

原子精度でサイズ・組成を制御した担持金属クラスター触媒の開発

東大院理¹、ESICB² 山添誠司^{1,2}、佃達哉^{1,2}
yamazoe@chem.s.u-tokyo.ac.jp

原子 100 個程度以下からなる金属クラスターは、バルクの金属やサイズが数ナノメートル程度の金属ナノ粒子からは予想することができない特異な化学的性質を示すため、革新的な触媒の開発が期待できる。近年、サイズ・組成を原子精度で制御した配位子保護金属クラスターの合成が可能になり、多様なクラスターの合成が報告されている。我々は配位子保護金属クラスターを前駆体として、サイズ・組成を精密制御した担持金属クラスターの合成・開発を行っている。本発表では、我々がこれまでに行ってきた担持金属クラスター触媒の成果を報告する。

1. Au₂₅ クラスターによるベンジルアルコール酸化反応: Pd 1 原子ドープ効果[1]

チオラート保護金クラスターAu₂₅(SR)₁₈の金原子1つをPd原子に置換したPdAu₂₄(SR)₁₈を用いて、ベンジルアルコール酸化反応におけるPd1原子ドープ効果を調べた。触媒はカーボンナノチューブ(CNT)に金属クラスターを吸着させた後、真空焼成により配位子を除去することで調製した。配位子を除去したAu₂₅/CNTはベンジルアルコール酸化反応に活性を示すが、Pdを1原子ドープすることでその活性は約3倍向上した。XAFSにより構造を調べた結果、ドープしたPdは担体との界面に存在し、周囲が金に覆われていることが示された。ドープしたPdは周囲のAuに電子供与することでベンジルアルコール酸化反応活性が向上することが理論計算によって示唆された[2]。

2. Au₂₅ クラスターによるベンジルアルコール酸化反応: 吸着チオラートの効果[3]

メソポーラスカーボン (MPC) に Au₂₅(SR)₁₈ を担持した触媒を用いてベンジルアルコール酸化反応活性に対する焼成温度依存性を調べた。400°Cで焼成した触媒はベンズアルデヒド(A)に対する選択性が高く、焼成とともに選択性を保ったまま活性が向上するが、500°C焼成でAへの選択率が低下した。Au L₃ 殻 XAFS により、焼成温度が高くなるとチオラートが脱離し、500°Cで完全に脱離していた。さらに、XANES から電子状態を調べた結果、チオールが脱離することで金クラスターはわずかに還元された。

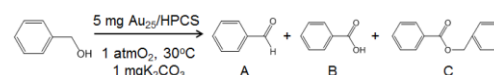
以上より、表面チオールの電子吸引による金クラスターの酸化能力は低下するが、表面チオールの立体障害により副反応の抑制によるものと考えられる。

3. 担持 Ag₄₄ クラスター触媒によるアンモニアボランからの水素生成反応[4]

金より安価な銀のクラスターを用いた触媒開発に着手している。Ag₄₄(SR)₃₀をMPCに担持し、真空焼成で配位子を除去することで担持銀クラスター触媒を得た。アンモニアボランからの水素生成反応を行ったところ、酸素存在下で1等量の水素が生成した。従来の白金触媒では無酸素条件下で3等量の水素が生成することから、銀クラスター触媒上ではこれまでと異なる反応機構で反応が進行していることがわかった。

[1] S. Xie *et al.*, *ACS Catal.*, **2**, 1519 (2012). [2] A. Bruma *et al.*, *Nanoscale*, **5**, 9620 (2013). [3] T. Yoskamtorn, *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 3696 (2014). [4] M. Urushizaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27483 (2015).

表 1 ベンジルアルコール酸化反応の結果



| Entry | 触媒の焼成温度 | 反応時間 | 転化率 (%) | 選択率 (%) | | |
|-------|---------|--------|---------|---------|----|----|
| | | | | A | B | C |
| (1) | 未焼成 | 6 h | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (2) | 400 | 30 h | 37 | 95 | 1 | 4 |
| (3) | 450 | 6 h | 69 | 90 | 7 | 3 |
| (4) | 500 | 10 min | 77 | 40 | 47 | 13 |

¹ 焼成温度