

令和元年5月30日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06026

研究課題名(和文) 構造因子を独立制御した高密度金属クラスター触媒の精密合成とその高活性化

研究課題名(英文) Precise synthesis of structural parameter controlled metal cluster catalysts

研究代表者

山添 誠司 (Yamazoe, Seiji)

首都大学東京・理学研究科・教授

研究者番号：40510243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：100原子以下で構成された金属クラスターはサイズ特異的な触媒作用を示すため、担持金属クラスターの精密合成法の確立が望まれる。本研究ではチオラート保護金クラスターを鋳型とし、その周囲を金属酸化物で保護した金属酸化物保護金クラスター触媒の新しい合成法の開発に取り組んだ。ゾルゲル法により末端にOH基をもつAu₂₅(SR)₁₈と金属酸化物の前駆体を反応させた後、焼成により金属酸化物保護金クラスター触媒の合成に成功した。これら触媒をニトロフェノールの水素化反応に応用した結果、担体が触媒活性に寄与することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

担持金属クラスター触媒のサイズ・組成を原子精度で制御した研究が報告されているが、担体までも制御した体系的な研究はない。申請者が研究を進めている配位子保護金属クラスターはサイズ・組成制御に加え、配位子の自在制御が可能である。本研究ではこれまで利用されてこなかったこれら特性に着目し、全ての構造因子を独立に精密制御可能な触媒合成法を新たに開発する。さらに、本研究は触媒作用に対する担体効果を浮き彫りにする基盤的研究で、得られた成果は高活性な触媒開発のための新しい触媒設計指針となる。合理的な設計指針に基づく新材料の合成は、間雲な材料開発に一石を投じるものであり、今後の触媒化学の発展に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of supported metal cluster catalysts with atomic precision is essential for their catalytic application because metal clusters consisting of less than 100 atoms show size-specific catalysis. In this project, we developed a new synthesis method of atomically precise gold cluster catalysts protected by metal oxide shell by the use of thiolate-protected gold cluster as a template. First, we synthesized Au₂₅(SR)₁₈ cluster with OH function group in the ligand. The metal oxide-protected gold cluster catalyst was synthesized by the reaction of metal oxide precursor with -OH functional group of the cluster by sol-gel method and following heat treatment to remove the thiolate ligands. We successfully synthesized the metal oxide-protected gold clusters without aggregation. Finally, we applied the metal oxide protected gold cluster catalysts for the hydrogenation of nitro phenol. We found the support affected the catalytic activities.

研究分野：クラスター科学

キーワード：金属クラスター 触媒 ゾルゲル法 金属酸化物クラスター

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属触媒は自動車触媒、燃料電池、化成品の合成等幅広く利用されているが、環境・エネルギー・資源問題の観点から既存の触媒を凌駕する次世代の触媒の開発が求められている。100個程度以下の金属原子から成る“金属クラスター”は、バルクや対応する原子とは異なる幾何構造を持つだけでなく、構成する原子の数・種類が1原子異なるだけで電子構造が劇的に変化するため、元素に対する我々の通念を覆す触媒作用を発現する。加えて、金属酸化物上に担持することによる担体—金属クラスター界面の形成 (*ChemCatChem*, 2011, 3, 1755.)や活性サイトの立体障害の導入により、触媒作用の高機能化が可能である。以上の観点から、触媒作用に対する各構造因子(サイズ、組成、担体)を独立に制御することで革新的な触媒開発が期待できる。特に担体である金属酸化物のサイズ制御ができれば全ての構造因子を原子レベルで制御可能になる。

サイズ・組成を原子精度で制御した金属クラスター触媒の創製とその触媒作用の研究は主にソフトランディング法で検討されてきた。マグネシア担持 Au_n -Sr による CO 酸化に対する Sr ドープ効果 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1297.) やグラファイト担持 W_{2-6} による窒素分子酸化反応 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 6102.) のサイズ効果等が検討され、触媒作用に対する効果が原子レベルで明らかにされつつある。しかし、特殊な装置が必要であることから、系統的な実験ができず、各論的な議論に留まっている。触媒作用に対する構造因子の効果を根底から理解し、汎用的な触媒設計指針を得るためには、構造因子を独立にかつ精密に制御できる新しい触媒合成技術の開発が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では金クラスターを中心に構造因子(サイズ、組成、担体)を制御した金属クラスター触媒合成法を確立し、これまで明らかにすることが出来なかった触媒反応に対する担体効果を原子レベルで解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目標を達成するために、金属酸化物で金属クラスターを保護した触媒の合成を行った。既報を参考にして $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ を合成した。 $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ の合成は紫外可視吸収(UV-vis)分光法及びESI質量分析により確認した。次に、 $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ とメルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)を混合して配位子交換反応を行った後、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)溶液と混合し、ゾルゲル法によりシリカ保護 $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ を作製した。合成したサンプルを大気中もしくは真空中で所定の温度で焼成することでシリカ保護金クラスター ($Au@SiO_2$) 触媒を合成した。合成した触媒は拡散反射 UV-Vis 分光法、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)、透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価した。

次に、保護する金属酸化物の精密制御のために、金属酸化物クラスターの精密合成とその触媒作用を調べた。4種類の金属酸化物クラスターのテトラブチルアンモニウム(TBA)塩 $TBATa_6$, $TBANb_6$, $TBAW_6$, $TBAMo_6$ を合成した。生成物をエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)、および元素分析によって評価した。スチレンオキシド(SO)を基質とする CO_2 固定化反応によりルイス塩基触媒活性を調べた。反応はバルーンを取り付けた試験管(1気圧)を用いて行った。反応の経時変化から反応速度解析を行い、反応速度定数を見積もった。 $TBATa_6$ を触媒として、アミン類を基質とする CO_2 固定化反応を行った。

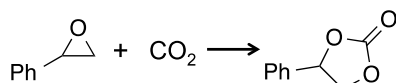
4. 研究成果

・金属酸化物で保護された金クラスターの合成

UV-Vis スペクトルおよびESI質量分析により $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ の合成を確認した。シリカ保護前後で光吸収ピークエネルギーが変化していないことからシリカ保護後も $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ の構造が保たれていることがわかった。300℃以上で焼成することで $Au_{25}(SC_6H_{12}OH)_{18}$ 特有の光学特性は消失した。一方、焼成温度を450℃にすると520 nmに金ナノ粒子特有の表面プラズモン吸収が観察されたことから、450℃焼成では金クラスターが凝集していることが示唆された。次に加熱処理後の $Au@SiO_2$ の局所構造を $Au L_3$ 殻 EXAFS 解析により調べた。300℃焼成では Au-S 結合が観察され、焼成温度400℃以上では Au-Au 結合のみだったことから、300℃焼成ではチオラート配位子は完全に脱離していないことがわかった。カーブフィッティングの結果、400℃焼成の触媒はクラスターの凝集がほとんど起きていないと結論した。以上より、400℃で空气中焼成することで金クラスターの凝集を抑制したシリカ保護金クラスターを合成することに成功した。同様に、チタニア、アルミナ、ジルコニアで保護した Au_{25} クラスターの合成も行った。他の担体の場合、焼成温度300℃でチオラート配位子が脱離することがわかった。

これらの触媒を用いてニトロフェノールの水素化反応を行った。還元剤には $NaBH_4$ を用いた。金クラスターを含んでいない金属酸化物に比べ、金属酸化物保護 Au_{25} は高いニトロフェノール水素化反応活性を示した。また、保護している金属酸化物によって水素化反応活性が異なることを見出した。

以上の様に、金クラスターを凝集させることなく、ゾルゲル法を用いることで、金属酸化物で保護した触媒の合成法の確立に成功した。また、ニトロフェノールの水素化反応において金



Catal. (0.23 mol%), SO (2.2 mmol), CO₂ (1 atm), DMSO, 403 K.

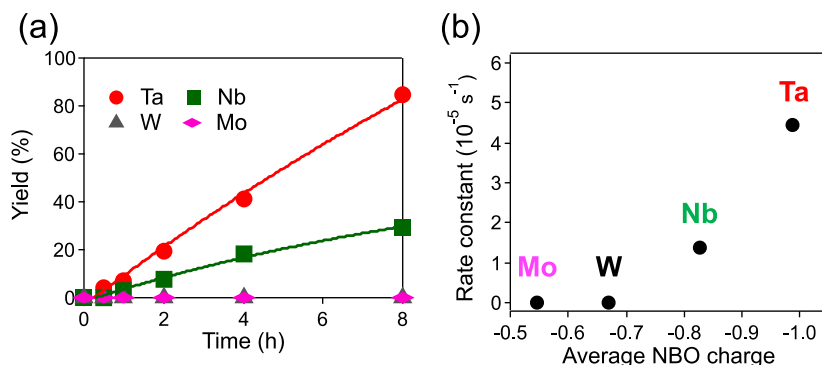


Fig. 1 (a) Time course of CO₂ fixation to epoxide catalyzed by TBAM₆. (b) Rate constants plotted as a function of average NBO charge of surface O sites of TBAM₆.

属酸化物により触媒作用が異なることを見出し、本研究の目標を達成した。

・金属酸化物クラスターの合成と触媒作用解明

合成した4種類の[M₆O₁₉]ⁿ⁻のTBA塩について元素分析から決定した組成はTable 1の通りである。TBATa₆およびTBANb₆については部分的にプロトン化されていることがわかった。

4種類の[M₆O₁₉]ⁿ⁻を触媒として、SOを基質とするCO₂固定化反応を行った。反応の経時変化に基づき、反応がSOの濃度に対して1次で進行するとして見積もった反応速度定数を表面酸素原子の局所負電荷量の平均値に対してプロットした (Fig. 1)。この反応において6族ポリ酸は活性を示さず、活性の序列はいずれの反応でもTa>Nb>>Mo, Wとなった。この反応性の違いは、表面酸素原子の局所負電荷量の序列によって説明できる。本実験で用いたポリ酸は共通した構造を有するため、5族ポリ酸の高い塩基触媒活性の起源は、表面酸素原子の高い局所負電荷量に由来すると考えるのが妥当である。この反応の律速段階は吸着したCO₂によるエポキシドへの求核攻撃であり、表面酸素原子の高い負電荷量が吸着したCO₂の求核性の向上につながると考えられる。

TBATa₆を触媒として、SOを基質とするCO₂固定化反応のみならず、アミノベンゾニトリル、芳香族ジアミン、脂肪族アミンを基質とするCO₂固定化反応が進行することを見出した。

表面酸素原子が最も負に帯電したヘキサタantal酸クラスター[Ta₆O₁₉]⁸⁻を含む4種類の[M₆O₁₉]ⁿ⁻クラスターを合成し、そのルイス塩基触媒作用をスチレンオキシドに対するCO₂固定化反応によって調査した。活性の序列はTa>Nb>>Mo, Wとなり、これはDFT計算から見積もられる表面酸素原子の局所負電荷量の序列 (Ta>Nb>W>Mo) によって説明される。この結果は、吸着したCO₂の求核性の向上には、表面酸素原子の負電荷量が重要であることを示唆している。また、[Ta₆O₁₉]⁸⁻は種々の基質に対するCO₂固定化反応において触媒応用が可能であった。これらの塩基性はバルクの5族元素からなる金属酸化物では見られない機能である。金属酸化物の微小化による新しい性質の発現は革新的な触媒を開発するための新たな指針となると考えている。

5. 主な発表論文等

1. "X-Ray Absorption Spectroscopy on Atomically Precise Metal Clusters", S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 193-204 (2019)
2. "Superior Base Catalysis of Group 5 Hexametalates [M₆O₁₉]⁸⁻ (M = Ta, Nb) over Group 6 Hexametalates [M₆O₁₉]²⁻ (M = Mo, W)", S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, 122, 29398-29404 (2018).
3. "Lewis Base Catalytic Properties of [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ for CO₂ Fixation to Epoxide: Kinetic and Theoretical Studies", S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *Chem. Asian J.*, 12, 1635-1640 (2017).

[雑誌論文] (計 5件)

1. "X-Ray Absorption Spectroscopy on Atomically Precise Metal Clusters", S. Yamazoe, T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 92, 193-204 (2019)

Table 1. POMs used in this study.

Sample	Formula
TBATa ₆	TBA _{4.3} H _{3.7} [Ta ₆ O ₁₉]
TBANb ₆	TBA _{4.4} H _{3.6} [Nb ₆ O ₁₉]
TBAW ₆	TBA ₂ [W ₆ O ₁₉]
TBAMo ₆	TBA ₂ [Mo ₆ O ₁₉]

2. "Superior Base Catalysis of Group 5 Hexametalates $[M_6O_{19}]^{8-}$ ($M = Ta, Nb$) over Group 6 Hexametalates $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W$)", S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, 122, 29398-29404 (2018).
 3. "Suppressing Isomerization of Phosphine-Protected Au_9 Cluster by Bond Stiffening Induced by Single Pd Atom Substitution", S. Yamazoe, S. Matsuo, S. Muramatsu, S. Takano, K. Nitta, and T. Tsukuda, *Inorg. Chem.*, 56, 8319-8325 (2017).
 4. "Lewis Base Catalytic Properties of $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ for CO_2 Fixation to Epoxide: Kinetic and Theoretical Studies", S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *Chem. Asian J.*, 12, 1635-1640 (2017).
 5. "Hydrogen-Mediated Electron Doping of Gold Clusters as Revealed by In Situ X-ray and UV-Vis Absorption Spectroscopy", R. Ishida, S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Kato, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 2368-2372 (2017).
- [学会発表] (計 17 件)
1. S. Yamazoe, S. Hayashi, N. Sasaki, T. Tsukuda, "Base catalytic application of polyanionic metal oxide clusters", The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Yokohama, Japan, 8/8, 2018.
 2. S. Yamazoe, "X-ray absorption fine structure: Local structural analysis and operando spectroscopy for metal clusters", Workshop to Discuss the Future of Gas Phase Research, Taipei, Taiwan, 8/31, 2018.
 3. 山添誠司, "配位子保護金属クラスターの精密合成とその物性", セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 9/6, 2018.
 4. 山添誠司, "XAFS を用いた金属クラスターの構造・物性解明", PF XAFS ユーザーグループミーティング, つくば国際会議場, 3/11, 2019.
 5. S. Yamazoe, "Structures, Physical Properties, and Reactivity of Metal Clusters Characterized by X-Ray Absorption Fine Structure", Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018, Tokyo, Japan, 5/13, 2018.
 6. 藤木裕宇, 松山知樹, 高谷光, 安田伸広, 中谷直輝, 山添誠司, "カウンターアニオンによるホスフィン保護金属クラスターの構造制御", 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 3/17, 2019.
 7. 松山知樹, Sakiat Hossain, 藏重亘, 朝倉博行, 河村直己, 根岸雄一, 中谷直輝, 山添誠司, "XAFS による配位子保護合金クラスターの電子状態解析", 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 3/17, 2019.
 8. V. Chudatemiya, T. Matsuyama, H. Takaya, N. Yasuda, S. Yamazoe, "Functionalization of phosphine-protected gold clusters by ligand modification", 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 3/16, 2019.
 9. 小島拓, 三浦大樹, 宍戸哲也, 高谷光, 山添誠司, "M4-Mo4O16 複合クラスター ($M = Ru, Rh$) の触媒応用", 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 3/16, 2019.
 10. 澁澤一輝, 根岸雄一, 佃達哉, 山添誠司, "金属酸化物に保護された金クラスター触媒の精密合成", 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 3/16, 2019.
 11. S. Yamazoe, "Atomically Precise Synthesis and Catalysis of Metal Clusters", TMU and PetroMat Joint Mini Symposium on Catalysis and Advanced Materials 2018, International Center, Tokyo Metropolitan University, 1/31, 2018.
 12. 山添誠司, "多価アニオン金属酸化物クラスターの塩基触媒応用", 日本化学会第 98 春年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 3/20, 2018.
 13. 山添誠司, "金属クラスターの精密合成とその触媒応用", 相界面プロジェクトの年度末シンポジウム, 龍谷大学理工学部瀬田キャンパス, 2/27, 2018.
 14. 山添誠司, "金属クラスター触媒の精密合成とその触媒作用", 平成 29 年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒セミナー「ファインケミカルズ合成触媒の現在と新しいアプローチ」, 大阪大学大学院基礎工学研究科国際棟セミナー室, 6/24, 2017.
 15. 山添誠司, "サイズ・組成を精密制御した金属クラスター触媒の合成とその触媒作用", 触媒学会若手会「第 28 回フレッシュマンゼミナール」, 東京大学本郷キャンパス, 5/13, 2017.
 16. 佐々木直人, 林峻, 山添誠司, 佃達哉, "ヘキサタンタル酸の塩基触媒作用", 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京(東京), 3/21-22, 2017.
 17. N. Sasaki, S. Hayashi, S. Yamazoe, T. Tsukuda, "Base catalytic activity of hexatantalate", 日本化学会 第 97 回春季年会, 慶應義塾大学(神奈川), 3/16-19, 2017.

[図書] (計 4 件)

1. 山添誠司, 佃達哉, "X 線吸収分光法による配位子保護金属クラスターの構造・結合の硬さ評価", *ナノ学会会報*, 17, 43-47 (2019).
2. 山添誠司, 佃達哉, "炭素担持金クラスターの構造と触媒作用の相関", *触媒*, 60, 134-139 (2018).
3. 山添誠司, 石田瞭, 佃達哉, "水素の脱吸着による金クラスターの電子状態の可逆的变化", *C&I Commun.*, 42, 8-9 (2017).
4. S. Yamazoe, T. Tsukuda, "Structural stability originating from hierarchy of bond stiffness in

thiolate-protected gold clusters”, SPring-8/SACLA Research Frontiers 2016, 74-75 (2017).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/yamazoelab/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし