

担持銀クラスターの調製とその触媒応用

(東大院理¹、京大 ESICB²) ○漆崎 優¹, 高野 慎二郎¹, 山添 誠司^{1,2},
小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}

Preparation of supported silver clusters and their catalytic application

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²) ○Masaru Urushizaki¹, Shinjiro Takano¹,
Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】

粒径 2 nm 以下の金属クラスターはサイズ特異的な化学的性質を示すことから、革新的な触媒の活性サイトとして期待されている。たとえば、アルミナに担持された粒径 2 nm 以下の銀クラスターは、ニトロ基の還元反応やアルコールの C-C カップリングなどバルクの銀では見られない触媒活性を示すことが報告されている[1]。しかし、金属クラスターの化学的性質は原子の個数に対して極めて敏感に変化するため、触媒の調製にあたっては原子数の精度での制御が求められる。当研究室では、グルタチオン保護金クラスターを用いて金原子数が厳密に規定された担持金クラスター触媒を合成し、酸化反応に対する触媒活性のサイズ効果を報告した[2]。本研究では、サイズが規定されたチオラート保護銀クラスター $\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}$ を用いて担持銀クラスター触媒を調製し、4-ニトロフェノールの還元反応に対する触媒活性を調べた。

【実験】

$\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ は既報[3]に従って合成した。まず、トリフルオロ酢酸銀 0.036 mmol と 4-フルオロベンゼンチオール (FTP) 0.072 mmol を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に加え、さらに還元剤として水素化ホウ素ナトリウム 0.14 mmol を加えた。次に、サイズ排除クロマトグラフィー (Sephadex LH-20) により精製することで、 $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ を得た。 $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ の DMF 分散液をアルミナの DMF 懸濁液に 60 mL/h で滴下し、ろ別・乾燥させて担持銀量 0.1 wt% の $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。さらに、保護基を除去するために、真空中 600 °C で焼成した。また、既報[4]に従って 4-メルカプト安息香酸 (MBA) を保護基とした $\text{Ag}_{44}(\text{MBA})_{30}$ も合成し、同様に触媒を調製した。

得られた触媒の性能は、水素化ホウ素ナトリウムによる 4-ニトロフェノール (4-NP) の還元反応をモデル反応として評価した。具体的には、炭酸カリウム (0.015 mmol) を含む 4-NP 水溶液 (0.087 mM) 2 mL に触媒 1 mg (6 mol%) を加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液 (0.033 M, 0.7 mL) を加えることで触媒反応を開始した。また、紫外可視吸収スペクトル および拡散反射スペクトル、X 線吸収微細構造 (XAFS)などを用いて担持銀クラスターの電子状態と構造を評価した。

【結果と考察】

触媒の調製と評価 合成した $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ を透過型電子顕微鏡によって観測したところ、粒径は 2 nm 以下であった (図 1)。吸収スペクトルには、370、415、485、537、643、835 nm に $\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}$ に特徴的なピークが観測された。この特徴は、既報の吸収スペクトルをよく再現しており、合成された

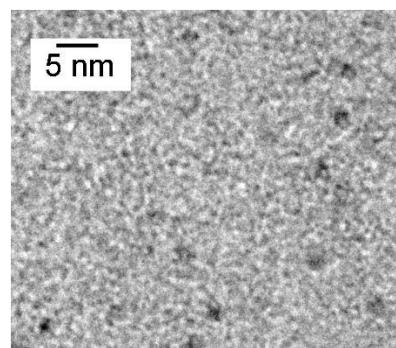


図 1 $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ の電子顕微鏡像

クラスターが $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ であることが確認された(図2a)。クラスター吸着後のアルミナの拡散反射スペクトル(図2b)も、 $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ と同様の光吸収を示すことから、クラスターは構造を変えることなくアルミナ上に吸着したものであると結論づけた。

$\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ を吸着したアルミナをアセトンで洗浄し乾燥させた後に、拡散反射スペクトルを測定したところ、図2bで見られた複数のピークが消失し、450–550 nm付近にブロードな吸収帯が観測された(図2c)。 $\text{Ag}_{44}(\text{MBA})_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の乾燥後のAg K殻X線吸収端近傍構造(XANES)が硫化銀のそれに近い構造をとっていることから、図2cのクラスターは硫化銀に近い構造をもつものと推測される。この洗浄・乾燥に伴う構造変化の詳細はいまのところわかっていないが、分散媒であるDMFが除かれることで $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ が不安定化され、担体との間で何らかの化学反応が進行したためであると思われる。

$\text{Ag}_{44}(\text{MBA})_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のAg K殻のXANESが焼成前後でほとんど変化しなかったことから、焼成後にも銀は硫化銀に近い配位環境および電子構造を維持していることがわかった。また、広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析からは、Ag-Sの配位数Nは焼成前後で $N = 1.9 \pm 0.5$ から $N = 1.0 \pm 0.2$ と減少しており、焼成によって少なくとも一部のチオラートが除去されていることがわかった。拡散反射スペクトル(図2d)では、400 nm付近に銀ナノ粒子の表面プラズモン吸収に由来する特徴的な吸収は見られなかったことから、銀は硫化銀様の構造を取ることで、銀ナノ粒子への凝集が抑制されていると考えられる。

4-NPの還元反応 焼成後の $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の4-NPの還元反応の経時変化を図3に示した。4-NPに由来する $\lambda=400 \text{ nm}$ のピークが時間とともに消失し、生成物である4-アミノフェノール(4-AP)に由来する $\lambda=300 \text{ nm}$ のピークが生じた。反応は、15分程度の誘導期があり、その後30分程度で4-NPは完全に還元された。

以上より、チオラート保護銀クラスター $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ を前駆体として用いることで、硫化銀に類似した構造をもつ担持触媒の調製に成功した。また、焼成により配位子の一部を除去した触媒が、4-NPの還元反応に対して活性を示すことを発見した。

【参考文献】

- [1] Shimizu, K.-I. et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2011**, *54*, 347.
- [2] Yamazoe, S. et al., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 816.
- [3] Bakr, O. M. et al., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6035.
- [4] Desiraju, A. et al., *Nature* **2013**, *501*, 399.

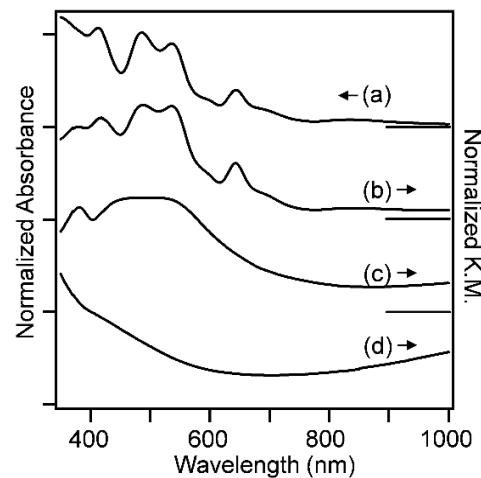


図2 (a) $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}$ の吸収スペクトル及び $\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の(b)担持直後、(c)乾燥後、(d)600°C真空焼成後の拡散反射スペクトル(400 nmで規格化)

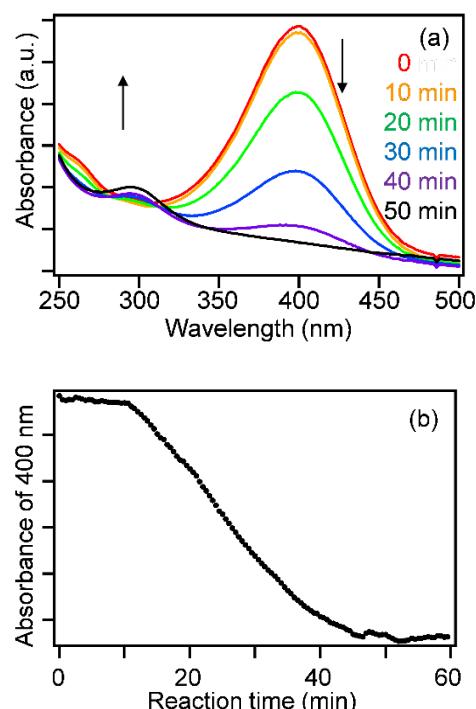


図3 焼成後の触媒を用いた4-NPの還元反応における(a)吸収スペクトルの経時変化(0から50 minまで10 minごと)(b) $\lambda=400 \text{ nm}$ での吸光度の時間依存性