

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350044

研究課題名(和文)担体酸化物から発生する0価安定活性種による新触媒機能

研究課題名(英文) Novel catalytic function of stable 0-valent active species generated from base metal supports

研究代表者

徳永 信 (TOKUNAGA, MAKOTO)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40301767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：金やパラジウムなどの貴金属を、ニッケル、コバルト、銅、鉄などの上に析出沈殿法や共沈法などで担持させた触媒を水素で還元することにより、卑金属担体の還元が促進されることがわかった。酸化コバルト担持金触媒を用いるとヒドロホルミル化、ヒドロアミノメチル化、アミドカルボニル化、FT反応などの反応が、従来の触媒より温和な条件で行えることがわかった。さらに、酸化ニッケルの場合には還元により金と合金を形成することがわかった。脱ベンジル化反応で高い活性が得られた。

研究成果の概要(英文)：Promotion effect of reduction of base metals was observed by the hydrogen reduction in the presence of noble metals including gold and palladium, which were supported by deposition-precipitation or co-precipitation method. Hydroformylation, hydroaminomethylation, amidocarbonylation, FT reaction, etc. were able to be carried out under milder conditions compared to usual catalysts. In addition, when nickel was used as support metal, Au-Ni alloys were formed and those have high activities for debenzoylation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：固体触媒 金ナノ粒子 酸化物担体 コバルト ニッケル パラジウム

1. 研究開始当初の背景

酸化物(シリカ、アルミナ、酸化鉄、酸化コバルト等)に貴金属(Pd、Pt、Au、Ru等)を担持した触媒は、固体触媒のなかでも多く研究されてきた実用触媒である。特に我々が中心に取り組んでいる金ナノ粒子触媒は、1987年に春田らによって活性が見出されて以来、多くの研究がなされ、またここ数年は特に注目されているが、触媒反応は酸化と還元が90%以上を占め、他の反応はごく限られていた。

2. 研究の目的

我々は最近、酸化物担持金ナノ粒子(Au/Fe₂O₃、Au/Co₃O₄、Au/NiO、Au/CuO)を水素や合成ガスで処理すると、安定で高活性なFe(0)、Co(0)、Ni(0)、Cu(0)活性種を発生できることを報告している。本研究ではこれを発展させ、既存の触媒高活性化や困難とされていた選択性の発現、新反応の開発を行う。具体的なターゲットとしてCo触媒: (1)高ノルマル選択的のヒドロホルミル化、(2)均一系触媒より低圧、低温での各種合成反応(3)フィッシャー・トロプシュ反応による有用炭化水素成分の合成および有機合成への利用、Ni触媒: (4)ラネーニッケルより調整や扱いが容易で高活性なニッケル触媒の創生などである。

3. 研究の方法

金やパラジウムなどの貴金属を、酸化コバルト、酸化ニッケルなどに担持した触媒を調製し、色々な触媒反応を試す。活性種の状態について、粉末X線回折、透過型電子顕微鏡、X線光電子分光、X線吸収分光、比表面積などの測定を行い検討する。

4. 研究成果

酸化コバルト担持金ナノ粒子(Au/Co₃O₄)は、共沈法により調製した。具体的には塩化金(III)酸四水和物及び硝酸コバルト(II)四水和物を1:19のモル比で含む水溶液を、炭酸ナトリウム水溶液に加え、70℃で1時間攪拌した。生じた沈殿をろ過、洗浄、乾燥後、空气中で300℃、4時間焼成することにより、Au/Co₃O₄を得た。得られた触媒は透過型電子顕微鏡(TEM)観察より、直径30nm程度のCo₃O₄上に5nm程度の金ナノ粒子が固定化されていることを確認した。触媒の前処理は、Au/Co₃O₄を反応溶液に入れ、オートクレーブ中、水素加圧(2MPa)下、100℃で3時間攪拌することにより行い、担体金属であるCo(II、III)をCo(0)に還元させた。Co K端のX線吸収微細構造(XAFS)測定を行った結果、Au/Co₃O₄は標準試料のCo₃O₄とほぼ同様のXANESスペクトルを示した(Fig. 1b)³。それに対し、前処理を行った触媒ではCo₃O₄に由来する7.726 keVのホワイトラインが消失し、Co foilと類似したスペクトルを示した(Fig. 1c)。さらにCo K端の動径構造分布関数からも、前処理後の触媒では1.7ÅのCo-O結合に

由来するピークが消失し、2.1ÅのCo-Co結合に由来するピークのみが現われたことから、担体のCo₃O₄はCo(0)に還元されたことが示唆された(Fig. 2)。昇温還元(H₂-TPR)測定を行うと、Co₃O₄単独の場合に比べてAu/Co₃O₄では、Co(III)からCo(II)、Co(II)からCo(0)への還元温度がともに低下したことから(Fig. 3)、Auによる担体金属の還元促進作用が明らかになり、Auナノ粒子の存在により、穏やかな条件でCo(0)活性種を発生させることができる。

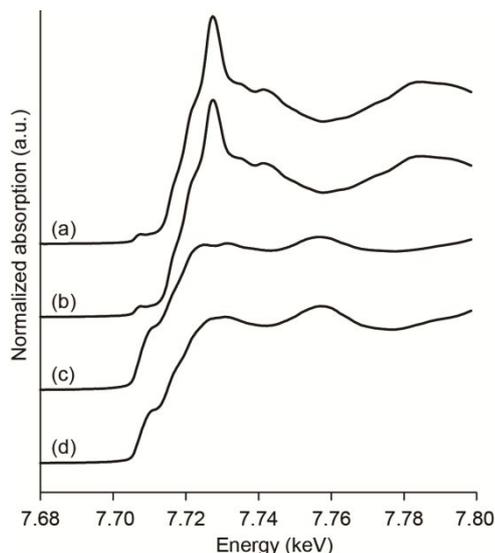


Fig. 1 Co K-edge XANES spectra of (a) Co₃O₄, (b) Au/Co₃O₄, (c) Au/Co₃O₄ after H₂ treatment (H₂ 2 MPa, 100 °C, 3 h), and (d) Co foil.

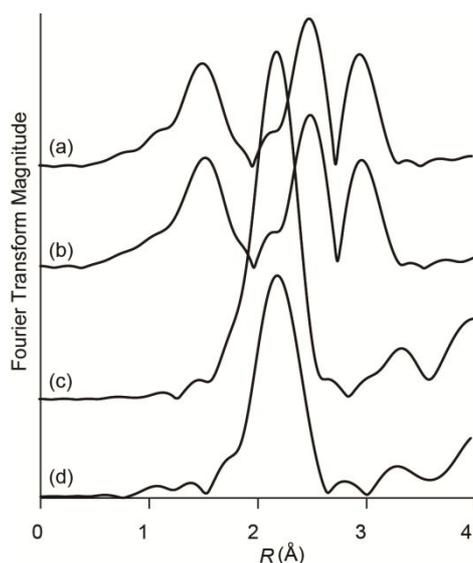


Fig. 2 k^3 -Weighted Co K-edge radial structure functions of (a) Co₃O₄, (b) Au/Co₃O₄, (c) Co foil, and (d) Au/Co₃O₄ after H₂ treatment (H₂ 2 MPa, 100 °C, 3 h).

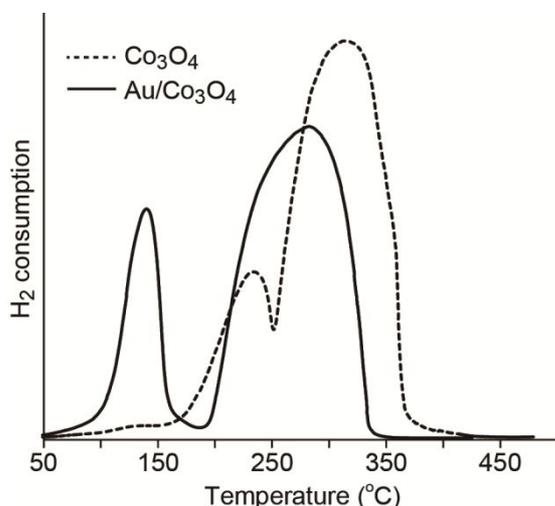


Fig. 3 H₂-TPR profiles of Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ in a flow of 5% H₂/Ar (50 mL/min).

酸化ニッケル担持金ナノ粒子(Au/NiO)も Au/Co₃O₄ と同様に共沈法により調製した。Au/NiO をオートクレーブ中、水素加圧(2 MPa)下、100 °C で2時間攪拌することによって Ni(II)を Ni(0)に還元させた(Au-Ni-1)。一方で、Au/NiO を水素還元処理して Ni(0)を発生させるのとは別に、Au(III)と Ni(II)の共沈物を乾燥後すぐに 300 °C で水素を流通させて触媒を調製した(Au-Ni-2)。Ni K 端 XAFS 測定の結果、XANES スペクトルにおいて Ni(II)に由来する 8.348 keV のホワイトラインが Au-Ni-1、Au-Ni-2 とともに消失し、担体金属である Ni(II)は Ni(0)に還元されたことを確認した(Fig. 4)。更に共沈物を水素還元処理した Au-Ni-2 の Au L₃ 端での動径構造関数は Au-Au 結合(2.42、2.8 Å)とも Au-O 結合(1.6 Å)とも異なる位置(2.2 Å)にピークが観測された(Fig. 5)。これらの触媒の HAADF-STEM 観察を行うと、Au/NiO では直径 5 nm 程度の NiO 粒子上に平均粒子径 4-5 nm 程度の金ナノ粒子が固定化されているのに対し、Au-Ni-1 では金ナノ粒子が凝集して 10 nm 以上に大きくなっていった。一方で Au-Ni-2 では金ナノ粒子の存在は認められず、わずかに白く明るい部分が筋状に見られるのみであった。エネルギー分散型 X 線分光(EDX)分析を行うと、Au-Ni-1 では白く明るい部分は Au と Ni、少し暗く見える部分は Ni に由来するピークが観測された。Au-Ni-2 では白く明るい部分(3)、少し暗い部分(4)ともに Au と Ni 両方に由来するピークが見られたことから(Fig. 6d-3、4)、Au はより小さなクラスターとして Ni 中に分散して存在していることが示唆された。

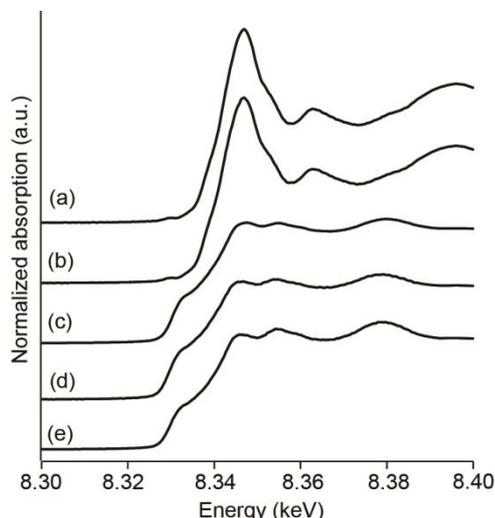


Fig. 4 Ni K-edge XANES spectra of (a) NiO, (b) Au/NiO, (c) Au-Ni-1, (d) Au-Ni-2, (e) Ni foil.

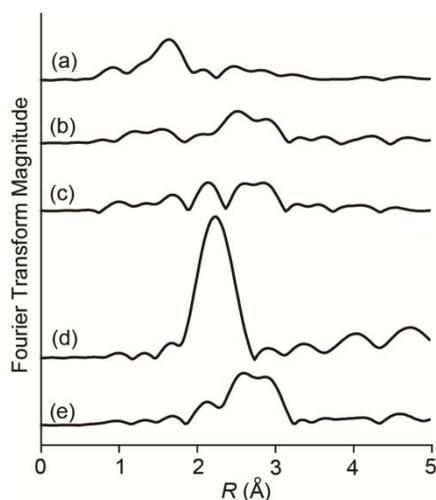
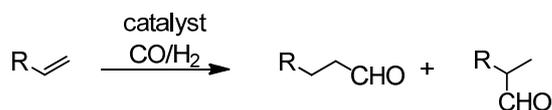


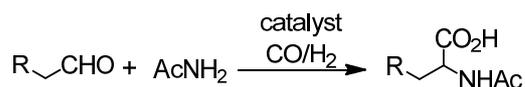
Fig. 5 k^3 -Weighted Au L₃-edge radial structure functions of (a) Au(OH)₃, (b) Au/NiO, (c) Au-Ni-1, (d) Au-Ni-2, and (e) Au foil.

既に述べたように、Au/Co₃O₄ から Co(0) 活性種を発生させることができる(Fig. 9)。この活性種は一酸化炭素の存在下では、均一系のコバルトカルボニル錯体に相当する触媒作用を示す。同じ反応条件下では均一系触媒とおおむね同等の触媒活性を示すが、均一系触媒が持つ弱点をカバーすることができる。例えば、ヒドロホルミル化反応においてコバルトカルボニル錯体を触媒に用いた場合、金属コバルトが凝集して失活してしまうのを防ぐために 30 MPa などの高圧の一酸化炭素が必要になるのに対し、この触媒系では 4 MPa という低圧でも失活せずに反応を行うことができる(Fig. 10)^{8, 9}。アミノ酸の製造法として重要なアミドカルボニル化でも、均一系では 15 MPa 必要なところを 4 MPa にすることができる¹⁰。凝集による失活の心配が少ない固体触媒の利点といえる。ヒドロホルミル化では

反応溶液をデカンテーションして過することにより4回の触媒の再使用を行った。また上澄み液では反応が進行しないことも確認した。



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 30 MPa, 200 °C, $n/i = 2\sim 3$
 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$: 4.0 MPa, 100–150 °C, $n/i = 2\sim 3$



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 15 MPa, 150 °C
 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$: 4.0 MPa, 80–100 °C

Fig. 10. Au/Co₃O₄ and Co₂(CO)₈ catalyzed hydroformylation and amidocarbonylation.

った。また上澄み液では反応が進行しないことも確認した。プロピレンのヒドロホルミル化は数百万トン規模で行われている反応であるが、工業的には均一系 Rh 錯体触媒が用いられている。

既に述べたように、ニッケルはコバルトと異なり金と合金を形成する。こうして得られた金ニッケル合金 Au—Ni-1 と Au—Ni-2 を用いた触媒反応について検討した。水素化条件下で、ベンジルアルコールの OH 基を還元的に除去する反応について各種の触媒を用いて検討したところ、これらの合金触媒が有効であることがわかった (Table 1)⁴。より合金化が進んだ Au—Ni-2 の方が Au—Ni-1 より活性、選択性ともに高く6時間でほぼ定量的に生成物が得られる (Entries 1–4)。

Table 1. Hydrogenolysis of 2-phenylethanol with various catalysts.

Entry	Catalyst	Time/h	Conv./%	Yield/%
1	Au—Ni-1	3	39	36
2	Au—Ni-1	6	64	63
3	Au—Ni-1	24	99	98
4	Au—Ni-2	6	99	98
5	Raney Ni	3	16	15
6	NiO	3	0	0
7	Au/TiO ₂	3	0	0
8	Pd/C	12	99	72

以上のように、金が卑金属酸化物担体の還元を促進し、安定な活性種を発生させたり合金を形成したりして、これまで知られていなかった新たな触媒作用を発揮することがわかった。貴金属ナノ粒子としてパラジウムを用いることも可能である。金は担体効果が大きい触媒として知られているが、

さらに多様な効果をもたらした新たな触媒機能の発見につながるものと考えている。

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10件)

Hamasaki, A.; Yasutake, Y.; Norio, T.; Ishida, T.; Akita, T.; Ohashi, H.; Yokoyama, T.; Honma, T.; Tokunaga, M. Cooperative Catalysis of Palladium Nanoparticles and Cobalt Oxide Support for Formylation of Aryl Iodides under Syngas Atmosphere, *Appl. Catal. A Gen.*, 469, 査読有 2014, 146-152. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.09.043

石田玉青, 濱崎昭行, 徳永信, 金ナノ粒子による担体還元促進作用と新たな触媒機能、触媒(特集「貴金属触媒の精密構造制御とその活用」), 55, 査読有 2013, 195-200. <http://ci.nii.ac.jp/naid/40019783916>

Nishikawa, H.; Kawamoto, D.; Yamamoto, Y.; Ishida, T.; Ohashi, H.; Akita, T.; Honma, T.; Hamasaki, A.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M. Promotional effect of Au on reduction of Ni(II) to form Au-Ni alloy catalysts for hydrogenolysis of benzylic alcohols, *J. Catal.*, 307, 査読有 2013, 254-264. DOI:org/10.1016/j.jcat.2013.07.027.

Liu, X.; Hamasaki, A.; Yamane, Y.; Aikawa, S.; Ishida, T.; Haruta, M.; Tokunaga, M. Gold Nanoparticles Assisted Formation of Cobalt Species for Intermolecular Hydroaminomethylation and Intramolecular Cyclocarbonylation of Olefins, *Catal. Sci. Tech.*, 3, 査読有 2013, 3000 -3006. DOI: 10.1039/C3CY00336A

Ishida, T.; Yanagihara, T.; Liu, X.; Ohashi, H.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Oji, H.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M. Synthesis of higher alcohols by Fischer-Tropsch synthesis over alkali metal-modified cobalt catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, 458, 査読有 2013, 145 -154. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.042

濱崎昭行, 石田玉青, 徳永信, 酸化物担持金ナノ粒子による新たな触媒機能, 有機合成化学協会誌, 71, 査読有 2013, 443 - 451. <http://dx.doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.71.443>

川本大祐, 西川裕昭, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 小林康浩, 濱崎昭行, 石田玉青, 岡上吉広, 徳永信, 横山拓史. X線吸収分光法と¹⁹⁷Au Mössbauer 分光法を組み合わせた金属酸化物担持金触媒のキャラクタリゼーション: 金合金生成の確認

X線分析の進歩, 43 査読有 2012, 43, 293-302. ISSN:0911-7806

西川裕昭, 川本大祐, 大橋弘範, 陰地宏, 本間徹生, 小林康浩, 岡上吉広, 濱崎昭行, 石田玉青, 横山拓史, 徳永信, 酸化ニッケル担持金触媒の状態分析. X線分析の進歩, 43 査読有 2012, 43, 285-292. ISSN:0911-7806

Hamasaki, A.; Muto, A.; Haraguchi, S.; Liu, X.; Sakakibara, T.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M. Cobalt oxide supported gold nanoparticles as a stable and readily-prepared precursor for the in situ generation of cobalt carbonyl like species, Tetrahedron Lett. 52, 査読有 2011, 52, 6869-6872. DOI:10.1016/j.tetlet.2011.09.067

Liu, X.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Tokunaga, M. Anti-ASF distribution in Fischer-Tropsch Synthesis over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor, Catal. Today, 175, 査読有 2011, 494-503. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.030

[学会発表](計 9件)

徳永信, 金を助触媒としたハイパフォーマンスな有機合成, 第3回公開シンポジウム「ナノ界面が生み出す次世代機能」, 東京, 12月16日(2013)

徳永信, 金ナノ粒子による担体酸化物の還元促進効果を利用した触媒反応, 第110回触媒討論会, 福岡, 9月26日(2012)

A. Hamasaki, X. Liu, A. Muto, T. Ishida, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, Au/Co304 catalyzed hydroaminomethylation and related carbonylations, The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (Gold2012), Post Conference, Kyoto, 9月10日(2012)

Makoto Tokunaga, Organic Transformations by Metal Oxide Supported Heterogeneous Gold Catalysts, The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (Gold2012), CREST Symposium, Tokyo, 9月8日(2012)

Makoto Tokunaga, Synergistic effect of gold nano-particle and oxide supports for catalytic reactions, The 4th Pusan National Univ. Global COE Kyushu Univ. Joint Symposium on Molecular Science and Technology, Busan, Korea, 12月21日(2011)

徳永信, 酸化物担持金ナノ粒子触媒による有機合成および炭素資源変換反応, 新化学技術推進協会, 先端化学・材料技術部会・高選択性反応分科会, 東京, 12月1日(2011)

則尾貴史・安武祐太郎・濱崎昭行・石田玉青・大橋弘範・徳永信, 酸化コバルト担持パラジウム触媒によるヨウ化アールのホルミル化, 第108回触媒討論会, 北見, 9月20日(2011)

Makoto Tokunaga, Syngas Transformation By Cobalt Oxide Supported Gold Nanoparticle Catalysts, 14th Asian Chemical Congress 2011, Contemporary Chemistry for Sustainability and Economic Sufficiency, Bangkok, Thailand, 9月6日(2011)

徳永信, 酸化物担持金属ナノ粒子の触媒機能を探る, 第23回若手研究者のためのセミナー, 有機合成化学協会九州山口支部, 福岡, 8月27日(2011)

[図書](計 0件)

[産業財産権]
出願状況(計1件)

名称: N-アシルアミノ酸の製造方法
発明者: 徳永信, 石田玉青, 濱崎昭行, 柳原達也, 小林可奈
権利者: 九州大学, 住友化学
種類: 特許出願
番号: 2013-72524
出願年月日: 2013年3月29日
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳永信 (TOKUNAGA, Makoto)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 40301767

(2) 研究分担者

石田玉青 (Ishida, Tamao)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号: 90444942

(2) 研究分担者

濱崎昭行 (Hamasaki, Akiyuki)
九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号： 00515174

(3)連携研究者 ()

研究者番号：