

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820392

研究課題名(和文)複合金属ナノ粒子の形成とその触媒作用の系統的考察

研究課題名(英文)Systematic Studies on Synthesis and Catalysis of Multi-composite Nano-catalyst

研究代表者

西村 俊(Nishimura, Shun)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：20610067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：様々なバイメタル金属ナノ粒子の実験的な系統的評価として、イオン化ポテンシャル、混合金属比、粒子保護剤や担体の種類等に着目した検討を実施した。その結果、イオン化ポテンシャルに基づく探索が高活性触媒の選定に有効であること、混合金属比の違いにより活性中心へのリガンド効果に違いが生じ触媒性能が大きく変化すること、粒子保護剤や担体の種類により活性点環境(安定性、電荷、溶媒親和性、局所構造等)が制御できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：On the basis of various identical contents such as ionic energy potential value, mixed-metal ratio, kinds of capping agent or supports, the systematic investigations of catalytic properties on the multi-composite nano-catalyst have been examined. This study indicated that (i) the ionic energy potential value would be a nice function to survey the performance of various bimetallic nanoparticle catalysts, (ii) the metal ratio influenced on the internal electron transfer phenomena in the bimetallic nanoparticle catalysts, and (iii) the kinds of capping agent and support have crucial roles for local environment around the catalytic active center, and these (ii and iii) controlled the catalytic function on the multi-composite nano-catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：複合金属ナノ粒子触媒 系統的評価 バイメタル触媒 選択酸化反応 バイオマス変換反応

て調製した AuPd-PVP/HT 触媒および AuPd-DDAO/HT 触媒を, 1,6-ヘキサジエジオールの選択酸化反応に適用した. 調製条件および反応条件の最適化の結果, Au₄₀Pd₆₀-DDAO/HT 触媒が, 歴代最高の収率 81%・選択率 93%で 6-ヒドロキシカプロン酸を生成できた. この時, Au/Pd 混合比の他に粒子保護剤の種類により触媒活性が大きく異なる挙動が認められた. 局所構造解析の結果, 均質な AuPd 合金を生成する PVP, PVA 粒子保護剤に対し, DDAO 粒子保護剤ではコアシェル構造が形成されており, 特異なナノ構造の形成により, 本触媒反応系の選択性が大きく左右されることが明らかとなった(発表論文③⑤).

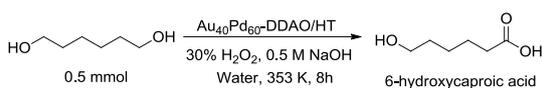


図 3 1,6-ヘキサジエジオールの選択酸化反応

③ 粒子保護剤を用いずに調製した AuPd/C 触媒が, 常圧水素によるバイオマス由来フルアルデヒドの水素化分解反応に対して優れた性能を発揮し, Au₅₀Pd₅₀/C 触媒にて収率 96%で DMF を実現した. Au/Pd 混合比の違いにより AuPd 合金化の割合が異なること, Pd モノメタルナノ粒子よりも AuPd バイメタルナノ粒子触媒の方が反応の進行が速まること等を明らかとした(発表論文⑮).

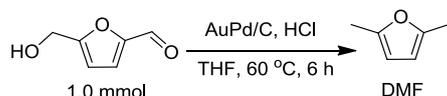


図 4 5-ヒドロキシメチルフルフラールの水素化分解反応

(3) AuPd 以外の複合ナノ粒子触媒を用いた反応系への応用展開

① 調製条件が異なる AuPd-PVP/HT による酸化反応(発表論文⑩), CuPd-PVP/HT によるアルコールの選択酸化反応(発表論文⑧), AuPd-starch/HT 触媒による水中でのポリオール選択酸化反応(発表論文⑰), 蟻酸を用いた CoPd-capping/AlOOH 触媒による水素化反応(発表論文④)をそれぞれ評価した.

② 3 種類の金属元素を複合化したトリメタル金属ナノ粒子触媒について, 種々の調製を用いて酸化反応活性評価を試みたが, 系統的な評価に見合う均質な触媒系の合成には至らなかった.

③ 金属種活性中心と担体(発表論文⑩⑪⑬⑭), 活性種中心と粒子保護剤(発表論文②⑨⑫)の複合化について, 実験的・系統的な比較・検討から, 高機能触媒の創出や触媒メカニズムの解明を実現した.

以上のように, 様々なバイメタル金属ナノ粒子の実験的な系統的評価として, イオン化ポテンシャル, 混合金属比, 粒子保護

剤や担体の種類等に注目した検討を実施した. その結果, イオン化ポテンシャルに基づく探索が高活性触媒の選定に有効であること, 混合金属比の違いにより活性中心へのリガンド効果に違いが生じ触媒性能が大きく変化すること, 粒子保護剤や担体の種類により活性点環境(安定性, 電荷, 溶媒親和性, 局所構造等)が制御できること, が明らかとなった. これらの知見は, 様々な多元素をナノスケールで高度に複合化した高機能複合金属ナノ粒子触媒の開発に大きく貢献できる成果である.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

① S. Nishimura, K. Ebitani, Recent Advances in Heterogeneous Catalysis with Controlled Nano-structured Precious Monometals, *ChemCatChem*, **2016**, in press, 査読有.

(DOI: 10.1002/cctc.201600309R1).

② S. Nishimura, K. Mizuhori, K. Ebitani, Reductive Amination of Furfural toward Furfurylamine with Aqueous Ammonia under Hydrogen over Ru-supported Catalyst, *Res. Chem. Intermed.*, **2016**, 42, 19-30, 査読有.

(DOI: 10.1007/s11164-015-2334-5).

③ J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, Change in Reactivity of Differently Capped AuPd Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Selective Oxidation of Aliphatic Diols to Hydroxycarboxylic Acids in Basic Aqueous Solution, *Catal. Today*, **2016**, 265, 231-239, 査読有.

(DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.034).

④ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Hydrothermal Preparation of Robust Boehmite-Supported

N,N-Dimethyldodecylamine

N-Oxide-Capped CoPd Catalyst for Facile Utilization of Formic Acid as a Hydrogen Source, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 2361-2369, 査読有.

(DOI: 10.1002/cctc.201500161).

⑤ J. Tuteja, S. Nishimura, H. Choudhary, K. Ebitani, Selective Oxidation of 1,6-Hexanediol to 6-Hydroxycaproic acid over Reusable Hydrotalcite Supported AuPd Bimetallic Catalysts in Basic Aqueous Media using H₂O₂ as Green Oxidant, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1862-1866, 査読有.

(DOI: 10.1002/cssc.201500255).

⑥ S. Nishimura, T. Takahashi, Y. Yakita, K. Ebitani, Preparation and Evaluation of Bimetallic Au Nano-Catalyst with Aerobic Oxidation of 1-Phenylethanol, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2015**, 1758,

mrsf14-1758-vv05-04, 査読有.

(DOI:10.1557/opl.2015.373).

⑦ M. Mohammad, S. Nishimura, K. Ebitani, Selective Aerobic Oxidation of 1,3-Propanediol to 3-Hydroxypropanoic acid using Hydrotalcite Supported Bimetallic Gold Nanoparticle Catalyst in Water, *AIP Conf. Proc.*, **2015**, 1649, 58-66, 査読有.

(DOI: 10.1063/1.4913545).

⑧ S. Nishimura, N. Yoshida, K. Ebitani, Bimetallic PdCu Nanoparticle Catalyst Supported on Hydrotalcite for Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.*, **2015**, 1760, mrsf14-1760-yy05-32, 査読有.

(DOI: 10.1557/opl.2015.58).

⑨ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Synthesis of High-value Organic acids from Sugars Promoted by Hydrothermally Loaded Cu Oxide Species on Magnesia, *Appl. Catal. B: Env.*, **2015**, 162, 1-10, 査読有.

(DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.012).

⑩ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Tailored Design of Palladium Species Grafted on Amino Functionalized Organozinc Coordination Polymer as Highly-Pertinent Heterogeneous Catalyst, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 18687-18696, 査読有.

(DOI: 10.1039/C4TA03889D).

⑪ J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, Base-free Chemoselective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines with Formic Acid as Hydrogen Source by Reusable Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 38241-38249, 査読有.

(DOI: 10.1039/C4RA06174H).

⑫ D. Tongsakul, S. Nishimura, K. Ebitani, Effect of Stabilizing Polymers on Catalysis of Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticles for Aerobic Oxidation of 1,2-Propanediol in Aqueous Solution at Room Temperature, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 11723-11730, 査読有.

(DOI: 10.1021/jp501836a).

⑬ M. Shirotori, S. Nishimura, K. Ebitani, One-Pot Synthesis of Furfural Derivatives from Pentoses using Solid Acid and Base Catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 971-978, 査読有.

(DOI: 10.1039/C3CY00980G).

⑭ J. Tuteja, H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, A Direct and Facile Synthesis of 1,6-Hexanediol from Bio-based HMF over Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst using Formic Acid as Hydrogen Source, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 96-100, 査読有.

(DOI: 10.1002/cssc.201300832).

⑮ S. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani, Selective Hydrogenation of Biomass-derived 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-Dimethylfuran (DMF) under Atmospheric Hydrogen Pressure over Carbon Supported PdAu Bimetallic Catalyst, *Catal. Today*, **2014**, 232, 89-98, 査読有.

(DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.012).

⑯ S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine, K. Ebitani, Effects of Preparation Methods and Electronic States of the AuPd Bimetallic Nanoparticles on the Activity for Aerobic Oxidation of Alcohols, *TechConnect World Technical Proc.*, **2013**, 1, 448-451, 査読無.

(ISBN: 978-1-4822-0581-7).

⑰ D. Tongsakul, S. Nishimura, K. Ebitani, Platinum/gold Alloy Nanoparticles -supported Hydrotalcite Catalyst for Selective Aerobic Oxidation of Polyols in Base-free Aqueous Solution at Room Temperature, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 2199-2207, 査読有.

(DOI: 10.1021/cs400458k).

⑱ S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, Characterization, Synthesis and Catalysis of Hydrotalcite-related Materials for Highly Efficient Materials Transformations, *Green Chem.*, **2013**, 15, 2026-2042, 査読有.

(DOI:10.1039/C3GC40405F).

[学会発表] (計 35 件)

① M. Shirotori, S. Nishimura, K. Ebitani, Effect of Cr Loading Amount in the Cr/Mg-Al Layered Double Hydroxide Mediated One-pot Transformation of Xylose to Furfural, The 9th International Conference on Environmental Catalysis, Newcastle (Australia), 2016年7月10-13日.

② S. Nishimura, K. Mizuhori, K. Ebitani, Ru Metal Cluster Catalyzed Reductive Amination of Furfural toward Furfurylamine in Aqueous Ammonia Solution, The International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass, Taipei (Taiwan), 2016年6月27-30日.

③ S. Nishimura, J. Tuteja, H. Choudhary, K. Ebitani, AuPd Bimetallic Nanoparticles Catalyzed Selective Oxidation of Biomass-based 1,6-Hexanediol to 6-Hydroxycaproic acid using H₂O₂ Oxidant in Basic Aqueous Solvent, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (USA), 2015年12月15-20日.

④ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of Functionalized Porous

Coordination Polymers, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (USA), 2015 年 12 月 15-20 日.

⑤ 西村俊, TUTEJA, J., CHOUDHARY, H., 海老谷幸喜, α, ω -ジオールの選択酸化反応による α -ヒドロキシカルボン酸の合成, 石油学会第 45 回石油・石油化学討論会, ウィンクあいち (愛知県・名古屋市), 2015 年 11 月 5-6 日.

⑥ S. Nishimura, K. Ebitani, Effects of Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) Capping Agent during $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ Reduction in $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ Aqueous Media, The Irago Conference 2015, 伊良湖シーパーク&スパ (愛知県・田原市), 2015 年 10 月 22-23 日.

⑦ 西村俊, CHOUDHARY, H., 海老谷幸喜, CuO_x/MgO 触媒の構造制御と糖類からの有機酸合成, 第 116 回触媒討論会, 三重大学 (三重県・津市), 2015 年 9 月 16-18 日.

⑧ 西村俊, CHOUDHARY, H., 海老谷幸喜, 金属担持多孔性配位高分子を用いたパラジウム触媒反応の高活性, 第 116 回触媒討論会, 三重大学 (三重県・津市), 2015 年 9 月 16-18 日.

⑨ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Capped Co-Promoted Pd/AlOOH Catalysts in Dehydrogenation of Formic Acid for Hydrogenation of Maleic Anhydride, The XII European Congress on Catalysis, Kazan (Russia), 2015 年 8 月 30 日-9 月 4 日.

⑩ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, A Robust Palladium Species Grafted on Amino-functionalized Organozinc Coordination Polymer for Efficient Suzuki-Miyaura Coupling Reaction in Open Air, 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry and 4th JACI/GSC Symposium, 一橋大学 (東京都・千代田区), 2015 年 7 月 5-8 日.

⑪ M. Shirotori, S. Nishimura, K. Ebitani, Bifunctional Acid-base Cr-containing Layered Double Hydroxides Promoted One-pot Transformation of Xylose, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan (Korea), 2015 年 5 月 26-28 日.

⑫ J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, Effect of Capping Agent on AuPd Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of 1,6-Hexanediol, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan (Korea), 2015 年 5 月 26-28 日.

⑬ S. Nishimura, K. Mizuhori, M. Shirotori, K. Ebitani, Synthesis of Furfurylamine from Furfural over Ru Nanoparticles Supported Hydroxyapatite Catalyst, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan (Korea), 2015 年 5 月 26-28 日.

⑭ 水堀邦彦, 西村俊, 海老谷幸喜, 固体触媒を用いたフルフラールからのフルフリルア

ミン合成, 第 95 回日本化学会春季年会, 日本大学 (千葉県・船橋市), 2015 年 3 月 26-29 日.

⑮ 城取万陽, 西村俊, 海老谷幸喜, キシロース転換反応に対するクロム担持ハイドロタルサイトの触媒機能と表面構造の関連, 第 95 回日本化学会春季年会, 日本大学 (千葉県・船橋市), 2015 年 3 月 26-29 日.

⑯ S. Nishimura, N. Yoshida, K. Ebitani, Bimetallic PdCu Nanoparticle Catalyst Supported on Hydrotalcite for Selective Aerobic Oxidation of Alcohol, 2014 Materials Research Society Fall Meeting, Boston (USA), 2014 年 11 月 30 日-12 月 5 日.

⑰ S. Nishimura, T. Takahashi, Y. Yakita, K. Ebitani, Synthesis and Evaluation of Bimetallic Au Nano-Catalyst with Aerobic Alcohol Oxidation, 2014 Materials Research Society Fall Meeting, Boston (USA), 2014 年 11 月 30 日-12 月 5 日.

⑱ 水堀邦彦, 西村俊, 海老谷幸喜, 固体触媒と尿素を用いたフルラールからのフルフリルアミン合成, 平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学 (富山県・富山市), 2014 年 11 月 21 日.

⑲ S. Nishimura, M. Mohammad, K. Ebitani, Selective Aerobic Oxidation of 1,3-Propanediol to 3-Hydroxypropanoic Acid using Hydrotalcite Supported Bimetallic Gold Nanoparticle Catalyst in Water, The Irago Conference 2014, 産業技術総合研究所 (茨城県・つくば市), 2014 年 11 月 6-7 日.

⑳ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Highly Efficient and Reusable Heterogeneous Copper Catalyst for the Synthesis of Value-Added Organic Acids from Inedible Biomass, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Bordeaux (France), 2014 年 10 月 26-29 日.

㉑ 西村俊, CHOUDHARY, H., 海老谷幸喜, 多孔性配位高分子を担体とした不均一系パラジウム触媒の高活性化, 第 44 回石油・石油化学討論会, 旭川グランドホテル (北海道・旭川市), 2014 年 10 月 16-17 日.

㉒ J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, Pd/ZrP-Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions using Formic Acid as Hydrogen Source, 22nd International Conference on Physical Organic Chemistry, Ottawa (Canada), 2014 年 8 月 10-15 日.

㉓ J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, Selective Transfer Hydrogenations of HMF and Nitroarenes using Formic Acid as Reducing Agent over Heterogeneous Pd/ZrP Catalyst, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 京都テルサ (京都府・京都市), 2014 年 6 月 1-6 日.

②④ S. Nishimura, D. Tongsakul, K. Ebitani, Effect of Capping Agent on Catalysis of Hydrotalcite - Supported Pt and PtAu Nanoparticles toward Selective Oxidation of Polyols in Aqueous Solution, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 京都テルサ (京都府・京都市), 2014年6月1-6日.

②⑤ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Palladium-decorated Amino-functionalized Organozinc Composites as Stable and Highly-active Heterogeneous Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 京都テルサ (京都府・京都市), 2014年6月1-6日.

②⑥ S. Nishimura, H. Matsuo, K. Ebitani, Synthesis of Allyl Phenyl Ether over the Pd Catalyst on Hydrotalcite Surface, E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille (France), 2014年5月27-29日.

②⑦ 吉田直, 西村俊, 海老谷幸喜, 環境調和型アルコール酸化反応を目指したCuPdバイメタル触媒の開発, 第94回日本化学会春季年会, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市), 2014年3月27-30日.

②⑧ H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Cooperative Catalysis of Magnesia Loaded Copper for Selective Conversion of Sugars into Organic Acids, 247th ACS National Meeting & Exposition, Texas (USA), 2014年3月16-20日.

②⑨ J. Tuteja, H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Ring Opening of HMF to Produce 1,6-Hexanediol over Pd/Zirconium Phosphate Catalyst using Formic Acid as Hydrogenating agent, 247th ACS National Meeting & Exposition, Texas (USA), 2014年3月16-20日.

③⑩ 西村俊, 松尾仁史, 海老谷幸喜, Pd-ハイドロタルサイト表面を介したアリルフェニルエーテルの合成, 第43回石油・石油化学討論会, 北九州国際会議場 (福岡県・北九州市), 2013年11月14-15日.

③⑪ 城取万陽, 西村俊, 海老谷幸喜, キシロスからのフルフラール誘導体のワンポット合成に向けたクロム系層状複水化合物の表面構造と触媒活性, 第43回石油・石油化学討論会, 北九州国際会議場 (福岡県・北九州市), 2013年11月14-15日.

③⑫ 西村俊, TONGSAKUL, D., 海老谷幸喜, 金属ナノ触媒を用いたアルコール類選択酸化反応における保護配位子の影響, 第112回触媒討論会, 秋田大学 (秋田県・秋田市), 2013年9月18-20日.

③⑬ M. Shirotori, S. Nishimura, K. Ebitani, One-Pot Synthesis of (2-Furanylmethylene)malononitrile from Pentoses, 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, ウィンクあいち (愛知県・名古屋

市), 2013年6月1-3日.

③⑭ S. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani, Selective Synthesis of 2,5-Dimethylfuran via Deoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural, 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, ウィンクあいち (愛知県・名古屋市), 2013年6月1-3日.

③⑮ S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine, K. Ebitani, Effects of Preparation Methods and Electronic States of the AuPd Bimetallic Nanoparticles on the Activity for Aerobic Oxidation of Alcohols, TechConnect World Conference and Expo 2013, Washington D.C. (USA), 2013年5月12-16日.

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: 金属粒子担持触媒、触媒組成物、および、ヒドロキシ脂肪酸の製造方法
発明者: 海老谷幸喜, 西村俊, トウテジャジャ, チョウダリヘマント
権利者: 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: 特願 2015-069723 号
出願年月日: 平成 27 年 3 月 30 日
国内外の別: 国内

名称: 金属担持多孔性配位高分子触媒
発明者: 西村俊, 海老谷幸喜, チョウダリヘマント
権利者: 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: 公告 WO2015170688 A1
出願年月日: 平成 26 年 5 月 7 日
国内外の別: 国外 (PCT)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科海老谷研究室 Web: <http://www.jaist.ac.jp/~ebitani/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西村 俊 (NISHIMURA SHUN)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号: 20610067