

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18270

研究課題名(和文) CO<sub>2</sub>を吸着・活性化・変換可能な新規機能集積型有機無機ハイブリッド触媒の創製研究課題名(英文) Development of Multi-functional Inorganic-organic Hybrid Catalyst Capable of Adsorbing, Activating and Converting CO<sub>2</sub>

研究代表者

桑原 泰隆 (Yasutaka, Kuwahara)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：40635330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：CO<sub>2</sub>から効率的にギ酸を合成するための固体触媒の創製を目的とし、CO<sub>2</sub>吸着能を持つアミノポリマーとCO<sub>2</sub>水素化能を持つIrホスフィン錯体、および担体としてのチタン酸ナノチューブを複合化した機能集積型ハイブリッド触媒の開発を行った。ポリエチレンイミンとIrイミノホスフィン錯体を複合化し、これをチタン酸ナノチューブ細孔内に固定化することで触媒活性と再利用性が著しく向上することを見出した。各種分光分析手法により触媒活性種の局所構造および反応中における構造変化を追跡し、CO<sub>2</sub>からのギ酸生成メカニズムの解析を行うとともに、各機能間の協奏的な触媒作用について調査した。

研究成果の概要(英文)：A multi-functional hybrid catalyst composed of aminopolymer with CO<sub>2</sub> adsorption property, Ir-phosphine complex with CO<sub>2</sub> hydrogenation ability and titanate nanotube as a support was developed in order to realize efficient production of formic acid from CO<sub>2</sub>. Immobilization of poly(ethyleneimine)-tethered Ir-iminophosphine complex into the cavity space of titanate nanotube led to a remarkable improvement of catalytic activity and reusability. Comprehensive analyses of active centers and its structural change during the catalysis by various spectroscopic measurements revealed the reaction mechanism, and the synergism between the functionalities was investigated.

研究分野：工学

キーワード：CO<sub>2</sub>還元 ギ酸 アミノポリマー チタン酸ナノチューブ 金属錯体 ハイブリッド触媒 ナノ構造材料

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の解決に向けて、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出抑制・削減に関する研究が世界規模で活発に推進されている。更なるCO<sub>2</sub>排出量削減に向けては革新的触媒技術の創成が必要不可欠である。CO<sub>2</sub>を豊富な炭素源として利用し、付加価値化合物へと触媒的に変換することができれば、地球温暖化問題と資源枯渇問題を同時に解決できる有効な技術となり得る。例えばこれまでに、CO<sub>2</sub>をエポキシドに付加させ環状カーボネートを合成する触媒技術や、求核性の高いアミン化合物と反応させポリウレタン原料や医薬品原料を製造する触媒技術が報告されている。

一方で、CO<sub>2</sub>は水素化することにより、ギ酸(HCOOH)やメタノール(CH<sub>3</sub>OH)、メタン(CH<sub>4</sub>)などの基礎化学品へと変換することができる。中でもギ酸は常温で安定な液体であり、エネルギー密度も比較的高い物質である。また、適切な触媒を用いれば常温付近でこれを分解し水素を取り出すことができるため、近年、貯蔵・運搬が容易な水素貯蔵材料として注目を集めている。CO<sub>2</sub>を介して水素を貯蔵・運搬可能になれば、クリーンな水素エネルギー社会の実現に貢献できるとともに、CO<sub>2</sub>の有効利用にもつながる(図1)。

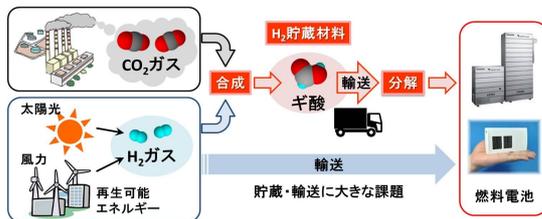


図1. CO<sub>2</sub>からのギ酸合成と水素貯蔵材料としての利用

CO<sub>2</sub>からのギ酸の生成反応にはIrやRuのホスフィン錯体が高い触媒活性を示すことが知られているが、これら金属錯体は均一触媒として働くため回収・再利用が難しいばかりでなく、水素雰囲気下においては金属種の凝集も懸念される。このため、金属種を高分散かつ安定的に固定化し、再利用可能な不均一触媒として利用するための技術が強く望まれている。

申請者はこれまでの研究において、“メソ多孔体内部にアミノポリマーを固定化した有機無機複合型CO<sub>2</sub>吸着材の開発”に従事してきた。アミノポリマーはその分子内に窒素性塩基を高密度に有しており、低温でもCO<sub>2</sub>を効率的に吸着・濃縮することができる。IrやRuのホスフィン錯体をアミノポリマーおよびメソ多孔体と複合化できれば、効率的にCO<sub>2</sub>を“吸着”・“活性化”し、ギ酸へと“変換”可能な機能集積型ハイブリッド触媒の創製が期待できる。このような背景の下、アミノポリマーの『CO<sub>2</sub>吸着能』と金属錯体の『CO<sub>2</sub>還元能』、メソ多孔体の『特殊ナノ空間』を活かした機能集積型ハイブリッド触媒の

設計とCO<sub>2</sub>からのギ酸合成反応への応用を進めることにした。

### 2. 研究の目的

本研究では、アミノポリマーの『CO<sub>2</sub>吸着能』と金属錯体の『CO<sub>2</sub>還元能』、メソ多孔体の『特殊ナノ空間』を融合することで、効率的にCO<sub>2</sub>を“吸着”・“活性化”し、ギ酸へと“変換”できる機能集積型有機無機ハイブリッド触媒の創製を目的とした(図2)。このような機能集積型ハイブリッド触媒においては、アミノポリマーと金属錯体が近接することによるCO<sub>2</sub>吸着/反応効率の向上・CO<sub>2</sub>の活性化効果、アミノポリマーがメソ多孔体に固定化されていることによる耐久性・CO<sub>2</sub>吸着能の向上、金属錯体の分散性・再利用性の向上、といった協奏効果が期待できる。

特に以下の点を明らかにすることを目的とした。

- (1) CO<sub>2</sub>変換に最適な各機能性材料のスクリーニング
- (2) 機能集積型ハイブリッド触媒の調製法の確立
- (3) CO<sub>2</sub>からのギ酸合成反応における触媒特性の評価
- (4) 各種分光分析を用いた反応メカニズムの解明
- (5) 各機能間の協奏作用についての理論的な解明

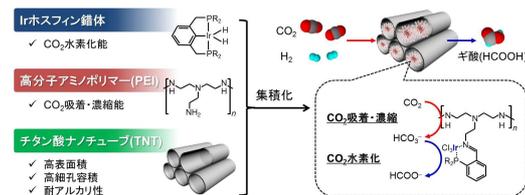


図2. 本研究で開発した機能集積型有機無機ハイブリッド触媒とCO<sub>2</sub>からのギ酸合成

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒の調製

種々の検討の結果、アミノポリマーには反応性に富む一級アミンを多く含み、高いCO<sub>2</sub>吸着能を有するポリエチレンジアミン(poly(ethyleneimine) (PEI))を採用した。また、アミノポリマーを固定化する担体には、高表面積・高細孔容積・耐アルカリ性を有するチタン酸ナノチューブ(TNT)を採用した。

まず、PEIの第一級アミンサイトにSchiff反応を介してホスフィン配位子(2-diphenylphosphino benzaldehyde)を化学的に修飾し、イミノホスフィン配位子を有する複合化ポリマー(PN-PEI)を得た。エタノール溶媒中でPN-PEIをチタン酸ナノチューブの細孔内に導入した後、Ir前駆体であるIrCl<sub>3</sub>を加えて更に加熱、攪拌することでIrをイミノホスフィン配位に配位させ、目的とするハイブリッド触媒(Ir-PN-PEI@TNT)を調製した(図3)。

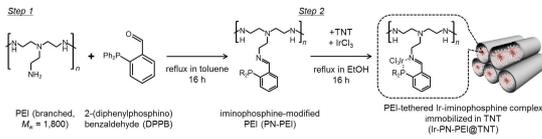


図3．機能集積型有機無機ハイブリッド触媒の調製手順

(2) 各種分光学的手法による触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒の構造はX線回折(XRD)、窒素吸脱着測定により分析した。アミノポリマーの構造は赤外分光法(IR)により、その固定化量は熱分析測定(TG)により確認した。錯体金属種の局所構造(電子状態、配位状態等)はX線光電子分光法(XPS)、X線吸収微細構造(XAFS)を用いて調査した。

(3) 触媒活性評価

CO<sub>2</sub>水素化反応はステンレス製反応容器に所定量の触媒とNaOH水溶液を入れ、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>加圧下(2.0 MPa, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1)で加熱、攪拌して行った。反応生成物は液体クロマトグラフにより定量を行った。反応時間や反応温度、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>圧力を変更して反応を実施し、これら反応条件が活性に及ぼす影響を調査すると同時に、回収・再利用性についても検討した。

4. 研究成果

アミノポリマーの『CO<sub>2</sub>吸着能』と金属錯体の『CO<sub>2</sub>還元能』、メソ多孔体の『特殊ナノ空間』に着目し、これら機能を集積化することで、CO<sub>2</sub>を効率的にギ酸へと変換可能な機能集積型有機無機ハイブリッド触媒の開発に取り組んだ。得られた研究成果は以下の通りである。

(1) 種々の検討の結果、アミノポリマーとホスフィン配位子とを複合化するため、アミノポリマーには反応性に富む一級アミンを多く含むbranch型ポリエチレンジアミン(poly(ethyleneimine) (PEI))を選択した。また、ギ酸合成反応は塩基性水溶液中で効率よく反応が促進されることから、アミノポリマーを固定化する担体には、高表面積・高細孔容積に加え耐アルカリ性を有するチタン酸ナノチューブが最適であることを見出した。更に、活性金属種にはIr, Ru, Rhを検討したが、反応性の観点からIrが最適であることを見出した。これら各機能性材料のスクリーニングと調製条件の最適化を行い、機能集積型有機無機ハイブリッド触媒の調製法を確立した。

(2) 各種分光測定やN<sub>2</sub>吸着測定を通し、複合化Irイミノホスフィン錯体(Ir-PN-PEI)がチタン酸ナノチューブ細孔内に固定化されていること、チタン酸ナノチューブに固定化後もIr-PN-PEIの分子構造が維持されていることを明らかにした。X線を利用した測定により触媒活性種の局所構造・電子状態を分析したところ、イミノホスフィンに配位した電子リ

ッチなIr(III)種の存在が確認され、これが主たる活性点であると推測された。

(3) 担体に固定化していないIr-PN-PEIは、140℃, 2.0 MPa, 2時間の反応条件下で触媒回転数72を示した。Ir-PN-PEIをチタン酸ナノチューブ細孔内に固定化することで触媒活性は3倍程度(TON = 210)まで向上することを見出した(図4)。CO<sub>2</sub>吸着量と活性の間には相関が見られたことから、PEIやチタン酸ナノチューブに由来するCO<sub>2</sub>吸着能が効率的なギ酸生成に寄与するものと推察された。

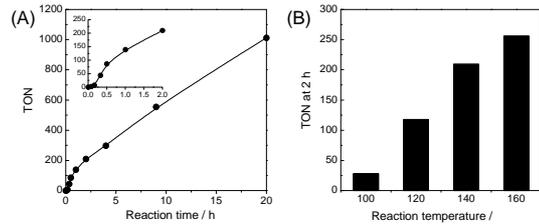


図4．CO<sub>2</sub>の水素化によるギ酸生成反応結果：(A) 経時変化、(B) 反応温度の影響

(4) Ir-PN-PEIをチタン酸ナノチューブに固定化することで触媒再利用性が著しく向上することを見出した。チタン酸ナノチューブに固定化しない場合では、触媒反応後にIr種の凝集に伴うIrナノ粒子の生成が認められたことから、チタン酸ナノチューブはアミノポリマーを安定化させ、熱的凝集を抑制する効果があるものと推察された。

(5) 反応前後におけるIr種の局所構造変化から、反応中のIr-H結合の形成と、これが近接したカーボネート種(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に求核攻撃することでギ酸アニオンが生成する反応メカニズムを提案した(図5)。反応速度次数を算出したところ、H<sub>2</sub>圧力に対する反応次数に比べCO<sub>2</sub>圧力に対する反応次数は著しく小さかったことから、アミノポリマーやチタン酸ナノチューブのCO<sub>2</sub>吸着能によってCO<sub>2</sub>の吸着が促進されていることが示唆された。

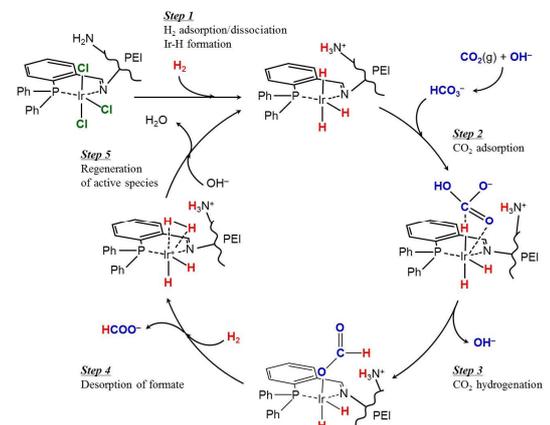


図5．推測されるCO<sub>2</sub>の水素化によるギ酸生成メカニズム

以上のように、本研究では、アミノポリマーの『CO<sub>2</sub>吸着能』と金属錯体の『CO<sub>2</sub>還元能』、メソ多孔体の『特殊ナノ空間』の各機能を巧みに生かすことで、CO<sub>2</sub>を効率的にギ酸へと変換可能な機能集積型ハイブリッド触媒の開発を行うとともに、各機能間の協奏的な触媒作用について調査した。本研究で目的とするギ酸は水素貯蔵材料としてインフラ産業での利用が検討されていることから、本研究成果は地球温暖化問題だけでなく、水素エネルギー社会の実現に向けた触媒技術の確立に貢献し得る。また、本触媒システムは、ポリマーや金属活性種の種類を変更することにより、ギ酸への変換反応だけでなく、より高度なCO<sub>2</sub>変換反応(COやメタノール合成など)にも展開が期待できる。本研究成果を持続的に発展させることにより、CO<sub>2</sub>を利用するその他の様々な反応系に対しても新規な触媒システムを提供できる可能性がある。

#### 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40件)

Yasutaka Kuwahara, Yuki Fujie, Hiromi Yamashita, “Poly(ethyleneimine)-tethered Ir Complex Catalyst Immobilized in Titanate Nanotubes for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid”, *ChemCatChem*, in press (2017), DOI: 10.1002/cctc.201700508, 査読有.

Yasuhiro Magatani, Yasutaka Kuwahara, Kazuto Nishizawa, Hiromi Yamashita, “Dramatically Enhanced Phenol Degradation on Alkali Cation-anchored TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Hybrids: Effect of Cation- $\pi$  Interaction as a Diffusion-controlling Tool in Heterogeneous Catalysis”, *ChemistrySelect*, in press (2017), DOI: 10.1002/slct.201700708, 査読有.

Yongmei Wu, Meicheng Wen, Miriam Navlani-García, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita, “Palladium Nanoparticles Supported on Titanium Doped Graphitic Carbon Nitride for Formic Acid Dehydrogenation”, *Chemistry – Asian Journal*, 12, 860-867 (2017), DOI: 10.1002/asia.201700041, 査読有.

Kensei Fujiwara, Yasutaka Kuwahara, Suki Sumida, Hiromi Yamashita, “Fabrication of Photocatalytic Paper Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Confined in Hollow Silica Capsules”, *Langmuir*, 33, 288-295 (2017), DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04003, 査読有.

Meicheng Wen, Kohsuke Mori, Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita, “Synergistic Effect of Plasmonic PdAu Nanoparticles Supported on Metal-organic Framework for Boosting Room-temperature H<sub>2</sub> Production from Formic Acid”, *ACS Energy Letters*, 2, 1-7 (2017), DOI: 10.1021/acseenergylett.6b00558, 査読有.

Yasutaka Kuwahara, Takahiro Ando, Hiroto Kango, Hiromi Yamashita, “Pd Nanoparticles Encapsulated in Hollow Titanosilicate Spheres as an Ideal Nanoreactor for One-pot Oxidation”, *Chemistry – A European Journal*, 23, 380-389 (2017), DOI: 10.1002/chem.201604081, 査読有.

Yasutaka Kuwahara, Yuki Sumida, Kensei Fujiwara, Hiromi Yamashita, “Facile Synthesis of Yolk-shell Nanostructured Photocatalyst with Improved Adsorption Properties and Molecular-sieving Properties”, *ChemCatChem*, 8, 2781-2788 (2016), DOI: 10.1002/cctc.201600505, 査読有.

桑原泰隆、 “中空球状シリカをプラットフォームとするナノ構造触媒の開発”、*触媒* (触媒学会編) Vol. 58, No. 3, pp. 143-146 (2016), 査読有.

##### [学会発表](計25件)

藤江勇宜、桑原泰隆、山下弘巳、 “チタン酸ナノチューブ固定化 Ir イミノホスフィン錯体による CO<sub>2</sub> からのギ酸生成反応”、日本化学会 第97春季年会、慶應義塾大学、東京、2017年3月16~19日.

藤江勇宜、桑原泰隆、山下弘巳、 “チタン酸ナノチューブ担持複合化 Ir 錯体を用いた CO<sub>2</sub> からの触媒的ギ酸生成反応”、第46回石油・石油化学討論会、京都リサーチパーク、京都、2016年11月17,18日.

藤江勇宜、桑原泰隆、山下弘巳、 “チタン酸ナノチューブに固定化したハイブリッド型 Ir ホスフィン触媒の調製とギ酸合成反応への応用”、第9回触媒表面化学研究発表会、関西大学、大阪、2016年10月28日.

桑原泰隆、藤江勇宜、山下弘巳、 “CO<sub>2</sub> からの効率的ギ酸生成を可能にするチタン酸ナノチューブ固定化 Ir イミノホスフィン錯体触媒の開発”、第118回触媒討論会、岩手大学、岩手、2016年9月21~23日.

Yasutaka Kuwahara, Takahiro Ando, Hiromi Yamashita, “Pd Nanoparticles Encapsulated in Hollow Titanosilicate Spheres as an Ideal Nanoreactor for One-pot Oxidation reaction

of Sulfides”, 6th International Workshop on Layered Materials, GASK (The Gallery of the Central Bohemian Region), Kutna Hora, Czech Republic, September 5~9, 2016.

Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita, “A Yolk-shell Nanostructure with a Pd Core and a Porous Titanosilicate Shell as an Ideal Nanoreactor for One-pot Oxidation Reactions”, The 16th International Congress on Catalysis (16th ICC), China National Convention Center (CNCC), Beijing, China, July 3~8, 2016.

桑原泰隆、藤江勇宜、山下弘巳、“チタン酸ナノチューブに固定化した複合化 Ir イミノホスフィン錯体による CO<sub>2</sub> からのギ酸生成反応”、第 117 回触媒討論会、大阪府立大学、大阪、2016 年 3 月 21,22 日。

Yasutaka Kuwahara, Takahiro Ando, Hiromi Yamashita, “Pd Nanoparticles Encapsulated in Hollow Titanosilicate Nanospheres as an Ideal Nanoreactor for One-pot Oxidation Reaction”, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, December 15~20, 2015.

〔図書〕(計 3 件)

Yasutaka Kuwahara, Xufang Qian, Hiromi Yamashita, Springer publications, “Nanostructured Photocatalysts, Advanced Functional Materials (Chapter 14: TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Supported on Surface-Modified Silica Supports)”, pp. 241-257 (2016).

Meicheng Wen, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita, Springer publications, “Nanostructured Photocatalysts, Advanced Functional Materials (Chapter 29: Nanometal loaded metal-organic-framework photocatalysts)”, pp. 507-522 (2016).

桑原泰隆、山下弘巳、シーエムシー出版、「高機能ゼオライトの最新技術(5 章 ゼオライト利用の最新研究、11. ゼオライトを利用した光触媒反応)」、pp. 198-207 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：シリカ含有中空粒子およびその製造法、ならびにシリカ含有中空粒子を含む触媒および吸着材  
発明者：桑原泰隆、山下弘巳、森浩亮、安藤孝浩、住田裕樹  
権利者：同上  
種類：特許

番号：特許願 2016-193495 号  
出願年月日：平成 28 年 9 月 30 日  
国内外の別：国内

名称：複合粒子、複合粒子の製造方法、金属ナノ粒子を内包する中空シリカ粒子の製造方法、触媒、及びアルケン類の製造方法  
発明者：桑原泰隆、山下弘巳、寒河裕人、藤江勇宜、関浩幸  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特許願 2016-221727 号  
取得年月日：平成 28 年 11 月 14 日  
国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-HomeJ.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 泰隆 (KUWAHARA, Yasutaka)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40635330

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

山下 弘巳 (YAMASHITA, Hiromi)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授

森 浩亮 (MORI, Kohsuke)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授