

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17943

研究課題名(和文) 酸化物担持金クラスター触媒の開発と分子状酸素による高選択的官能基変換への適用

研究課題名(英文) Development of gold clusters catalysts deposited on metal oxides and application 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：担持金クラスター触媒調製の手法として、乾燥過程にマイクロ波照射を用いることを検討した。種々の金属酸化物上に金粒子を析出沈殿法で担持する際、乾燥過程を120℃一晩のオープン乾燥や凍結乾燥などの従来法ではなく、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以下のクラスターサイズで金粒子を担持できた。この方法は金属酸化物のマイクロ波吸収効率にかかわらず、適用できることがわかった。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や脂肪族アルデヒドの酸化的エステル化に適用し、いずれも従来のサンプルよりも高い活性を示した。

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 several metal oxides by Deposition-precipitation method followed by microwave drying instead of conventional oven drying at 120 °C and freeze drying. This method can be applied to metal oxides having different microwave absorption efficiencies. The obtained catalysts were tested in sulfide oxidation, CO oxidation, and oxidative esterification of aliphatic aldehyde. 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 金ナノ粒子 金属酸化物 酸素酸化

1. 研究開始当初の背景

大気中の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。高難度酸化反応の実現には、基質の活性化と酸素の還元的活性化の2点が必要である。金をクラスター化することで、この2点が可能となることが予測され、ナノ粒子触媒では見られなかった触媒特性の発現が期待される。

2. 研究の目的

高難度酸化反応が可能となる新しい金触媒の開発を目的としている。最近ではプロピレンのエポキシ化など、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目的物が得られないという酸化反応もあることから、金クラスターの担持手法の開発が行われている。しかしながら、既報の触媒は金の担持量が少ない、前駆体となる有機配位子保護金クラスターの配位子が担持後も触媒表面に残存してしまうなどの問題がある。そこで本研究では、保護剤なしで2 nm 以下のクラスターを種々の金属酸化物に分散担持することをねらった。

3. 研究の方法

研究代表者らは、担持金クラスター触媒調製の手法として、乾燥過程にマイクロ波照射を用いると、酸化マンガンを担体とした際、従来からよく用いられている乾燥機による乾燥よりも金粒子直径が小さくなることを見出している。本研究ではこの手法を、マイクロ波の吸収効率の高い酸化マンガンの他、ほとんど吸収しない酸化チタンや酸化アルミニウムにも適用できるのか検討した。得られた触媒は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。

4. 研究成果

析出沈殿法により金触媒の調製を行った。担体として酸化マンガンを用いた場合は 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。酸化チタンや酸化アルミニウムの場合には塩化金酸を前駆体とした。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 (MD_only)、もう一方は120 °C の乾燥機で一晩乾燥させた (OD_only)。酸化アルミニウムの場合には比較のため、凍結乾燥法も行った (FD_only)。その後それぞれ水素還元を300 °C で1時間行い、6種類の触媒とした (drying method_H₂)。

金属酸化物の種類によりマイクロ波の吸収効率が異なるため、マイクロ波乾燥のための照射時間や出力などの条件検討を行った。CO 酸化反応の触媒活性により照射条件を最適化した。その結果、いずれの酸化物でも、表面温度が約100 °C となる条件が最も活性が高かった。

得られた触媒の金の還元度合いを XAFS 測定により比較した。Au L_{III} 端 XANES スペクトルではマイクロ波乾燥後 (MD_only)、従来の乾燥後 (OD_only) 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) の標準試料として用いたエチレンジアミン金錯体に比べホワイトラインの強度が低くなっており、一部還元が進んでいることがわかった。

金/酸化アルミニウムや金/酸化チタンの場合、MD_only や真空乾燥後 (FD_only) のホワイトライン強度は Au(III) の標準試料である Au(OH)₃ とほぼ変わらず、還元されていなかった。一方 Au/Al₂O₃_OD_only では45% (図1a)、Au/TiO₂_OD_only では73%が Au(0) に還元されていた。水素還元後はいずれの場合も Au(III) はすべて Au(0) に還元された。

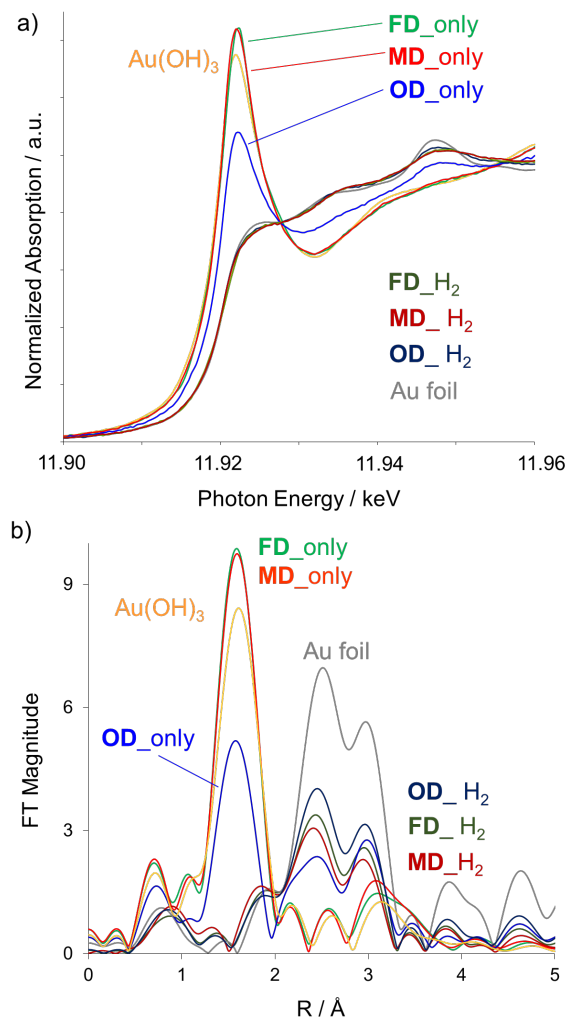


図1 a) Au/Al₂O₃ の Au L_{III} 端 XANES スペクトル, b) 動径構造関数

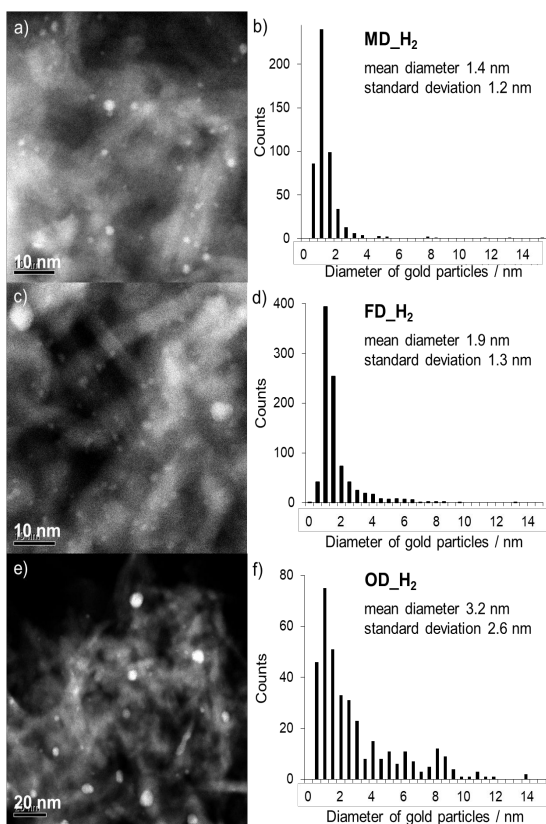


図2 Au/Al₂O₃のHAADF-STEM画像と金粒子直径のサイズ分布 a), b) マイクロ波乾燥後 300 °C 水素還元, c), d) 凍結乾燥後 300 °C 水素還元, e), f) 120 °C 乾燥後 300 °C 水素還元

つづいて XAFS から金粒子サイズを見積もった。動径構造関数で Au-Au 結合距離に対応する 2.5 Å、3.0 Å のピーク強度比を比較すると、いずれの担体でも MD の Au-Au 結合距離に対応するピーク強度が最も小さく、FD や OD より小さな金粒子が担持されたと考えられる。Au/Al₂O₃_MD_H₂ は 1.6 nm と最も小さな粒子直径となった (図 1b)。

つづいて HAADF-STEM で観察したところ、いずれの担体でも MD 後、焼成や水素還元したサンプルの方が、FD や OD 後焼成や水素還元したものよりも、小さな平均粒子直径となった (図 2, 3)。特に Au/Al₂O₃_MD_H₂ では 1.4 nm となり、XAFS の結果ともよい一致を示した。

得られた触媒を CO 酸化反応に適用したところ、いずれの酸化担体においても、MD 後焼成や水素還元処理をしたサンプルの触媒活性が高かった。MD では担体の金属酸化物の種類や金前駆体の種類にかかわらず、小さな金粒子を担持することができたことから、MD_H₂ が高活性な触媒となったと考えられる。

さらにスルフィドの酸素酸化や脂肪族アルデヒドの酸化的エステル化にも適用した。液相反応でも、MD を用いた触媒が高活性となることが示された。

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

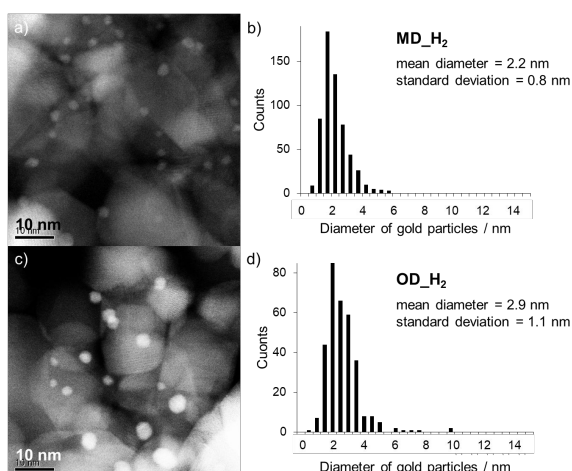


図3 Au/TiO₂のHAADF-STEM画像と金粒子直径のサイズ分布 a), b) マイクロ波乾燥後 300 °C 水素還元, c), d) 120 °C 乾燥後 300 °C 水素還元

触媒サンプルを乾燥させることで、金前駆体の還元と凝集を避け、保護剤なしでもクラスターサイズの金を担持することができた。この方法は担体のマイクロ波吸収効率にかかわらず、適用できることを示した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

A. Taketoshi, T. Ishida, H. Ohashi, T. Honma, M. Haruta, "Preparation of gold clusters on metal oxides by deposition-precipitation with microwave drying and their catalytic performance for CO and sulfide oxidation", *Chin. J. Catal.* **2017**, 38, 1888–1898. DOI: 10.1016/s1872-2067(17)62909-7. 査読有。

〔学会発表〕(計 9 件)

A. Taketoshi, "Oxidative Esterification of Aliphatic Aldehydes Catalyzed by Gold Nanoparticles in Batch and Continuous Flow Reactors", Workshop Cardiff & TMU, Cardiff University, Cardiff, UK, 2018.2.5.

A. Taketoshi, "Oxidative Esterification of Octanal Catalyzed by Gold Nanoparticles in Batch and Continuous Flow Reactors", TMU and PetroMat Joint Mini Symposium on Catalysis and Advanced Materials 2018, Tokyo Metropolitan University, 2018.1.31.

村山徹, 竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 「金ナノ粒子を担持した酸化二オブ触媒によるフルフラールの酸化反応」, 第 47 回石油・石油化学討論会, とりぎん文化会館, 2017.11.17.

A. Taketoshi, T. Ishida, M. Haruta, "Preparation of Gold Clusters on Metal Oxides by Deposition-Precipitation with Microwave Drying", Dalian Institute of Chemical Physics-Tokyo Metropolitan

University (DICP-TMU) Joint Symposium on Gold Catalysis Research, Dalian, China, 2017.9.29.

竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 「流通式反応装置を用いた担持金ナノ粒子触媒によるオクタナールの酸化的エステル化」, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学, 2017.9.13.

竹歳絢子, 石田玉青, 大橋弘範, 本田徹生, 春田正毅, 「金属酸化物担持金クラスター触媒調製におけるマイクロ波乾燥効果」, 第 14 回 Spring-8 産業利用報告会, 川崎市産業振興会館, 2017.9.1.

竹歳絢子, 石田玉青, 春田正毅, 「担持金ナノ粒子触媒によるアルデヒドの酸化的エステル化」, 第 119 回触媒討論会, 首都大学東京, 2017.3.22.

A. Taketoshi, T. Ishida, M. Haruta, “Oxidative Esterification of Octanal by Gold Nanoparticulate Catalysts”, YTU-TMU Joint Workshop, Yantai, China, 2017.3.15.

竹歳絢子, 石田玉青, 本田徹生, 春田正毅, 「金属酸化物担持金クラスター触媒の調製時におけるマイクロ波乾燥の効果」, 第 118 回触媒討論会, 岩手大学, 2016.9.23.

〔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