

令和 4 年 5 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22548

研究課題名(和文) サイズ・組成制御配位子保護金クラスターの堅牢な担持法の開発と触媒反応への応用

研究課題名(英文) Development of Practical Method for Atomically Precise Loading of Ligand Protected Gold Cluster and its Catalytic Application

研究代表者

増田 晋也 (Masuda, Shinya)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任助教

研究者番号：80885468

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)：サイズ制御したチオラート保護金クラスターを、そのサイズを維持したまま脱配位子して担持することを試みた。CoとCeの二種類から成る水酸化物担体を新規合成した結果、本担体が低温での配位子除去を促進し、大部分のクラスターが原子精度のサイズを保ったまま担持できることを見出した。本担体上では表面酸素原子が特異的に金を安定化していることが示唆され、結果として長時間熱処理を行った後でもその微細なサイズが保たれていた。また、得られた触媒を用いて塩基性水溶液下におけるアルコール酸化反応を行ったところ、常温、酸素下でも高活性が得られた。そこで、速度論的解析によって金の電子状態と反応機構の関係性を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子精度でサイズ・組成を制御した配位子保護金クラスターの触媒応用は15年程前から研究が進められているが、未だその精密性を保ちつつ高い触媒能を発現させることは難しい。本研究では、脱配位子した金クラスターを触媒担体を用いて安定化することで原子精度のサイズ・組成を保ち、配位子保護状態では得られない高い活性の達成およびその発現機構を考察した。こうした比較的明瞭な活性点を有した高活性な触媒の開発およびその活性発現機構の解明は、今後より高活性な触媒を合成する設計指針を得る上で重要な意味を持つ。

研究成果の概要(英文)：In this work, atomically precise ligand protected gold cluster was used as precursor for atomically precise synthesis of active supported gold cluster catalyst by removing the ligand with keeping its original size. It was found that bare gold cluster with atomic precision could be synthesized on double metal hydroxide composed of Co and Ce by aging at low temperature. This support not only facilitates oxidation of ligands at low temperature, but also stabilizes the gold cluster by strong anchoring effect at the temperature. Therefore, size of gold cluster was maintained even after long-term aging. Obtained catalyst exhibited high catalytic activity for benzyl alcohol oxidation in the basic aqueous condition at low temperature under atmospheric oxygen pressure. Correlation between electronic state of gold cluster and the mechanism of benzyl alcohol oxidation was considered by evaluating kinetic experiments.

研究分野：触媒化学

キーワード：金クラスター担持触媒 配位子保護金クラスター アルコール酸化反応 原子精度調製 低温配位子除去

1. 研究開始当初の背景

サイズ・組成が規定された配位子保護金クラスターは、ここ十数年の間に急速に合成手法が発展しており、様々な組成・サイズの金クラスター合成手法が開発されている。金ナノ粒子はサイズを微細化することで高い触媒能が得られることが知られているため、微細なサイズを有する配位子保護金クラスターは触媒としての応用も期待されている。しかし、配位子で完全に保護された状態では活性点が覆われているため、そのまま触媒応用したとしても多くの反応ではほとんど活性が見られない。そこで、配位子保護金クラスターを固体担体に担持して熱処理等を行うことで活性点を露出させ、触媒能を向上させる試みが研究されてきた。原子精度の精密性を有する金クラスター担持触媒を用いることで、金クラスターのサイズに対する反応性の違いおよび金-担体相互作用が及ぼす影響などについて知見を得ることができる。また、金はクラスター化することで高活性が期待されるため、金クラスターを安定化する上で重要な因子を見出すことは今後高活性な触媒を合成する際の設計指針となり得る。

固体担体上に配位子保護金クラスターを担持して熱処理を行ったとしても、配位子除去が可能な温度では金クラスターが安定ではないため、過度な熱処理は金クラスターの凝集を誘発する。既報では、低担持量(0.2 wt%以下)または高比表面積の担体を用いて適切な温度・時間で焼成することで、配位子を除去しつつ金クラスターの凝集を抑制している。既報で用いられている焼成温度は金クラスターからの配位子脱離が発生する温度よりも高温であり、適温での長時間熱処理が金クラスターに及ぼす影響は評価されていない(図1)。そこで本研究では、既報よりも低温での長時間の熱処理によって金クラスターの安定な担持手法の開発を検討した。

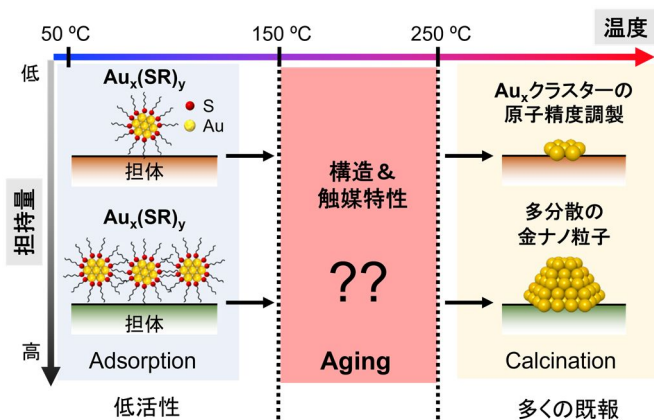


図 1. 配位子保護金クラスターを前駆体として用いた金クラスター担持触媒の開発動向

2. 研究の目的

上述の研究背景を踏まえ、本研究では配位子保護金クラスターを前駆体として、サイズ・組成を保持した金クラスター担持触媒の合成およびその触媒応用を目的とする。達成したい目標として、低担持量(0.2 wt%以下)または高比表面積担体の利用、制御の難しい焼成条件といった既存の制限を超えた、堅牢な担持手法の開発を掲げた。こうした手法の確立および堅牢に担持でき得る理由の追求を行うことで、豊富なライブラリを有する配位子保護金クラスターの触媒応用を促進するとともに、比較的明確な活性点を有する触媒によって固体触媒による触媒反応における反応機構理解の深化を期待した。

3. 研究の方法

上述の目的を達成するため、金との親和性が高い担体の合成を試みた。金ナノ粒子は還元性金属酸化物担体や塩基性担体上において比較的微細に担持できると報告されていることから着想を得て、二価と三価の金属カチオンから成る塩基性の複水酸化物担体(DMH)を合成した。二価の金属カチオンとして Mg, Ni, Co を用い、三価の金属カチオンとして Al, Ce を用いて、6種類の DMH を合成した。本研究では、汎用的に研究が行われているチオラート配位子で保護された 25核の Au 原子から成る配位子保護金クラスターを用いた。2-(Boc-amino)ethanethiol (BaET)で配位された $Au_{25}(BaET)_{18}$ クラスターを DMH 担体に 1 wt% の濃度で吸着させ、熱処理を行うことで触媒を得た。合成した金クラスターの純度はエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)、紫外可視吸収分光法(UV-vis)、熱重量分析(TG)によって評価した。XAFS 測定を行うことで金クラスターの焼成後のサイズおよび残存配位子の推定を行い、収差補正 HAADF-STEM 測定によって金クラスターのサイズを評価した。得られた触媒を用いてベンジルアルコールの酸化反応を行うことでその触媒特性を評価した。生成物の定量は GC-FID を用いて行った。

4. 研究成果

ESI-MS において目的の組成のクラスターに由来するピークのみ観測され、UV-vis スペクトルは既報の $Au_{25}(SR)_{18}$ (SR: チオラート配位子)と同様の形状を示し、TG から見積もられた質量減少量は 39.7 wt% は理論質量減少量(39.2 wt%)と同等の値であったことから目的の組成の金クラスターの合成に成功した。TG から判断して、空気下におけるクラスターからの配位子の脱離は 175 °C 程度から進行することが分かった。チオラート配位子で保護された金クラスターがベ

ベンジルアルコールの酸化反応に対して活性を示さないことを利用して、 $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{DMH}$ への熱処理条件を検討した結果、空気下 150°C で熱処理を行った際に数種の担体上で活性の発現が見られ、特に Co と Ce から成る DMH (Co_3Ce) に担持することで最も高活性が得られた。TG の結果から、本条件ではクラスターそのものからの配位子脱離が進行しなかったため、熱処理時間を変化させて反応特性を評価した。その結果、2~12 時間の焼成においては焼成時間を延ばすにつれて活性の向上が見られ、12~30 時間焼成したサンプルは同等の活性を示した。このことから、低温熱処理によって配位子の除去に伴う活性の発現が見られ、配位子が完全に除去された後は安定な活性点形成したことによって同等の活性が得られたのだと考えられる。金 L3 端 XAFS 測定を用いて 2~30 時間焼成したサンプルの金クラスターのサイズや配位状況に関する評価を行った (図 2)。反応結果から推測されたように、12 時間までの焼成において Au-S 結合に由来するピークの減少が見られ、12 時間以上焼成したサンプルでは Au-S 結合に由来する寄与が見られなかった。Au-Au 結合の配位数に関しては、8 時間までの熱処理では配位子の除去に伴って配位数の増加が見られたが、12 時間以上焼成を行ったサンプルでは 8 時間焼成を行ったサンプルよりも配位数が低下しており、4.2~4.7 程度と見積もられた。また、興味深いことに 8 時間以上焼成を行ったサンプルでは Au-O 結合に由来するピークが現れた。これらの結果から、本担体上では低温での配位子除去が可能であり、本担体が金に対して強い相互作用を有することから 25 核の金クラスターを長時間の焼成下においても安定化しており、安定化効果によって二次元構造をとっていると考えられる。

上述のように微細な金クラスターを担持した触媒の合成に成功したため、本触媒を用いてベンジルアルコール酸化反応における条件検討を行った。塩基性水溶液を溶媒として 30°C ・常圧酸素下で反応を行ったところ、高活性かつ選択的に安息香酸が合成可能であることを見出した。XPS 測定からカチオン性の金クラスターが担持されており、酸素分圧の低い空気下で反応を行うと 5 倍程度低い活性となった。また、常圧酸素下では反応速度がベンジルアルコールの濃度に対して 1 次であったのに対し、空気下では 0 次であったことから反応の律速段階が変化していると考えられる。既報の真空系における金クラスターの実験においてアニオン性の金クラスターは酸素の活性化に適しており、カチオン性の金クラスターは酸素の活性化が難しく、一方でカチオン性の金クラスターに水素原子を吸着させておく酸素を活性化してヒドロペルオキシドが形成すると報告されている。上記の他に、ポリビニルピロリドンポリマー保護の金クラスターはアニオン性であり、酸素の活性化に秀でていると報告されている。これらの結果から考察して、図 3 に示すような推定反応機構が考えられる。塩基によって形成したアルコキシドが金表面に吸着し、炭素からのヒドリド脱離に伴いアルデヒドが形成する。その後、表面に形成したヒドリドが酸素と反応することでヒドロペルオキシドを形成し、水酸化物イオンへと分解する。常圧酸素下では、重水素置換ベンジルアルコールを用いた際の実験的速度論的同位体効果が強く観測されたことから前段のヒドリド脱離過程が律速段階となっていると考えられる。一方で、空気下では後段の酸素の活性化が律速段階となったため、反応速度がベンジルアルコール濃度に対して 0 次になったと考えられる。つまり、カチオン性の金クラスターはヒドリド脱離ステップを促進するため、酸素濃度が高い条件下では既報よりも高い活性を示し、一方で酸素の活性化に秀でないため、酸素濃度が低い場合には活性が大きく低下すると考えられる。

本成果のように、比較的明確なクラスター活性サイトを有する固体触媒の合成は、反応効率の高いクラスター触媒を合成する上で重要な知見を与えるとともに、活性点の特性と反応機構の相関を考察するよいモデルとなる。

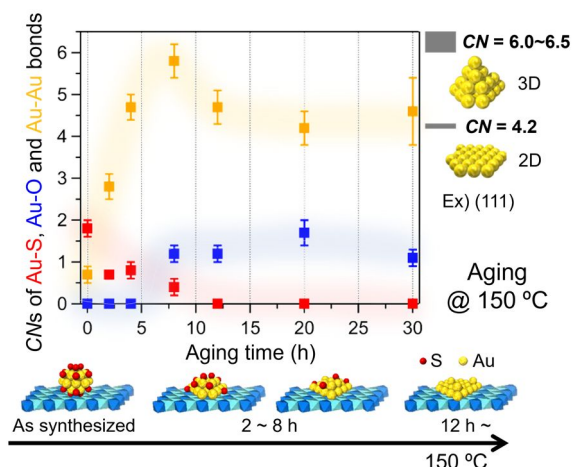


図 2. 金 L3 端 EXAFS 振動のカーブフィッティングより算出した配位数の時間変化および長時間焼成過程における推定構造変化

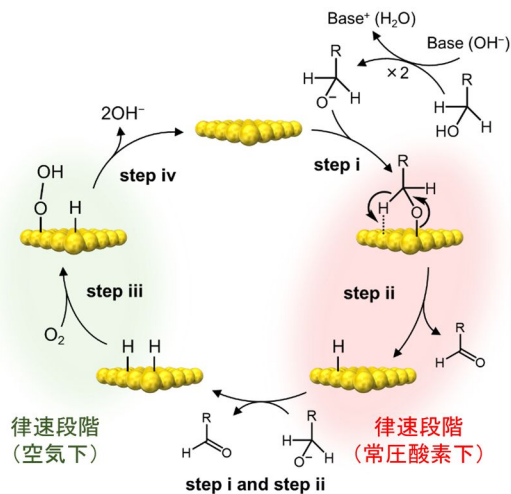


図 3. 推定反応機構と律速段階の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Yamazoe Seiji, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthesis of active, robust and cationic Au ₂₅ cluster catalysts on double metal hydroxide by long-term oxidative aging of Au ₂₅ (SR) ₁₈	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 3031 ~ 3039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1nr07493h	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 増田晋也、高野慎二郎、山添誠司、佃達哉
2. 発表標題 ハイドロタルサイト様化合物上への金クラスターの原子精度担持と触媒特性調査
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本光翼、増田晋也、高野慎二郎、佃達哉
2. 発表標題 カーボン担持 Au ₂₅ (SR) ₁₈ クラスターからの配位子脱離の制御と触媒性能の評価
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Atomically Precise Synthesis of Au ₂₅ Cluster Catalyst Supported on Layered Double Hydroxide-like Compounds
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kosuke Sakamoto, Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Controlling the Thiolate Coverage of Size-Selected Au ₂₅ Clusters on Carbon Supports
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田晋也、高野慎二郎、山添誠司、佃達哉
2. 発表標題 複水酸化物担体上でのAu ₂₅ (SR) ₁₈ の酸化的熟成によるAu ₂₅ クラスター触媒の原子精度調製
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂本光翼、増田晋也、高野慎二郎、佃達哉
2. 発表標題 カーボン担持Au ₂₅ (SR) _{18-x} 触媒：焼成下における準安定状態の発見と触媒性能の評価
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田晋也、高野慎二郎、山添誠司、佃達哉
2. 発表標題 ハイドロタルサイト担持金クラスター触媒の原子精度調製と触媒性能評価
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
---------	---------