

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420784

研究課題名(和文)担体マトリックスをも包括したナノクラスター触媒設計に関する研究

研究課題名(英文)Study on the catalyst design of nanocluster and support

研究代表者

一國 伸之 (Ichikuni, Nobuyuki)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40261937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ニッケルなどの卑金属元素を数ナノメートル以下という小さな粒子の状態にし、高比表面積を有する担体上に担持することでナノクラスター触媒とした。酸化ニッケルナノクラスターとシリカ担体の界面構造がチオフェノールカップリング反応を促進することを見出した。ナノクラスターの合成に際し、凝集を抑制するために高分子保護基を利用した場合は触媒反応時に反応阻害剤となってしまう。この高分子保護基を担体上に残存させた状態で、ナノクラスター上から除去することで微細なサイズを維持した高活性な触媒となることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Base metal, such as nickel, nanocluster (NC) catalyst was prepared and applied to the catalyst. The interface structure between the NiO-NC and silica support promoted the NiO-NC catalysis of oxidative thiophenol coupling reaction. Polymer stabilizer, which was employed as a stabilizing ligand to prevent the NC aggregation, itself can block the active site during the catalysis. Polymer stabilizer remained on the support not on NC also showed the stabilizing effect.

研究分野：触媒化学

キーワード：ナノクラスター XAFS 酸化ニッケル触媒 酸化鉄触媒 担体界面構造 コロイド チオフェノールカップリング反応 アルコール酸化反応

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能社会を実現するためには、資源の有効利用が必須であり、効率的な物質変換プロセスが求められる。すなわち、高効率な触媒開発がひとつの解決策としてあげられる。白金族に代表される貴金属元素は触媒として多く使われているが、コストの問題が懸念されるだけでなく、資源の有効利用という観点からも普遍的に存在する元素を活用することが望ましい。

卑金属元素である鉄、コバルト、ニッケルなどの鉄族元素は、貴金属と比べると埋蔵量が豊富であり、その産地も偏在しておらず、また、多くの反応に活性を示すことが知られている。しかしながら、その活性そのものは貴金属触媒の域には達しておらず、高機能化が求められている。

数百個以下の原子集合体である金属ナノクラスターは、表面に露出する原子割合が増加するため、元素の有効利用という観点から有効であるが、それだけでなく、“表面原子”が増加するために、バルクとは異なる特異な触媒作用が発現しうることが知られている。すなわち、卑金属触媒をナノクラスター化することで高機能化が期待できる。

しかしながら、鉄族元素は貴金属元素と比較して凝集しやすく、その微粒子化に関する研究は行われているものの、ナノサイズ制御した触媒として得ることは難しく、報告例は少ない。さらに粒子サイズと触媒活性との関連性、ならびに金属ナノクラスターではなく金属酸化物ナノクラスターの触媒活性と粒子サイズとの関連性についても研究例は多くなく、非常に興味深い。

## 2. 研究の目的

本研究は、ナノサイズ制御が可能であるコロイドに着目し、これを活用することで担体上にニッケルナノクラスター (Ni-NC)、酸化ニッケルナノクラスター (NiO-NC)、酸化コバルトナノクラスター (CoO<sub>x</sub>-NC)、酸化鉄ナノクラスター (FeO<sub>x</sub>-NC) などを調製し、それらナノクラスターを触媒反応へ応用し、特異な活性に関する知見を得ることを目的としたものである。

実触媒である固体触媒の多くには担体が発見されている。担体により、活性種の分散状態を適切に保つことが期待されるため、ナノクラスター種を様々な触媒反応へ利用するにも担体上に固定することが望ましいと考えられる。従来、担体そのものは単に安定化効果のみが期待されていたが、担持金属ナノクラスターの研究で担体界面構造が触媒反応に影響する例も報告されており、担体上への安定担持だけでなく、その界面構造による触媒作用を明らかにすることも目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 担持ナノクラスターの調製

溶液中に金属粒子を還元析出させても、お互いの粒子間にファンデルワールス力が作

用するため、凝集してナノサイズ化は困難である。そこで金属コロイドの合成に際しては、凝集を防ぎ安定に微小状態を保つための保護基が必要である。

貴金属コロイドにおいては、非常にかさ高いポリビニルピロリドン (PVP)、ポリビニルアルコール (PVA) などの高分子保護基が使われている例が多いが、触媒反応へ応用する際にはそのかさ高さゆえに、反応物質の接近を妨げる阻害剤になりかねない。そこで本研究では、効果的な配位子の除去についても検討した。また、高分子保護基よりも洗浄などの処理で除去が容易と考えられるアルコキシドを保護基としたコロイドも調製した。

また、保護基を使わずに担体上に直接活性種を結合保持させることで、ナノサイズ化した活性種を担体上に構築することも可能と考えられる。そこで、アンミン錯体を用い、担体上に固定することでナノクラスターを得ることも試みた。

金属ナノクラスターは非常に反応性が高いため、空気に触れさせることで酸化物へと転換させることができる。そこで得られたコロイドを担体に担持後、大気に露出するという条件で酸化することで、酸化物ナノクラスターを得た。金属種によっては、酸化数が異なる安定酸化物が存在するため、処理温度による価数の制御も試みた。

### (2) 担持ナノクラスターの構造解析

X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure)、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscopy) などを用いて構造解析した。XAFSの測定はつくばにある高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設を利用した。このXAFS測定からナノクラスターの平均酸化状態や平均配位数 (すなわち粒子サイズ) を知ることができる。また、TEMからは粒子の形状や粒径分布などを知ることができる。

### (3) 担持ナノクラスターの触媒作用

酸化的チオフェノールカップリング反応、水性ガスシフト反応、1-フェニルエタノールやベンジルアルコールの酸化反応などを行い、触媒としての機能を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) シリカ担持 NiO-NC の調製と担体界面のプロモーター効果

各種ニッケル前駆体をシリカまたは活性炭に担持し、調製した酸化ニッケル触媒のXAFSを測定したところ (図1)、室温でも酸化物の状態になっていることがわかった (図中処理温度は未記載)。どの触媒も基本的にはNiOと形状が類似しピークが観測されているが、前駆体にニッケルアンミン錯体を用いたものはニッケルシリケートのようにピークが出現していることが見出された。

しかしながら、形状はバルクのニッケルシリケートとは異っており、また活性炭に担持

した場合にはこのピークが見られていない。XPS を測定し、における Ni のエネルギーシフトとあわせて考察し、これは担体界面に形成された Ni-O-Si 結合に起因するものと結論づけられた。

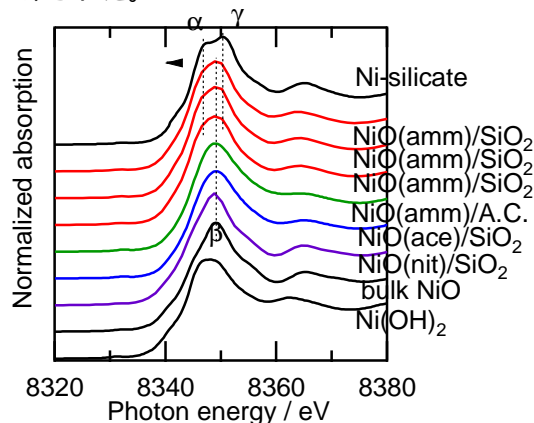


図 1. Ni K 端 XAFS スペクトル .

担持された NiO-NC のサイズは、XAFS のカーブフィッティング(CF)解析の Ni-Ni 配位数(CN)および TEM 観察から 2 nm 以下の大きさであることがわかった。得られた触媒を用いてチオフェノールカップリング反応を行ったところ 図 2 のような関係が見出された。

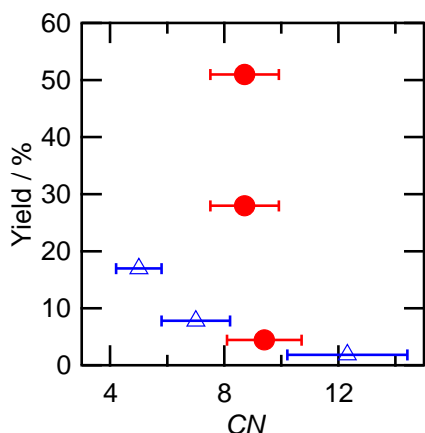


図 2. 担持 NiO-NC の CN(Ni-Ni)とチオフェノールカップリング反応の収率の関係 .

配位数が小さい、すなわち NiOx が担持された NiOx-NC のサイズが小さいほど触媒活性としては高いことがわかったが、大きく分けて 2 種類の系統が見出された。ひとつは示したもので、もうひとつが示した物である。前者は Ni-O-Si 構造が XAFS 解析から確認された触媒で、後者は Ni-O-Si 構造が見られなかったものである。後者は前者よりも粒子サイズが小さいにも関わらず低活性であり、このことから担体界面に形成された Ni-O-Si 構造がチオフェノールカップリング反応を促進させていることが見出された。このことは、担体が活性種の安定保持だけでなく、担体界面に活性種との特異構造を形成させ、それが触媒活性に寄与するものであり、担体構造をも包括した触媒設計の成果といえる。

## (2)シリカ担体上の PVP-Ni-NC の保護基除去プロセス

高分子保護基である PVP を用いたニッケルコロイドをシリカ担体上に保持し、その後焼成処理により PVP を除去した。TG-DTA スペクトルを測定したところ、シリカ担体上の PVP は 630 K で分解するのに対し、Ni 表面に配位した PVP は 550 K と低温で分解が進行することがわかった。Ni-NC の触媒作用により分解温度が低下したためである。従って 573 K で焼成することで、PVP は触媒上に残存しているが Ni-NC には配位しておらず、担体上にだけ存在していることがわかった (図 3)。

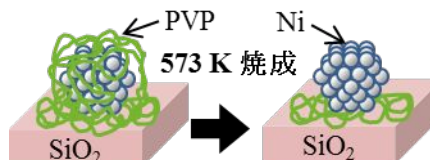


図 3. 焼成処理による Ni-NC からの PVP 除去 .

このシリカ担持 Ni-NC 触媒を水性ガスシフト反応に応用したところ、573 K で焼成した触媒が最も高活性であった (図 4)。

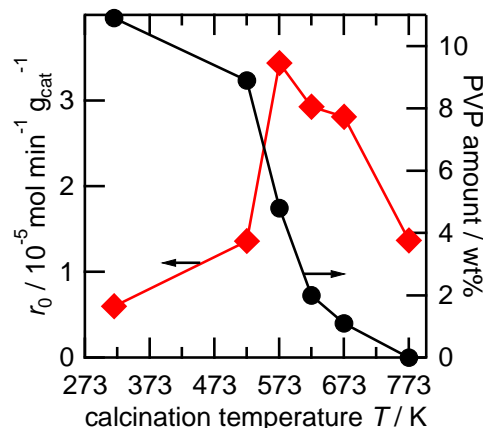


図 4. 焼成温度に対する Ni-NC の水性ガスシフト反応活性と PVP 残存量の関係 .

XAFS 解析の結果から、焼成温度を 573 K よりも上昇させると CN(Ni-Ni)が増加し、凝集が進行することがわかった。より高温での焼成では担体上の PVP も除去されてしまい、Ni-NC の凝集が進むため触媒活性が低下し、焼成温度が低いときに活性が低いのは Ni 上に存在する PVP が触媒反応を阻害するためであることがわかった。すなわち、573 K 焼成の触媒が高活性だったのは、Ni 表面の PVP が分解することで表面が露出し、かつ担体上には依然として PVP が残存するため Ni 粒子の凝集が抑制されたためである。担体上に保護基である PVP を残存させた構造を作り出すことで金属種の凝集抑制に効果を持たせ、活性サイトの露出とナノクラスターの安定化の両立を実現したものである。

## (3)担体上への PVP-FeOx-NC の構築と液相アルコール酸化反応への応用

PVP を保護基とした鉄コロイドを合成し、

シリカや活性炭等の担体上に保持し、その後焼成処理により PVP を除去した。

ベンジルアルコールの酸化反応に応用したところ、シリカ担体上に構築した FeO<sub>x</sub>-NC は活性を示さず、活性炭上に担持することで活性が発現した。活性炭単独では活性を示さなかったことから、これは FeO<sub>x</sub>-NC 近傍に存在する活性炭の欠損サイトが酸素吸蔵サイトとなり、反応をアシストしたためと考えられる。また、XAFS 解析から、FeO<sub>x</sub> 種の価数について検討したところ、Fe(III)の状態であった。また、プレエッジピークを用いて、Fe(III)種の構造を求め、触媒活性と対応させたところ直線関係が得られた(図5)。

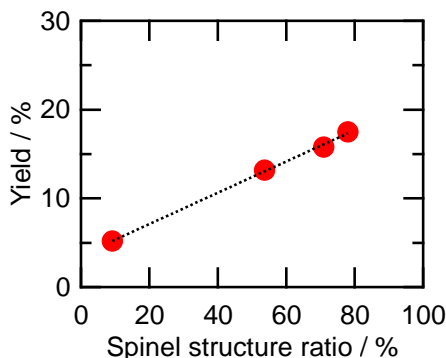


図 5. FeO<sub>x</sub>-NC のスピネル構造割合とベンジルアルコール酸化反応の関係。

このことはコランダム配位構造よりもスピネル構造が活性を有することを意味しており、鉄をアルコール酸化反応へ応用する際の触媒設計となるものである。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- T. Sasaki, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, Structural analysis of NiO nanocluster catalysts on SiO<sub>2</sub> by using XAFS measurements, *Journal of Physics; Conference Series*, 査読有, **712**, 012069: 1-4 (2016) (10.1088/1742-6596/712/1/012069)
- N. Ichikuni, F. Yanagase, T. Hara, S. Shimazu, Nb K- and L<sub>3</sub>-edges XAFS study on the structure of supported Nb carbide catalyst, *Journal of Physics; Conference Series*, 査読有, **712**, 012060: 1-4 (2016) (10.1088/1742-6596/712/1/012060)
- J. Kim, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, Study on the selectivity of propane photo-oxidation reaction on SBA-15 supported Mo oxide catalyst, *Catalysis Today*, 査読有, **265**, 90-94 (2016) (10.1016/j.cattod.2015.09.043)

〔学会発表〕(計38件)

- 金属コロイドを前駆体とした担持 NiO ナノクラスターの構築と構造解析, 佐々木拓朗, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾, 第97日本化学会春季年会(4A8-11)(横浜), 2017.3.19
- アルコキシド保護 Co コロイドを前駆体に

用いた酸化コバルトナノクラスター触媒の調製とベンジルアルコール選択酸化反応への応用, 佐々木直人, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾, 第97日本化学会春季年会(4A8-13)(横浜), 2017.3.19

シリカ担持酸化鉄ナノクラスター触媒の調製とベンジルアルコール酸化反応への応用, 生出裕幸, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾, 第118回触媒討論会(1D11)(盛岡), 2016.9.21

担体上の保護基による PVP-Ni ナノ粒子のサイズ規定と WGSR 活性に関する研究, 竹石裕也, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾, 第118回触媒討論会(1D28)(盛岡), 2016.9.21

NiO ナノ粒子と担体との界面構造の分析とプロモーティング効果, 佐々木拓朗, 一國伸之, 中島清隆, 原孝佳, 島津省吾, 第19回 XAFS 討論会(名古屋), 2016.9.4

Study on the promoting effect of nickel silicate for 1-phenylethanol oxidation on supported NiO nanocluster catalyst, T. Sasaki, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, 9th ICEC2016 (Newcastle, Australia), 2016.7.12

Preparation and structural analysis of silica supported NbC catalysts, N. Ichikuni, F. Yanagase, K. Mitsuhashi, T. Hara, S. Shimazu, FCCat1 (Frejus, France), 2016.5.25

Structural investigation of supported Co oxide nanocluster catalyst using XAFS and XPS, N. Ichikuni, T. Fujii, H. Okuno, Y. Inoue, K. Nakajima, M. Hara, T. Hara, S. Shimazu, Pacificchem2015 (Honolulu, USA), 2015.12.16

Development and structural analysis of base metal nanocluster catalyst, N. Ichikuni, 3rd MSNano Workshop (Chiba, Japan), 2015.7.28

酸化コバルトナノクラスター触媒の表面 Co 種の化学状態と酸化反応活性, 藤井俊希, 一國伸之, 奥野華子, 井上泰徳, 中島清隆, 原孝和, 原孝佳, 島津省吾, 第114回触媒討論会(2G10)(東広島), 2014.9.26

〔図書〕(計2件)

- 米澤徹, 陣内浩司, 紺谷貴之, 竹中幹人, 宮崎司, 犬束学, 田中敬二, 一國伸之 他(計41名), シーエムシー出版, *産業応用を目指した無機・有機新材料創製のための構造解析技術*, 2015, 295頁(41-48)
- 渡部孝, 一國伸之 他(計23名), 情報機構, *XAFS/EELS による局所構造解析・状態分析技術*, 2014, 240頁(37-45)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

- 一國伸之 (ICHIKUNI, Nobuyuki)  
千葉大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40261937