

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 12 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810098

研究課題名(和文) 分子状酸素による高選択的官能基変換のための特異な酸化マンガン担持金クラスター触媒

研究課題名(英文) Development of gold clusters catalysts deposited on manganese oxides for highly selective functionalization using molecular oxygen

研究代表者

竹歳 絢子 (Taketoshi, Ayako)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：50533056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：酸化マンガン上に金粒子を析出沈殿法で担持する際、乾燥過程を120 °C一晩の従来法ではなく、マイクロ波照射により迅速に乾燥することで、保護剤なしでも2 nm、200原子以下のクラスターサイズで金粒子を単分散担持できることを見出した。得られた触媒は、空気浄化となる一酸化炭素の酸化反応の他、液相反応ではスルフィドの酸素酸化反応に適用し、いずれも従来のサンプルよりも高い活性を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Gold clusters, which are smaller than 2 nm in diameter and less than 200 atoms, can be deposited on MnO₂ by Deposition-precipitation method followed by Microwave drying instead of conventional oven drying at 120 °C. The obtained catalysts were tested in sulfide and CO oxidation. They exhibited high activities in both liquid and gas phase oxidation.

研究分野：固体触媒化学

キーワード：金クラスター触媒 金ナノ粒子触媒 酸化マンガン 酸素酸化

1. 研究開始当初の背景

大気中に豊富に存在する酸素だけを酸化剤とする反応は省資源・省エネルギーの理想的反応であるが、酸素の化学反応性の制御が難しく選択性が低いことが課題である。研究代表者らは、酸化マンガン担体とする金ナノ粒子触媒を用いることで、酸素を酸化剤としてスルフィドの酸化反応が進行し、選択的にスルホキシドが得られることを見出した。この反応は多くの反応系ではスルホンまでさらに酸化が進行し、スルホキシドを選択的に得ることが難しい。特に不均一触媒系ではスルホキシドへの酸素酸化反応の報告は未だ限られており、金触媒では初めての報告である。しかし金ナノ粒子/酸化マンガン触媒の反応性は十分とは言えず、新たな金触媒の開発が必要である。

2. 研究の目的

金ナノ粒子/酸化マンガン系の反応経路は、まず酸化マンガンの表面過剰酸素が反応したのち、金ナノ粒子により分子状酸素が活性化され、担体が再酸化されることで触媒反応となっている。従って反応性向上へのアプローチとして酸素の活性化が容易な金粒子を担持することを考えた。

金ナノ粒子触媒では、金の粒子直径が5 nm以下のサンプルが高活性であることが多い。最近では金粒子が2 nm以下、原子数で200個以下の金クラスター触媒でないとい目的物が得られないという酸化反応もある。そこで本研究では2 nm、200原子以下の領域に焦点を当てることにした。高い反応性や選択性を発現する新たな金触媒の開発に向け、スルホキシド合成に有効な金/酸化マンガン触媒をターゲットに、金をクラスター化することを試みた。得られた触媒を液相反応であるスルフィドの酸素酸化反応の他、気相反応として一酸化炭素の酸化反応に適用し、サイズ特異性を評価した。

3. 研究の方法

金触媒による高選択的合成を実現するため、これまでのナノ粒子を担持する手法をもとに2 nm、200原子以下のクラスターサイズの金粒子を単分散で担持する方法の開発に取り組んだ。すなわち、従来の金触媒調製法である析出沈殿法の乾燥段階にマイクロ波照射を用いて、迅速に触媒試料を乾燥させることで金前駆体の凝集を防ぎ、金をクラスターサイズに制御できるかを検討した。

4. 研究成果

析出沈殿法により金/酸化マンガン触媒の調製を行った。担体として用いた酸化マンガンはpH 7では負に帯電しているため、金の

前駆体にはカチオン性のエチレンジアミン金錯体を用いた。70 °Cで熟成後、洗浄、ろ過したものを2つに分け、一方は数分のマイクロ波照射により乾燥させ、もう一方は120 °Cの乾燥機で一晩乾燥させた。その後それぞれを250 °Cと300 °Cで空気焼成を行い、6種類の触媒とした。

得られたサンプルをHAADF-STEMで観察したところ、マイクロ波乾燥および従来の120 °C乾燥後の酸化マンガン担持金触媒では、金粒子の平均直径はいずれも0.5 nmと変わらなかったが、これらのサンプルを250 °C空気焼成の後TEM観察を行うと、よりはっきりと金粒子が観察でき、高分散担持されていた。金粒子直径はマイクロ波乾燥サンプルが1.6 nm、120 °C乾燥サンプルは2.2 nmとなり、マイクロ波乾燥サンプルは、250 °C焼成しても目的のクラスターサイズを保っていることが明らかになった(図1)。しかし、300 °C焼成するとマイクロ波乾燥サンプルが4.3 nm、120 °C乾燥サンプルは6.8 nmとなり、どちらも金粒子が凝集してナノ粒子となっていた。しかしながら従来の乾燥サンプルよりもマイクロ波乾燥サンプルの方がより小さな粒子径となることがわかった。

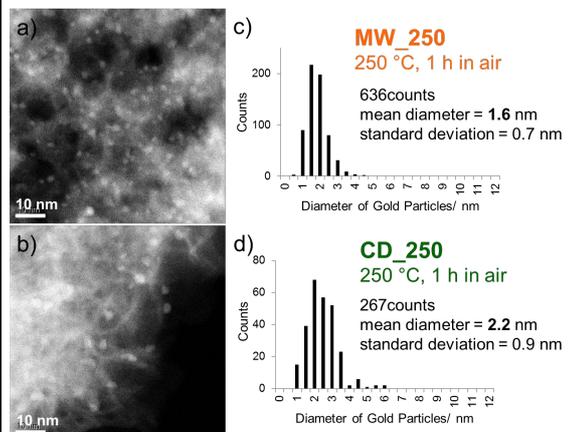


図1 Au/MnO₂のHAADF-STEM画像 a) マイクロ波乾燥後250 °C焼成, b) 120 °C乾燥後250 °C焼成; 金粒子直径のサイズ分布 c) マイクロ波乾燥後250 °C焼成, 120 °C乾燥後250 °C焼成

次にXAFS測定により金の還元度合いを比較した。Au L_{III}端XANESスペクトルではマイクロ波乾燥後、従来の乾燥後のどちらの金/酸化マンガンも11.92 keVにAu(III)の存在を示すホワイトラインがあるが、Au(III)の標準試料であるAu(OH)₃に比べホワイトラインの強度が低くなった(図2a)。そのため一部還元が進んでいるように見られたが、動径構造関数からは、Au-Au結合距離に対応する2.5 Å、3.0 Åのピークが見られないことから、乾燥のみのサンプルはAu(0)への還元がほとんど起きていないと言える(図2b)。今回、金前駆体にエチレンジアミン金錯体を用いたこと

から、Au(OH)₃ は標準試料として適切でなかったと考えられる。今後、エチレンジアミン金錯体の水溶液から沈殿を生成させて Au(III) の標準試料を調製し XAFS 測定を行いたいと考えている。250 °C 焼成後、ホワイトラインの強度が大きく減少しており、ほとんどが Au(0) に還元されていた。焼成後は、マイクロ波乾燥と 120 °C 乾燥で Au(III) の割合に大きな違いは見られないことから、動径構造関数の強度比から金粒子の大きさを見積もると、マイクロ波乾燥させた方が Au-Au 結合距離に対応するピーク強度が小さく、従来乾燥サンプルより小さな金粒子が担持されたと考えられ、TEM 観察と同様な結果となった。

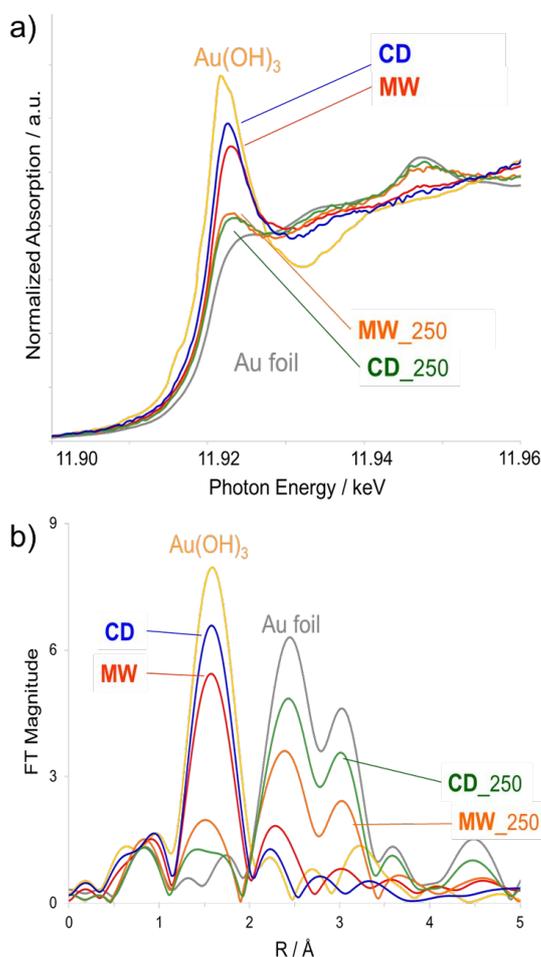


図 2 a) Au/MnO₂ の Au L_{III} 端 XANES スペクトル, b) 動径構造関数

得られた酸化マンガン担持金クラスター触媒の特性比較として、液相反応であるメチルフェニルスルフィドを基質とする酸素酸化を行った。従来の乾燥サンプルを触媒とした場合には、目的のスルホキシドの収率が 32% であった。それに対し、マイクロ波乾燥サンプルを用いたところ、55% の収率で目的物が得られ、クラスターサイズの金粒子を担持できたことで、収率が大幅に向上した(図 3)。

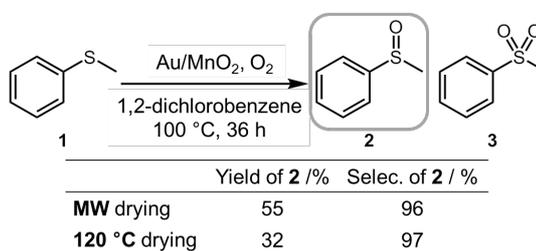


図 3 チオアニソールの選択的酸素酸化反応

また、気相反応として CO 酸化反応を行った。50% 転化率を示す反応温度 ($T_{1/2}$) で触媒活性を比較すると、マイクロ波乾燥後 250 °C 焼成したサンプルが最も活性が高く、従来乾燥後 250 °C 焼成したサンプルよりも $T_{1/2}$ が約 60 °C 低くなった(図 4)。マイクロ波乾燥により低温でも高活性な触媒となることがわかった。

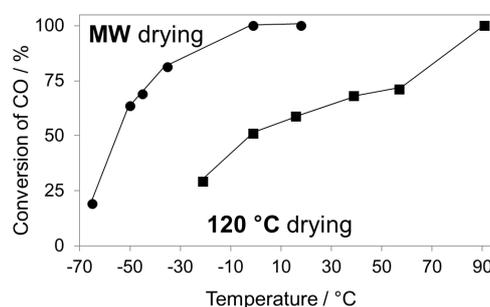


図 4 CO 酸化活性：乾燥方法の異なる Au/MnO₂

マイクロ波照射で乾燥させることで、より小さな核が、狭いサイズ分布で担持されており、この方法が金クラスターの担持に効果があることが示された。今回得られたマイクロ波照射を利用した金クラスター触媒は、液相、気相どちらの反応においても、従来法により調製した金ナノ粒子触媒よりも高い活性を発現した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

A. Taketoshi, M. Haruta, "Synergetic Combination of an Enzyme and Nanoparticulate Gold Catalysts", *Kagaku To Kogyo* **2015**, 89, 336-340. 査読有。

A. Taketoshi, M. Haruta, "Creation of Novel Catalytic Functions by Nanoparticulation of Gold", *Bunseki Kagaku* **2014**, 63, 959-964. 査読有。

DOI:10.2116/bunsekikagaku.63.959.

〔学会発表〕(計 3 件)

A. Taketoshi, "Deposition of Gold Clusters on Metal Oxides by the DP Method Combined with Microwave Drying", Kick-off workshop of collaborative research with YTU and TMU, 2016.3.16, Yantai (China).

竹歳 絢子, 春田正毅, "マイクロ波乾燥を用いた金属酸化物担持金クラスター触媒:スルフィドとCOの酸素酸化", 第116回触媒討論会, 2015.9.17, 三重大学(三重県・津市).

A. Taketoshi, M. Haruta, "Deposition of Gold Clusters on Manganese Oxides by the DP Method Combined with Microwave Drying: Sulfide and CO Oxidation", 7th International Gold Conference (GOLD2015), 2015.7.26, Cardiff (UK).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称:有機硫黄化合物の酸化触媒及び有機硫黄化合物を選択的に酸化する方法
発明者:竹歳 絢子, 春田正毅, 大江慧
権利者:首都大学東京
種類:特許
番号:特願 2015-120927
出願年月日:平成 27 年 6 月 16 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.haruta-masatake.ues.tmu.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

竹歳 絢子 (TAKETOSHI, Ayako)
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号: 50533056