

平成 28 年 5 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286012

研究課題名(和文)革新的金属微粒子触媒の開発

研究課題名(英文)Development of new metal nanoparticle catalysts

研究代表者

浅尾 直樹 (Asao, Naoki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60241519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を行った結果、Pd-Ni-Pアモルファス微粒子やPd-P@Ptコアシェル微粒子など、安価なリンを含む様々な金属ナノ粒子の開発に成功した。これら微粒子をメタノール酸化反応やギ酸分解反応の電極触媒として利用したところ、リンの効果により高い触媒活性と優れた耐久性を併せ持つ有用な触媒として機能することを見出した。更に本研究の過程で新たな酸化物ナノ材料の作製法を開発し、様々なナノ材料酸化物の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded to prepare several types of nanoparticles having less expensive phosphorus, such as Pd-Ni-P amorphous nanoparticles and Pd-P@Pt core shell nanoparticles. These nanoparticles behaved as efficient electrocatalysts in methanol oxidation and degradation of formic acid. Furthermore, a new fabrication method of fine metal oxide nanomaterials was developed on the basis of this research.

研究分野：材料化学

キーワード：金属微粒子 アモルファス 触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境への負荷が少ないグリーン触媒の開発は、エネルギー問題や環境問題を克服するための最重要課題の一つである。特に回収再利用が容易な不均一系触媒がその中心的役割を担うことが期待されており、最近申請者の多孔質材料の研究も注目を浴びている(文献 1-2)。一方金属微粒子は固体触媒の中で最も研究されている触媒形態の一つである。様々な用途で利用価値があり優れた触媒活性を有するが、その反面、凝集による触媒活性の失活や、リーチングによる生成物の汚染という大きな問題があり、耐久性の向上が重要な問題となっている。例えばパラジウム微粒子触媒は、様々な医薬品や機能性材料の合成において工業的に重要な触媒であるが、その反面溶出しやすく、生成物からスカベンジャーなどで取り除く必要があり、これが効率の低下につながる大きな要因となっている。一方金属ガラスは、ガラス転移を示す非晶質の金属材料である。一般的な金属は多結晶体であるため結晶粒界や格子欠陥が存在し、これが金属の強度を下げる大きな要因となる。これに対し金属ガラスでは結晶粒界が存在せず、そのため優れた耐久性や耐食性を有する(文献 3)。同時に、原子配列のランダムさにより金属表面は準安定状態となり、高い触媒活性が期待される。以前高橋らは、バルク状の金属ガラスを用いると、通常のアモルファス合金と比べてメタノールの水蒸気改質活性が向上することを報告している(文献 4)。しかし金属ガラスを微粒子触媒として有機合成に利用した報告例はなかった。

(2) 研究代表者は、Pd-Ni-P バルク状金属ガラスから選択的に Ni と P を溶出させ多孔質化したバルク状のパラジウム材料が、鈴木カップリング反応や Heck 反応において優れた触媒として機能することを見出し、有機合成化学におけるその触媒的利用価値を初めて明らかにした(文献 5-6)。しかし多孔質体は金属ガラスではなく多結晶体である。そこで申請者は、金属ガラス状の微粒子を作成することができれば、その特異な高密度非晶質構造により従来の微粒子とは異なる高い触媒活性と耐久性、耐リーチング性が得られると考えた。そこで本申請研究ではまず様々な金属ガラス微粒子を作成し、その構造やガラス転移等の物性を明らかにし、続いてそれらの触媒活性について、特にパラジウム基と白金基微粒子に研究対象を絞り、カップリング反応や燃料電池の電極触媒としての効率と耐久性を明らかにしようと考えた。

2. 研究の目的

(1) 金属ガラスはどの金属の組み合わせからでも作成できるわけではなく、作成には 3 成分以上の多元系、各成分の原子寸法規則、各成分が化合物形成能を有する、という 3 つの経験則を満たす必要がある。そこで、ま

ずこれまでに報告された金属ガラスを参考にして、同じ金属成分の微粒子を作成し、それが金属ガラスとしての性質を示すかどうかについて物性評価を行う。バルク体の金属ガラスでは、金属自体を溶解炉で溶解して作成するが、本研究の微粒子は、一般的な微粒子作製法に従い、金属錯体を還元して作成する。実際申請者は、予備実験として、既に金属ガラスとして報告されている Pd-Ni-P 合金を参考にして、同じ成分の微粒子の作成を試みた。その結果、平均粒子径 6.5nm の微粒子が得られ、制限視野回析による観測ではハローパターンが得られたことから、期待通り本触媒がアモルファス状の合金微粒子であることを示唆する結果が得られた。今後本金属材料の熱量測定によるガラス転移の観測などを行い、金属ガラスとしての性質を明らかにすると共に、様々な担体を用いて担持触媒とする。このように本申請研究ではこの予備実験の結果を足掛かりに、特にパラジウム基と白金基の金属ガラスを中心に、様々なガラス状金属微粒子を開発し、その成分比や粒子径の変化による物性の変化を明らかにする。

(2) 上記手法で作成した金属ガラス微粒子の触媒活性と耐久性、耐リーチング性について検討を行う。パラジウム基の金属微粒子は、鈴木カップリングや Heck 反応など工業的に重要な炭素骨格形成反応に、白金基の金属ガラスは、燃料電池の電極反応に利用する。触媒量をどこまで微量化できるか、反応前後で構造に変化があるか、溶媒への金属の溶出があるかについて検討し、有用性を明らかにする。更に金属の組成比を系統的に変化させ、触媒機能と耐久性との相関を明らかにし、従来型の微粒子金属と比較して、金属ガラス構造が与える影響を明らかにする。特に金属ガラスでは原子が高密度でランダムに配列しているために、同じ金属基の微粒子でも、従来型と金属ガラスでは触媒活性が大きく異なることが期待される。また異種金属によるシナジー効果についても検討を行い、金属ガラスとしての優位性を明らかにする。

3. 研究の方法

金属ガラス形成には、3 つの経験則を満たすことが必要である。しかし、現在利用できる広義の意味での金属の元素数を 78 とすると、元素間の組み合わせによる合金系の総数は、2 元型で 6006、3 元型で 456456、4 元型で 43234200 となり、金属ガラスが生成する合金系は 3 元型に限っても軽く数百種類を超えることが知られている。それこそ 4 元型以上となれば金属ガラスは無限に存在すると考えられる。本研究課題では、このように多様な金属ガラスを微粒子化することにより、優れた活性および耐久性を有する革新的微粒子触媒の開発を目指しているが、研究期間を勘案して、特にパラジウム基と白金基の

金属ガラスに研究対象を絞り研究を行う。

4. 研究成果

(1) バルク状の Pd-Ni-P アモルファス合金は、通常が多結晶金属と異なり、結晶粒界や格子欠陥が存在しないため、優れた耐久性を有することが知られている。そこで今回同じ成分からなる合金微粒子を化学的プロセスで作成し、その構造解析と触媒活性について検討を行った。その結果、還元剤や界面活性剤等を選ぶことにより、粒子径が 6、8、11、17nm に揃った 4 種類の合金微粒子を作成することに成功した。これらは STEM-EELS、HRTEM、SAED 等による解析から、均一なアモルファス構造であることを確認した。また、8 nm の微粒子を比表面積の大きな炭素上に担持して、メタノールの電解酸化用電極触媒として活性評価を行ったところ、初期段階では市販の Pd/C とほぼ同程度の触媒活性を示したが、CV による掃引を 400 回繰り返したところ、Pd/C の触媒活性は半分程度に大きく低下したが、Pd-Ni-P/C では 3.5% しか低下しなかった。また、アニーリングにより一部を結晶化させた Pd-Ni-P/C でも検討を行ったところ、初期段階ではアモルファスよりも活性が高いものの、やはり繰り返し酸化反応を行うと活性の大きな低下が見られた。これらの結果は耐久性の向上にアモルファス構造が重要であることを示している。また、リンを含まない結晶状の Pd-Ni/C では活性、耐久性ともに低い結果となったことから、3 元素によるシナジー効果の重要性についても明らかにした。

(2) Pd-P 微粒子を白金でコーティングした Pd-P@Pt コアシェル型微粒子を作製した。本材料は TEM、エネルギー分散型 X 線装置によるラインスキャン分析、ICP-MS、XPS 等により構造を確認した。次に本材料をギ酸分解反応の電極触媒として利用した。通常本反応は Pd 微粒子が優れた電極触媒として知られているが、耐久性が低いことが問題となっていた。これに対し本材料は高い活性と耐久性を有する優れた触媒として機能することを見出した。

<引用文献>

1. Fujita, T.; Guan, P. F.; McKenna, K.; Lang, X. Y.; Hirata, A.; Zhang, L.; Tokunaga, T.; Arai, S.; Yamamoto, Y.; Tanaka, N.; Ishikawa, Y.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Chen, M. W., Atomic origin of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nature Mater.*, 2012, 11, 775-780.
2. Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbateer, Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A., Nano-structured Materials Catalyst:

Nanoporous Gold Catalyzed Oxidation of Organosilanes with Water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 10093-10095.

3. 井上明久, バルク金属ガラスの材料科学と工学, シーエムシー出版, 2008.
4. Takahashi, T.; Kawabata, M.; Kai, T.; Kimura, H.; Inoue, A. *Mater. Trans.* **2006**, 47, 2081-2085.
5. Kaneko, T.; Tanaka, S.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 252, 2927.
6. Tanaka, S.; Kaneko, T.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5985.

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)

1. Ishikawa, Y.; Takeda, M.; Tsukimoto, S.; Nakayama, S. K.; Asao, N. Cerium Oxide Nanorods with Unprecedented Low-Temperature Oxygen Storage Capacity, *Adv. Mater.*, 査読有, **2016**, 28, 1467-1471. DOI: 10.1002/adma.201504101
2. Zhao, J.; Xu, Z.; Oniwa, K.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. FeCl₃-Mediated Oxidative Spirocyclization of Difluorenylidene Diarylethanes Leading to Dispiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-]indene-10',9'-fluorene]s, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2016**, 55, 259-263. DOI: 10.1002/anie.201507794
3. Han, P.; Akagi, K.; Canova, F. F.; Shimizu, R.; Oguchi, H.; Shiraki, S.; Weiss, P. S.; Asao, N.; Hitosugi, T. Self-Assembly Strategy for Fabricating Connected Graphene Nanoribbons, *ACS Nano*, 査読有, **2015**, 9, 12035-12044. DOI: 10.1021/acsnano.5b04879
4. Asao, N. Nanocatalysts Fabricated by a Dealloying Method, *Chem. Rec.*, 査読有, **2015**, 15, 964-978. DOI: 10.1002/tcr.201500204
5. Ishikawa, Y.; Tsukimoto, S.; Nakayama, S. K.; Asao, N. Ultrafine Sodium Titanate Nanowires with Extraordinary Sr Ion-Exchange Properties, *Nano Lett.*, 査読有, **2015**, 15, 2980-2984. DOI: 10.1021/nl504820c
6. Minato, T.; Kajita, S.; Pang, L. C.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Nakakayama, T.; Kawai, M.; Kim, Y. Tunneling Desorption of Single Hydrogen on the

- Surface of Titanium Dioxide, *ACS Nano*, 査読有, **2015**, *9*, 6837-6842. DOI: 10.1021/acs.nano.5b01607
7. Han, P.; Akagi, K.; Canova, F. F.; Mutoh, H.; Shiraki, S.; Iwaya, K.; Weiss, P. S.; Asao, N.; Hitosugi, T. Reply to "Comment on 'Bottom-Up Graphene-Nanoribbon Fabrication Reveals Chiral Edges and Enantioselectivity'" , *ACS Nano*, 査読有, **2015**, *9*, 3404-3405. DOI: 10.1021/acs.nano.5b01687
 8. Packwood, D. M.; Oniwa, K.; Jin, T.; Asao, N. Charge transport in organic crystals: Critical role of correlated fluctuations unveiled by analysis of Feynman diagrams, *J. Chem. Phys.*, 査読有, **2015**, *142*, 144503. DOI: 10.1063/1.4916385
 9. Si, W.; Zhang, X.; Lu, S.; Yasuda, T.; Asao, N.; Han, L.; Yamamoto, Y.; Jin, T. Manganese powder promoted highly efficient and selective synthesis of fullerene mono- and biscycloadducts at room temperature, *Sci. Rep.*, 査読有, **2015**, *5*, 13920 DOI: 10.1038/srep13920
 10. Ketov, S. V.; Shi, X.; Xie, G.; Kumashiro, R.; Churyumov, A. Y.; Bazlov, A. I.; Chen, N.; Ishikawa, Y.; Asao, N.; Wu, H.; Louzguine-Luzgin, D. V. Nanostructured Zr-Pd Metallic Glass Thin Film for Biochemical Applications *Sci. Rep.*, 査読有, **2015**, *5*, 7799. DOI: 10.1038/srep07799K
 11. Wagh, Y. S.; Asao, N. Selective Transfer Semihydrogenation of Alkynes with Nanoporous Gold Catalysts, *J. Org. Chem.*, 査読有, **2015**, *80*, 847-851. DOI: 10.1021/jo502313d
 12. Yudha, S.; Kusuma, S.; Asao, N. Aerobic oxidation of hydroxylamines with nanoporous gold catalyst as an efficient synthetic method of nitrones, *Tetrahedron*, 査読有, **2015**, *71*, 6459-6462 DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.094
 13. Han, P.; Akagi, K.; Canova, F. F.; Mutoh, H.; Shiraki, S.; Iwaya, K.; Weiss, P. S.; Asao, N.; Hitosugi, T. Bottom-Up Graphene-Nanoribbon Fabrication Reveals Chiral Edges and Enantioselectivity, *ACS Nano*, 査読有, **2014**, *8*, 9181-9187. DOI: 10.1021/nn5028642
 14. Packwood, D. M.; Jin, T.; Fujita, T.; Chen, M.; Asao, N. Mixing time of molecules inside of nanoporous gold, *SIAM J. Appl. Math.*, 査読有, **2014**, *74*, 1298-1314. DOI:10.1137/130919908
 15. Zhao, M.; Abe, K.; Yamaura, S.; Yamamoto, Y.; Asao, N. Fabrication of Pd-Ni-P Metallic Glass Nanoparticles and Their Application as Highly Durable Catalysts in Methanol Electro-oxidation, *Chem. Mater.*, 査読有, **2014**, *26*, 1056-1061. DOI: 10.1021/cm403185h
 16. Zhao, J.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. Pd-Catalyzed Synthesis of 9,9'-Bifluorenylidene Derivatives via Dual C-H Activation of Bis-biaryl Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **2014**, *136*, 9540-9543. DOI: 10.1021/ja503252k
 17. Zhao, J.; Oniwa, K.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. Pd-Catalyzed Cascade Crossover Annulation of o-Alkynyl-arylhalides and Diarylacetylenes Leading to Dibenzo[a,e]pentalenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **2013**, *135*, 10222-10225. DOI: 10.1021/ja403382d
 18. Tanaka, S.; Minato, T.; Ito, E.; Hara, M.; Kim, Y.; Yamamoto, Y.; Asao, N. Selective Aerobic Oxidation of Methanol in the Coexistence of Amines by Nanoporous Gold Catalyst: Highly Efficient Synthesis of Formamides, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **2013**, *19*, 11832-11836. DOI: 10.1002/chem.201302396
 19. Ishikawa, Y.; Yamamoto, Y.; Asao, N. Selective hydrosilylation of alkynes with a nanoporous gold catalyst, *Catal. Sci. Tech.*, 査読有, **2013**, *3*, 2902-2905. DOI: 10.1039/C3CY00242J
 20. Oniwa, K.; Kanagasekaran, T.; Jin, T.; Akhtaruzzaman, M.; Yamamoto, Y.; Tamura, H.; Hamada, I.; Shimotani, H.; Asao, N.; Ikeda, S.; Tanigaki, K. Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **2013**, *1*, 4163-4170. DOI: 10.1039/C3TC30220B
 21. Tamura, H.; Hamada, I.; Shang, H.; Oniwa, K.; Akhtaruzzaman, M.; Jin, T.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Kanagasekaran, T.; Shimotani, H.; Ikeda, S.; Tanigaki, K. Theoretical Analysis on the Optoelectronic Properties of Single Crystals of Thiophene-furan-phenylene Co-Oligomers: Efficient Photo-luminescence due to Molecular Bending, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **2013**, *117*, 8072-8078. DOI: 10.1021/jp400646n
 22. Igarashi, T.; Fujinami, S.; Nishi, T.; Asao, N.; Nakajima, K. Nanorheological Mapping of Rubbers by Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, 査読有,

〔学会発表〕(計67件)

1. Asao, N. Fabrication and Application of 1D Metal Oxide Nanostructures with Dealloying Methods, IEEE NANO 2016, 2016.8.22-2016.8.25. 「仙台国際センター(宮城県・仙台市)」
2. Asao, N. Nanostructured porous materials as efficient catalyst for molecular transformations, EMN Meeting on Mesoporous Materials, 2016.6.13-2016.6.17. 「プラハ(チェコ)」
3. Asao, N. Fabrication and Application of Fine Metal Oxide 1D-nanomaterials for Green Chemistry, AMIS 2016, 2016.2.22-2016.2.24. 「仙台国際センター(宮城県・仙台市)」
4. Asao, N.; Ishikawa, Y.; Tsukimoto, S.; Nakayama, K. Fabrication of fine sodium titanate nanowires with high Sr ion exchange properties, PACIFICHEM 2015, 2015.12.15-2015.12.20. 「ホノルル(米国)」
5. Asao, N. Fabrication of Fine Sodium Titanate Nanowires with Remarkable Sr Ion-Exchange Properties, Frontier 2015, 2015.11.29-2015.12.3. 「東北大学(宮城県・仙台市)」
6. Asao, N. Fabrication of fine sodium titanate nanowires based on the dealloying techniques, 2015 International Symposium for Advanced Materials Research, 2015.8.16-2015.8.20. 「日月潭(台湾)」
7. Asao, N. Fabrication of Fine Sodium Titanate Nanowires with High Sr Ion Exchange Properties, 22nd International Symposium on Metastable Amorphous, 2015.7.13-2015.7.17. 「パリ(フランス)」
8. Asao, N. Nanoporous gold catalysts for selective chemical transformations, AIMR-Cambridge Workshop, 2014.12.9-2014.12.10. 「ケンブリッジ(英国)」
9. Asao, N. Selective Reactions with Nanoporous Gold Catalyst, Vietnam Malaysia International Chemical Congress, 2014.11.7-2014.11.11. 「ハノイ(ベトナム)」
10. Asao, N. Metallic glass nanoparticles as effective catalysts for organic transformations, 18th Malaysian International Chemical Congress, 2014.11.3-2014.11.5. 「クアラルンプール(マレーシア)」
11. Asao, N. Metallic glass nanoparticles as effective catalysts for selective

molecular transformations, 第16回有機金属化学および配位化学に関する日刊合同シンポジウム, 2014.10.24-2014.10.25. 「東北大学(宮城県・仙台市)」

12. 浅尾直樹 アモルファス合金ナノ材料触媒を用いた分子変換反応の開発, 化学系学協会東北大会, 2014.9.20-2014.9.21. 「山形大学(山形県・米沢市)」
13. Asao, N. Nanoporous Gold as an Effective Catalyst for Selective Molecular Transformations, Sixth Joint Workshop on Frontier Materials, 2013.12.1-2013.12.5. 「東北大学(宮城県・仙台市)」
14. Asao, N.; Tanaka, S.; Yamamoto, Y. Direct N-Formylation of Amines with Methanol by Nanoporous Gold Catalyst, The 8th International Symposium on Integrated Synthesis, 2013.11.29-2013.12.1. 「東大寺総合文化センター(奈良県・奈良市)」
15. Asao, N. Metallic glass nanoparticles as effective catalysts for selective molecular transformations, AIMR-Cambridge Workshop, 2013.11.20-2013.11.22. 「ロンドン(英国)」

〔図書〕(計2件)

1. Asao, N.; Hatakeyama, N.; Yamamoto, Y. Gold Catalysis: An Homogeneous Approach, Imperial College Press, London, 2014, 137-174, ISBN-13: 978-1848168527.
2. Asao, N.; Ishikawa, Y. Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction, John Wiley & Sons, Hoboken, 2013, 379-398, ISBN: 978-1-118-14892-1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅尾 直樹 (ASAO, Naoki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号: 60241519