

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14231

研究課題名（和文）炭化水素の炭素-水素結合の活性化に向けた高機能金属ナノクラスターの開発

研究課題名（英文）Development of highly active metal nanocluster toward C-H bond activation of hydrocarbons

研究代表者

植竹 裕太 (Uetake, Yuta)

大阪大学・工学研究科・特任助教（常勤）

研究者番号：10755440

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）：水酸化フラーレンを保護分子とした新しいナノ粒子触媒の開発と、それを用いた化学変換反応の開発を行った。溶液中で化学還元することで、金、白金、パラジウム、ロジウムナノ粒子の調製に成功した。得られたナノ粒子は水分散性のコロイドを形成し、高い安定性を示すことがわかった。特に金触媒、白金触媒は有機化合物の酸化反応に対して高い触媒活性を示すことがわかった。また、貴金属だけでなく卑金属酸化物のナノ粒子を調製することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常金属ナノ粒子を調製するためにはナノ粒子同士の凝集を防ぐため、それを保護する化合物を添加する必要がある。一般には高分子や固体担体、配位子などが用いられる。一方で、水酸化フラーレンは弱い配位力をもつ「分子」であるにもかかわらず効果的にナノ粒子を安定化できる分子性サーファクタントとして機能するため学術的に興味深い。また、有用な化学反応を触媒するだけでなく、貴金属ナノ粒子が完全に水に分散するため、インクジェットプリンティングなどを活用した微細配線などへの応用も期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developed novel nanoparticle catalysts covered with hydroxylated fullerene as a protective molecule and a chemical transformation reaction using them. We succeeded in preparing gold, platinum, palladium, and rhodium nanoparticles by solution-phase chemical reduction. It was found that the obtained nanoparticles formed a water-dispersible colloids and exhibited high stability in water. In particular, it was found that gold catalysts and platinum nanocatalysts showed high catalytic activity for the oxidation reaction of organic compounds. We also succeeded in preparing nanoparticles of base metal oxides as well as precious metals.

研究分野：有機金属化学

キーワード：水酸化フラーレン 金属ナノ粒子 酸化反応 酸素還元反応 水分散性コロイド

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

不活性結合の切断を経るアルカンの官能基化反応は、天然から大量に産出される炭素資源を高付加価値誘導体に変換できるため有用な化学変換手法である。例えばメタンは、天然ガスや石炭などの天然資源のみならず、バイオマスなどの非石油資源からも豊富に得られるため、機能的な材料の原料や燃料として用いられている。メタンを原料とする化学合成はC1化学と呼ばれ、メタンを高温の水蒸気で部分酸化することで得られる合成ガス (syngas) を出発原料として、メタノールや低級アルカンへと誘導している。その過程では、固体触媒存在下、高温高压条件を必要とするため大きなエネルギー消費を伴う。そのためもし、メタンの高化学選択的な官能基化反応を大気圧下で実現できれば、従来のメタン誘導体合成に要していた高温、高压プロセスを省くことで大幅な製造コストの削減が期待できる。

しかし、メタンを直接誘導体へと導くことは困難である。アルカンの官能基化反応は、化学的に極めて安定な炭素-水素結合の切断を経る過程のため一般に高温条件を必要とし、また反応の円滑な進行には過剰量の基質を用いる必要があるなど依然として反応条件の制限が多い。一方、メタンの炭素-水素結合は、通常不活性とされるアルカンの炭素-水素結合の中でも最も高い結合エネルギーを有する。それに加え、大気圧下で気体として存在する低級アルカンは、反応の進行に必要な濃度を得るために原理的に高压条件を必要とする。近年、メタンの炭素-水素結合の切断を経るホウ素化反応が、既存のロジウムやイリジウム触媒を用いることで進行することが報告されている (Sanford, M. S. *et al. Science* **2016**, *351*, 1421; Smith, M. R., Baik, M.-H., Mindiola, D. J. *et al. Science* **2016**, *351*, 1424)。これらの報告は従来困難であると考えられてきたメタンの炭素-水素結合が、既存の触媒でも十分活性化できることを実証した先駆的な例であるが、依然として反応の進行には高压条件が必須である。以上の理由からメタンの大気圧下での官能基化反応は、現代の有機合成化学をもってしても極めて困難な分子変換であり、これを実現するためには、従来の合成化学的手法に捉われない新しい反応場の設計が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究は、大気圧下でのメタンの官能基化を、単金属もしくは合金ナノクラスター触媒を用いて実現することを目的としている。メタンの大気圧下での官能基化を実現するためには、①炭素-水素結合を切断しうる高活性な触媒の活用と、②触媒近傍でのメタン濃度の上昇を同時に実現する反応場の創出が鍵であると考えた。そこで申請者は、金属ナノクラスターを触媒の活性中心とし、それを取り囲む複数の保護分子を用いた機能集積型触媒の開発を行うことで、メタンの低圧下での官能基化を実現する合理的な反応場を創出できると考えた。すなわち、触媒機能を炭素-水素結合の切断が可能な活性金属中心と、メタンの濃度向上機能を担う保護分子に分割し組み合わせることで、メタンの低圧下での官能基化を実現する反応場を構築できると想起した。具体的に本研究期間内では、金属ナノクラスター近傍でのメタン濃度向上に向けたメタン吸蔵性保護分子の開発と、固体担体を用いたクラスター/吸蔵分子のコンポジットを安定化する高機能的な反応場の構築を実施する。

### 3. 研究の方法

(1) まず、水酸化フラーレン保護金ナノクラスター ( $\text{Au:C}_{60}(\text{OH})_n$ ,  $n = 12, 36$ ) の調製方法の確立を実施した。金ナノ粒子は水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) を還元剤に用いた液相還元法により行った。得られた  $\text{Au:C}_{60}(\text{OH})_n$  の構造は、透過型顕微鏡 (TEM)、粉末 X 線回折 (PXRD)、誘導回折法 (IG) を用いて決定した。また、ゼータ電位の測定からコロイドの安定性を見積った。得られたナノ粒子触媒の活性を評価するため、ニトロフェノールの空気酸化反応をモデルとして速度論および熱力学パラメーターの解析を実施した。

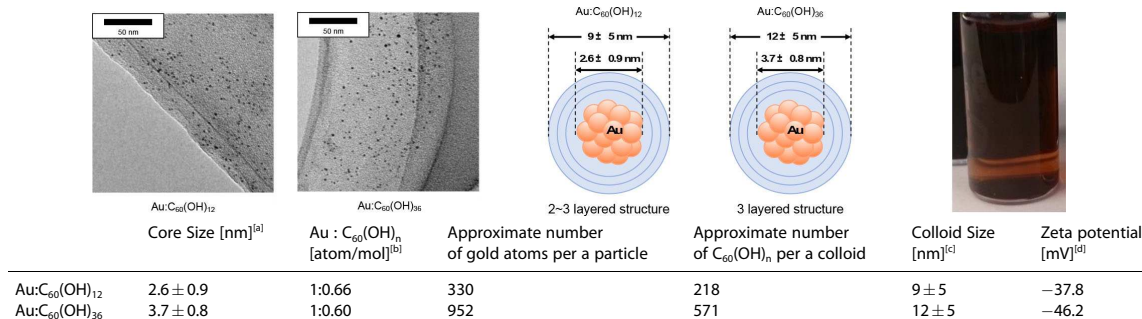
(2) 金以外の金属塩 (Pd, Pt, Rh) を添加することで他の元素の金属ナノクラスターの調製を実施した。TEM による観察および X 線吸収スペクトル (XAS) からその局所構造および電子状態解析を行った。また  $\text{Pt:C}_{60}(\text{OH})_{12}$  を炭素電極に含浸しすることで触媒電極を作成し、空気極での酸素酸化反応 (ORR) 活性の調査を行った。

(3) 卑金属であるコバルトイオンと水酸化フラーレンの存在下、塩基を添加することで金属酸化物のナノ粒子の調製を行った。

### 4. 研究成果

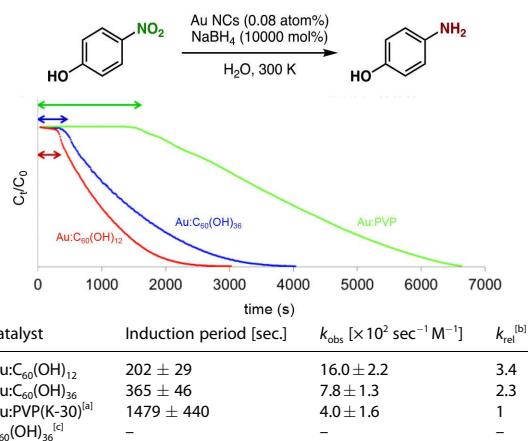
(1)  $\text{HAuCl}_4$  (0.025 mmol) と等 mol 量の  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$  を THF/ $\text{H}_2\text{O}$  の混合溶媒に溶解し、 $0^\circ\text{C}$  で  $\text{NaBH}_4$  を添加したところ、小さな金ナノ粒子に特有な茶色の溶液に変化した。1 時間攪拌した後減圧下有機溶媒を除去し、遠心分離を行うことで精製し、フリーズドライをすることで  $\text{Au:C}_{60}(\text{OH})_{12}$  を安定な茶褐色の粉末として得た。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$  に関しては  $\text{H}_2\text{O}$  中で還元を行うことで、同様の茶褐色が得られた。得られた粉末の TEM 測定を行ったところ、それぞれ  $2.6 \pm 0.9$  nm、 $3.7 \pm 0.8$  nm の粒子径をもつナノ粒子が生成しており、水分散性のコロイドとして安定に存在することがわかった。 $1.0$  mmol/L KCl 水溶液中でのゼータ電位が  $-35$  mV 以下となったことから、コロイドの安定性が示されている。興味深いことに、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$  は水に不溶であるのに対し、 $\text{Au:C}_{60}(\text{OH})_{12}$  は水に溶解することがわかった。これは、水酸化フラーレンが金ナノ粒子とコンポジットを形成することで、表面に露出している水酸基の密度が大きくなったためであると考えられる。またコロイドサイズを IG 方によって求めたところ、 $\text{Au:C}_{60}(\text{OH})_{12}$  の場合には、 $9 \pm 5$  nm、 $\text{Au:C}_{60}(\text{OH})_{36}$

の場合には、 $12 \pm 5 \text{ nm}$  となった。TEM 像から得られた粒径および元素分析の結果を合わせると、 $\text{Au}:\text{C}_{60}(\text{OH})_n$  は、金ナノ粒子に対して 2~3 層分の水酸化フラーレン層からなる構造となっていると考えられる。PXRD 測定から、 $2\theta = 38^\circ$  付近に  $\text{Au}(111)$  に対応するピークが観測されたことから、金の結晶構造は  $\text{fcc}$  であることがわかった。また高倍率の TEM 像から金ナノ粒子はほぼ球状であることがわかった。このように本研究から、水酸化フラーレンは金属ナノ粒子の分子性サーファクタントとして機能することがわかった。通常ナノ粒子を安定化するためには高分子や固体担体、配位子などが用いられるが、水酸化フラーレンは弱い配位力をもつ「分子」であるにもかかわらず効果的にナノ粒子を安定化できることが見出された。



[a] Determined by TEM measurement with more than 300 particles counts. [b] Determined by elemental analysis. [c] Estimated by I<sub>G</sub> measurement in water. [d] 1.0 mmol/L KCl solution was used as an electrolyte.

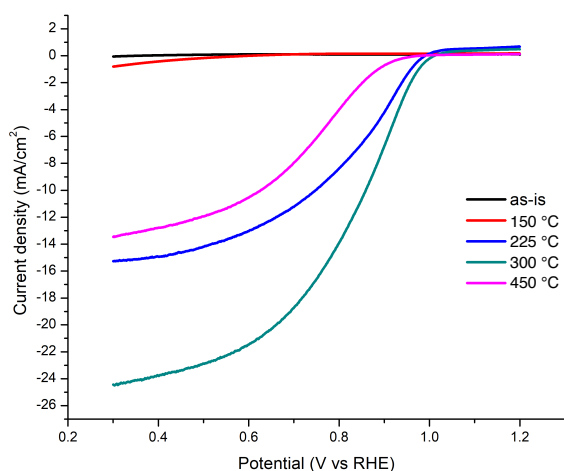
(2) 調製した  $\text{Au}:\text{C}_{60}(\text{OH})_n$  を用い、ベンジルアルコールの酸化反応をモデル反応として触媒活性を評価した。その結果、ナノ粒子表面が部分的に露出しているため比較的触媒活性が高いポリビニルピロリドン (PVP) で保護された金ナノ粒子 ( $\text{Au}:\text{PVP}$ ) と比較しても約 3 倍反応速度が速くなるという結果が得られた。これは水酸化フラーレンによって非常に弱く保護されているという特徴のためであると考えられる。また、Arrhenius plot, Eyring plot から熱力学パラメータを算出したところエンタルピー項が大きな負の値をとることがわかった。この結果は  $\text{Au}:\text{C}_{60}(\text{OH})_n$  では、水酸化フラーレンと金ナノ粒子の界面に疎水性環境が形成されていることを示しており、さらち金ナノ粒子は水酸化フラーレンの  $\pi$  面で安定化されていることが想定される。



[a] Au:PVP(K-30) with 3.1 nm mean diameter was used. [b] Ratios of the rate constant normalized by surface area of the particles. [c] No reaction occurred.

(3) 金に変えてパラジウム、白金、ロジウムを用いることでそれぞれのナノ粒子の調製を試みた。 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RhCl}_3$  を用いて  $\text{NaBH}_4$  を用いた液相還元法を行ったところそれぞれ対応するナノ粒子が得られた。得られたナノ粒子の電子状態を明らかにするため放射光を用いた X 線吸収スペクトル (XAS) 測定を行ったところ、吸収端近傍 (XANES) のホワイトラインの強度および形状から、いずれの元素においても 0 価の金属のナノ粒子の生成は確認していたものの高酸化状態の金属種の混合物となっていることがわかった。また、これらのナノ粒子触媒を用いて水素雰囲気下、フェニルアセチレンの部分還元を検討したところ、 $\text{Pt}:\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$  を用いた場合に良好な選択性でスチレンが得られた (収率 70%)。

(4)  $\text{Pt}:\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$  を炭素電極にキャストすることで電極触媒の作成を行った。上述した手法により調製した  $\text{Pt}:\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$  を 150, 225, 300, 450 °C で減圧下焼成したものを炭素電極にキャストすることで作成した。焼成後の白金ナノ粒子のクラスターサイズを TEM によって確認したところ、300 °C までは 5.2 nm と比較的小さなナノ粒子が観測されたものの、450 °C では白金の凝集が起り、20-73 nm と大きく不均一なナノ粒子が生成していることがわかった。焼成温度を変えて調製した  $\text{Pt}:\text{C}_{60}(\text{OH})_{12}$  をエタノールに溶解させ、それを炭素電極にキャストすることで作成した触媒電極を用いて酸素極の酸素還元反応 (ORR) 活性を評価した。その結果、150 °C 以下の低温で焼成したものはほとんど活性がなかったのに対して、225, 300, 450 °C で焼成したものは ORR 活性をし



ますことがわかった。中でも 300 °C で焼成したものが最も高い活性を示した。これは小さい粒子径を保持しつつ、なおかつ水酸化フラーレンの脱水が一部進行し、フラーレンになることに起因していると考えている。

(5) 水酸化フラーレンをサーファクタントとした卑金属イオンのナノ粒子化の検討を行った。 $\text{Co}(\text{NO})_3$  と  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$  存在下攪拌しながら 0.1 mol/L の NaOH 水溶液を滴下し、得られたコロイドを限外濾過により精製した。その後、115, 170, 350 °C で焼成した。得られたサンプルの TEM 測定を行ったところ、いずれの焼成温度においてもバルクの金属が生成することなくナノ粒子の状態を保持していることがわかった。またこれらのサンプルの EXAFS 解析を行ったところ、未焼成の段階では  $\text{Co}(\text{OH})_3$  が生成しており、焼成温度が上昇するにつれ高酸化状態のコバルト種に変化することがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kokubo Ken, Espejo Cabello Mark Kristan, Sato Nozomi, Uetake Yuta, Sakurai Hidehiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Gold Nanoparticles Stabilized by Molecular Fullerenols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 524 ~ 528
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cnma.201900778	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Vinsen, Uetake Yuta, Sakurai Hidehiro	4. 巻 93
2. 論文標題 Selective Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids by Colloidal Nanogold Catalyzed In Situ Generation of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> from Alcohols under Aerobic Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 299 ~ 301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20190265	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Mark Kristan Espejo Cabello, Nozomi Sato, Yuta Uetake, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Synthesis of Metal Nanoclusters Stabilized by Fullerenol and their Catalytic Activities for Hydrogenation
3. 学会等名 34th Philippine Chemistry Congress（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chutimasakul Threeraphat, Yuta Uetake, Taka-aki Asoh, Jonggol Tantirungrotechai, Hiroshi Uyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Preparation of nanometal catalyst supported on citric acid-modified cellulose nanofiber
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	Mark Kristan Espejo Cabello, Nozomi Sato, Yuta Uetake, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題	Stabilization of Transition Metal Nanoclusters by Fullerenol and Their Catalytic Hydrogenation Activity
3. 学会等名	The 18th International Symposium of Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Nazgul Sabirgalieva, Yuka Motohashi, Yuta Uetake, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題	Size-selective Preparation of Au:Chitosan Nanoclusters
3. 学会等名	The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	植竹裕太, Chutimasakul Threeraphat, Jonggol Tantirungrotechai, 麻生隆彬, 宇山浩, 櫻井英博
2. 発表標題	クエン酸変性セルロースナノファイバーに担持された金属ナノクラスターのサイズ制御
3. 学会等名	第124回触媒討論会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	河村卓哉, Chutimasakul Threeraphat, Jonggol Tantirungrotechai, 麻生隆彬, 宇山浩, 植竹裕太, 櫻井英博
2. 発表標題	クエン酸変性セルロースナノファイバー担持Au/Pd合金ナノクラスターの調製
3. 学会等名	第9回CSj化学フェスタ
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 木林直人, 岡寄辰馬, 植竹裕太, 櫻井英博
2. 発表標題 工業的応用を指向したAu/Pd合金ナノクラスター触媒によるウルマンカップリング反応
3. 学会等名 第9回CSj化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mark Kristan Espejo Cabello, Nozomi Sato, Yuta Uetake, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Preparation and properties of colloidal transition-metal nanoclusters stabilized by fullereneol
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nazgul Zhexembayeva, Yuka Motohashi, Yuta Uetake, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Size-Selective Preparation of Au:Chitosan Nanoclusters
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Uetake, Chutimasakul Threeraphat, Jonggol Tantirungrotechai, Taka-aki Asoh, Hiroshi Uyama, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Size-Controlled Preparation of Metal Nanoclusters Deposited on Citric Acid-Modified Cellulose Nanofiber
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植竹裕太、Chutimasakul Threeraphat、Jonggol Tantirungrotechai、麻生隆彬、宇山 浩、櫻井英博
2. 発表標題 クエン酸変性CNFに担持された金属ナノ粒子のサイズ選択的調製と空気酸化反応への応用
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chaoyu Wang, Yuta Uetake, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Hydrogen transfer type aromatization catalyzed by Au/Pd nanoalloy supported on layered double hydroxide
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mark Kristan Espejo Cabello, Nozomi Sato, Yuta Uetake, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Preparation of Metal Nanoclusters Stabilized by Fullerenols and their Catalytic Activity
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mark Kristan Espejo Cabello, Nozomi Sato, Yuta Uetake, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Preparation of fulleranol-stabilized metal nanoclusters for catalytic hydrogenation
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Mark Kristan Espejo Cabello, Nozomi Sato, Yuta Uetake, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai
2. 発表標題 Colloidal Metal Nanoclusters Stabilized by Fullerenol and Their Catalytic Hydrogenation Activity
3. 学会等名 7th International Symposium on $\pi$ -System Figuration (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----