²⁻⁴⁾。

分析技術の中で特筆すべきは、電子顕微鏡の進歩である。最近の収差補正の技術開発により、原子スケールで直接触媒を観察することが可能となった。例えば、収差補正 STEM (Cs-STEM) を用いると、担体上の Au 単原子さえも観察できる³⁻⁵⁾。このような原子スケールでの触媒解析に基づき、触媒の構造と作用の関係が解明されつつある^{3,4)}。しかし、原子スケールでのサイズ効果の検討例は少なく、2 nm 以下の領域でのサイズ効果は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、高性能な担持 Au 触媒の設計指針を得るために、Au 粒子サイズを原子スケールで明らかにし、それに基づき水素化反応におけるサイズ効果を明らかにすることを目的とした。これまでに原子スケールでのサイズ効果が検討されていなかった理由の一つとして、単原子をも視覚化する Cs-STEM 像から、Au 単原子も含むすべての Au 粒子のサイズを評価し、その分布を得るための適当な手法がなかったことが挙げられる。こうしたことから本研究では、

(1) 広域 Cs-STEM 観察で得られた像から粒子サイズを評価するための画像解析手法を開発する。

ことをはじめとした。本手法を開発した上で、以下の点を達成し、明らかにすることを目標とした。

(2) 水素化反応における担持 Au 触媒のサイズ効果を原子スケールで明らかにする。水素化反応では、バイオマス変換プロセスの基幹物質であるヒドロキシメチルフルフラール (HMF) を含むアルデヒド化合物、さらにニトロ化合物を対象とした。

(3) Au クラスターのサイズを制御することで触媒活性を向上させる。サイズ制御では、具体的に、担体 (Al_2O_3) の異種金属酸化物 (Fe 酸化物) による修飾を検討した。

また、担持 Au 触媒を用いたバイオマス由来 HMF の水素化反応を検討する中で、Au ナノ粒子の選択的水素化能に担体の酸塩基触媒作用が加わることで、新規有用化合物への変換を見出したので、

(4) 担持 Au 触媒を用いた HMF の水素化環転位反応によるシクロペンタノン誘導体の合成を目的とした。

3. 研究の方法

担持 Au 触媒は、 HAuCl_4 を前駆体として用いて (仕込み Au 量 1wt%) 析出沈殿法で調製した。Au 粒子のサイズは、触媒調製条件 (雰囲気、温度) および担体を異種金属酸化物で修飾することにより制御した。水素化反応では、オートクレーブとホットスターラー使用し、生成物は GC-MS および NMR によって同定し、GC 内部標準法を用いて定量した。触媒は、収差補正 TEM、XAFS、FT-IR、窒素吸着、ICP 等によって解析した。

4. 研究成果

(1) Au 単原子~クラスターの定量的サイズ分布

Cs-STEM を用いると、担体上のすべての Au 種 (単原子~数個の原子から成るクラスター~数 nm のクラスター) を観察することができる。しかし、これまで Cs-STEM 像から粒子サイズを正確かつ高効率に評価する手法が無かった。そこで本研究では、モフォロジー演算を用いた STEM 像処理による金属粒子のサイズ評価手法を開発した。

モフォロジー演算を用いて $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の Cs-STEM 像から Au 種を抽出した結果、従来のガウシアンフィルタやエッジ検出法を用いて画像処理したときよりも正確に Au 種を抽出することができた。さらに、モフォロジー演算を用いることによって 1 クラスター内の原子を連結し、そのサイズを評価することができた。つまり、モフォロジー演算を用いたオートマチックな画像処理により、Au 種を正確に抽出し、さらに単原子とクラスターを識別してサイズを評価することが可能となった。

広域での $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の観察と本画像処理手法を組み合わせることで数千個の Au 粒子の

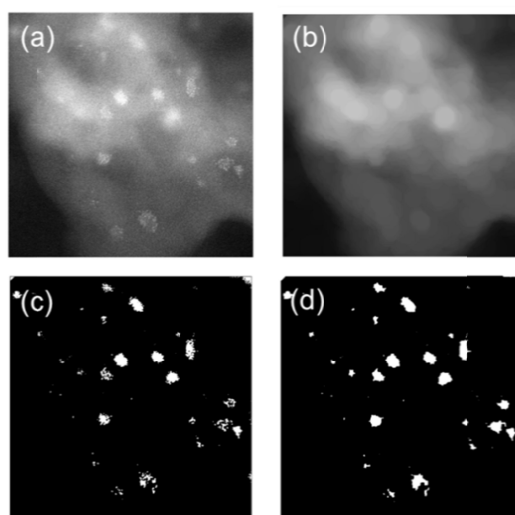


Figure 1. (a) HAADF STEM image of $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) background image created by morphological opening operation, (c) binary image after background subtraction ((b)-(a)), (d) final image created by closing operation.

サイズを評価し、得られた分布から平均粒子サイズを計算した。ここで、Cs-STEMですべての Au 種を観察できるということを考えると、広域観察と画像解析を用いて得られた粒子サイズ分布は定量性を有すると考えられる。そこで、触媒構造について平均情報を与える XAFS 分光法を用いて粒子サイズを評価し、Cs-STEM で得られた平均粒子サイズと比較した。その結果、両平均粒子サイズはよく一致し、広域 Cs-STEM 観察と画像処理手法を用いて得られるサイズ分布には定量性があることが示された。

(2) 原子スケールでのサイズ解析に基づく Au 触媒のサイズ効果と活性サイトの解明

種々の条件 (H_2 あるいは大気下 200-600 焼成) で Au/Al_2O_3 を調製し、(1) で開発した画像処理手法を用いて、水素化反応における Au/Al_2O_3 のサイズ効果を原子レベルで検討した。以下に示すように、本研究の原子レベルでの解析により、反応物によって粒子サイズ依存性が変化することを初めて明らかにした。さらに、原子スケールでのサイズ分布解析結果を基に、活性サイトの特定も行った。

種々の条件で調製した Au/Al_2O_3 について、(1) の手法を用いて得た粒子サイズ分布 (Figure 2) から平均 Au 粒子サイズを算出し

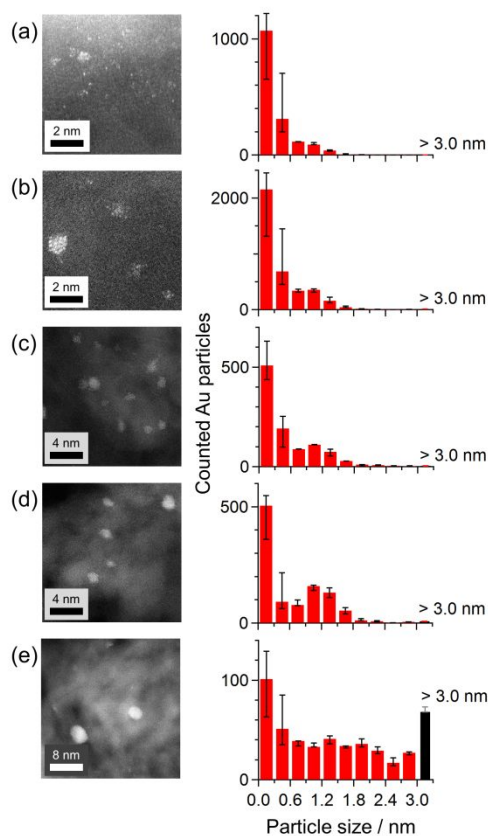


Figure 2. HAADF-STEM images (left) and Au particle-size distributions with respect to the counted particle number (right): Au/Al_2O_3 prepared at (a) 473, (b) 573, (c) 623, (d) 673, and (e) 773 K..

た。これら種々の Au/Al_2O_3 を用いて HMF とベンズアルデヒド (BA)、ニトロベンゼン (NB) の水素化反応を行った。なお、生成物の定量・定性分析の結果、それぞれの反応物に対応するアルコールおよびアミンを高い選択性で得た。

Figure 3 に、HMF と BA 及び NB の水素化反応初速度を平均 Au 粒子サイズに対してプロットした。HMF と BA のアルデヒド基の水素化反応速度は、Au の粒径が小さくなるに従って向上し、平均粒子径が 0.4 nm 程度で最大活性となるような挙動であった。一方で、NB のニトロ基水素化反応速度は Au の粒子サイズに対して山型の関係となり、平均粒子サイズが 0.5 nm 程度で最大となった。つまり、アルデヒドの水素化反応ではニトロ化合物

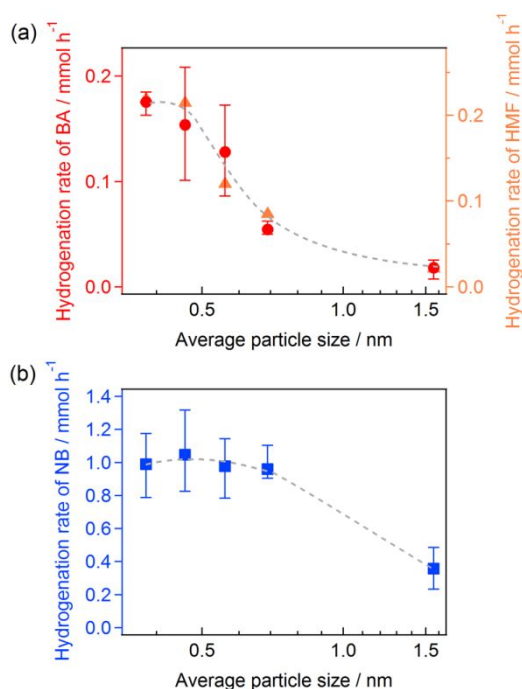


Figure 3 Plots of the reaction rate for the hydrogenation of (a) BA (red circle) and HMF (orange triangle) and (b) NB (blue square) against the average particle size.

の水素化反応に比べて、より小さな Au 粒子が高活性であることが示された。このように、原子スケールでの粒子サイズ解析によって初めて、反応物 (官能基) によって粒子サイズ効果が異なることが判明した。

本水素化反応における Au 触媒のサイズ効果と活性サイトを詳細に検討するために、さまざまなサイズ域でコーナー、エッジ、表面の原子数を算出した。水素化反応活性と各サイトの数の詳細な比較検討の結果、アルデヒド水素化においては、0.3 nm 以上の Au クラスターのコーナーが活性を示し、ニトロ化合物の水素化においては、0.9-1.2 nm 以上の Au クラスターのコーナーが活性を示すことが示唆された。つまり、アルデヒドとニトロ化合物の両方の水素化反応において Au クラスターのコーナーが鍵サイトであるが、活性の高い粒子サイズは異なり、アルデヒド水素化

の方がニトロ化合物の水素化に比べて、小さなクラスターが効果的であることが示唆された。コーナーが両水素化反応において活性点であるのは、水素の活性化（解離吸着）がコーナーで進行するからだと考えられる。

官能基による粒子サイズ効果の違いを明らかにするために、Au L₃ 殻 X 線吸収端近傍構造（XANES）を用いて Au クラスターへの BA と NB の吸着を調べた。その結果、BA は水素と同様、Au クラスターのコーナーに強く吸着するが、NB の Au への吸着は非常に弱いことが分かった。さらに、反応速度論解析の結果を合わせて、NB は Au クラスターのエッジへ（弱く）吸着することが示唆された。エッジは、立方八面体モデルでは、0.8 nm 以上のサイズから現れるため、NB の水素化反応では BA の場合よりも大きなサイズの Au クラスターが有効であることを説明できる。つまり、アルデヒドとニトロ化合物の水素化反応で異なる粒子サイズ効果が現れたのは、反応物によって有効な吸着サイトが異なるためだと結論づけた（Figure 4）。

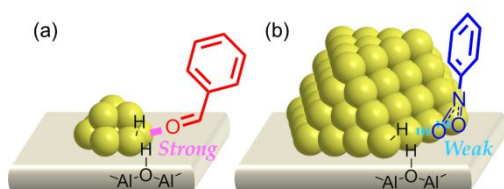


Figure 4 Proposed adsorption of the reactants and H₂ on Au clusters ((a) Au₁₀, (b) Au₁₈₅) supported on Al₂O₃; (a) BA is adsorbed on a corner; (b) NB is adsorbed at the interface of Au edge atoms and Al₂O₃; H₂ dissociates at the interface of a Au corner and Al₂O₃.

(3) Fe 酸化物添加による Au クラスターのサイズ制御

担持 Au 触媒の性能向上のためにはクラスターサイズを制御することが求められる。これに対して、本研究では、Al₂O₃ に FeO_x を添加することで、水素化反応に有効な Au クラスターが多く生成し、活性が向上することを見出した。

Al₂O₃ に Fe を担持した後（Fe 担持量 1-20 wt%）、Au を担持し、H₂ 下 300 で処理することにより Au/FeO_x/Al₂O₃ を調製した。Au/FeO_x/Al₂O₃ は HMF から BHF への選択的水素化反応に有効であった。反応初速度を調べた結果、Au/Al₂O₃ の場合 1.7 mol h⁻¹ g⁻¹ であったが、Fe を添加することで飛躍的に初速度が増大した。特に Fe 添加量 10 wt% の時に最も初速度が高く（7.9 mol h⁻¹ g⁻¹）、Fe 無添加に比べて 4.5 倍程度まで活性が向上した。

Cs-STEM を用いて観察したところ、Figure 5 に示すような構造であった。Au/Al₂O₃ では小さい Au 粒子が多く担持されていた。一方、Au/FeO_x/Al₂O₃ では Al₂O₃ 上に FeO_x クラスターが生成しており、その上に Au は偏在し、

0.6-1.5 nm の Au クラスターを形成していた。つまり、Fe 添加によって高活性な Au クラスター（0.6-1.5 nm）が多く生成し、触媒活性が向上した。

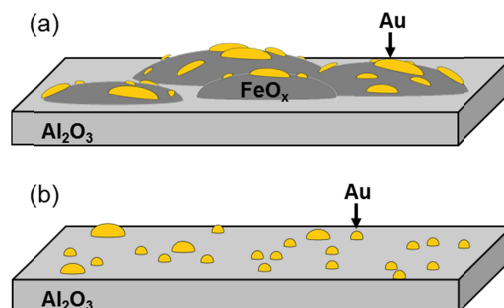


Figure 5 Illustrations of (a) Au/FeO_x/Al₂O₃ and (b) Au/Al₂O₃.

(4) HMF の水素化環転位反応

バイオリファイナリープロセスの基幹物質である HMF の有用化合物への転換が探索されている。本研究では、Au ナノ粒子の選択的水素化能に担体の酸・塩基作用が加わることで、シクロペンタノン誘導体である 3-ヒドロキシメチルシクロペンタノン（HCPN）が生成することをはじめて見出したので報告する。

種々の酸・塩基性酸化物に担持した Au 触媒（H₂ 下 300 処理）を用いて HMF の水素化反応を行った。その結果、Lewis 酸を有する担体に数 nm の Au ナノ粒子を担持した時に、BHF が生成した後に HCPN が生成することを見出した（Figure 6）。中でも、Au/Nb₂O₅ を用いた場合に 86% という高収率で HCPN が得られた。Au/Nb₂O₅ を用いた時の生成物の経時変化を調べたところ、HCPN が生成するまでに、BHF、1-ヒドロキシ-2,5-ヘキサジオン（HHD）、4-ヒドロキシメチル-2-シクロペンテノン（HCPEN）の生成が確認された。この結果から、Scheme 2 に示すような反応経路を推測した。この反応では、Au ナノ粒子が HMF の選択的水素化および後段の水素化

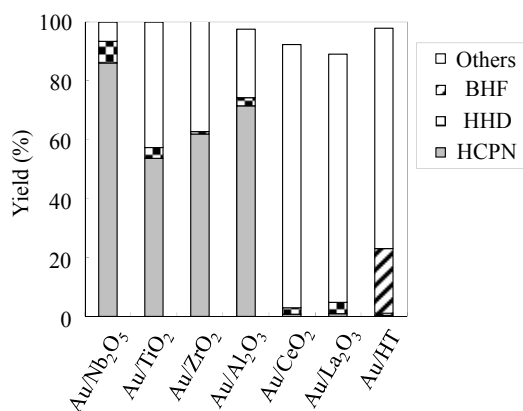
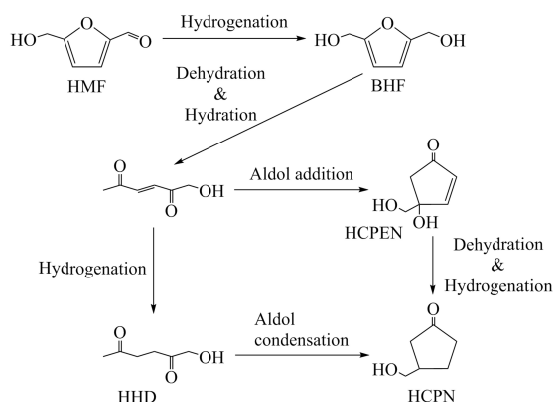


Figure 6. Yield of products for conversion of HMF.

反応を触媒し、担体の Lewis 酸が BHF の水素化環転位の過程における加水分解およびアルドール縮合を促進させると考えた。



Scheme 2. Ring rearrangement of HMF to HCPN.

[引用文献]

- 1) Takei, T.; Akita, T.; Nakamura, I.; Fujitani, T.; Okumura, M.; Okazaki, K.; Huang, J.; Ishida, T.; Haruta, M.; Bruce, C. G.; Friederike, C. J. *Adv. Catal.* **2012**, *55*, 1.
- 2) Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Xie, S.; Tsukuda, T. *ACS Catal.* **2010**, *1*, 2.
- 3) Ohshima, J.; Esaki, A.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. *RSC Advances* **2013**, *3*, 1033.
- 4) Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. *Science* **2008**, *321*, 1331.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Y. Yamamoto, S. Arai, A. Esaki, J. Ohshima, A. Satsuma, N. Tanaka, “Statistical distribution of single atoms and clusters of supported Au catalyst analyzed by global high-resolution HAADF-STEM observation with morphological image-processing operation”, *Microscopy*, 2014, Vol. 63, pp. 209-218, 査読あり.

DOI: 10.1093/jmicro/dfu001

J. Ohshima, R. Kanao, A. Esaki, A. Satsuma, “Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to a cyclopentanone derivative by ring rearrangement over supported Au nanoparticles”, *Chemical Communication*, 2014, Vol. 50, pp. 5633-5636, 査読あり.

DOI: 10.1039/C3CC49591D

[学会発表](計10件)

J. Ohshima, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma “Selective Hydrogenation of 2,5-Hydroxymethylfurfural over Supported Gold Catalyst”, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, 2013/5/12-15, 東京都、TKP ガーデンシティ品川

J. Ohshima, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, “Atomic scale insight into variation of gold particle size and hydrogenation activity of

Au/Al₂O₃ with preparation condition”, PREPA11, 2014/7/6-10, ベルギー、ルヴァン・ラ・ヌーヴ大学

J. Ohshima, A. Esaki, Y. Hayashi, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, “Atomic scale investigation of gold particle size effect on hydrogenation reaction”, TOCAT7, 2014/6/1-6, 京都府, 京都テルサ

林良典、大山順也、薩摩篤、「担持金アルミナ触媒の HMF 選択的水素化活性における酸化鉄の添加効果」、第 114 回触媒討論会、2014/9/25-27、広島県、広島大学

金尾竜佑、江崎彰彦、大山順也、薩摩篤、「固体酸担持 Au 触媒を用いたフルフラール類のシクロペンタノン誘導体へのワンポット合成」、第 35 回触媒学会若手会、2014/8/6-8、静岡県、伊豆熱川温泉 熱川ハイッ

金尾竜佑、江崎彰彦、大山順也、薩摩篤、「担持 Au 触媒を用いた 5-ヒドロキシメチルフルフラールの環転位によるシクロペンタノン誘導体の合成」、日本化学会第 94 春季年会(2014)、2014/3/27-30、愛知県、名古屋大学 東山キャンパス

A. Esaki, J. Ohshima, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, “Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural over Gold Sub-nano clusters” The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2013/7/1-3, 愛知県, ウィンクあいち

金尾竜佑、江崎彰彦、大山順也、薩摩篤、「Au 触媒を用いたフルフラール類のシクロペンタノン誘導体への転換」、第 112 回触媒討論会、2013/9/18-20、秋田県、秋田カレッジプラザ

江崎彰彦、大山順也、薩摩篤、「Effect of gold particle size on hydrogenation of functional groups」、ファインケミカルズ 合成触媒国際会議 プレシンポジウム (C&FC)、2013/11/28-29、兵庫県、イグレ姫路

金尾竜佑、大山順也、薩摩篤、「Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural to Cyclopentanone Derivatives」、ファインケミカルズ 合成触媒国際会議 プレシンポジウム (C&FC)、2013/11/28-29、兵庫県、イグレ姫路

[図書](計1件)

大山順也、薩摩篤、分担執筆、太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー(II)-材料プロセス編-、コロナ社、pp. 146-165、2013

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大山 順也 (OHYAMA JUNYA)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50611597

