

## 演 題：触媒を指向したマテリアルの開発 -ナノ結晶・イオン液体・計算化学-

講演者：佐々木 岳彦 准教授  
(東京大学大学院新領域創成科学研究科)

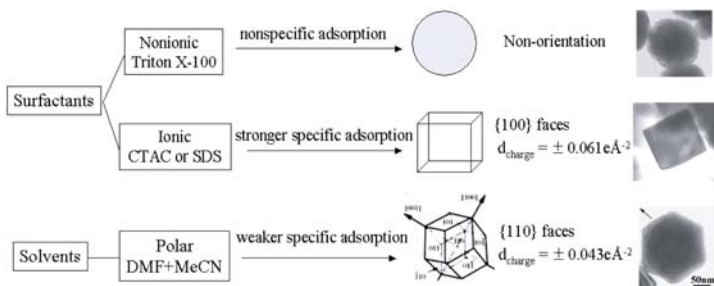
日 時：2009年1月27日(火)16:45-18:00

会 場：北海道大学創成科学研究棟  
5階大会議室 05-213号室

要 旨：触媒反応のための物質の開発・デザインについて行っている研究に関して紹介させていただきます。

### (1) コバルト酸化物・水酸化物のナノ結晶の形状・サイズ制御

コバルト酸化物、水酸化物は、触媒材料、電極材料（リチウム電池）などの観点から重要性が高い。コバルト塩化物を過酸化水素水で酸化することで得られるコバルト酸化物、水酸化物の形状、サイズ制御を検討した。CTACの存在条件下で、CoOOHのナノ結晶が酸素バブルをテンプレートとしてその周囲に集合することで生成される中空型ナノ粒子を合成することができた。CoOOHの単結晶ナノロッドが集合して中空粒子を形成する、という階層的構造を示している。[1] また、3価のコバルト水酸化物 (Co(OH)<sub>3</sub>と組成が帰属され



る)のナノシート状結晶を合成した。更に、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の生成に関して、界面活性剤として、TritonX-100などの中性のものを使用すると、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の結晶成長の停止する面に関して選択性はなく、等方的な球状の結晶（ナノスフェア）が生成する。カチオン性（CTAC）、ア

ニオン性（SDS）などのイオン性界面活性剤を用いると(100)面が成長停止面となり立方体結晶（ナノキューブ）が生成する。界面活性剤を使用せずDMF, アセトニトリルなどの極性分子を加えると、(110)面が成長停止面となり、菱形十二面体構造型のナノ結晶が生成した。このようにCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ結晶の形状制御を行うことができた。作り分けたナノ粒子についてCO酸化反応などを行い、反応性に差が見られた。

### (2) 金属イオンを含むイオン液体および固定化イオン液体

1-ブチル-3メチルイミダゾリウム(Bmim)塩を代表として、イオン液体が有機反応溶媒として注目を受けている。Bmimカチオンに対して、遷移金属塩化物アニオンを対イオンとする一連のイオン液体塩を合成し、X線構造解析、物性測定を行った。また、アルキル基の末端をトリメトキシシリル化してシリカ担体に固定化した固定化イオン液体触媒を調製した。Suzuki cross coupling反応やKharasch反応に適用した例について報告する。[2, 3]

### (3) 計算化学による触媒反応の解析とデザイン

密度汎関数法(DFT)は触媒マテリアルの構造や化学反応の解析についても有力な手段

である。HZSM-5の細孔内に固定化したReクラスターはベンゼンの酸素酸化・フェノール生成に高活性を示す。EXAFSなどの構造情報と合致する、窒素原子をコアに持つクラスターの構造がDFTにより得られ、またフェノール生成に必要なベンゼン吸着、酸素分子解離、結合組み替えの場として有効に作用していることが示された。[4]

[1] J. Yang and T. Sasaki, *Chem. Mater.* **20**, 2049(2008).

[2] C. Zhong, T. Sasaki, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2365, (2007).

[3] T. Sasaki, M. Tada, C. Zhong, T. Kume and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **279**, 200 (2008).

[4] M. Tada, R. Bal, T. Sasaki, Y. Uemura, Y. Inada, S. Tanaka, M. Nomura and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. C.* **111**, 10095 (2007).

《連絡先》 触媒化学研究センター 表面構造化学研究部門

高草木 達 (011-706-9114)

主催：触媒化学研究センター