

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25年4月15日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550054

 研究課題名（和文） 貴金属ナノ微粒子担持炭素材料調製法のブレイクスルー
 <錯体化学的アプローチ>

研究課題名（英文） A Breakthrough in Preparation of Noble Metal Nanoparticle Catalysts Supported on Activated Carbon Support – A New Approach from the View Point of Coordination Chemistry

研究代表者

坂本 政臣（SAKAMOTO MASATOMI）

山形大学・理学部・教授

研究者番号：20036445

研究成果の概要（和文）：シュウ酸錯体の自己酸化還元能を利用して、余分な還元剤を用いることなく、パラジウムナノ微粒子担持炭素材料(Pd/C)およびロジウムナノ微粒子担持炭素材料(Rh/C)を調製することに成功した。また、オクチルアミンあるいはオレイルアミンで保護されたパラジウムナノ微粒子を担持した炭素材料（それぞれ octyla-Pd/C、oleyla-Pd/C と略記）も調製できた。これら Pd/C、Rh/C、octyla-Pd/C および oleyla-Pd/C を触媒として、フェノールの水素化反応における触媒特性を評価し、市販の Pd/C および Rh/C との比較をした。

研究成果の概要（英文）：Activated carbon-supported Pd and Rh nanoparticles (Pd/C and Rh/C) have been prepared by a new method which is based on the self-redox of their oxalate complexes without any additional reducing agents. Octylamine- and oleylamine-stabilized Pd nanoparticles supported on activated carbon (octyla-Pd/C and oleyla-Pd/C) have been also prepared. Catalytic properties of these Pd/C, Rh/C, octyla-Pd/C and oleyla-Pd/C were evaluated for the hydrogenation of phenol, and compared with those of commercially available catalysts.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2860,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学

1. 研究開始当初の背景

環境調和型有機合成用やクリーンエネルギー創出用の触媒として優れた機能を有する「貴金属ナノ微粒子担持炭素材料の開発」が、世界的に盛んになされている。例えば、芳香族塩化物（PCB など）の脱塩素化による無害化や有機合成における水素化反応における触媒、メタンの水蒸気改質触媒、燃料電池材料などである。これまでの貴金属担持の

一般的な方法は、 H_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_4 、 RhCl_3 、 H_2PtCl_4 などの水溶液に炭素粉末を含浸した後、水素ガス還元する（温度：200～300℃）か、他の還元剤（ KBH_4 、 NaBH_4 、ギ酸ナトリウムなど）を使用する方法である。このような方法では、「高温での水素還元が必要なため危険を伴う」、「無機還元剤の使用による無機イオンの混入」などのいろいろな課題が指摘されており、安全かつ簡便な方法の開発

が望まれている。

2. 研究の目的

(1) 高温での水素ガス還元や余分な無機還元剤などを使用しないで、パラジウムナノ微粒子担持炭素材料 (Pd/C) およびロジウムナノ微粒子担持炭素材料 (Rh/C) を調製する方法を確立する。具体的には、錯体化学では周知の「自己酸化還元能を有するシュウ酸錯体を用いて、Pd/C や Rh/C の調製を試みる。

(2) アルキルアミンで表面保護されたパラジウムナノ微粒子を担持した炭素材料 (alkyla-Pd/C) を調製する。

(3) 調製した Pd/C、Rh/C および alkyla-Pd/C の触媒特性を調べ、市販のものとの比較を行う。

3. 研究の方法

(1) 自己酸化還元能を有する錯体として、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ および $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ をあらかじめ合成・単離する。この錯体を水に溶解させ、活性炭粉末を混合した後、活性炭を取り出し、熱処理することで Pd/C および Rh/C の調製を試みる。

(2) あるいは、硝酸パラジウム(II)の酸性水溶液に、Pd に対して約 2 倍モルの $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ を混合することにより、水中で $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 錯イオンを生成させる。この水溶液に活性炭粉末を含浸した後、活性炭を取り出し、熱処理することで Pd/C の調製を試みる。

同様に、 Rh_2O_3 粉末と、Rh に対して 3 倍モルの $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4$ を水中で混合して、錯イオン $([\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})$ を生成させる。この透明水溶液に活性炭を含浸した後、活性炭を取り出し、熱処理することで Rh/C の調製を試みる。

(3) 上記(1)、(2)の方法で担持炭素材料が得られないときは、(2)で述べたように錯イオンを水溶液中で生成させ、錯体を単離することなしに、活性炭を混合して濃縮・乾固する。これを熱処理して担持炭素材料の調製を試みる。

(4) アルキルアミンとしてオクチルアミン ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$) とオレイルアミン ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$) を用いて、これらアミンで表面保護されたパラジウムナノ微粒子をトルエン中で合成する。これに活性炭粉末を混合した後、濃縮・乾固することによって、オクチルアミンあるいはオレイルアミンで保護されたパラジウムナノ微粒子を担持した炭素材料 (それぞれ、octyla-Pd/C、oleyla-Pd/C と略記) の調製を試みる。

(5) 得られた Pd/C、Rh/C、octyla-Pd/C および oleyla-Pd/C の触媒特性を調べる。そのモデル反応として、フェノールの水素化を行い、フェノールの転化率、生成物 (シクロヘキサノンとシクロヘキサノール) の選択性を調べる。それらの結果を、市販の Pd/C および Rh/C と比較する。

4. 研究成果

(1) Pd/C の調製は、次のような簡単な操作で調製できることがわかった。手順の詳細は次のとおりである。

まず、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ を蒸留水に入れ、 60°C で溶解させ、これに活性炭を加え、 60°C で 2 時間攪拌・混合した。活性炭を熱ろ過によって取り出し、蒸留水で 2 回洗浄した。減圧乾燥後、電気炉で熱処理した。熱処理は空気雰囲気下、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 100°C まで加熱し、 100°C で 30 分保持、その後、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 200°C まで加熱し、 200°C で 1 時間保持することによって行った。

このように熱処理することで、シュウ酸イオンやアンモニウムイオンが分解・除去され、予想どおり、Pd/C が調製できることがわかった。他の余分な還元剤を使用せず、しかも、通常危険な水素ガスによる還元処理をしなくても、粒径が約 2 nm のパラジウム微粒子を分散担持した炭素材料 (Pd/C) が得られることがわかった。

(2) 上の研究成果(1)のほかに、次のような方法でも Pd/C の調製を行った。

すなわち、硝酸パラジウムの酸性水溶液に、Pd に対して約 2 倍モルのシュウ酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) を混合することにより、水中で $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 錯イオンを生成させた。この水溶液に活性炭を加え、よく攪拌・混合した。この懸濁液をろ過することによって活性炭を取り出し、蒸留水で 2 回洗浄した。その後の熱処理は、上の研究成果(1)と同じように行った。

この方法は、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ の結晶を一旦取り出して Pd/C を調製する(1)の方法ではなく、水溶液中で錯体を形成させ、それを取り出すことなく、活性炭を加えることによって Pd/C を得る方法であり、(1)よりも簡単な方法である。

(3) 上記(1)、(2)の方法では、Rh/C を調製することができなかった。そこで、 Rh_2O_3 粉末と、Rh に対して 3 倍モルの $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4$ を水中で混合して錯イオン $([\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})$ を生成させ、この透明水溶液に活性炭を混合して、そのまま濃縮・乾固した後、熱処理することで Rh/C を調製した。この方法によって、粒径が数 nm のロジウム微粒子を分散担持した Rh/C を調製できることがわかった。

(4) 研究の方法(4)によって、オクチルアミンで保護されたパラジウム微粒子(粒径: 数 nm)を分散担持した炭素材料(octyla-Pd/C)が調製できた。また、オレイルアミンで保護されたパラジウム微粒子を担持した炭素材料(oleyla-Pd/C)も、同様の方法で調製できた。

(5) 調製したPd/C、Rh/C、octyla-C/Pd、oleyla-Pd/Cの触媒特性をフェノールの水素化反応(生成物: シクロヘキサノンとシクロヘキサノール)を行って調べた。

その結果、Pd/Cを触媒として用いた場合、反応時間12時間でフェノールの転化率は100%となり、シクロヘキサノールの選択率は20-30%であった。これに対して、Rh/Cでは、2時間でフェノールの転化率が100%となり、シクロヘキサノールが96%の割合で生成した。すなわち、Rh/Cのほうが、触媒活性、選択性ともに高かった。

(6) octyla-Pd/Cとoleyla-Pd/Cの場合、反応時間が48時間でフェノールの転化率が100%となった。このように、触媒活性は、Pd/CやRh/Cに比べて低かった。しかしながら、シクロヘキサノン生成の選択率が90%以上と高かった。

(7) 本法で調製したPd/Cは、繰り返しの使用でも高い触媒活性を維持し、市販のPd/Cに比べて耐久性に優れていることがわかった。

すなわち、同じ触媒を使用して、フェノールの水素化反応を3回行った。その結果、本法で調製したPd/Cを触媒として用いた水素化反応では、1回目の12時間後の反応率はほぼ100%で、2回目の12時間後の反応率が97%、3回目の12時間後の反応率が82%であった。これに対して、市販のPd/Cを用いた場合、12時間後のフェノールの反応率は、1回目で90%、2回目で39%、3回目で18%となった。

このように、市販のPd/Cを触媒として使用すると、フェノールの反応率は90%から18%と著しく低下するのに対し、本法のPd/Cを使用した場合には、反応率は100%から82%と触媒活性の低下は小さいことがわかった。

(8) 上の研究成果(7)で得られた結果を詳しく検討するために、透過型電子顕微鏡(TEM)写真の測定を行った。

その結果、本法のPd/Cの粒径は、調製した段階では2.0 nmで、反応に使用した後の粒径も2.2 nmで、しかも、担体炭素上での分散性も依然として高いことがわかった。これに対して、市販のPd/Cでは、購入したばかりのもの

のは5.6 nm、反応に用いた後ではPd粒子の凝集が進んでかなり大きくなっており、分散性も著しく低下していることがわかった。触媒活性は、触媒となる金属微粒子のサイズと分散性に強く影響されることが一般的に言われているが、今回の研究においても、同様なことが言えることがわかった。

(9) パラジウム(II)のシュウ酸錯体 $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を利用して活性炭素に金属パラジウムを担持させる手法は、環境にやさしく、非常に簡単な方法であるにもかかわらず、これまで報告例がない。

シュウ酸の還元力を利用する金属担持触媒の調製は、パラジウムのみならず、他の金属触媒の調製にも利用することができる。

また、Pd/C触媒は、フェノールの水素化反応だけでなく、ポリ塩化ビニルなどの脱塩素化反応や各種有機化学反応(新薬の開発にとっても重要なクロス・カップリング反応やH-D交換反応など)の触媒として、さらには、ギ酸あるいはメタノールなどの酸化反応を利用した燃料電池用の触媒としても注目されている。これらの反応は、Pd/Cの調製法によってかなり影響されることが報告されている。

このようなことから、本研究で提案した触媒調製法は、今後、ますます有用になるものと思われる。

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0件)

[学会発表] (計3件)

① 秋山智美、増子 彩、鶴井隆夫、栗原正人、坂本政臣、A New Preparation Method of Pd/C via Self-Redox of Tetraoxalato Complex of Pd(II) and Its Catalytic Property, 39th International Conference on Coordination Chemistry, 2010年7月28日、Adelaide Convention Centre (Adelaide, Australia).

② 秋山智美、増子 彩、鶴井隆夫、栗原正人、坂本政臣、New simple preparation method of Pd/C via self-redox of tetraoxalato complex of Pd(II) and its catalytic property, 2010 環太平洋国際化学会議、2010年12月18日、Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii, USA).

③ 坂本政臣、錯体化学的ものづくりーバル

クからナノまで一、第28回無機・分析コロキウム、2011年6月10日、東北大学川渡共同セミナーセンター（大崎市、宮城県）。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 政臣 (SAKAMOTO MASATOMI)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：20036445