

## 担持 25 量体へのパラジウム 1 原子ドーピングによる触媒活性の向上

(東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>, 東理大院総合化学<sup>3</sup>) ○山添誠司<sup>1,2</sup>, 藏重 亘<sup>3</sup>,  
根岸雄一<sup>3</sup>, 佃 達哉<sup>1,2</sup>

Enhancement of catalysis of supported Au<sub>25</sub> clusters by a single Pd atom dopant

(Univ. Tokyo<sup>1</sup>, Kyoto ESICB<sup>2</sup>, Tokyo Univ. Sci.<sup>3</sup>) ○Seiji Yamazoe<sup>1,2</sup>, Wataru Kurashige<sup>3</sup>,  
Yuichi Negishi<sup>3</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【諸言】100 原子以下で構成される金属クラスターの化学的性質は、構成原子数 (サイズ)、化学組成、立体構造により劇的に変化する。金属クラスターを基盤とする新規触媒を合理的に開発するためには、これら構造因子を精密に制御し、触媒作用との相関を解明する必要がある。我々はこれまでにハイドロキシアパタイト上にサイズを原子レベルで制御した金クラスターを担持し、サイズによりシクロヘキサン酸化反応活性が異なることを見出している<sup>1)</sup>。また、カーボンナノチューブ(CNT)に担持した Au<sub>25</sub> クラスターの Au 1 原子を Pd 原子で置換することでベンジルアルコール酸化反応活性が飛躍的に向上することを見出した<sup>2)</sup>。しかし、合金クラスター PdAu<sub>24</sub> の構造やドーピングした Pd 1 原子の触媒反応中における役割は明らかになっていない。本研究では X 線吸収分光法によるドーピングした Pd の局所構造を明らかにするとともに、反応速度解析により担持 Au<sub>25</sub> クラスターに精密導入した Pd 1 原子ドーピング効果について検討した。

【実験】Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub> 及び PdAu<sub>24</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub> を既報に従って合成した<sup>3)</sup>。合成した金属クラスターを多層カーボンナノチューブ (CNT) にトルエン中で吸着後、濾別・乾燥させ、450°C で真空焼成することで触媒を得た。担持量は金属重量で 0.2wt% とした。得られた触媒の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び X 線吸収微細構造 (XAFS) により評価した。次に、合成した触媒を用いてベンジルアルコール(BA) のパラ位に NO<sub>2</sub>, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O 基が導入された誘導体 (R-BA, R: NO<sub>2</sub>, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O) の酸素酸化反応を行った。1 ml の水に 11.6 μmol の BA 誘導体と 1 mg の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を溶解させた後、触媒を 5 mg 加えて 30°C にて所定の時間反応させた。生成物はガスクロマトグラフィーにより同定、定量した。反応速度解析を行う場合は、所定量のベンジルアルコールを加えた後、所定の O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスを充填し、反応を行った。

【結果・考察】Fig. 1 に 450°C で真空焼成した Au<sub>25</sub>/CNT と PdAu<sub>24</sub>/CNT の TEM 像を示す。CNT 上のクラスターの平均粒径はそれぞれ 1.2±0.2, 1.2±0.3 nm であり、前駆体である Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub> 及び PdAu<sub>24</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub> の粒径とほぼ一致した。また、PdAu<sub>24</sub>/CNT を HAADF-STEM で観察したところ、PdAu<sub>24</sub> クラスターのサイズは 25±2 と見積もられた<sup>4)</sup>。これらの結果は、0.2wt.% の担持量では焼成によりクラスターが凝集しないことを表している。次に XAFS により Au<sub>25</sub>/CNT と PdAu<sub>24</sub>/CNT の局所構造を調べた。Fig. 2 に Au L<sub>3</sub> 殻 EXAFS のフーリエ変換 (FT) スペクトルを示す。焼成前では、Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub> と同様の FT スペクトルを示したことから、CNT へのクラスター担持によりその構造は保たれていることが確認された。しかし、焼成により Au-S 結合に由来するピークが消失し、Au-Au (もしくは Au-Pd) に由来するピークが Au<sub>25</sub>/CNT と PdAu<sub>24</sub>/CNT の両方で確認された。このことから、450°C での真空焼成により、保護配位子である SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> がクラスターから脱離することがわかった。また、Au-C 結合に由来すると考えられるピークが確認されたことから、焼成により Au クラスターが CNT の上に担持されていることが示唆される。PdAu<sub>24</sub>/CNT 触媒の Pd-K 殻の XAFS 測定の結果から、Pd-Au 及び Pd-C に由来すると思われるピークが観測された。カーブフィッティングを行ったところ、PdAu<sub>24</sub>/CNT におい

て Pd-Au 結合数に対する Pd-C 結合数の比が Au-Au 結合数に対する Au-C 結合数よりも大きかったことから, Pd は CNT と金属クラスターの界面に存在することが示唆された. 理論計算からドーブした Pd は Au に囲まれている方が安定であること<sup>4)</sup>を考慮に入れると, ドーブした Pd はクラスターの内部の CNT との界面に存在すると考えられる.

Fig. 3 には Au<sub>25</sub>/CNT 及び PdAu<sub>24</sub>/CNT 上での BA 及びその誘導体 R-BA の酸化反応結果を示す. いずれの触媒においても R の電子供与性が高くなるにつれ, 活性とベンズアルデヒド選択性が向上した. また, Pd を 1 原子ドーブすることで活性が飛躍的に向上した. 次にアルデヒド選択性が高かったパラメトキシベンジルアルコール (*p*-MeO-BA) を用いて速度解析を行った. 反応溶液の基質濃度及び反応容器内のガス中の酸素濃度に対する反応次数を各触媒について求めたところ, Au<sub>25</sub>/CNT 及び PdAu<sub>24</sub>/CNT の速度式はそれぞれ式 1, 2 になった.

$$r_{\text{Au}_{25}} = k_{\text{Au}_{25}} [p\text{-MeO-BA}]^{0.3} \text{P}_{\text{O}_2}^{0.3} \quad \dots \text{式 1}$$

$$r_{\text{PdAu}_{24}} = k_{\text{PdAu}_{24}} [p\text{-MeO-BA}]^{0.2} \text{P}_{\text{O}_2}^{0.2} \quad \dots \text{式 2}$$

ここで  $r$  は各触媒の反応速度,  $k$  は速度定数を表す. 触媒表面吸着した *p*-MeO-BA 及び酸素が反応してアルデヒドが生成する Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定して, 定常状態近似法により速度解析を行ったところ, クラスター表面に吸着した *p*-MeO-BA から活性酸素が  $\beta$  水素を引き抜く過程が律速段階であることがわかった. R-BA 誘導体を用いて作成したハメットプロットが置換基定数に対して反応定数が負の相関を示したことも,  $\beta$  水素の引き抜き過程が律速段階であることを支持している. 次に, Au<sub>25</sub>/CNT 及び PdAu<sub>24</sub>/CNT による *p*-MeO-BA 酸化反応に対する活性化エネルギーをアレニウスの式から見積もったところ, それぞれ 29.2 及び 23.6 kJ mol<sup>-1</sup>であった. 以上の結果から Pd 原子をドーブすることによって  $\beta$  水素の引き抜き過程の活性化エネルギーが低下し, 反応が促進することが明らかとなった. 理論計算により, PdAu<sub>24</sub> クラスターでは Pd からの電子移動により隣接する Au 上の電子密度が増加することが示されている<sup>4)</sup>. XAFS により得られた PdAu<sub>24</sub>/CNT の構造も考慮に入れると, ドーブした Pd 1 原子は, アルコール酸化反応において直接活性サイトとして働くのではなく, 周囲の Au 原子へ電子を供与することにより, Au 上に吸着したアルコール種の  $\beta$  水素の引き抜きを促進すると考えるのが妥当である.

- 1) Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, *ACS Catal.*, **1**, 2 (2011).
- 2) S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, *ACS Catal.*, **2**, 1519 (2012).
- 3) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** 6219 (2010).
- 4) A. Bruma, F. Negreiros, S. Xie, T. Tsukuda, R.L. Johnston, A. Fortunelli, Z.Y. Li, *Nanoscale*, in press.

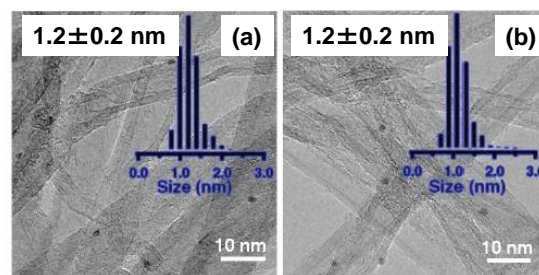


Figure 1. TEM images and size distributions of (a) Au<sub>25</sub>/CNT and (b) PdAu<sub>24</sub>/CNT.

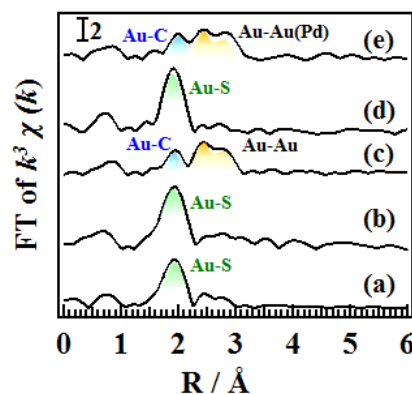


Figure 2. Au L<sub>3</sub>-edge FT spectra of (a) Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub>, (b) Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)/CNT, (c) Au<sub>25</sub>/CNT (d) PdAu<sub>24</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)/CNT and (e) PdAu<sub>24</sub>/CNT.

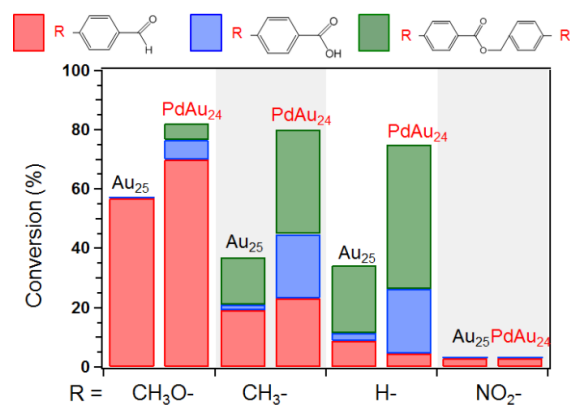


Table 1. Oxidation of R-BA (R: N<sub>2</sub>O, H, CH<sub>3</sub>, and CH<sub>3</sub>O) over Au<sub>25</sub>/CNT and PdAu<sub>24</sub>/CNT