

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2013～2017

課題番号：25106010

研究課題名（和文）規整ナノ反応場の構築と新しい触媒機能の創出

研究課題名（英文）Synthesis and atomic-level characterization of well-defined surface nanostructures for development of novel catalytic materials

研究代表者

高草木 達 (TAKAKUSAGI, Satoru)

北海道大学・触媒科学研究所・准教授

研究者番号：30359484

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 73,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、表面金属ナノクラスター触媒（酸化物担持金属触媒）と固定化金属錯体触媒を用いた環境浄化及びグリーン有機合成反応をターゲットとし、単結晶モデル表面を始めとした規整ナノ反応場の原子レベル構造評価と実触媒の開発を並行して行った。担持金属触媒では、特に金属/酸化物界面に形成される特異なナノ構造による分子活性化に着目し、固定化金属錯体触媒では錯体の空間的配列や配向などの局所構造が触媒活性に与える影響を検討した。また、情報学的手法を用いた新規触媒物質の高速かつ高精度探索法の開拓を行った。

研究成果の概要（英文）：We have developed oxide-supported metal catalysts and immobilized metal complex catalysts which are highly efficient for purification of environment and green organic synthesis by combining atomic-level surface characterization using single-crystal model catalyst surfaces. We particularly focused on molecular activation at characteristic nanostructures formed at the metal-oxide interfaces in the oxide-supported metal catalysts, while in the immobilized metal complex catalyst we examined the effects of catalytic activity on spatial arrangement and orientation of the surface-attached metal complexes. A novel approach to find efficient catalytic materials with high-speed and high-precision based on the informatics-based techniques was also explored.

研究分野：界面物理化学

キーワード：触媒 機械学習 ナノ構造解析 環境浄化 グリーン有機合成

1. 研究開始当初の背景

触媒(固体触媒)において、配位不飽和原子や原子欠損サイト、異種物質ナノ界面など表面に局在したナノ構造が活性発現の主要因とされている。そのナノ構造—活性相関を明らかにするには、制御よくナノ構造を作成する技術とそれらを原子レベルで構造及び活性評価する技術の確立が不可欠である。近年、表面ナノ解析手法の性能が著しく進歩していく中で、単結晶表面など原子レベルで構造の規定された規整表面(well-defined surface)の調製法も徐々に確立し、表面ナノ構造と反応性との相関を厳密に議論することが可能となってきた。しかし、触媒の種類、対象とする反応は多岐にわたり、また、触媒作用を示すナノ構造も一般に複雑であるため、これまで一部の単純なナノ構造と活性の相関について情報が得られているのみである。さらに、規整表面で得られた構造—活性相関に関する情報を、実触媒の設計・開発にフィードバックする指針も、十分確立できていない。そこで規整表面と実触媒研究の強力な連携の下に、多種多様な触媒反応に対して、触媒材料開発の方法論を確立することが不可欠であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、有用化合物の効率的合成や環境浄化反応に対して有効な表面金属ナノクラスター触媒(酸化物担持金属触媒)及び固定化金属錯体触媒の開発を行う。単結晶モデル表面を用いた規整ナノ反応場での研究と実触媒開発を、お互いにフィードバックさせながら同時進行していくことで、メカニズムの解明とより良い候補材の探索を行う。具体的には、モデル表面でのナノ構造解析と活性評価から得られた、表面ナノ構造と活性の相関(触媒ナノ構造情報)を蓄積し、高活性実触媒材料の設計・創出のための予測と最適化を行いつつ、材料開発を進めていく。最適化された活性ナノ構造を、実触媒で再現することで、新しくかつ合理的な触媒材料開発法として確立する。さらに触媒分野ではほぼ未開拓状態である、情報学(機械学習)の手法を取り入れた、材料探索法(キャタリストインフォマティクス)を模索し、触媒開発のための新たな学理構築を目指す。

3. 研究の方法

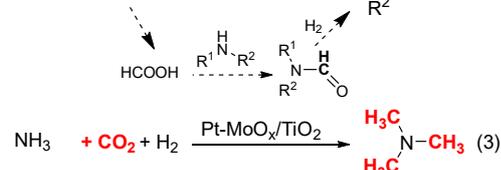
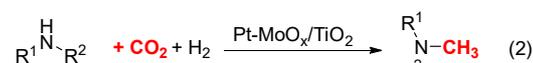
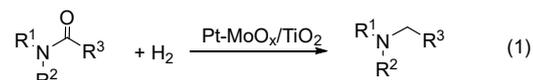
酸化物担持金属ナノクラスター触媒(表面金属ナノクラスター触媒)における、金属/酸化物界面に形成される特異なナノ構造と触媒反応特性に関する研究と、溶液中均一系反応で高活性を示す金属錯体を固体表面に担持した固定化金属錯体触媒に着目して研究を行った。前者に関して、様々な金属/酸化物の組み合わせを実触媒においてスクリーニングし、触媒性能の最適化を試みた。後者に関しては、固定化後の錯体の空間的配列や配向が、触媒活性に与える影響に着目して調べた。いずれに関してとも適切かつ検討可能なモデル表面(規

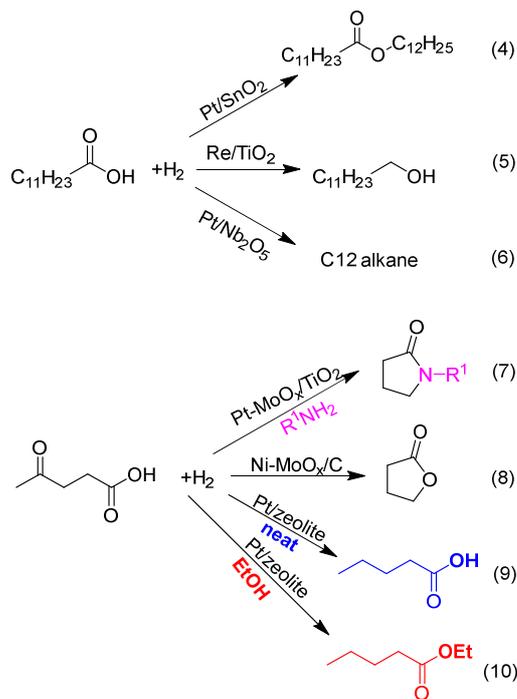
整表面)を構築し、走査型トンネル顕微鏡(STM)や偏光全反射蛍光XAFSを始めする先端的表面ナノ構造解析による原子レベル評価を行った。また触媒材料の新たな探索法として、d-バンド中心や吸着エネルギーなどの活性制御因子を、機械学習を用いて高速かつ高精度で予測する方法論の開発を試みた。

4. 研究成果

(1) 表面金属ナノクラスター触媒における金属/酸化物界面ナノ構造と触媒反応特性

脱石油資源、CO₂排出抑制の観点から、再生可能炭素資源(カルボン酸類等のバイオマスやCO₂)の有用化合物への変換が注目されている。これらの炭素資源はC=O結合の安定性に由来する難還元性分子であり、高付加価値品への転換には水素化に有効な触媒の開発が必須である。様々な金属及び酸化物担体の組み合わせをスクリーニングした結果、カルボニル基をルイス酸的に活性化する酸化物(Nb₂O₅, MoO_x/TiO₂)と水素解離サイト(Ptナノ粒子)が協働作用する触媒がアミドの水素化(式1)に高活性を示すことを見出した。すなわち、金属/酸化物界面に形成されるナノ構造が反応に有効なサイトとして機能していると考えられる。種々の担体を用いたIR実験と速度測定より、吸着アセトアミドのC=O伸縮振動($\nu_{C=O}$)が高いほど表面Pt当たりの触媒活性(TOF)が増加することを見出し、作業仮説を実証した。本系を応用し、CO₂+H₂下でのアミンのメチル化(式2)やNH₃のメチル化(式3)にも成功した。この結果は、CO₂+H₂混合ガスをカーボンニュートラルなメチル化剤(合成ガス、メタノールの代替)に利用した高付加価値化学品の直接合成の可能性を示すものである。担体や金属種を最適に選択すれば、カルボン酸のエステル(式4)、アルコール(式5)、アルカン(式6)への変換や、レブリン酸のピロリドン類(式6)、 γ バレロラクトン(式7)、ペンタン酸(式8)、ペンタン酸エチル(式10)への変換も選択的に進行させることができる。同一基質の水素化でも触媒を換えるだけで異なる生成物を100%近い収率で与える。一連の成果は固体表面の多機能性を最適制御すれば、再生可能炭素資源の還元的変換における選択性の任意制御が可能であることを系統的に実証するものである。





また、こうした金属/酸化物界面での分子活性化と触媒反応に関して、原子レベルでの情報を得るために、規整表面 (Pt/TiO₂(110)モデル表面) を精密構築し、CO₂ と水素の活性化サイトに関して STM による検討も行った。

(2) 固定化金属錯体触媒の反応特性と原子レベル構造解析

配位性の有機分子を導入した規則性メソポーラス有機シリカの細孔表面に着目し、イリジウム、ルテニウム、鉄、銅、パラジウムなど種々の金属錯体の固定化を達成した。

一例として、高密度に配列した配位性の有機分子から構成される規則性メソポーラス有機シリカに固定化したルテニウム錯体がアルカンの選択的酸化反応 (図1) に有効な触媒機能を有することを見出した。本触媒は、アルカンの3級C-H結合の酸化反応において非常に高い選択性と再利用性を示した。その選択性は均一系の錯体触媒の報告例の中で最も高い選択性を与える触媒と同等であった。また、高い選択性を与える均一系触媒のほとんどが高価な酸化剤を必要とする現状の中で、安価なNaClOを酸化剤として高選択的かつ繰り返し利用可能な触媒機能を有する点にも本触媒系の特長がある。

別の例として、同様に固定化した鉄錯体が医薬品などの中間体として有用なアミノアルコールの合成反応 (図2) に有効な触媒機能を有することを見出した。活性中心である鉄の存在に加えて、その近傍に配置する有機基の構造が鍵となる反応であり、固定化に用いる担体材料の選択により著しく触媒機能が変化した。本研究の遂行により、反応の進行を促進する活性な触媒構造を得るために必要な金属中心および担体構造についての知見を得

ることができた。

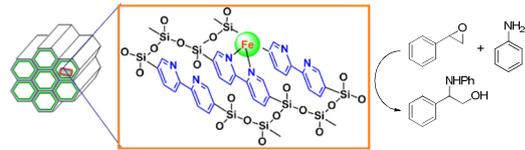


図1. 規則性メソポーラス有機シリカの細孔表面に固定化したルテニウム錯体による高選択的酸化反応

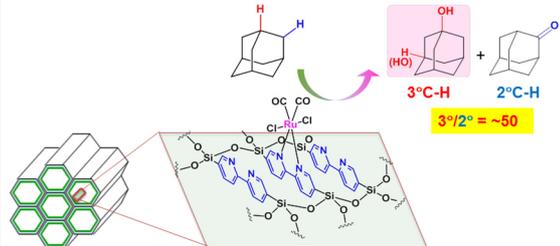


図2. 規整ナノ反応場に固定化した鉄錯体によるアミノアルコール合成反応

また、酸化物上での配位性有機分子による金属錯体の構造及び配向制御について原子レベルでの知見を得るため、TiO₂単結晶を用いた規整表面での検討を行った。例えば、メルカプト基を有する配位性有機分子 (オルト-メルカプト安息香酸) を表面に共存させることで、蒸着金属を単原子状に分散し、単核表面金属錯体として構造安定化できることを偏光全反射蛍光 XAFS 法による三次元構造解析から明らかにした (図3)。Cu、Au、Ni について適用可能で、いずれも金属-硫黄及び金属-酸素 (TiO₂ の格子酸素) 結合の形成による安定化が単原子化に重要と考えられる。こうした三次元構造を規定した試料を用いることで、局所構造がほとんど同じ場合の、金属の種類による活性差についての議論が可能となる。

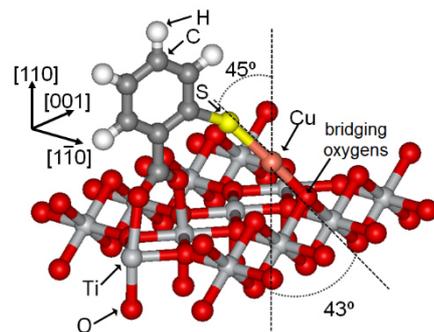


図3. 酸化物上での配位性有機分子による金属単原子化と三次元構造決定

また、配位性有機分子として、異性体であるパラ-メルカプト安息香酸を用いることで、金属の配向を制御できることを見出した (図4)。さらに異なる官能基 (アミノ基) を有する配位性有機分子 (アントラニル酸) を用いると、異なる局所構造を有する単原子金属種を調製できることもわかった。以上の結果は金

属活性点の配向や微細構造制御・変調が可能であり、実触媒では困難な、これらが触媒特性に与える影響を原子レベルで評価することが可能となった。

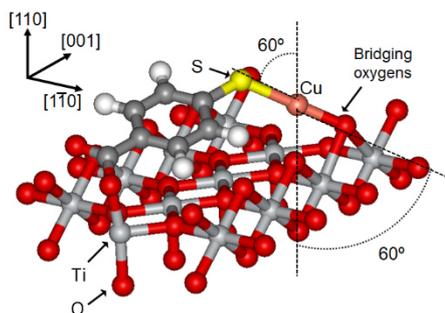


図4. 配位性有機分子として異性体を用いた場合の金属錯体の配向制御

(3) 情報学的手法(機械学習)を用いた触媒活性制御因子の予測

インフォマティクス手法を用いた材料開発の試み(マテリアルズ・インフォマティクス)は、アメリカで Materials Genome Initiative として2011年から始まり、アメリカやドイツを中心に国家的なプログラムがスタートしている。しかし、触媒のような「複合的かつ不均一な材料」にインフォマティクスの手法を応用した例は世界的にも極めて少ない状況である。

本研究では、金属・合金の触媒制御因子である d-バンド中心の予測を試みた。d-バンド中心は基質分子に依存しない普遍的な反応活性因子として、Nørskov らにより提案されている。Nørskov らが理論計算(DFT 計算)によって得た、種々の金属・合金の d-バンド中心の値を、金属の周期表における族や密度、イオン化エネルギー等の入手容易なパラメータを説明変数(記述子)とした線形及び非線形回帰モデルを構築して、予測を行った。その結果、十分な精度かつ高速での予測が可能であることを実証した(図5)。本手法を応用すれば、理論計算を用いなくても様々な合金の触媒活性予測が可能になる。

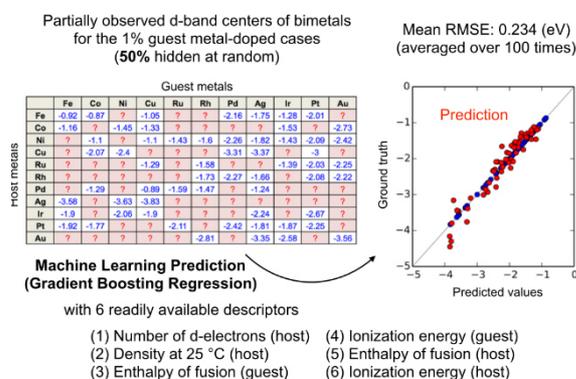


図5. 二元系合金表面 d-バンド中心の機械学習による高精度・高速予測

また、天然ガス(CH₄)の活性化に有効な触

媒材料探索に関連し、CH₃、CH₂、CH、C、Hの吸着エネルギーを、様々な異種元素をドープしたCu表面(仮想触媒表面)に対してDFT計算により求め、機械学習による予測を試みた。その結果、d-バンド中心の場合と同様、各元素(原子や単体物質)の特徴量を記述子として高速かつ高精度での予測が可能であることを示した。今後 安価な金属材料をベースとしてCH₄活性化触媒材料を探索する新たな方法論となることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 88 件)

- ① T. Toyao, K. Suzuki, S. Kikuchi, S. Takakusagi, K. Shimizu, I. Takigawa, “Toward Effective Utilization of Methane: Machine Learning Prediction of Adsorption Energies on Metal Alloys”, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8315 (2018). [査読有]
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12670
- ② K. Kon, T. Toyao, W. Onodera, S. M. A. H. Siddiki, K. Shimizu, “Hydrodeoxygenation of Fatty Acids, Triglycerides, and Ketones to Liquid Alkanes by a Pt–MoOx/TiO₂ Catalyst”, *ChemCatChem*, **9**, 2822 (2017). [査読有]
DOI: 10.1002/cctc.201700219
- ③ V. Sable, K. Maindan, A. R. Kapdi, P. S. Shejwalkar, K. Hara, “Active Palladium Colloids via Palladacycle Degradation as Efficient Catalysts for Oxidative Homocoupling and Cross-Coupling of Aryl Boronic Acids”, *ACS Omega*, **2**, 204-217 (2017). [査読有]
DOI: 10.1021/acsomega.6b00326
- ④ S. Takakusagi, A. Kunimoto, N. Sirisit, H. Uehara, T. Ohba, Y. Uemuara, T. Wada, H. Ariga, W.-J. Chun, Y. Iwasawa, K. Asakura, “A new indicator for single metal dispersion on a TiO₂(110) surface premodified with a mercapto compound”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15785 (2016). [査読有]
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11630
- ⑤ I. Takigawa, K. Shimizu, K. Tsuda, S. Takakusagi, “Machine-learning prediction of the d-band center for metals and bimetals”, *RSC Adv.*, **6**, 52587 (2016). [査読有]
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11630
- ⑥ Y. Watanabe, Y. F. Nishimura, R. Suzuki, H. Uehara, T. Nimura, A. Beniya, N. Isomura, K. Asakura, S. Takakusagi, “Portable ultrahigh-vacuum sample storage system for polarization-dependent total-reflection

fluorescence X-ray absorption fine structure spectroscopy”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **34**, 023201 (2016). [査読有]
DOI: 0.1116/1.4936344

- ⑦ Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiyangi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura, “Dynamics of photoelectrons and structural changes of tungsten trioxide observed by femtosecond transient XAFS”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 1364-51367(2016). [査読有]
DOI: 10.1002/anie.201509252
- ⑧ J. I. B. Janairo, T. Sakaguchi, K. Hara, A. Fukuoka, K. Sakaguchi, “Effects of Biomineralization Peptide Topology on the Structure and Catalytic Activity of Pd Nanomaterials”, *Chem. Commun.*, **50**, 9259 (2014). [査読有]
DOI: 10.1039/C4CC04350B
- ⑨ K. Kon, W. Onodera, S. Takakusagi, K. Shimizu, “Hydrodeoxygenation of Fatty Acids and Triglyceride by Pt-loaded Nb₂O₅ Catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 3705 (2014). [査読有]
DOI: 10.1039/C4CY00757C
- ⑩ S. Takakusagi, T. Ogawa, H. Uehara, H. Ariga, K. Shimizu, K. Asakura, “Electrodeposition Study on a TiO₂ Single Crystal Electrode: Pt on a Nb-doped TiO₂(110)”, *Chem. Lett.*, **43**, 1797 (2014). [査読有]
DOI: 10.1246/cl.140706

[学会発表] (計 56 件)

- ① S. Takakusagi, K. Asakura, “PTRF-XAFS Study of Single Metal Dispersion on an Oxide Single Crystal Surface by Premodification with a Functional Organic Molecule”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, March 8, 2018, Sokhalay Angkor Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia. (Invited)
- ② K. Hara, “Catalysis with high density molecular monolayers for organic transformation, European Organic Chemistry Congress”, March 3, 2017, Hyatt Place Amsterdam Airport, Amsterdam, Netherlands. (Invited)
- ③ K. Shimizu, “Cooperative catalysis of Lewis acid and Pt cluster for hydrogenation of carboxylic acids, amides and CO₂”, I2CNER International Workshop 2016, February 4, 2016, Fukuoka, Ito Campus of Kyushu

University, Japan (Plenary Lecture)

[図書] (計 3 件)

- ① I. Takigawa, K. Shimizu, K. Tsuda, S. Takakusagi, “Chapter 3 Machine Learning Predictions of Factors Affecting the Activity of Heterogeneous Metal Catalysts”. In I. Tanaka (ed) *Nanoinformatics*, pp 45-64, Springer Nature Singapore, 2018.
- ② 高草木達, 朝倉清高 (分担執筆), “4.7.1 全反射 XAFS”, *XAFS の基礎と応用*, 講談社サイエンティフィック 2017年7月, 209-213 頁.

[その他]

ホームページ等

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/asakura/>

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/shimizu/>

<https://haralab2016.wixsite.com/haralab>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高草木 達 (TAKAKUSAGI, Satoru)
北海道大学・触媒科学研究所・准教授
研究者番号：3 0 3 5 9 4 8 4

(2) 研究分担者

清水 研一 (SHIMIZU, Ken-ichi)
北海道大学・触媒科学研究所・教授
研究者番号：6 0 3 2 4 0 0 0

(2) 研究分担者

原 賢二 (HARA, Kenji)
東京工科大学・工学部・教授
研究者番号：1 0 3 3 3 5 9 3

(3) 連携研究者

松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：6 0 3 0 2 9 8 1

(4) 連携研究者

瀧川 一学 (TAKIGAWA, Ichigaku)
北海道大学・情報科学研究科・准教授
研究者番号：1 0 3 7 4 5 9 7