

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

春田 正毅 (首都大学東京大学院都市環境科学研究科 教授)

主たる共同研究者

秋田 知樹 ((独)産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門 主任研究員)

(平成 18 年 10 月～)

城戸 義明 (立命館大学大学院理工学研究科 教授) (平成 18 年 10 月～)

藤谷 忠博 ((独)産業技術総合研究所環境化学技術研究部門 主幹研究員)

(平成 18 年 10 月～)

奥村 光隆 (大阪大学大学院理学研究科 教授) (平成 18 年 10 月～)

戸嶋 直樹 (山口東京理科大学工学部 教授) (平成 18 年 10 月～)

佃 達哉 (北海道大学触媒化学研究センター 教授) (平成 18 年 10 月～平成 23 年 3 月)

小西 克明 (北海道大学大学院地球環境科学研究院 教授) (平成 18 年 10 月～)

徳永 信 (九州大学大学院理学院 教授) (平成 18 年 10 月～)

飯塚 泰雄 (京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 准教授)

(平成 18 年 10 月～平成 23 年 3 月)

中山 鶴雄 ((株)NBC メッシュテック研究開発部 部長)

(平成 18 年 10 月～平成 23 年 3 月)

3. 研究実施概要

化学的に不活性であるとされた金に関する触媒としての研究は、1982 年に本研究代表者が、金を数 nm の微粒子とし、特定の金属酸化物を担体として用いることにより、低温での CO 酸化反応の触媒となることを見出したことに端を発する。本 CREST 研究では、我が国における広い分野にわたる金触媒に関する研究者を集結し、クラスターや担持触媒の調製、有用反応の開拓、粒径効果、担体効果などを実験および計算科学から探求することにより、金触媒の性能把握と触媒メカニズムの解明を目指した。

金クラスターや担持触媒の調製法では、金含有溶液の還元析出法や有機金錯体と担体との固相混合法、還元時に高分子保護剤を使用する方法、原子数が規定された金錯体を出発物質として担体上で配位子を焼成する方法など数多くの方法を開発し、粒子径では 0.8nm、原子数で 11 個までの小径化を達成した。また、原子数 43、58、70 の魔法数のものが特異的に生成するという興味深い結果が得られた。Redox 置換反応を用いて得た Pd クラスターの頂点部に金原子が存在する「Crown Jewel 触媒」がグルコースの酸化反応で TOF(turn over frequency、表面露出金原子当たりの反応速度)が 20 h^{-1} 万回という高い活性を示すことを見出した。さらに、担体の種類として、従来の卑金属酸化物に加え、金属硫化物、ナノカーボン類、多孔性配位高分子など多様な無機・有機化合物に拡張することに成功した。

表面分析、計算科学による触媒構造、触媒メカニズムの解明では、 TiO_2 担持モデル触媒による水素の解離反応や CO 酸化反応について重点的に調べた。その結果、活性点はクラスターと担体との界面周縁部にあることを強く支持する結果が得られた。また、化学量論比より酸素リッチな $\text{TiO}_2(110)$ 表面上での CO 酸化では、酸素分子が Ti 列上に解離吸着し、吸着した CO 分子がこれと反応する。金クラスターを担持した場合は、CO と吸着酸素の反応障壁を低くし、反応を促進するメカニズムを提示した。

新しい触媒反応の開拓では、固体触媒では難しいとされてきた反応系やバイオマス関連化合物の化学

変換系に適用し、触媒性能の向上とメカニズムの理解に努めた。特筆すべき結果として以下のものが挙げられる。

- ・酸素のみを用いるプロピレンの気相酸化によるプロピレンオキシドの合成(選択率 50%)
- ・Au/Co₃O₄ 触媒による
 - ・シクロヘキセンのヒドロホルミル化によるアルデヒドの合成
 - ・ニトロアリールアルキンから液相水素化によりインドールの液相ワンポット合成本系では、Co が触媒として働き、金は Co₃O₄ を還元する助触媒として作用することが解明された。
- ・Au/ZrO₂ 触媒による
 - ・酸素も水素も使わない液相ワンポット2級アミン合成
 - ・グリセリンからのプロピレングリコールの選択的合成
- ・Au/La₂O₃ 触媒によるエタノールからの選択的アセトアルデヒド合成(選択率 97 %以上)

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

金クラスター材料の調製と触媒としての絞り込み、構造解析、触媒評価とメカニズム推定のすべての目標を当初の研究構想にほぼ近い形で実施し、新しい材料および触媒としての金の化学分野を世界に先駆けて推進し創出できたものと評価できる。

困難を伴う微小領域のクラスターの製法に再現をもたせる方法を開発し、粒径 2nm を臨界点として、それ以下で触媒作用が急激に変化することや、その中でも特定の原子数のもの(魔法数)が優先的に生成することなど、ナノの世界で現れる新規かつ重要な知見が得られている。また、「Crown Jewel 触媒」と名付けられた高活性触媒では、頂点金原子が最も重要であり、ついでその電子状態に影響を与える隣接原子種が重要であるというこれまで固体触媒について定性的に説明されてきた構造を定量的に実証した意義は大きい。

表面科学や計算科学、反応動力学によるアプローチでは、主として TiO₂ (110) を担体とするモデル触媒に限定されるものの、水素解離反応や CO 酸化反応における実験事実を裏付けるメカニズムを提示するに至っている。中でも、金の触媒作用は接合界面周縁部が活性サイトとなって発現するという研究代表者の説を強く支持する結果が得られ、この説が世界的な趨勢となりつつある。

新しい触媒反応の開拓では、当初、Green Sustainable Chemistry に資する反応を広くスクリーニングする計画が立てられたが、この中で複雑な工程を要する反応の単純化やバイオマス関連の反応にターゲットが絞られ、金触媒が多くの反応に有効であることが示され、将来に向けた可能性が開かれた。

これらの成果は、基礎、応用にわたり着実に発表された。原著論文 110 報、口頭発表 202 件は質量ともに十分である。国際会議での招待講演 83 件はこのチームの研究が世界をリードする立場にあることを物語っている。国内・海外併せて 20 件の特許出願も十分と思われる。また、研究成果に基づく実用化に向けた民間企業との共同研究が積極的に行われたことも評価に値する。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

2nm 以下のサイズで金粒子の触媒特性が劇的に変化することや、異種物質との接合界面が活性点であること、さらには異種元素に囲まれたクラスター頂点原子が特異的に高活性であることなど、ナノ領域における接合界面の重要性を定量的に明らかにした意義は大きい。この現象が金固有のものに留まるのか、金属触媒にまで拡大して当てはまるものなのか、今後の解明によっては固体触媒の分野に与えるインパクトは絶大である。一方、バルクでは不活性な金が、種々の反応に触媒作用を示すことが明らかとなったが、実用的なインパクトからは、Pt や Pd では出来ない「金ならではの触媒反応」を見出すことが重要である。低温酸化などのように温和な反応条件下での活性発現にその端緒が表れているが、今後のさらなる発展を期待したい。

4-3. 総合的評価

日本における多くの"金触媒"研究グループを結集し、オール・ジャパン体制を構築して研究を推進した。その結果、触媒活性の顕著なサイズ依存性、接合周縁部が活性部位であることを立証する反応メカニズムなど、いくつかの論争中の問題に決着を付けることに成功した。さらに、新しい触媒反応をいくつも開拓し、世界における金触媒に関する日本の地位を確固たるものにした点は高く評価できる。この **CREST** で、研究のみならず組織としても将来に向けた体制固めが出来たので、次の世代においては金の触媒活性の本質の解明と金に固有のインパクトある反応系の発見に期待する。