

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560937

研究課題名(和文)低環境負荷化学プロセスのための金属 有機ナノチューブハイブリッド触媒の創製と応用

研究課題名(英文)Creation of and Application of Metal-Organic Nanotube Hybrid Catalysts for Low Environmental Impact Chemical Process

研究代表者

青柳 将 (Aoyagi, Masaru)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：50356333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：アミノ酸を分子骨格に含む脂質分子と遷移金属イオンが自己集合して形成する金属配位型有機ナノチューブが、比較的安全な酸化剤である過酸化水素によるスチレンなどの有機化合物の酸化反応を触媒することを実証した。その触媒活性は金属種だけでなく、脂質分子との組み合わせや形成するナノチューブ構造の内径・外径によっても影響することが分かった。また糖とオレイン酸を分子骨格に含む脂質分子からなる有機ナノチューブと遷移金属イオンを室温で混合するだけで、金属ナノ粒子が包埋あるいは表面に分散したハイブリッドナノチューブが得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated that metal coordinated organic nanotubes self-assembled from peptide lipids and transition metals catalyzed oxidation of organic compounds such as styrene by hydrogen peroxide as an oxidant. The catalytic activities depend on not only metal ions, but also combination with lipid molecules and dimension of the nanotubes. Reaction of transition metals and an organic nanotube self-assembled from sugar-oleic acid conjugated lipid gave metal nanoparticle-organic nanotube hybrids. The metal nanoparticles located in and/or on the wall of the organic nanotubes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：自己集合 ナノチューブ 配位錯体 金属イオン 不均一系触媒 酸化反応

1. 研究開始当初の背景

触媒は化学反応における活性化エネルギーを下げ、より少ない投入エネルギーで反応を効率よく進行させるものであり、現在の化学工業プロセスのあらゆるところで利用されている。とくに不均一系触媒は、反応後に触媒と反応生成物の分離が容易であることから、製造プロセスの簡略化、低コスト化、ひいては低環境負荷化という観点から極めて有用性が高い。また工業化学のみならず、固体高分子型燃料電池における電極表面反応も不均一系触媒反応である。以上の状況を鑑みると、低環境負荷、低炭素社会の実現において不均一系触媒は不可欠なものと言える。不均一系触媒は一般に大きな表面積を持つ活性炭、シリカなどの無機多孔性材料に、触媒活性種を担持させて調製する。しかしながら活性種が物理吸着した不均一系触媒は活性種の担体からの漏洩が問題になる。また化学結合によって固定化した場合、触媒調製自体が煩雑になる。また無機多孔性材料の合成では高温での焼成プロセスが必須である。さらにゼオライトのようなナノサイズの孔径を持つ多孔性材料の合成に用いられる界面活性剤は石油化学工業によって合成される。すなわち従来の不均一系触媒は、その調製においては高熱、石油化学製品が必要であった。

これまでに研究代表者らは両親媒性の糖脂質あるいはペプチド脂質の自己集合により、有機ナノチューブ構造を大量に製造できること、さらにその表面で有機分子が吸着脱着することを明らかにしてきた。これらの脂質は、親水部としてブドウ糖あるいはペプチド、疎水部として脂肪酸といった、植物由来の天然資源から簡便に合成できる。さらにペプチド脂質と金属イオンから容易に金属配位型有機ナノチューブを合成できる。金属イオンとペプチドの強固なキレート配位により、この構造は安定であり、ナノチューブ表面の金属イオンの漏洩は現在のところ確認されていない。金属イオンの中には反応触媒能を有するものがあることから、金属配位型有機ナノチューブは、低環境負荷プロセスによって合成される不均一系触媒になりうる。また金属イオンだけでなくナノサイズの構造を持つ金属自体も反応触媒となる。たとえば白金ナノ繊維は燃料電池電極触媒への応用が期待されている。有機ナノチューブを形成する脂質の親水部として用いられるブドウ糖は金属イオンを金属に還元することができることからブドウ糖を含む有機ナノチューブが、その表面で金属イオンを還元することで金属ナノチューブを作ることができると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、安価な天然由来の化合物を出発原料として合成される脂質分子の自己集合により容易に作成できるナノサイズのチューブ、あるいはらせん構造体について、有機あ

るは無機合成これらの形状を反応触媒としての有用性を実証し、さらに燃料電池電極触媒などへの応用が期待できる金属材料に導く。すなわち「天然の有機物を出発原料とする低環境負荷触媒の新しい製造およびその応用技術」を確立し、低炭素社会の実現に寄与することを目指す。

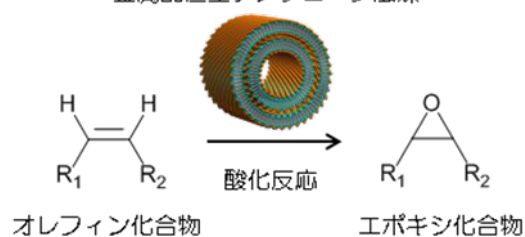
3. 研究の方法

金属配位型ナノチューブと金属ナノチューブについて並行して研究を進めていく。金属配位型ナノチューブについては初年度に有機酸化反応触媒の評価を行い、次年度以降に性能決定要因の解明、さらには高性能化、触媒としての適用範囲の拡張を目指す。金属ナノチューブについては初年度で金属イオンの還元活性を持つ脂質分子を設計合成し、白金や銀ナノチューブの合成を検討する。金属配位型ナノチューブと金属ナノチューブについて並行して研究を進めていく。金属配位型ナノチューブについては初年度に有機酸化反応触媒の評価を行いさらに性能決定要因の解明、さらには高性能化、触媒としての適用範囲の拡張を目指す。

種々の金属配位型有機ナノチューブのエポキシ化反応触媒への検討

これまでに銅配位型有機ナノチューブが有機溶媒中、過酸化水素あるいは有機過酸での有機化合物の酸化反応に対して幅広く触媒活性を示すことを見出している。特にオレフィン化合物の酸化によるエポキシ化反応は、現在の工業プロセスで行われているオレフィン化合物の塩素化、過酸化を経由することなく、直接エポキシ化できる低環境負荷プロセスであるため、有用性が高い。このオレフィン化合物のエポキシ化反応に焦点を絞って、すでに数種類保有している銅以外の金属イオンが配位した金属配位型ナノチューブについて、その触媒能を調べる。

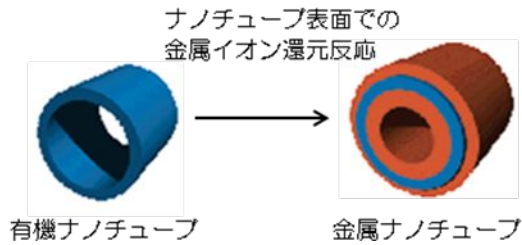
金属配位型ナノチューブ触媒



脂質合成および白金、銀ナノチューブの合成

グルコースを含む脂質からの有機ナノチューブの自己集合においては、これまで還元活性部位を化学的に失活させた脂質を用いてきた。そこで還元活性部位がアクティブな状態の脂質を設計、合成する。さらにナノチューブ上で還元する金属イオンとして、銀鏡反応で良く知られる銀イオン、および燃料電池触媒電極としての応用が期待される白金イ

オンを用いて金属ナノチューブ合成の検討を行う。



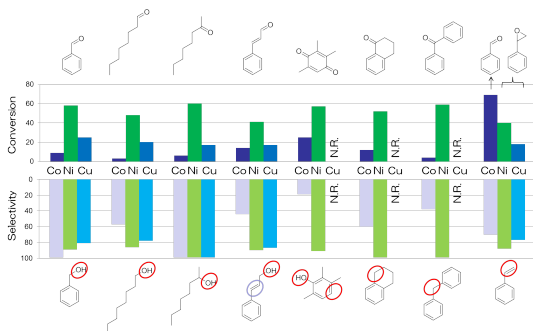
4. 研究成果

種々の金属配位型有機ナノチューブのエポキシ化反応触媒への検討



グリシルグリシンを分子骨格に含む脂質とニッケル、コバルト、鉄、クロム、タングステンから形成する金属配位型有機ナノチューブ(M-ONT)について、その触媒能を検討した。その結果、ニッケル配位型(Ni-ONT)が過酸化水素を酸化剤としたスチレンからスチレンオキシドへの酸化反応を触媒した。その他にも、1級および2級アルコール、ベンジル化合物におけるベンジル位、 α,β -不飽和アルコールの水酸基、フェノール誘導体、オレフィンを対応する、アルデヒド、ケトン、ヒドロキノン、エポキシからだ化合物へと変換する酸化反応を触媒した。この反応は有機溶媒および加熱が不要で、環境負荷の極めて低い反応プロセスを実現できた。

また、コバルト配位型(Co-ONT)を触媒として用いた場合、室温で過酸化水素を酸化剤としたスチレンの酸化反応において、スチレンオキシドではなく、ベンズアルデヒドを主生成物として与えた。他の基質に対しては加熱が必要であり、触媒活性は Ni-ONT と比して著しく低かった。



いずれの M-LNT も反応前後でナノチューブ構造が保たれていることを電子顕微鏡観察により確認した。M-LNT を再利用して基質の酸化反応を 5 サイクル行ったところ、顕著な活性、選択性の低下を起こすことなく反応が進行した

一方、鉄、クロム、タングステン配位型有機ナノチューブはスチレン、ベンジルアルコールの酸化に対してほとんど触媒能を示さなかった。これまでの結果と合わせて、周期表の第 4 周期 9 属 ~ 11 属の遷移金属が良好な触媒能を有することが明らかとなった。

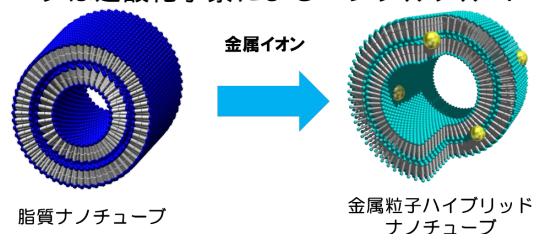
X 線回折および電子顕微鏡観察により Ni-ONT では内径/外径がそれぞれ約 30 nm/40 nm の単層、Co-LNT では 40 nm/90 nm (4~5 層)、Cu-LNT では 40 nm/100 nm (7~8 層) の複層二分子膜構造であることが分かった。この観察結果から、Ni-ONT すべての金属イオンがナノチューブ表面に存在し、触媒反応に関与し得るのに対して、Co-ONT は約 15%、Cu-ONT は約 10% の金属イオンがナノチューブ表面に存在し、それらの金属イオンが触媒反応に関与できると推察される。Ni、Co、Cu イオン自体の触媒活性は同等であることから、この触媒反応に関与できる金属イオンの割合が触媒活性に大きく影響していると考えられる。

フェニルアラニンを含む脂質とニッケルから形成するニッケル配位型有機ナノチューブは触媒活性を示さなかった。金属配位型有機ナノチューブの触媒活性は、金属イオンの種類だけでなく、配位子となる脂質分子の分子構造も重要であることが分かった。

脂質合成および白金、銀ナノチューブの合成

グルコースとオレイン酸を原料として合成される糖脂質がナノチューブ構造に自己集合する。このナノチューブと種々の金属イオンを室温で混合すると金属ナノ粒子が包埋、あるいは表面に分散したハイブリッドナノチューブが得られる。この脂質のグルコースは 1 位がアミノ化されてオレイン酸とアミド結合を形成しているため、還元糖としての働きはない。したがって、オレイン酸の部位に含まれる不飽和結合が金属イオンの還元に関与していると推察される。この手法でハイブリッドナノチューブを与える金属は鉄、銅、ニッケル、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、白金、金と多様であった。

パラジウムナノ粒子ハイブリッドナノチューブは過酸化水素によるベンジルアルコール



ルの酸化反応を触媒した。

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 3件)

青柳 将, 小木曾 真樹, 増田 光俊, 浅川 真澄, 清水 敏美, 有機ナノチューブのスケールアップ合成と機能探索 -脂質ナノチューブから金属錯体型有機ナノチューブへ-, 表面, Vol.50, pp190—205 (2012). (査読無)

韓淵圭, 青柳 将, 浅川 真澄, 清水 敏美, Facile Fabrication and Magnetic Properties of a One-Dimensional Magnetite Peapod in a Lipid Nanotube, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 4, pp.2439—2444(2012). (査読有)

韓 淵圭, 青柳 将, 小木曾真樹, 浅川 真澄, 清水 敏美, Preparation of pH-sensitive lipid-modified magnetite nanoparticle dispersion, COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 395, pp.63-69 (2012). (査読有)

[学会発表](計 16件)

青柳 将, Tanmay Chattopadhyay, 小木曾 真樹, 浅川 真澄, 清水 敏美, 金属配位型有機ナノチューブの酸化反応における不均一系触媒への応用, 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月27日, 大阪.

青柳 将, 簡単に造れる金属配位タイプ有機ナノチューブ ~大量合成、および応用への取り組み~, 表面技術協会ナノテク部会第43回研究会, 2011年9月13日, 東京.

韓 淵圭, 青柳 将, 小木曾 真樹, 浅川 真澄, 清水 敏美, An Eccentric but a Promising Green Preparation Method for Au/Pd Bimetallic Nanoparticles by Using Well-Organized Lipid Nanotubes, Directed Self-Assembly of Materials Workshop, 2011年9月29日, ナッシュビル.

向井 理, 小木曾 真樹, 青柳 将, 南川 博之, 浅川 真澄, 清水 敏美, 金属錯体型有機ナノチューブのサイズ制御および触媒としての機能, 第60回高分子討論会, 2011年9月30日, 岡山.

向井 理, 小木曾 真樹, 青柳 将, 南川 博之, 浅川 真澄, 清水 敏美, 新規金属錯体型有機ナノチューブの作製および不均一系酸化触媒としての利用, 第26回茨城県地区「若手の会」, 2011年11月21日, つくば.

韓 淵圭, 青柳 将, 小木曾 真樹, 浅川 真澄, 清水 敏美, コバルト錯体タイプ有機

ナノチューブの不均一系酸化触媒への応用, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 横浜.

韓 淵圭, 青柳 将, 浅川 真澄, 清水 敏美, Spontaneous production of metal nanoparticles in a reduction field formed by Lipid Nanotubes: Pd nanoparticles, IACIS2012, 2012年5月16日, 仙台.

青柳 将, 韓 淵圭, 小木曾 真樹, 浅川 真澄, 増田 光俊, 清水 敏美, コバルト錯体タイプ脂質ナノチューブの不均一系触媒への応用, 第61回高分子討論会, 2012年9月19日, 名古屋.

青柳 将, Tanmay Chattopadhyay, 小木曾 真樹, 浅川 真澄, 増田 光俊, 清水 敏美, METAL COORDINATED ORGANIC NANOTUBES FOR HETEROGENEOUS CATALYST, International Workshop on Soft Interface Sciences for Young Scientists 2012 (SISYS2012), 2012年11月21日, つくば.

青柳 将, Tanmay Chattopadhyay, 小木曾 真樹, 浅川 真澄, 増田 光俊, 清水 敏美, Metal-Complexed-Type Organic Nanotubes for Heterogeneous Catalyst, 自己組織化ナノ材料の過去、現在、未来を考えるシンポジウム, 2013年3月1日, つくば.

青柳 将, Tanmay Chattopadhyay, 小木曾 真樹, 増田 光俊, 浅川 真澄, 清水 敏美, Metal-Complex-Type Organic Nanotube as Heterogeneous Catalysts for Oxidation Reactions, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2013年3月4日 ソレント.

青柳 将, 小木曾 真樹, 増田 光俊, 清水 敏美, 金属錯体タイプ有機ナノチューブの不均一系酸化触媒への応用, 第62回高分子討論会, 2013年9月12日, 石川.

青柳 将, 小木曾 真樹, 清水 敏美, 増田 光俊, 金属錯体型有機ナノチューブの不均一系酸化触媒への応用, 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月4日, 沖縄.

青柳 将, 小木曾 真樹, 清水 敏美, 増田 光俊, Metal-Lipid Complex Nanotubes as Heterogeneous Catalysts for Oxidation of Organic Substrates, The 13th Pacific Polymer Conference 2013年11月19日, 高雄.

青柳 将, Metal-Lipid Complex Nanotubes - Large Scale Preparation and Application to Heterogeneous Catalysts-, 2013 Advanced material science and technology Mini Symposium, Chung Yuan University, 2013年11月25日, 台北.

青柳 将, 小木曾 真樹, 清水 敏美, 増田 光俊, 金属錯体ナノチューブの自己集合と不均一系触媒への応用, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月28日, 名古屋.

6. 研究組織

(1)研究代表者

青柳 将 (AOYAGI, Masaru)
産業技術総合研究所・ナノシステム研究部
門・主任研究員
研究者番号：50356333

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：