慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	サイズと組成を制御した複合金属クラスター触媒の精密合成法の開発
Sub Title	Development on fine synthesis method for binary nanocluster catalysts with controlled size and chemical composition
Author	角山, 寛規(Tsunoyama, Hironori)
Publisher	
Publication year	2014
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2013.)
JaLC DOI	
Abstract	サイズおよび組成を制御した複合ナノクラスター触媒の合成のため、15マイクロメートルの微小流路を有するマイクロフローリアクターを開発した。従来のバッチ式反応では、Pd比の増加に伴ってサイズが増大してしまうのに対して、本手法ではAu/Pd比に関わらず、1.2 nm程度のナノクラスターの合成に成功した。これを触媒として用い、アルコールの空気酸化反応に対する活性の組成依存性を評価した結果、Pd比20-40%において、活性が増大することを明らかにした。この高い活性は、PdからAuへの電子移動によるものであることを電子分光測定から明らかにした。 Ultra fine microfluidic reactor with 15 micrometer mixing channels was developed for fine synthesis of binary nanocluster catalysts with well-controlled size and chemical composition. In contrast to a wide variety of size of AuPd nanoclusters prepared by batch reactions, highly monodisperse, ultra-small (1.2 nm) AuPd nanoclusters were synthesized by the microfluidic reactor regardless of their compositions. These nanoclusters show catalytic activity for aerobic oxidation of alcohols under ambient conditions. The nanoclusters show maximum activity at Pd composition of 20 - 40%, which originates from high electron density on active Au site through electron donation from Pd based on electronic spectroscopy.
Notes	研究種目：若手研究(B) 研究期間：2011～2013 課題番号：23750001 研究分野：化学 科研費の分科・細目：物理化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_23750001seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２６　年　　６　月　１１　日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011～2013
課題番号：２３７５０００１

研究課題名（和文）サイズと組成を制御した複合金属クラスター触媒の精密合成法の開発

研究課題名（英文）Development on fine synthesis method for binary nanocluster catalysts with controlled size and chemical composition

研究代表者
角山　寛規（Tsunoyama, Hironori）

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：４０３９０６６１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,500,000円、（間接経費）　　1,050,000円

研究成果の概要（和文）：サイズおよび組成を制御した複合ナノクラスター触媒の合成のため、15マイクロメートルの微小流路を有するマイクロフローリアクターを開発した。従来のバッチ式反応では、Pd比の増加に伴ってサイズが増大してしまうのに対して、本手法ではAu/Pd比に関わらず、1.2 nm程度のナノクラスターの合成に成功した。これを触媒として用い、アルコールの空気酸化反応に対する活性の組成依存性を評価した結果、Pd比20~40%において、活性が増大することを明らかにした。この高い活性は、PdからAuへの電子移動によるものであることを電子分光測定から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Ultra fine microfluidic reactor with 15 micrometer mixing channels was developed for fine synthesis of binary nanocluster catalysts with well-controlled size and chemical composition. In contrast to a wide variety of size of AuPd nanoclusters prepared by batch reactions, highly monodisperse, ultra-small (1.2 nm) AuPd nanoclusters were synthesized by the microfluidic reactor regardless of their compositions. These nanoclusters show catalytic activity for aerobic oxidation of alcohols under ambient conditions. The nanoclusters show maximum activity at Pd composition of 20 - 40%, which originates from high electron density on active Au site through electron donation from Pd based on electronic spectroscopy.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：クラスター化学　触媒化学

１．研究開始当初の背景

持続可能な開発に基づく社会発展の必要性に基づき、化学の立場からはさらなるプロセスの効率化だけでなく、環境負荷の低減が重要な課題として位置づけられている。金属ナノ触媒は、本質的に高い活性および多様な反応性を示すことが期待できるため、これを達成するための重要な候補の一つである。しかしながら、金属元素の本来の性質に加えて、サイズ効果によっても性質が大きく変化するために、多くのナノ触媒が創製されている反面、未だ作用原理・設計指針を得るには至っていない。一方実用的な触媒においては、2 種類状の元素を複合化させることで、相乗的な効果によってその特性を向上させることが可能である。しかしながら、複合系では、サイズと元素の種類に加えて、幾何構造と組成比によって相乗効果が大きく変化するために、その作用原理を解明し、設計指針を得ることは困難を極める。これは、サイズ・構造・組成を規定したナノクラスター触媒の合成が困難であるためであり、これらを規定した合成法の開発が極めて重要である。

２．研究の目的

金属触媒は、元素毎の電子構造の違いによって多様な反応性を示すが、その電子構造と機能の相関を系統的に理解することは容易ではない。本研究では、複合金属クラスターのサイズ・組成を精密に制御した合成法を開発し、精密に構造制御されたクラスター触媒を創製し、構造と触媒機能の相関を明らかにする。従来のバッチ式合成法の課題であった、撹拌混合時の微視的な濃度のばらつきを抑え、2 種類の金属前駆体の還元を速やかかつ同時に進行させるようにマイクロフローリアクターを開発し、合成手法を構築する。合成した精密ナノクラスター触媒を用いて、酸化触媒作用と電子構造の相関を明らかにする。

３．研究の方法

(1) マイクロフローリアクターの開発

市販されている最小の流路は 100 マイクロメートル程度であり、ナノクラスターの生成(還元および自己組織化過程) がミリ秒程度と速いために、微視的に均一な反応場を構築する上では十分に微細化できていない。そこで東芝機械株式会社と共同で世界最小スケール (15 マイクロメートル) の多段流路を配したマイクロフローリアクターを開発した。

(2) AuPd ナノクラスターの合成

2 種類の前駆体を混合した水溶液と還元剤水溶液を保護剤 (ポリマー) 存在下、マイクロフローリアクター中で混合することでポリマー保護 AuPd ナノクラスターを合成した。前駆体濃度，反応温度，流速を最適化することで、Au/Pd 組成比に関わらず 1 nm 領域の合金ナノクラスターを合成した。合成したナノクラスターのサイズおよび構造は、電子顕微鏡および粉末 X 線回折によって、組成は誘導結合プラズマ発光分析によって評価した。

(3) AuPd ナノクラスターの酸化触媒作用

ポリマー保護 AuPd 合金ナノクラスターのベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒活性を、塩基性水溶液中, 300 K, 空気雰囲気で評価した。生成物をガスクロマトグラフィーで定量し、活性および選択性を評価した。

(4) AuPd ナノクラスターの電子構造評価

AuPd ナノクラスターの電子構造は、紫外可視吸収分光および X 線電子分光によって評価した。

４．研究成果

(1) マイクロフローリアクターの開発

15 μm の流路 (壁を含む層流の幅は 50 μm) を有するマイクロフローリアクターを東芝機械株式会社と共同で開発した。微細流路および反応液の吐出口 (内径 0.5 mm, 1/16”チューブコネクタ) における圧力損失を、数値流体力学シミュレーション (StarCCM+) により見積もり、層流化領域に配するマイクロチャネルの最小幅および深さを決定した。深さの増加に伴い圧力損失は大幅に低下する。200 μm 程度の深さとすることで、流速 20 mL/min において、60 kPa 程度の圧力損失となり、一般的なシリンジポンプによって十分送液出来る。マイクロ混合部の壁面を平滑にしたことによって、作製したマイクロフローリアクターにおいても、最大流速 32 mL/min まで対応できることを確認した。

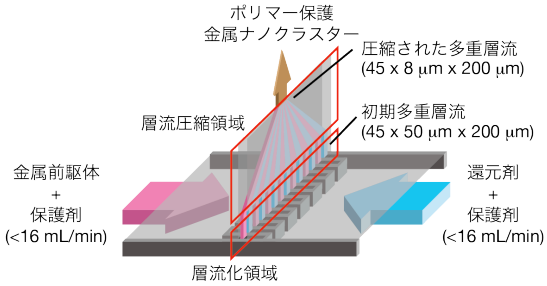


図 1. マイクロフローリアクターの概念図

混合部の上部スリットを三角形状にしたことで、層流化領域直後に 50 μm 程度あった層流の幅を 8 μm 程度まで圧縮出来るよう設計した。この流路幅であれば、前駆体及び還元剤は 10 ms 以内に分子拡散によって混合される。

(2) ポリマー保護 AuPd ナノクラスターの精密合成

マイクロフローリアクターを用いて、空気酸化反応に対する触媒活性が期待される、2 nm 以下のサイズ領域のポリビニルピロリドン保護 AuPd 合金ナノクラスター (AuPd:PVP) を合成した。Au/Pd 組成比の変化に加えて、サイズおよび合金構造 (無秩序合金、秩序合金、コアシェル等) によっても触媒活性は著しく変化する。そのため、AuPd

合金の触媒活性についての多くの報告がなされているにも関わらず、活性に最適な組成比や相乗的な活性増大の機構は未だ明らかにされていない。反応温度、前駆体溶液導入の流速、基質濃度を最適化することで、Au/Pd 比 (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 35/65, 20/80, 0/100) に関わらず、1.2 nm 程度の単分散ナノクラスターの合成に成功した (図 2a,c,e)。いずれのナノクラスターも無秩序 fcc 構造を有していることが粉末 X 線構造解析からわかった。合金ナノクラスターの格子定数はバルクの Au および Pd の中間に位置している。したがって、マイクロフロー合成によって、サイズおよび構造の均一なナノクラスターが合成できたと結論できる。

一方、バッチ法 (フラスコ中での攪拌混合) を用いた場合には、平均サイズは大きく、サイズ分布も広いナノクラスターしか合成できない (図 2b,d,f)。ナノクラスターの形成反応は、大きく分けて (1) 化学的還元による 0 価金属種の生成、(2) 核形成、(3) 成長、(4) 0 価金属種の濃度低下によるクラスター成長の停止の各段階からなる。マイクロ混合によって平均サイズ、分布ともに改善できたのは、(1) のステップが迅速に進行することで時間・空間的に均一に 0 価原子が生成し、つづく (2), (3) のステップが均一に進行できたためである。特に 2 種類以上の金属を還元させる場合には、均一な合金構造を得るためには、2 つの還元速度を同程度に保つ必要がある。マイクロフローリアクターでは、1-3 のステップはリアクター内で起こるため、リアクターの温度を変えることで容易に還元速度を調節できる。実際に Pd 比の多いサンプルについては、反応温度を上げることでサイズ分布の小さいナノクラスターの生成に成功している。

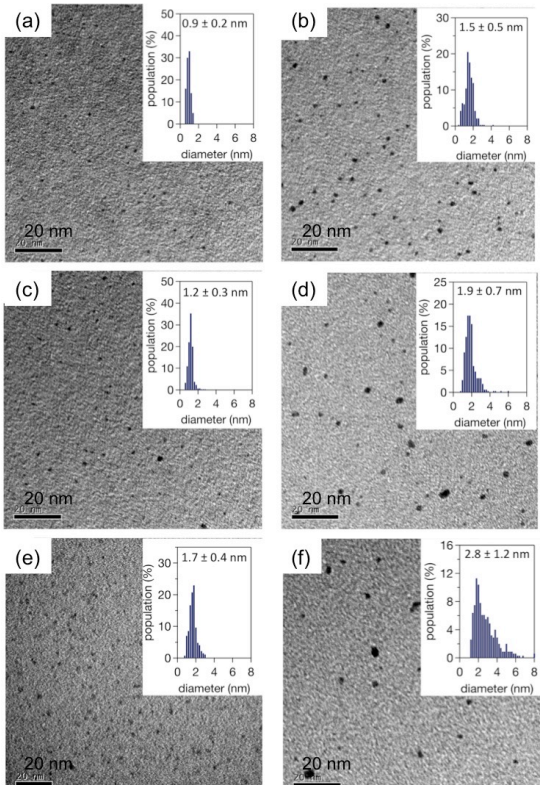
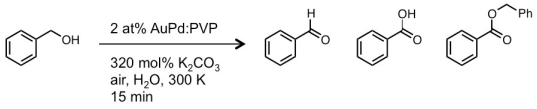


図 2. ポリビニルピロリドン保護 AuPd ナノクラスターの電子顕微鏡写真. マイクロリアクターによる合成 (a,c,d), バッチ法による合成 (b,d,f). Au/Pd=100/0 (a,b), 50/50 (c,d), 0/100 (e,f).

(3) アルコールの空気酸化反応に対する触媒活性における相乗効果

合成した AuPd:PVP ナノクラスターは、塩基性水溶液中において、ベンジルアルコールからベンズアルデヒドおよび安息香酸への酸化反応 (スキーム 1) に対して触媒活性を示した。



スキーム 1. AuPd:PVP ナノクラスターを触媒として用いたアルコールの空気酸化反応

図 3 に反応初期 15 分での転化率と Au/Pd 組成比の関係を示す。単一組成の Au:PVP (d=0.9 nm) に比べて、Pd 比 20~40%において 2 倍程度の活性増大が見られた (図 3a)。一方ベンズアルデヒド選択性 (図 3b) については、Pd 比 40~65%程度で極大を示した。高活性、高選択性が見られた Pd 20~50%のナノクラスターのサイズは、ほぼ同一であり (d=1.1~1.2 nm) いずれも無秩序合金構造であることから、この活性の違いは、AuPd ナノクラスターの電子構造に起因することが明らかになった。

X 線光電子分光による評価 (図 4) から、活性な AuPd 触媒ほど Au サイトの電子密度が高まっていることを見出した。Au 4f ピークは、バルクの Au 4f (84.0 eV) に比べて低エ

ネルギーに位置し、Pd 比の増加に伴って低エネルギーシフトしていることから、Au サイトの負電荷が増加していていることがわかる。これと対応して、Pd 3d ピークは高エネルギー側にシフトしていることから、Pd から Au への電子移動によって、Au サイトの負電荷が増加していることがわかった。したがって、合金化によって Au サイト上の負電荷が高まり、電子移動によって分子状酸素が活性化されやすくなることで、酸化触媒活性が増大したと結論できる。Pd 比のさらなる増加に伴って活性が減少するのは、表面の Au サイト数が減少するためと考えられる。

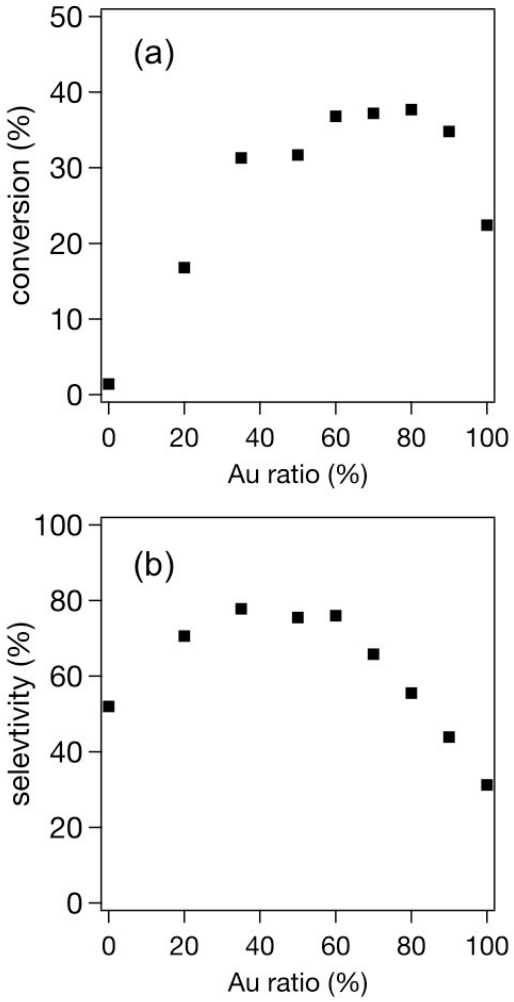


図 3. AuPd 触媒によるベンジルアルコール酸化における転化率の組成依存性 (a). ベンズアルデヒド選択性の組成依存性 (b).

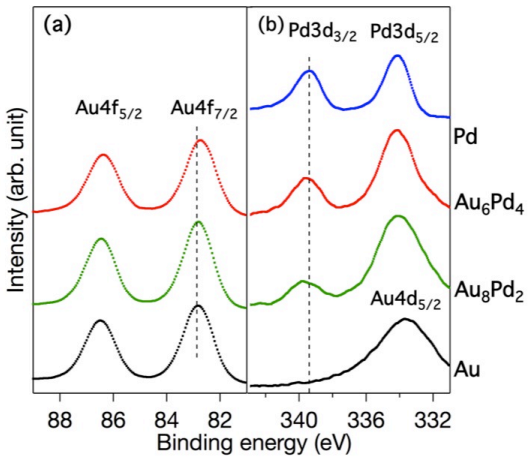


図 4. AuPd 触媒の Au 4f (a) および Pd 3d (b) X 線光電子スペクトル.

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　４　件）

1. 角山寛規, 佃達哉, ポリマー保護 Au クラスターの空気酸化触媒作用におけるサイズ特異性とその起源, 表面科学, 33, 399-403 (2012). [査読有]
2. S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi and T. Tsukuda, Enhancement in Aerobic Alcohol Oxidation Catalysis of Au25Clusters by Single Pd Atom Doping, ACS Catal. 2, 1519-1523 (2012). [査読有]
3. M. J. Hossain, H. Tsunoyama, M. Yamauchi, N. Ichikuni, T. Tsukuda, High-yield Synthesis of PVP-stabilized Small Pt Clusters by Microfluidic Method, Catal. Today., 183, 101-107 (2012). [査読有]
4. H. Tsunoyama, Y. Liu, T. Akita, N. Ichikuni, H. Sakurai, S. Xie, T. Tsukuda, Size-Controlled Synthesis of Gold Clusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation, Catal. Surv. Asia, 15, 230-239 (2011). [査読有]
5. Y. Levi-Kalisman, P. D. Jadzinsky, N. Kalisman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, Synthesis and Characterization of Au102(p-MBA)44Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 133, 2976-2982 (2011). [査読有]

〔学会発表〕（計　２　件）

1. Hironori Tsunoyama, Naoto Hayashi, Katsutoshi Tanaka, Atsushi Nakajima, ISSPIC-16, 2012 年 7 月 12 日, Leuven, Belgium
2. 角山寛規、佃達哉, ポリマー保護金クラスター触媒の構造・電子状態評価: 活性−構造相関の解明, 第 31 回表面化学学術講演会, 2011 年 12 月 16 日, 東京都 タワーホール船堀

〔図書〕（計　０　件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計　０　件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計　０　件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者
角山　寛規　（TSUNOYAMA HIRONORI）
慶應義塾大学・理工学部・化学科・専任講師
研究者番号：４０３９０６６１

(2)研究分担者
（　　）

研究者番号：

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：