

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月18日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560787

研究課題名（和文） ナノ粒子による触媒反応に超臨界二酸化炭素の溶解特性を高度に活かした革新プロセス

研究課題名（英文） Highly effective catalytic reaction process using nanoparticles in supercritical carbon dioxide

研究代表者

直江 一光 (NAOE KAZUMITSU)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00259912

研究成果の概要（和文）：本研究は、様々な表面特性を有するパラジウムナノ粒子を調製し、その超臨界二酸化炭素中における溶解分散性及び触媒活性について実験的に検討した。ナノ粒子表面の適切なコーティング技術により、あらゆる溶媒への溶解分散性を自在に制御するとともに、本ナノ粒子が超臨界二酸化炭素中で触媒として有効に機能する操作条件を見出した。さらに新規固定化担体の導入により、高い反応効率と容易な触媒回収を実現する反応システムの構築に成功した。

研究成果の概要（英文）：Dispersibility and catalytic activity of palladium (Pd) nanoparticles prepared with various coating agents were investigated in supercritical carbon dioxide. The dispersibility of the Pd nanoparticles in various solvents was controlled with the species and concentration of coating agent. The catalytic activity of the Pd nanoparticles in the Mizoroki-Heck reaction also depended upon the coating agent conditions, and there was an optimal coating agent condition to exhibit a maximum. Pd nanoparticles supported on novel substrates exhibited highly effective catalytic performance and enabled the successful recovery of the catalysts from the reaction medium.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：異相分離・ナノ粒子・触媒・超臨界二酸化炭素・分散性

1. 研究開始当初の背景

超臨界二酸化炭素はグリーンな抽出及び反応媒体として期待されている。食品産業の分野では、ホップやカフェインの抽出媒体として工業的に利用されている。一方、金属をナノサイズまで微小化すると、そのサイズ効果により、単に表面積が増大した効果に留まらない、バルク状態では見られない特異な性質

を示す。そのため、電子記録媒体や触媒、コーティング剤など様々な分野における応用が期待されている。特に触媒としては、その表面積が増大することにより、表面で起こる化学反応が極めて効率的に進行することから、ナノ粒子を触媒として導入した反応プロセスの実現が期待されている。

一般に触媒が流体中においてその機能を発

現する場合、その流体中に「溶解」した「均一系」触媒であることが望ましい。しかし、実際の工業プロセスでは生成物の回収(すなわち触媒回収)や、触媒の性能の維持が容易であるという理由から「不均一系」触媒が多く用いられている。したがって、反応時には「均一系」で、反応後には「不均一系」な形態をとる触媒が最も理想的である。

そこで、超臨界流体を反応媒体として利用するとともに、ナノ粒子触媒の超臨界流体中での溶解分散性を自在に制御することによって、高い反応効率と容易な触媒回収が両立した従来法に全く見られない独創的な触媒反応システムを構築することが求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ粒子の表面特性を様々なコーティング剤により改変することにより、超臨界二酸化炭素への溶解分散性を自在に制御できるナノ粒子触媒を調製し、高い反応効率と容易な触媒回収が両立した触媒反応システムの構築を目指すことである。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために実施した各年度における研究方法を次に示す。

(1) 平成 21 年度

ナノ粒子の溶解分散性測定システムの設計・作製
ナノ粒子の調製条件の検討

(2) 平成 22 年度

超臨界二酸化炭素へのナノ粒子の溶解分散性の評価
調製ナノ粒子の触媒活性の検討

(3) 平成 23 年度

超臨界二酸化炭素中におけるナノ粒子の触媒活性の検討
ナノ粒子固定化担体の調製とその触媒活性の検討

4. 研究成果

平成 21 年度：

(1) 超臨界二酸化炭素へのナノ粒子溶解分散性測定システムの構築

超臨界二酸化炭素へのナノ粒子触媒の溶解分散性の測定が可能な実験システムの構築を行った。図 1 にその全体図を示す。構築したシステムは、調温機能付き窓付き耐圧セルに CCD カメラを設置したもので、セル内の正確な温度及び圧力を記録するとともに超臨界二酸化炭素中におけるナノ粒子粉末の溶解分散挙動を映像データとしてコンピューターに記録することができるものである。

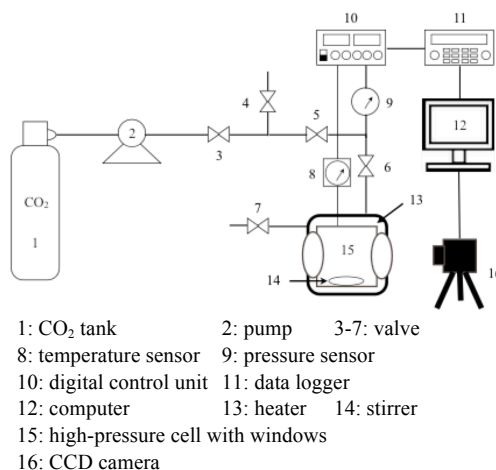


図 1. 測定システム

(2) パラジウムナノ粒子の調製

触媒金属としてパラジウム(Pd)に着目し、粒子調製時に様々なコーティング剤を導入することにより多様な表面特性を有する Pd ナノ粒子の調製を行った。アルキルアミンをコーティング剤として用いた場合、非極性溶媒であるトルエンに安定に分散する Pd ナノ粒子が得られた。一方、コーティング剤として親水性部位を有するメルカプトカルボン酸を用いた場合、水中で安定に分散するナノ粒子が調製できた(図 2)。このようにナノ粒子表面に適切なコーティング剤を導入することにより、あらゆる極性の溶媒に分散可能な Pd ナノ粒子を調製することに成功した。また、透過型電子顕微鏡(TEM)により各調製ナノ粒子を観察したところ、直径約 4 [nm] の球状ナノ粒子が形成されていることが明らかとなった(図 3, 4)。

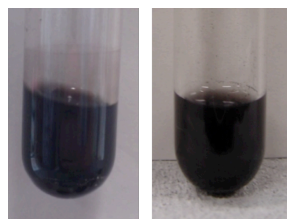


図 2. パラジウムナノ粒子分散液
(左:トルエン, 右:水)

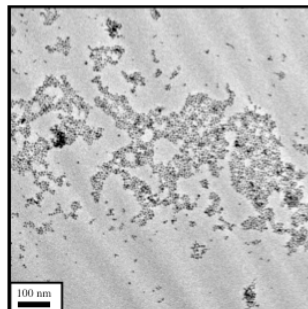


図 3. Pd ナノ粒子の TEM 写真
(アルキルアミン Pd ナノ粒子)

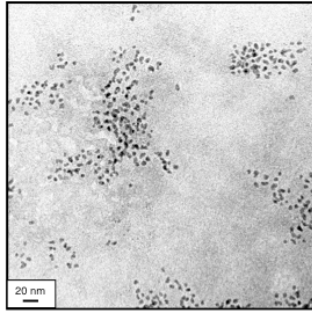


図 4. Pd ナノ粒子の TEM 写真
(メルカプトカルボン酸 Pd ナノ粒子)

平成 22 年度：

(1) 超臨界二酸化炭素への Pd ナノ粒子の溶解分散性の評価

前年度作製したナノ粒子の溶解分散性測定システムを利用して、超臨界二酸化炭素への Pd ナノ粒子の溶解分散性を調べた。アルキルアミンによってコーティングした Pd ナノ粒子について二酸化炭素圧力を変化させたところ、圧力によってその溶解分散性は変化し、高圧下において Pd ナノ粒子の溶解分散性が低下することが明らかとなった (図 5)。

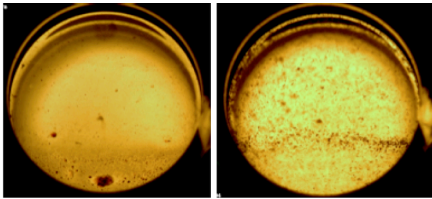


図 5. 超臨界二酸化炭素中の Pd ナノ粒子の様子
(左: 12.5 [MPa], 右: 27.0 [MPa])

(2) 調製 Pd ナノ粒子の触媒活性

調製した Pd ナノ粒子の触媒活性を調べた。まず、いくつかのクロスカップリング反応に着目し、それらのモデル反応系としての適性及び反応条件の探索を行なった。結果として、Suzuki-Miyaura 反応、Mizoroki-Heck 反応を選定し、まず有機溶媒中においてモデル化合物による反応を行なったところ、本研究で調製した Pd ナノ粒子は上記のクロスカップリング反応を効率良く触媒することが明らかとなった。また、その触媒反応活性はコーティング剤濃度により大きく変化し、活性発現に最適なコーティング剤濃度が存在することが明らかとなった。

平成 23 年度：

(1) 超臨界二酸化炭素中における Pd ナノ粒子の触媒活性

初年度に作製したナノ粒子溶解分散性測定システムをリアクターとして利用し、超臨界二酸化炭素中における Pd ナノ粒子の触媒活

性を測定した。クロスカップリング反応に着目し、モデル反応としてヨードベンゼンとアクリル酸メチルとの Mizoroki-Heck 反応を行なったところ(図 6)、本研究で調製した Pd ナノ粒子は超臨界二酸化炭素中において上記反応を効率良く触媒することが明らかとなった。また、コーティング剤濃度により反応活性は大きく変化し、触媒活性発現に最適なコーティング剤濃度が存在した。また、圧力の影響について検討したところ、触媒活性は圧力によって変化し、最大活性を示す圧力が存在した。このように本ナノ粒子が超臨界二酸化炭素中で触媒として有効に機能する操作条件を見出した。

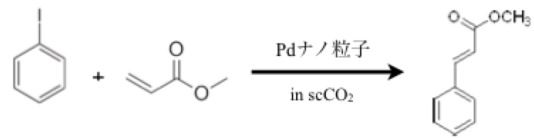


図 6. 超臨界二酸化炭素中におけるモデル反応

(2) Pd ナノ粒子固定化担体の調製とその触媒活性

Pd ナノ粒子固定化担体の調製とその触媒活性について検討した。本研究では固定化担体としてマイクロエマルジョンを基礎とするオルガノゲル(MBG)に着目した。諸条件を検討してオルガノゲルへの Pd ナノ粒子の固定化を行なったところ、ナノ粒子がゲル内に均一に分散・固定化された MBG の調製に成功した。そこで、ナノ粒子固定化 MBG を乾燥後、その超臨界二酸化炭素中における触媒活性を調べた。本ナノ粒子固定化 MBG 担体はナノ粒子粉末単体に比べ、Pd 含量が低いにも関わらず、約 300 倍もの極めて高い触媒活性を示すことが明らかとなった (表 1)。本担体は反応系からの回収が極めて容易であることから、本担体の導入により高い反応効率と容易な触媒回収が両立した触媒反応システムの構築が可能となる。

表 1. 粉末 Pd ナノ粒子と固定化 Pd ナノ粒子との比較

Catalyst	Conversion [%]	Pd content [mol%]	TOF [h ⁻¹]
Pd NPs powder	42	4.0	3.4
Pd NPs in MBG	71	0.020	1.1 x 10 ³

TOF: Turn over frequency

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 1 件)

- ① Naoe, K., Kataoka, M., and Kawagoe, M., Preparation of water-soluble palladium nanocrystals by reverse micelle method: digestive ripening behavior of mercaptocarboxylic acids as stabilizing agent, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 査読有, **363**, (2010) 116-122
DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.05.004

〔学会発表〕 (計 10 件)

- ① 安藤達也, 鹿田那津, 直江一光, 今井正直, パラジウムナノ粒子固定化担体の調製とその触媒活性, 化学工学会第 77 回年会, K125, 2012 年 3 月 15 日講演, 工学院大学
- ② Ando, T., Naoe, K., and Imai, M., Control of dispersibility and catalytic activity of palladium nanoparticles with stabilizing agent, *8th European Congress of Chemical Engineering*, P25.41, 2011 年 9 月 26 日講演, Berlin, Germany
- ③ 安藤達也, 鹿田那津, 直江一光, 河越幹男, 今井正直, パラジウムナノ粒子の調製とその触媒反応挙動, 化学工学会第 43 回秋季大会, P2D33, 2011 年 9 月 15 日講演, 名古屋工業大学
- ④ 安藤達也, 直江一光, 河越幹男, 今井正直, 分子集合体を用いたパラジウムナノ粒子の調製とその触媒活性, 化学工学会第 76 年会, L317, 2011 年 3 月 24 日講演, 東京農工大学
- ⑤ Ando, T., Naoe, K., Kawagoe, M., Imai, M., Dispersibility and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Prepared by Phase Transfer Method, *6th International Symposium on Biocatalysis and Biotechnology*, P3-2, 2010 年 11 月 17 日講演, Seoul National University, Korea
- ⑥ 安藤達也, 直江一光, 河越幹男, 今井正直, 分子集合体を用いたパラジウムナノ粒子の調製とその分散特性, 化学工学会第 42 回秋季大会, WA2P33, 2010 年 9 月 7 日講演, 同志社大学
- ⑦ 片岡万莉絵, 直江一光, 河越幹男, M. P. Pileni, 逆ミセルを用いた金属ナノ粒子の調製, 第 12 回化学工学会学生発表会 (福岡大会), K19, 2010 年 3 月 6 日講演, 九州大学工学部
- ⑧ 安藤達也, 直江一光, 河越幹男, 逆ミセルを用いたパラジウムナノ粒子の調製と分散特性, 第 12 回化学工学会学生発表会 (福岡大会), K21, 2010 年 3 月 6 日講演, 九州大学工学部
- ⑨ Kataoka, M., Naoe, K., Kawagoe, M., and

Pileni, M. P., Control of Dispersibility, Size and Shape of Palladium Nanocatalyst in Reverse Micelle System, *International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (CFC2009)*, PO-14-030, 2009 年 12 月 14 日講演, Korea Univ., Seoul

- ⑩ Kataoka, M., Naoe, K., Kawagoe, M., and Pileni, M. P., Preparation of palladium nanoparticles using reverse micelles, *The 3rd SCEJ [Kansai-Branch]/SSCCI Joint International Conference on Chemical Engineering*, P-33, 2009 年 12 月 2 日講演, 大阪科学技術センター

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nara-k.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

直江 一光 (NAOE KAZUMITSU)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号 : 00259912

(2) 研究分担者

今井 正直 (IMAI MASANAO)

日本大学・生物資源科学部・教授

研究者番号 : 80193655