

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：22604

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22467

研究課題名(和文)ボトムアップアロイングによる協奏型活性点の設計

研究課題名(英文)Design of cooperative active sites via bottom-up alloy synthesis

研究代表者

吉川 聡一(Kikkawa, Soichi)

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：80878322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、担持金属触媒の新たな設計手法として、担持金属ナノ粒子表面にアニオン性金属酸化物クラスターを吸着させるボトムアップ型の複合触媒設計を行った。アルミナ担持Auナノ粒子触媒をNbおよびTa酸化物クラスター水溶液中で攪拌することで、Auナノ粒子表面にこれらの金属酸化物クラスターを修飾した触媒を創出した。得られた複合触媒がAuナノ粒子の水素化触媒能と金属酸化物クラスターの塩基触媒能の協奏により、芳香族ニトロ化合物の水素化を高効率で駆動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

触媒的水素化を駆動する担持金属触媒において、金属表面に酸化物シェルを修飾したコア-シェル型の複合型触媒が有効であるが、担持金属ナノ粒子の表面設計手法は限られており、汎用性の高い手法の開発が求められる。本研究で提案したボトムアップ型の複合触媒設計手法は、担持Auナノ粒子の表面に金属酸化物クラスターを修飾することが出来、高密度な金属-酸化物界面の設計と高効率な水素化能を達成した。得られた知見は、担持金属触媒の高機能化に新たな選択肢を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：This work provides a bottom-up design of the composite catalyst that the surface of supported Au nanoparticles was modified with anionic metal oxide clusters by a simple adsorption method. The composite catalysts were successfully synthesized by mixing the aluminum-supported gold nanoparticle catalyst in an aqueous solution of niobium and tantalum oxide clusters. We found that the composite catalyst efficiently drove the hydrogenation of aromatic nitro compounds by the dual functional catalysis having both base of metal oxide clusters and reduction abilities of gold nanoparticles.

研究分野：触媒化学

キーワード：担持金属触媒 水素化 金属酸化物クラスター 塩基触媒 協奏触媒機能

1. 研究開始当初の背景

触媒機能とその表面構造は密接に相関しており、触媒活性点の自在設計は触媒化学分野の根幹を担う課題である。触媒的水素化を駆動する担持金属触媒において、還元剤である H_2 や基質の活性化は金属ナノ粒子表面や金属ナノ粒子-担体界面で生じると考えられ、金属ナノ粒子のサイズ、組成、形状、電子状態や担体の選択によって、その還元活性と選択性が制御されてきた。特に近年、金属ナノ粒子の表面を部分的に酸化物シェルにより修飾したコア-シェル型の複合型触媒が触媒的水素化を効率よく駆動することが報告されている。しかしながら、担持金属ナノ粒子の表面設計手法は限られており、より汎用性の高い手法の開発が求められている。

このような背景から、本研究では、触媒担体に担持した金属粒子の表面に、異種金属元素からなる金属酸化物クラスター (polyoxometalate, POM) を修飾するボトムアップ型の複合型触媒活性点の設計手法を確立したい。アニオン性 POM を保護配位子として Au ナノ粒子を合成できることが報告されており、担持 Au ナノ粒子表面への POM の吸着による複合化が可能と考えられる。我々の研究室では、V 族金属元素からなる POM の塩基触媒作用を報告しており、これらの POM を担持 Au ナノ粒子の表面に修飾できれば、POM の塩基触媒作用と Au ナノ粒子の還元能が協奏的に機能する複合型活性点が創出できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、担持金属ナノ粒子表面へのアニオン性金属酸化物クラスターの修飾により、金属ナノ粒子と塩基が協奏的に機能する触媒活性点の設計とその機能開拓を目的とする。特に、構成要素であるナノ粒子のサイズ、形状、電子状態を制御することで、最終的な活性点構造を制御するボトムアップ型の触媒設計に取り組む。

3. 研究の方法

担持 Au ナノ粒子触媒は塩基析出法および含浸法により調製した。塩基析出法では Al_2O_3 を $H AuCl_4$ 水溶液に懸濁させ、 $pH = 9$ となるように $NaOH$ を滴下した後、洗浄・回収した。含浸法では、 Al_2O_3 を $H AuCl_4$ 水溶液に懸濁させ、353 K で蒸発乾固した。得られた試料を所定の温度で H_2 還元し、担持 Au ナノ粒子触媒 (Au/Al_2O_3) を得た。[Au 原子]:[POM] = 1:4 の割合で Au/Al_2O_3 を POM 水溶液 ($K_8Nb_6O_{19}$ または $K_8Ta_6O_{19}$) に混合し、10 min 攪拌後、洗浄・回収し、333 K で 2 h 真空乾燥させて POM を修飾した担持 Au ナノ粒子触媒を得た。

触媒のキャラクタリゼーションは X 線吸収分光 (XAFS)、拡散反射紫外可視吸収分光 (DR-UV-vis)、粉末 X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線光電子分光 (XPS) により行った。触媒反応試験は閉鎖式耐圧反応容器で行い、種々の芳香族ニトロ化合物の水素化を行った。基質及び生成物をガスクロマトグラフで定量し、転化率を算出した。(基質: $62.1 \mu mol$, メタノール: 1 mL, 触媒: 5 mg, H_2 : 1 MPa, 反応温度: 353 K, 反応時間: 2 h)。

4. 研究成果

(1) POM を修飾した担持 Au ナノ粒子触媒の設計

塩基析出法および含浸法により担持 Au ナノ粒子触媒を調製した。473–673 K における H_2 還元により得られた試料について、Au ナノ粒子特有の局在プラズモン共鳴 (LSPR) から粒子サイズを評価した。含浸法で得られた試料では、530–540 nm 付近に吸収極大を持つ >10 nm の粒子が得られた。塩基析出法で得られた粒子では、乾燥後の試料は可視域に吸収をほとんど示さないのに対し、473 K での還元により 532 nm 付近に吸収帯が生じた。573 K での還元では 517 nm に極大を持つ吸収帯を示し、還元温度の上昇に伴い長波長シフトが認められた。520 nm 付近の LSPR 由来の吸収帯は <10 nm の Au ナノ粒子に特徴的であり、以降は塩基析出法により調製した試料を用いて検討した。また、XAFS から、473 K で還元した試料は 1 価の Au 種の残存が見られ、523 K 以上での還元により 0 価の Au 種のみからなる Au ナノ粒子の形成が確認された。これらの Au/Al_2O_3 を $K_8Nb_6O_{19}$ 水溶液中で攪拌し、吸着法により $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ の修飾を検討した。473 K で還元した試料では、 $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ の修飾により 2 nm とわずかながら LSPR 由来の吸収の長波長シフトが認められた。一方で、573 K で還元した Au/Al_2O_3 では $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ の修飾によって 517 nm から 527 nm へと吸収帯の長波長シフトを示した (Nb_6-Au/Al_2O_3 , 図 1)。この傾向は既報により提案されている POM の修飾による LSPR 由来の吸収の長波長シフトと合致しており、担持 Au ナノ粒子表面への $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ の修飾を支持する結果である。以上のように、0 価の Au 種で構成される表面を持つ担持 Au ナノ粒子を用いることで、効率的な $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ の修飾を達成できた。

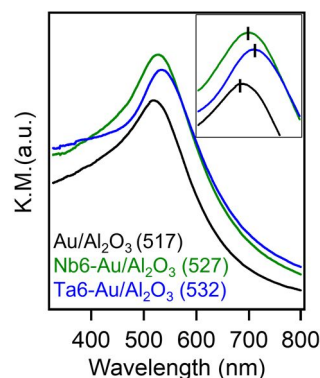


図 1. DR-UV-vis スペクトル。括弧内は吸収極大波長。

本複合化手法はアニオン性 POM に広く適用できると予想される。573 K で還元した Au/Al₂O₃ を K₈Ta₆O₁₉ 水溶液中で攪拌し、[Ta₆O₁₉]⁸⁻修飾 Au/Al₂O₃ を得た (Ta6-Au/Al₂O₃)。図 1 に示す DR-UV-vis スペクトルの長波長シフトから、同様に担持 Au ナノ粒子表面への [Ta₆O₁₉]⁸⁻の修飾が支持された。また、Al₂O₃ 以外の担体を用いた担持 Au ナノ粒子への POM の修飾を試みたところ、Nb₂O₅ を用いた際には、559 nm に極大を持つ Au ナノ粒子の LSPR 由来の吸収帯が、[Nb₆O₁₉]⁸⁻および [Ta₆O₁₉]⁸⁻の修飾によりそれぞれ 571 nm および 574 nm に長波長シフトすることが確認された。一方、La₂O₃ を担体を用いると LSPR 由来の吸収帯はほとんど認められず、[Nb₆O₁₉]⁸⁻の吸着操作によるスペクトル変化も見られなかった。酸性担体である Nb₂O₅ では比較的大きな Au ナノ粒子が得られ、塩基性担体である La₂O₃ では塩基析出法による Au の析出が進行しなかったと考えられる。

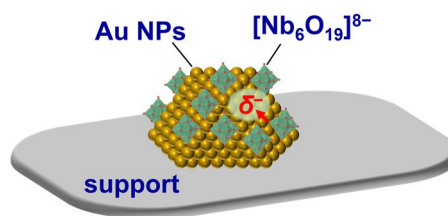


図 2. [Nb₆O₁₉]⁸⁻修飾担持 Au ナノ粒子触媒。

得られた Nb6-Au/Al₂O₃ について、XRD パターンからは用いた Al₂O₃ 担体以外の回折線は認められず、Au ナノ粒子が高分散に存在していると示唆された。TEM 像からは [Nb₆O₁₉]⁸⁻の修飾により 2.0 ± 0.8 nm の Au ナノ粒子が 2.7 ± 2.0 nm に凝集していることが確認された。吸着法において塩基性条件に晒されたため、Au ナノ粒子の一部が溶解し再度析出したと考えられる。同時に測定したエネルギー分散型 X 線分析からは、Au ナノ粒子上に Nb 由来のシグナルが認められ、[Nb₆O₁₉]⁸⁻の Au ナノ粒子表面への修飾が支持された。また、Nb6-Au/Al₂O₃ の Nb K 殻広域 X 線吸収微細構造スペクトルは、K₈Ta₆O₁₉ 水溶液と同一の振動周期を示しており、[Nb₆O₁₉]⁸⁻の構造を維持したまま修飾されていると考えられる。XPS からは [Nb₆O₁₉]⁸⁻修飾による Au 4f ピークの低エネルギーシフトが認められた。以上から、[Nb₆O₁₉]⁸⁻が修飾された Au ナノ粒子では、[Nb₆O₁₉]⁸⁻から Au ナノ粒子表面への電子供与が生じたと考えられる (図 2)。

(2) POM を修飾した担持 Au ナノ粒子触媒による協奏触媒機能の開拓

(1) で得られた [Nb₆O₁₉]⁸⁻修飾担持 Au ナノ粒子を触媒に用い、芳香族ニトロ化合物の水素化を行った。基質として *p*-nitrophenol を用いたところ、Au/Al₂O₃ に比べて Nb6-Au/Al₂O₃ および Ta6-Au/Al₂O₃ では大幅な転化率の向上が認められた (表 1, 反応 (a))。塩基として K₂CO₃ を加えると同様に Au/Al₂O₃ に比べて転化率が向上したことから、塩基の添加が活性向上に重要と考えられる。また、K₈Nb₆O₁₉ の物理混合 (Au/Al₂O₃ + K₈Ta₆O₁₉) や K₈Nb₆O₁₉ を含浸担持した Al₂O₃ (Nb6/Al₂O₃) では顕著な活性は認められず、Au ナノ粒子の近傍に [Nb₆O₁₉]⁸⁻が存在することが必要と考えられる。*p*-nitrophenol の水素化が NaBH₄ などの塩基の存在下で効率よく進行することは知られており、中間体として提案されている nitrophenolate ion が [Nb₆O₁₉]⁸⁻の塩基点との相互作用によって形成したと考えられる。また、上述のとおり Au

表 1 POM 修飾 Au/Al₂O₃ による含ニトロ化合物の水素化^a。

Reaction	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%) (2c:3c:4c)
(a)	Nb6-Au/Al ₂ O ₃	86	—
	Ta6-Au/Al ₂ O ₃	66	—
	Au/Al ₂ O ₃	40	—
	Au/Al ₂ O ₃ +K ₂ CO ₃	66	—
	Au/Al ₂ O ₃ +K ₈ Nb ₆ O ₁₉	28	—
(b)	Nb6/Al ₂ O ₃	6	—
	Nb6-Au/Al ₂ O ₃	43	—
(c)	Au/Al ₂ O ₃	24	—
	Nb6-Au/Al ₂ O ₃	96	92:4:4
	Au/Al ₂ O ₃	21	3:97:<1

^a 触媒, 5 mg; 基質, 62.1 μmol; 溶媒, methanol 1 mL; 反応ガス, H₂ 1 MPa; 反応温度, 353 K; 反応時間, 2 h.

Nb ナノ粒子表面が電子供与を受けていることが示唆されており、電子供与を受けた Au ナノ粒子表面と [Nb₆O₁₉]⁸⁻の塩基点との間で H₂ の不均等開裂が効率よく進行したと考えられる。このような Au ナノ粒子と [Nb₆O₁₉]⁸⁻の界面での効率的な H₂ 活性化は、その他の芳香族ニトロ化合物の水素化からも支持された。反応 (b) および (c) ではそれぞれ nitrobenzene および *p*-nitrostyrene を基質に用い、いずれも [Nb₆O₁₉]⁸⁻の修飾により Au/Al₂O₃ に比べて転化率の向上を確認した。反応 (c) では生成物選択性が異なるが、Au/Al₂O₃ においても反応時間の増加によって高転化率で *p*-ethylaniline が確認されたことから、単に Nb6-Au/Al₂O₃ の Au ナノ粒子-塩基性 [Nb₆O₁₉]⁸⁻の界面における高い水素化能によって転化率が向上し、逐次水素化が進行したものと考えている。

以上のように、本科学研究費助成により、Au ナノ粒子の水素化触媒能と POM の塩基触媒能の協奏により駆動する異種金属元素複合型触媒を、担持 Au ナノ粒子への POM の吸着という簡便なボトムアップ合成により達成した。今後は本手法を異なる金属種を担持した金属ナノ粒子触媒へと展開し、表面修飾する塩基性 POM の選択により活性点の合理的設計を確立したい。

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 0件）

1. 著者名 Kikkawa Soichi, Tsukada Mio, Shibata Kanako, Fujiki Yu, Shibusawa Kazuki, Hirayama Jun, Nakatani Naoki, Yamamoto Takafumi, Yamazoe Seiji	4. 巻 13
2. 論文標題 Base Catalysis of Sodium Salts of [Ta ₆ -xNb _x O ₁₉] ₈ - Mixed-Oxide Clusters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 1267 ~ 1267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym13071267	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 -

1. 著者名 Matsuyama Tomoki, Kikkawa Soichi, Fujiki Yu, Tsukada Mio, Takaya Hikaru, Yasuda Nobuhiro, Nitta Kiyofumi, Nakatani Naoki, Negishi Yuichi, Yamazoe Seiji	4. 巻 155
2. 論文標題 Thermal Stability of Crown-Motif [Au ₉ (PPh ₃) ₈] ₃₊ and [MAu ₈ (PPh ₃) ₈] ₂₊ (M = Pd, Pt) Clusters: Effects of Gas Composition, Single-Atom Doping, and Counter Anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 044307 ~ 044307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0059690	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7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 福田正次, 平山純, 吉川聡一, 山添誠司
2. 発表標題 金属酸化物クラスターを修飾した担持金ナノ粒子の触媒作用
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 福田正次, 吉川聡一, 平山純, 山添誠司
2. 発表標題 塩基性金属酸化物クラスターを修飾した担持金ナノ粒子の合成とその触媒応用
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 Shoji Fukuda, Soichi Kikkawa, Jun Hirayama, Seiji Yamazoe
2. 発表標題 Bi-functional Catalyst of Supported Gold Nanoparticles Modified with Metal Oxide Clusters
3. 学会等名 PaCifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 松永優太郎, 福田正次, 吉川聡一, 山添誠司
2. 発表標題 金属酸化物クラスターと担持金属触媒の複合体合成とその触媒応用
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Shoji Fukuda, Soichi Kikkawa, Ryo Takahata, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Toshiharu Teranishi, Seiji Yamazoe
2. 発表標題 Bifunctional Catalysis of Supported Gold Nanoparticles Modified with Metal Oxide Clusters
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 福田正次, 平山純, 吉川聡一, 山添誠司
2. 発表標題 金属酸化物クラスターを修飾した担持金ナノ粒子の触媒作用
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川聡一, 藤木裕宇, 塚田実緒, 澁澤一輝, 平山純, 山添誠司
2. 発表標題 超強塩基性を示す金属酸化物クラスターによるCO2の活性化
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関