

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870457

研究課題名(和文)パラジウム-グラフェン複合体：価数制御による高機能触媒の創出

研究課題名(英文)Preparation of high-performance catalysts by oxidation state control of Pd on GO

研究代表者

仁科 勇太(Nishina, Yuta)

岡山大学・異分野融合先端研究コア・准教授

研究者番号：50585940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェン(Graphene Oxide, GO)は、安価かつ大量に存在する黒鉛を化学的酸化することにより溶液中で合成可能であり、層の厚みを炭素1原子の単層にすることができ、さらに他の材料(高分子や金属ナノ粒子等)との複合化が容易である。我々は、GOの効率的合成法を開発し、金属-GO複合体および金属-グラフェン複合体を調製する方法へと展開した。さらに、金属-GO複合体を用いる高活性かつ高選択的な触媒反応を開発した。

研究成果の概要(英文)：Graphene oxide (GO) is a two-dimensional sheet of sp²-hybridized carbon. Due to its extraordinary thermal, mechanical, and electrical properties, GO has attracted much interest. Pd/GO, a composite of Pd nanoparticle and exfoliated graphene, was used as a catalyst in organic reactions. In Suzuki-Miyaura cross coupling reaction, Pd/GO showed high reusability without aggregation of Pd nanoparticle.

研究分野：触媒化学

キーワード：グラフェン パラジウム ナノ粒子 触媒 カップリング

1. 研究開始当初の背景

酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) は、安価かつ大量に存在する黒鉛を化学的酸化することにより溶液中で合成可能であり、層の厚みを炭素 1 原子の単層にすることができ、さらに他の材料 (高分子や金属ナノ粒子等) との複合化が容易である。期待されているアプリケーションは極めて広範である。我々は金属 - GO 複合体に着目した。

パラジウムなどの金属を活性炭に担持した触媒は、水素化触媒や酸化触媒として工業的にも使用されている。この際、金属は微粒子として炭素上に固定化されている。多くの場合、この微粒子は反応中に凝集してしまうため、繰り返し利用性に乏しく、反応効率が著しく低下する。また、担体と金属間の相互作用が弱いため金属成分が反応系中に溶出し、反応生成物中に混入するという問題も起こる。これらの問題点を解決しつつ、高活性な触媒の開発が望まれている。

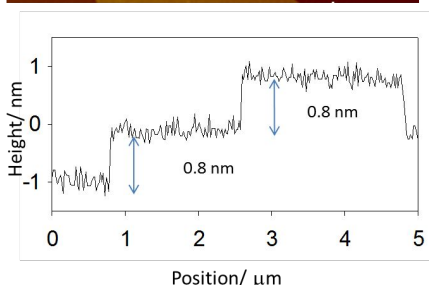
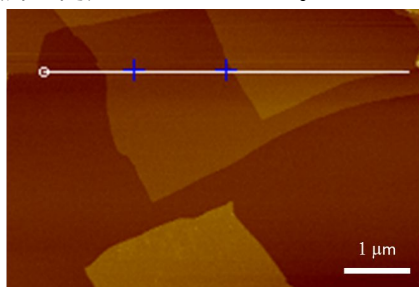


図 1 . 酸化グラフェンの A F M 像

2. 研究の目的

固体触媒は均一系触媒に比べ、活性が低いとされてきた。申請者は、金属ナノ粒子の担体として、グラフェン類を利用することを考えた。グラフェンは理論表面積が極めて大きいだけでなく、高い強度を有するため、触媒担体として有効である。本研究では特に、酸化グラフェン (GO) に着目し、GO の酸化度や溶媒分散性の制御、および GO に金属ナノ粒子 (特に Pd ナノ粒子) の価数を制御して担持することにより、ファインケミカル合成に資する高機能触媒として利用する。

3. 研究の方法

金属 - GO 複合体の調製法として、ソルボサーマル法や還元剤添加法が開発されているが、溶媒に高分散するものは例がなく、新規調製法を確立する必要がある。

まず、触媒最適化を行う上で必要な因子の

一つである GO の酸化度を制御する手法、および担持する金属の価数を制御する手法を開発した。その後、調製した金属 - GO 複合体を用いて、触媒反応の開発を行った。ゼロ価と 2 価のパラジウム種を用いて、様々な反応を検討した。触媒の高活性化や繰り返し利用を可能にするために、酸化グラフェン上の酸素官能基の化学変換を行った。

4. 研究成果

パラジウムの固定化法の開発

酸化グラフェンの酸化度を損なうことなく、パラジウムナノ粒子を酸化グラフェン上に担持する簡便な方法を開発した。実験操作は極めて簡便であり、酸化グラフェンと酢酸パラジウムを 50%エタノール水溶液に加え、超音波を照射して分散させた後に、1 時間攪拌するだけである。

60 °C で調製した Pd-GO の TEM 写真から、粒子径は大きく分けて 2 種類あり、1 nm 以下のクラスターと 5 nm 程度のナノ粒子が混在していた。これらの粒子は凝集することなく、酸化グラフェン上に均一に分散していた。さらに XPS 測定から、パラジウムは 2 価と 0 価の混合原子価状態にあること、および炭素上の酸素官能基はほとんど残存していることがわかった。調製時の温度を変えることで、パラジウムの価数と粒子径を制御することが可能である。

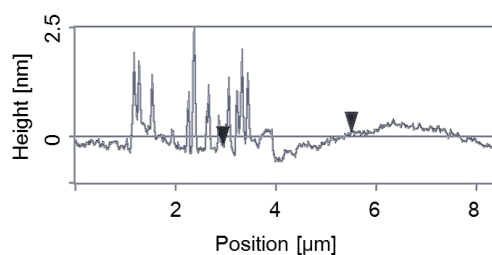
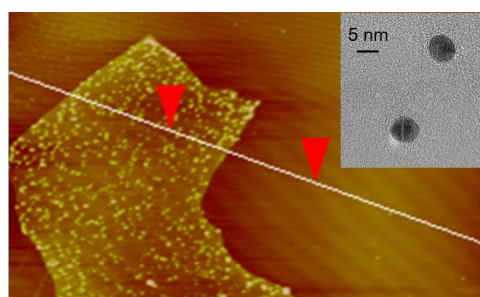


図 2 . Pd/GO の A F M 像

鈴木 - 宮浦反応への応用

Pd-GO 分散液中のパラジウム量が 0.005 mol% でも、99%以上の収率でビフェニルが得られた。既存のパラジウム - カーボン (Pd-C) 触媒と比較実験を行ったが、この場合、反応はほとんど進行せず、触媒量が 0.005 mol% の場合でビフェニルの収率が 5%以下であった。Pd-GO 触媒は、Pd-C 触媒の 1/100 程度の触媒量でも目的の生成物を高収率で得るこ

とができ、高効率な触媒であることが確認できた。

4-アセチルヨードベンゼンを原料に用いると、Pd-GO 分散液中の触媒量が 0.00016 mol% であっても、ビフェニルが収率 44% で得られた。パラジウム 1 原子あたりの触媒回転数を算出したところ、TOF (Turn Over Frequency, 1 時間あたりの触媒回転数) 及び TON (Turn Over Number, 総触媒回転数) が 237,000 と極めて高い値となり、高活性な触媒であることが確認できた。一般に、この両方の値が 10 万を超える触媒反応は少ない。

また、本触媒は Pd の溶出量が極めて少ないということがわかった。これは GO に特有の効果であり、酢酸パラジウムと GO を別々に加えても、溶液中に存在する Pd 量が非常に少なくなったことから明らかである。

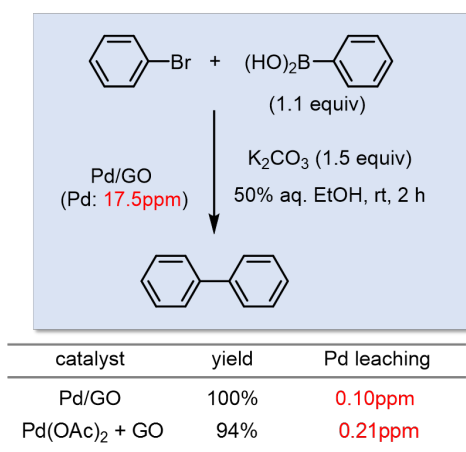


図 3 . Pd の溶出

水素添加反応

風船での 1 atm の水素雰囲気下で、試験管に 1 mL の Pd-GO 分散液と、0.20 mmol のカルコン(6)を加え、室温で 10 時間攪拌した後、反応混合物をガスクロマトグラフィー分析し、1,3-ジフェニルプロパン-1-オンの収量を求めた。触媒量が 0.005 mol% であっても、1,3-ジフェニルプロパン-1-オンの収率は 95% 以上となった。カルボニル基の還元は起こらず、アルケン部位が選択的に還元された。

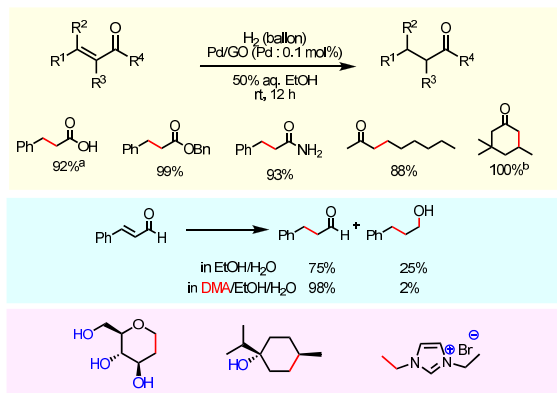


図 4 . 水素添加反応の基質検討一覧

Heck 反応

空気下で、試験管に 1.6 mL の Pd-GO 分散液、0.125 mmol の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、0.25 mmol のヨードベンゼン、0.375 mmol のスチレン、および 0.75 mmol の炭酸カリウムを加え、密封し、80 °C で 24 時間 50%エチレングリコール中で加熱攪拌した後、反応混合物をガスクロマトグラフィー分析し、スチルベンの収量を求めた。Pd が 0.09 mol% のとき、スチルベンの収量は 90% であった。臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムは酸化グラフェンの層間を拡大し、基質のアクセスを高める効果がある。アンモニウム塩のアルキル鎖の長さを変えることで、層間距離を制御できることがわかった。これにより、基質のサイズ選択性を変えることが可能となった。

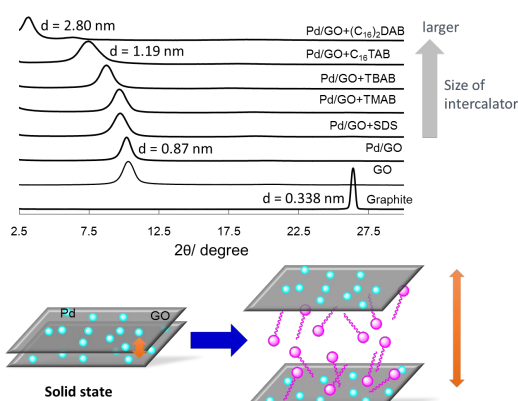


図 5 . アルキルアンモニウム塩による GO 層間距離の制御

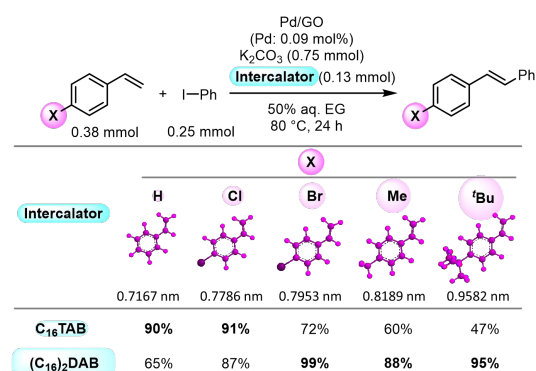


図 6 . アルキルアンモニウム塩と基質のサイズを変えた時の反応の収率

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Naoki Morimoto, Shun-ichi Yamamoto, Yasuo Takeuchi, Yuta Nishina*, Palladium on graphene: the in situ generation of a catalyst for the chemoselective reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds, *RSC Adv.* **2013**, 3, 15608-15612. [査読有]

Akinori Saito, Shun-ichi Yamamoto, Yuta Nishina*, Fine tuning of the sheet

distance of graphene oxide that affects the activity and substrate selectivity of a Pd/graphene oxide catalyst in the Heck reaction, RSC Adv. 2014, 4, 59835-59838.
[査読有]

〔学会発表〕(計3件)

Yuta Nishina, Preparation of Metal-Graphene (Oxide) Composites for Organic Reactions, Gordon Research Conferences, Aug. 4, 2013, ボストン(アメリカ)

Akinori Saito, Yuta Nishina, Preparation of metal nanoparticles on graphene oxide assisted by hydrosilane, RPGR2013, Sept. 9, 2013, 台北(台湾)

仁科勇太, 齋藤彰範, 山本俊一, 単層の酸化グラフェンへの金属の固定化, 触媒討論会, 9月25日(2014), ロワジールホテル豊橋(豊橋)

〔図書〕(計1件)

仁科勇太, 齋藤彰範, グラフェンコンポジット, 第2章第1節, S&T出版, 2014年7月5日

〔その他〕

ホームページ

<http://www.tt.vbl.okayama-u.ac.jp/>

6. 研究組織

仁科 勇太 (NISHINA, Yuta)

岡山大学・異分野融合先端研究コア・准教授
研究者番号: 50585940