

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14476

研究課題名（和文）原子精度金クラスターのLDH層間インターカレート構造の創成とクリーン触媒系の達成

研究課題名（英文）Intercalation of Atomically Precise Gold Clusters into Layered Double Hydroxide for Achieving Clean Catalytic Systems

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） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：原子精度で原子数が定義された配位子保護金クラスターを前駆体として、層状化合物である層状複水酸化物への金クラスターの導入を試みたところ、高濃度で金クラスターが導入された構造体の合成に成功した。適切な条件で熱処理を行うことで、サイズを保持したまま一部の配位子のみ脱離した金クラスターが形成し、この金クラスターが高温触媒反応で高い耐久性を示すことを見出した。また、前駆体クラスターのサイズを変化させることでクラスター領域におけるサイズ効果を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金ナノ粒子の触媒性能はそのサイズに大きく依存するとされており、クラスター領域では原子精度でのサイズ制御による特性解明が求められる。一方で、金クラスターは触媒反応下で不安定であり、既存の触媒ではその特性解明が未だ十分に行えていない。本成果で得られた触媒は比較的高温での触媒反応下においても安定に作用するため、今まで探索されていない反応での特性解明にも適用することが可能であり、金クラスターのサイズ特異的性質を調査するのに適した触媒である。

研究成果の概要（英文）：We attempted to synthesize Au cluster catalysts intercalated in layered double hydroxide (LDH) using premade ligand-protected Au clusters with atomic accuracy. A novel composite with a high Au loading amount was obtained owing to the multiple electrostatic interactions between the ligand layer of the ligand-protected Au cluster and the LDH. The appropriate thermal treatment gave a partially thiolated Au cluster catalyst with keeping its original size which showed high stability at high temperature catalytic conditions. Finally, we revealed a significant size effect in cluster regions by changing the constituent atoms of the precursor cluster.

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 酸化反応 原子精度調製 静電相互作用

1. 研究開始当初の背景

春田先生による金ナノ粒子の触媒能の発見以降、金による触媒特性は多くの研究者を魅了し、今日に至るまでに様々な研究が進められてきた。一般的に金ナノ粒子の触媒活性はその粒子径に大きく依存し、微細化することでより高い触媒性能が得られる。そのため、数百個以下の原子数から成る金クラスターの触媒応用は興味もたれる分野である。金はクラスター領域において、その物理特性が構成原子数に応じて大きく変化することが知られているため、金クラスター触媒を扱う上では原子精度でのサイズ制御が望まれる。一方で、裸の金クラスターは著しく不安定であるため、現実では様々な保護材で保護された状態で扱われる。典型的な手法としてはポリマーや配位子で保護する手法や、固体担体上に担持する手法が挙げられる(図1)。それぞれの手法で利点、欠点が挙げられるが、研究開始当初において、触媒反応において活性、精密性、耐久性を両立可能な系はほとんど存在していなかった。

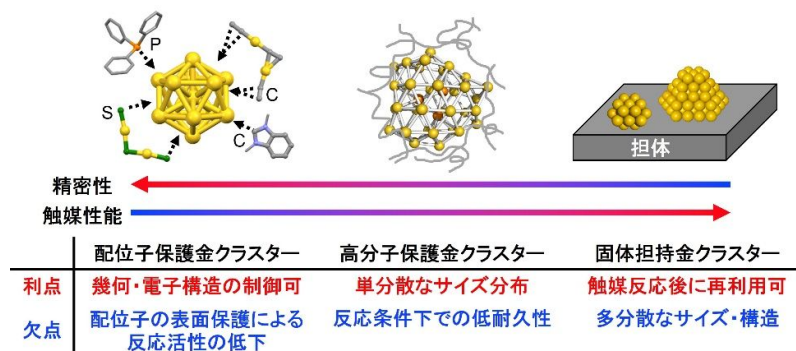


図1. 種々の金クラスター保護手法における利点・欠点

2. 研究の目的

配位子保護金クラスターを前駆体として固体担体上に担持し、脱配位子処理によって配位子を除去することで、精密性と活性、耐久性を両立した触媒の形成が期待されるが、単純に固体担体上において脱配位子した金クラスターを合成したとしても、担体と金クラスターの相互作用が弱い場合、反応中において凝集が進行する。そこで本研究では、金クラスターを層状化合物にインターカレートすることで、配位子除去後も金クラスターを安定化することを試みた。本系を達成することで、高温での反応でも精密かつ安定な金クラスター触媒の合成が期待され、未だ金クラスターのサイズ効果を検討できていない反応系でのサイズ効果を調査することができる。

本研究では、層状化合物として二種の金属水酸化物と電荷を補償するためのカウンターアニオンから成る層状複水酸化物(LDH)に注目した。LDHと強い相互作用が期待される配位子保護金クラスターとして、末端にカルボン酸官能基を有するパラメルカプト安息香酸(pMBA)を用いることで、脱プロトン化した配位子とLDHの静電相互作用が期待できる。このように配位子と担体の間に強い相互作用が働く系を選定することで、適切な熱処理によって担体と相互作用していない配位子のみが選択的に脱離することが推察される(図2)。本手法を用いることで、金クラスターの精密性、活性および耐久性を両立した触媒の合成を志向する。

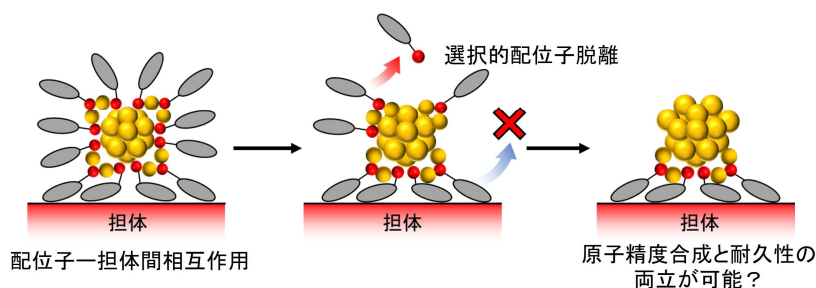


図2. 配位子-担体間相互作用を利用した触媒合成

3. 研究の方法

pMBAで保護された配位子保護金クラスターは既報に基づいて合成した。LDHはマグネシウムとアルミニウムの金属塩の共沈殿法により合成した。インターカレート構造体の合成は配位子保護金クラスターを溶解した水溶液への金属塩の滴下により試みた。合成した触媒の構造評価は粉末X線回折(PXRD)、収差補正高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(AC-HAADF-STEM)、X線吸収微細構造(XAFS)解析により行った。触媒反応として、ベンジルアルコールの酸化反応および、5-hydroxymethylfurfural(HMF)の酸化反応を行った。基質および生成物の定量はガスクロマトグラフィおよび高速液体クロマトグラフィにより行った。

4. 研究成果

配位子保護金クラスター存在下でのLDHの共沈殿合成の過程で、溶解させる金クラスターの種類および量を変化させることで、 $\text{Au}_{25}(\text{pMBA})_{18}$ を 1, 6.0, 11 wt% Au 担持した構造体および $\text{Au}_{102}(\text{pMBA})_{44}$ を 1, 6.0, 24 wt% Au 担持した構造体を合成した。本構造体のPXRDを測定したところ、1 wt%の触媒は金クラスターを担持していないLDHとほとんど同じ回折パターンを示したが、6 wt%以上担持した触媒では、低角側に新たなピークが現れた。担持量の増加に伴いこのピークが広角側にシフトし、24 wt%担持した場合に現れたピークの位置は、粉体の $\text{Au}_{102}(\text{pMBA})_{44}$ のピーク位置と漸近していた。また、本構造体のAC-HAADF-STEM観察を行ったところ、前駆体金クラスターのサイズに応じて、異なるサイズのコリゲーションが担持されたLDH層が見られ、金クラスターが主にLDHのエッジ部分に並んでいる様子が見られた。PXRDの結果と合わせて考察すると、LDHの層間ではなく、LDHの端に金クラスターが配列した状態で担持されているモデルが妥当であると考えられたが、本状態でも特異な性質が見られたため、本構造体を引き続き使用して反応における特性評価を行った。

配位子で保護された金クラスターは、アルコール酸化反応に対してほとんど活性を示さないことが知られている。そのため、ベンジルアルコールの酸化反応をモデルとすることで、配位子の脱離具合を推定することができる。本構造体を 200 °C で焼成したサンプルでは酸化反応活性が低かったが、225 °C で長時間焼成することで高い触媒性能が得られた。そこで、225 °C で焼成した際の金クラスターのサイズ変化および配位子脱離挙動の評価をXAFS測定により行った(図3)。例えば、 $\text{Au}_{25}(\text{pMBA})_{18}$ を前駆体とした場合では、焼成前は配位子保護状態での金属結合の柔らかさからAu-Au結合の配位数が低く見積もられていたが、8時間までの焼成により5程度まで上昇し、それから24時間までほとんど変化しなかった(図3a)。一方でAu-S結合の配位数は8時間まで減少し、Au-Au結合と同様でそれ以降ほとんど変化しなかった。

この傾向は $\text{Au}_{102}(\text{pMBA})_{18}$ を前駆体とした場合でも同様に観察されたことから(図3b)、図3cのようにLDHと静電相互作用した配位子が選択的に残留し、相互作用していない配位子のみが選択的に脱離すると考えた。

本触媒を用いて、比較的高温の反応条件を必要とするHMFの酸化反応を試みた。まずは一部配位子が残留した Au_{102} 触媒を用いてHMFの酸化反応を行ったところ、大きな失活なく数回再利用が可能だった。一方で一般的な析出沈殿法で作製したAu/LDHを用いて再利用試験を行うと、1回目の再利用において顕著な失活が見られた。この結果から、今回作製した触媒では一部残留した配位子がアンカーとして働き、高温での反応過程において金クラスターを安定化していることが推察された。すなわち、本触媒を用いることで高温での金クラスターのサイズ効果を検討することが可能である。そこでHMF酸化反応における律速段階である5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCFA) 酸化反応における速度定数を比較した。その結果、 Au_{102} 触媒が Au_{25} 触媒と比較して、22倍高い触媒活性を示すことが明らかとなった。金ナノ粒子では、一般的にはサイズを微細化することで高活性化するとされているが、クラスター領域ではこの傾向が逆転することはいくつか報告されている。一方で、本反応では微細な金クラスターの活性が著しく低いことを見出した。現時点では、本触媒上での律速段階を炭素からの水素引き抜きであると推察しており、より求電子性の高い大きな金クラスターでは反応が良好に進行するが、小さな金クラスタ

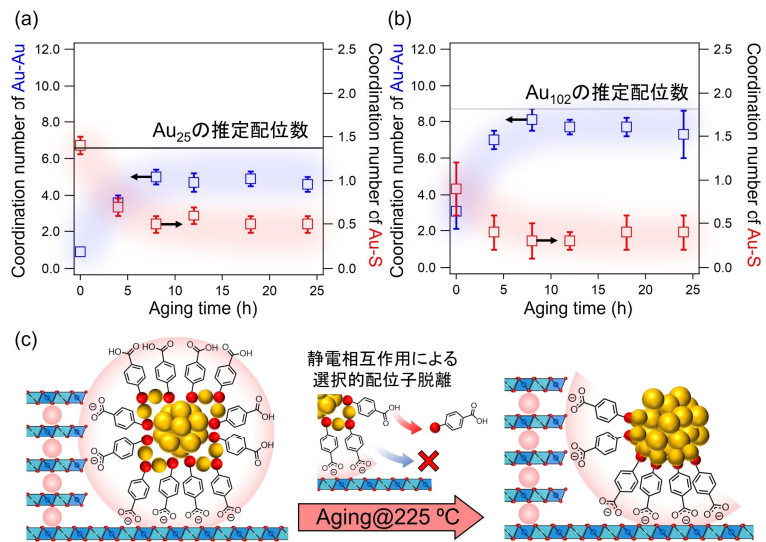


図3. (a) $\text{Au}_{25}(\text{pMBA})_{18}/\text{LDH}$, (b) $\text{Au}_{102}(\text{pMBA})_{44}/\text{LDH}$ のXAFS結果から算出した焼成過程における配位数の時間変化。(c) 焼成過程での推定脱離機構

本触媒を用いて、比較的高温の反応条件を必要とするHMFの酸化反応を試みた。まずは一部配位子が残留した Au_{102} 触媒を用いてHMFの酸化反応を行ったところ、大きな失活なく数回再利用が可能だった。一方で一般的な析出沈殿法で作製したAu/LDHを用いて再利用試験を行うと、1回目の再利用において顕著な失活が見られた。この結果から、今回作製した触媒では一部残留した配位子がアンカーとして働き、高温での反応過程において金クラスターを安定化していることが推察された。すなわち、本触媒を用いることで高温での金クラスターのサイズ効果を検討することが可能である。そこでHMF酸化反応における律速段階である5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCFA) 酸化反応における速度定数を比較した。その結果、 Au_{102} 触媒が Au_{25} 触媒と比較して、22倍高い触媒活性を示すことが明らかとなった。金ナノ粒子では、一般的にはサイズを微細化することで高活性化するとされているが、クラスター領域ではこの傾向が逆転することはいくつか報告されている。一方で、本反応では微細な金クラスターの活性が著しく低いことを見出した。現時点では、本触媒上での律速段階を炭素からの水素引き抜きであると推察しており、より求電子性の高い大きな金クラスターでは反応が良好に進行するが、小さな金クラスタ

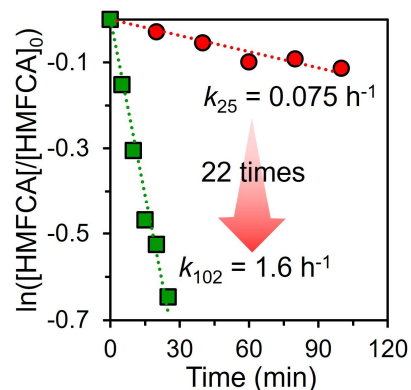


図4. HMFCFA酸化反応における活性評価

ーでは求電子性の低さから反応がほとんど進行しないことが原因ではないかと結論付けている。

上述のように、本手法でも金クラスターの精密性、活性および耐久性を両立した触媒の合成には成功しているが、より強固な触媒の合成を志向し、インターカレート構造体の合成も進めている。現在、あらかじめ結晶性の高いLDHを合成した後、層剥離してから配位子保護金クラスターを導入する手法で金クラスターのインターカレート構造体の合成を試みている。現時点で金クラスターが高濃度で導入された構造体が形成し、上述の触媒と同様に一部配位子が残留した触媒の合成に成功している。現在、本触媒の性能評価を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Hasegawa Shingo, Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Harano Koji, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 12
2. 論文標題 Polymer-Stabilized Au ₃₈ Cluster: Atomically Precise Synthesis by Digestive Ripening and Characterization of the Atomic Structure and Oxidation Catalysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6550 ~ 6558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c01355	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 Hasegawa Shingo, Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Harano Koji, Kikkawa Jun, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 16
2. 論文標題 Synergistically Activated Pd Atom in Polymer-Stabilized Au ₂₃ Pd ₁ Cluster	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 16932 ~ 16940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c06996	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 Sakamoto Kosuke, Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Partially Thiolated Au ₂₅ Cluster Anchored on Carbon Support via Noncovalent Ligand-Support Interactions: Active and Robust Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3263 ~ 3271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c06197	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 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12件(うち招待講演 0件/うち国際学会 6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 複水酸化物を担体とする高活性Au ₂₅ クラスター触媒の原子精度調製
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Au ₂₅ Cluster Catalyst on Double Metal Hydroxide: Atomically Precise Synthesis and Oxidation Catalysis
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology(TOCAT) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Sakamoto, Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Controlled Removal of Thiolate Ligands from Au ₂₅ (SR) ₁₈ Clusters on Carbon Support
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology(TOCAT) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Synthesis of Ligand-free Au ₂₅ Cluster Catalyst on Double Metal Hydroxide by Strong Immobilization during Thermal Aging
3. 学会等名 Post Symposium of TOCAT (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Sakamoto, Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Immobilization of Metastable Au ₂₅ (SR) _{18-x} Clusters on Carbon Support by Strong Ligand-Support Interaction
3. 学会等名 Post Symposium of TOCAT (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田晋也、高野慎二郎、佃達哉
2. 発表標題 層状複水酸化物にインターカレートされたAuクラスター触媒の合成と触媒特性評価
3. 学会等名 第130回触媒討論会
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 配位子とカーボン担体間の相互作用を利用した高耐久性Au ₂₅ クラスター触媒の開発
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinya Masuda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Atomically Precise Synthesis of Au Cluster Catalysts Intercalated into Layered Double Hydroxide
3. 学会等名 Gordon Research Conference "Atomically Precise Nanochemistry" (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増田晋也、高野慎二郎、佃達哉
2. 発表標題 Partially Thiolated Au Cluster Catalysts on Layered Double Hydroxide: Atomic-Level Size Effect on Oxidation Catalysis
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023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 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 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

〔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
---------	---------