

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289303

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子と担体との協奏的触媒機能を生かした環境調和型分子変換システムの開発

研究課題名(英文) Environmentally benign molecular transformation system using interfacial cooperative catalysis between metal nanoparticles and supports

研究代表者

満留 敬人 (MITSUDOME, TAKATO)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：00437360

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子が無機酸化物上に固定化された固体触媒において、金属ナノ粒子と担体とがその界面において協奏的に基質を活性化し、温和な条件下で種々の液相有機合成反応を効率よく進行させることを見出した。また、この金属ナノ粒子と担体との協奏的触媒作用を最大化するため、金属ナノ粒子を担体で包み込むコア・シェル触媒の開発に成功した。この触媒は金属と担体との協奏効果が発現する界面が最大化することで従来の担持型触媒よりも高い触媒活性を示した。さらに、これらの触媒は反応後活性・選択性を維持したまま再使用が可能である。

研究成果の概要(英文)：Metal-support cooperative catalysts were developed for sustainable and environmentally benign molecular transformations. The active metal centers and supports in these catalysts could cooperatively activate substrates, resulting in high catalytic performance for liquid-phase reactions under mild conditions. To increase the metal-support cooperative effect, core-shell nano-structured catalysts consisting of metal nanoparticles in the core and metal oxide supports in the shell were designed. These core-shell nanocomposite catalysts exhibited superior performance than conventional supported metal nanoparticle catalysts. In addition, these solid catalysts could be recovered easily from the reaction mixture by simple filtration, and were reusable with high catalytic activity.

研究分野：触媒設計

キーワード：nanoparticles Green chemistry catalyst organic synthesis

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、単核金属錯体にはない特異な触媒機能を有している。しかしながら、金属ナノ粒子触媒は主にバルクプロセスなどの高温を要する気相反応分野で発展しており、液相有機反応への応用は錯体触媒に比べ研究例が少ない。したがって、金属ナノ粒子を精密に設計することでより低温で基質分子を活性化できれば、金属ナノ粒子触媒の特性に基づく新しい液相分子変換プロセスの構築が期待できる。さらに液相での担持金属ナノ粒子触媒の使用は、反応液から触媒の容易な分離及び再使用が可能となるため、プロセス全体的大幅な効率化や環境負荷軽減につながる。

このような背景の下、研究代表者は金属ナノ粒子と特定の無機酸化物担体とを組み合わせるとその界面において協奏的触媒機能が発現し、液相での金属ナノ粒子による環境調和型分子変換反応が効率よく進行することがわかった。つまり、金属ナノ粒子の触媒設計において、金属ナノ粒子と担体との界面協奏効果とその制御は、温和な条件下で基質分子を活性化させる強力な手段となることが明らかになった。

2. 研究の目的

本課題研究では、上記の背景のもと研究代表者のこれまで得た“金属ナノ粒子と担体との界面協奏効果”の知見をさらに発展させるため、(I)様々な金属ナノ粒子と無機酸化物担体との組み合わせによる新規な協奏的触媒作用の探索と(II)その協奏的触媒作用を効率よく発現させるため、金属ナノ粒子と担体との界面場の精密制御を行い、従来の触媒では成し得ない種々の環境調和型分子変換プロセスを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究を(I)「金属ナノ粒子と担体との新規な協奏的触媒作用の探索」と(II)「協奏的触媒作用を効率よく発現させる界面場の精密制御」の2つに大別し、研究を行なった。(I)「金属ナノ粒子と担体との新規協奏的触媒作用の探索」では、様々な金属ナノ粒子と無機酸化物担体とを組み合わせた金属ナノ粒子触媒を調製し、液相での選択的還元反応への適用を試みた。(II)「協奏的触媒作用を効率よく発現させる界面場の精密制御」では、(I)で得られた界面で起こる協奏的触媒作用を最大限に引き出す新手法として、金属ナノ粒子を担体で包み込んだコア-シェル型金属ナノ粒子触媒の開発を目指した。金属ナノ粒子を無機酸化物集合体で内包することで金属ナノ粒子と無機酸化物との界面積が最大化し、(I)で見出した界面での協奏効果が飛躍的に向上することを期待した。本研究成果は Chemistry A European Journal に掲載された(主な発表論文)。また、本論文は Synfacts 誌の"Synfact of the month" 及び表紙に選ばれた。

4. 研究成果

アルキンの部分水素化反応は、香料や医薬品として有用なアルケンを合成する重要な分子変換反応である。一般にアルキンの水素化反応において、Pd ナノ粒子は優れた活性を示す一方で、アルケンからアルカンへの逐次水素化反応を進行させるため選択的にアルケンを与えない。また、Ag ナノ粒子はアルケンとの親和性が低いため、アルキンを水素化し、高いアルケン選択率を示すが、水素化能は著しく低い。そこで、我々は、上記の相反する触媒活性を示す金属種を融合し、Pd ナノ粒子を Ag で包み込んだコア-シェル型バイメタルナノ粒子(Pd@Ag)の開発を行った。本触媒は、高い水素化能を有する Pd ナノ粒子(コア)が Ag で形成されたシェルへと水素を供給することで Ag の水素化能が向上し、温和な条件下、Ag 上でアルキンの高選択的部分水素化反応が進行する。一方、シェルの Ag はコアの Pd ナノ粒子を包み込むため、生成物であるアルケンは Pd による逐次水素化を受けない。開発した Pd@Ag は 平均粒子径 26.2 nm の球形のナノ粒子であり、Pd ナノ粒子(コア)表面上に約 1 nm の Ag 層が覆ったコア-シェル構造を有していることが明らかとなった。Pd@Ag は、1 気圧の水素雰囲気下、室温において様々な末端及び内部アルキンを高選択的に対応するアルケンへ変換することができた。さらに本触媒は固体であるため、反応後の溶液から触媒をろ過により容易に回収でき、高い活性・選択性を維持したまま再使用が可能であることがわかった。本研究成果は、ACS Catalysis に掲載された(主な発表論文)。さらに、金ナノ粒子をセリアで内包したコア-シェル型触媒(Au@CeO₂)を開発した。また、この触媒がアルキンからアルケンへの部分水素化反応を高選択的に進行させることを見出した。本研究成果は、国際的に評価の高い J. Am. Chem. Soc. に掲載された(主な発表論文)。

コア-シェル型金属ナノ粒子はコア及びシェルの両金属種をナノオーダーで精密に制御しなければ合成できないため、高度な技術や煩雑な多段階工程を必要とする。さらに、その合成過程では還元剤や有機溶媒、及び界面活性剤などの有害な試剤を大量に用いる必要がある為、環境に極めて高負荷なプロセスとなっている。これらの背景の下、研究代表者は、添加剤や有害試剤を一切用いず、水中におけるコア-シェル型金属ナノ粒子の一段階合成に世界で初めて成功した。さらに、開発したコア-シェル型金属ナノ粒子の触媒機能を検討したところ、種々の化学選択的還元反応に高活性・選択性を示した。本研究成果は Chemistry A European Journal に掲載された(主な発表論文)。また、本論文は Synfacts 誌の"Synfact of the month" 及び表紙に選ばれた。

また、ヒドロシラン類が安価かつ安全な水素貯蔵物質としての可能性をもつことに着

目し、ナノ単位で構造制御した高機能金ナノ粒子触媒)を開発することで、工業廃棄物のヒドロシラン TMDS と水から次世代エネルギーである水素を高効率に取り出すことに成功した。反応液からの分離が簡単な固体触媒の利点を生かし、触媒を反応液に出し入れすることで水素発生のオン・オフ制御が可能となることを世界で初めて提案した。本系は熱などの外部エネルギーを一切必要とせず、室温・大気中で簡便に多量の水素を生成できる次世代型水素発生装置としての可能性をもつ。本研究結果は国際的評価の高い Scientific Reports に掲載された(主な発表論文)。また、水素を廃棄物から生成する触媒技術として、1.朝日新聞 2016年11月25日 2.日刊工業新聞2016年11月28日 3.産経新聞ネット版 2016年12月3日 URL <http://www.sankei.com/west/news/161203/wst1612030007-n1.html> などの多くのメディアにて紹介された。

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15件)全て査読有

Kiyotomi Kaneda, Takato Mitsudome, Metal-Support Cooperative Catalysts for Environmentally Benign Molecular Transformations, The Chemical Record, 2017, 17, 4-26, DOI : 10.1002/tcr.201600036

Takato Mitsudome, Teppei Urayama, Taizo Kiyohiro, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, On-demand Hydrogen Production from Organosilanes at Ambient Temperature Using Heterogeneous Gold Catalysts, Scientific Reports, 2016, 6, No.37682, DOI:10.1038/srep37682

Teppei Urayama, Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Green, Multi-Gram One-Step Synthesis of Core-Shell Nanocomposites in Water and Their Catalytic Application to Chemoselective Hydrogenations, Chemistry A European Journal, 2016, 22, 55, 17962-17966, DOI:10.1002/chem.201604763

Takato Mitsudome, Teppei Urayama, Kenji Yamazaki, Yosuke Maehara, Jun Yamasaki, Kazutoshi Gohara, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes, ACS Catalysis 2016, 6(2), 666-670,

DOI:10.1021/acscatal.5b02518

Teppei Urayama, Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, O₂-enhanced Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in Selective Oxidation of Hydrosilanes to Silanols, Chem. Lett., 2015, 44(8), 1062-1064, doi.org/10.1246/cl.150379

Takato Mitsudome, Masaaki Yamamoto, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, One-step Synthesis of Core-Gold/Shell-Ceria Nanomaterial and Its Catalysis for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(42), 13452-13455, DOI:10.1021/jacs.5b07521

Takato Mitsudome, Teppei Urayama, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Amines or Amides Using Supported Gold Nanoparticles, Chem. Eur. J., 2015, 21(8), 3202-3205, DOI:10.1002/chem.201405601

満留敬人, 金田清臣, Design of core-metal nanoparticles/shell-ceria catalysts for highly chemoselective hydrogenations, 触媒, 2015, 57(4), 197-202

Takato Mitsudome, T. Urayama, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Highly Efficient Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Amines or Amides Using Supported Gold Nanoparticle, Chem. Eur. J. 2015, 21(8), 3202-3205, DOI:10.1002/chem.201405601

Z. Maeno, Takato Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective C-C Coupling Reaction of Dimethylphenol to Tetramethyldiphenone Using Molecular Oxygen Catalyzed by Cu Complexes immobilized in Nanospaces of Structurally-ordered Materials, Molecules, 2015, 20(2), 3089-3106, http://dx.doi.org/10.3390/molecules20023089

T. Mizugaki, T. Yamakawa, Y. Nagatsu, Z. Maeno, Takato Mitsudome, K. Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Direct Transformation of Furfural to 1,2-Pentandiol Using a Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticle Catalyst, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(10), 2243-2247, DOI:10.1021/sc500325g

Takato Mitsudome, Y. Takahashi, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Hydrogenation of Sulfoxides to sulfides under Mild Conditions Using Ru Nanoparticle Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 8348-8351, DOI:10.1002/anie.201403425

Z. Maeno, Takato Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Synthesis of Rh5 Carbonyl Clusters within a Polyamine Dendrimer for Chemoselective Reduction of Nitro Aromatics, *Chem. Commun.* 2014, 50(49), 6526-6529, DOI:10.1039/C4CC00976B

[学会発表](計 91 件)

満留敬人・浦山鉄平・前野 禪・水垣共雄・實川浩一郎・金田清臣, 金ナノ粒子によるヒドロシランの高効率酸化と水素生成反応への応用, 第119回触媒討論会, 2017.3.22, 首都大学東京(東京都八王子市)

満留敬人, 高選択的分子変換を実現する複合金属ナノ粒子触媒の設計と開発, 第1回 東工大応用化学系 次世代を担う若手シンポジウム, 2017.3.20, 東京工業大学(東京都目黒区)

満留敬人, 浦山鉄平, 前野 禪, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, コア-シェル型金属ナノ粒子の環境調和型一段階合成法の開発とその化学選択的還元反応における触媒作用, 2017.3.19, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市)

満留敬人, 浦山鉄平, 前野 禪, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 金ナノ粒子触媒を用いたヒドロシランの高効率酸化と水素生成反応への応用, 97回春季年会, 2017.3.16, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市)

満留敬人, 高効率な分子変換反応を促進するコア-シェル型金ナノ粒子触媒の開発, 化学工学会第 82 年会, 2017.3.7, 芝浦工業大学(東京都江東区)

満留敬人, 高活性金属ナノ触媒が切り拓く革新的なものづくり, 触媒学会界面分子変換研究会・日本表面科学会触媒表面科学研究部会合同ワークショップ「触媒研究の最前線とこれからを語る」, 2017.3.3, 東京大学(東京都文京区)

満留敬人, 高選択的分子変換を実現する複合金属ナノ粒子触媒の設計と開発, 触媒化学融合研究センター講演会, 2017.2.3, 産総研つくばセンター(茨城県つくば市)

満留敬人, 高選択的分子変換を促進させるコア-シェル型セリ内包金属ナノ粒子触媒の開発, 第4回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム, 2016.11.25, 首

都大学東京(東京都千代田区)

満留敬人, 前野禪, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, アルキンの高選択的部分水素化反応を促進するコア-シェル型セリア内包金ナノ粒子触媒の設計, 第118回触媒討論会, 2016.9.22, 岩手大学(岩手県盛岡市)

満留敬人, ナノ反応場を利用したコア-シェル型金属ナノ粒子の簡便合成とその高選択的触媒作用, 第65回高分子討論会, 2016.9.15, 神奈川大学(神奈川県横浜市)

満留敬人, 高選択的還元反応を促進する金属ナノ粒子触媒の開発と XAFS による活性種の解析, 第19回 XAFS 討論会, 2016.9.4, 名古屋大学(愛知県名古屋市)

Tepei Urayama, Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Design of core-Pd/shell-Ag nanocomposite catalyst for selective semihydrogenation of alkynes to alkenes, 252nd American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2016.8.24, Philadelphia (USA)

満留敬人, Design of Core-Shell Nanocomposite Catalysts for Highly Chemoselective Hydrogenations, International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts(NPC2016), 2016.4.16, 大阪大学(大阪府吹田市)

満留敬人, 高選択的還元反応を進行させる金属ナノ粒子の開発と XAFS による構造解析, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.25, 同志社大学(京都府京田辺市)

満留敬人, 前野禪, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, コア-金/シェル-セリアナノ粒子触媒の簡便合成とアルキンの高選択的部分水素化反応への応用, 日本化学会第 96 春季年会, 2016.3.24, 同志社大学(京都府京田辺市)

満留敬人, 高選択的還元反応を進行させるコア-シェル型金属ナノ粒子触媒の設計, 3D 活性サイト科学 第3回成果報告会, 2016.3.9, 名古屋工業大学(愛知県名古屋市)

満留敬人, 高難度還元反応を促進させるナノ粒子触媒の設計, H27 年度触媒学会・触媒工業協会交流サロン, 2015.12.11, 日本化学会館(東京都千代田区)

満留敬人, 金属ナノ粒子触媒を用いた環境調和型分子変換システムの開発, 第116回触媒討論会, 2015.9.17, 三重大学(三重県津市)

満留敬人, コア-シェル型金属ナノ粒子の精密設計とその触媒作用, 第53回触媒研究懇談会, 2015.7.23, ANA クラウ

ンプラザホテル長崎グラバーヒル(長崎県長崎市)

満留敬人, 浦山鉄平, 前野禅, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 金ナノ粒子触媒を用いたシラン化合物と活性水素化合物との脱水素カップリング反応~分子状酸素の特異的促進効果~, 日本化学会第95春季年会 2015.3.28, 日本大学(千葉県船橋市)

- 21 満留敬人, 浦山鉄平, 前野禅, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 固体化金ナノ粒子触媒シラン化合物と活性水素化合物との脱水素カップリング反応~分子状酸素の特異的促進効果~, 第47回酸化反応討論会, 2014.11.14, 市民会館崇城大学ホール(熊本県熊本市)
- 22 満留敬人, 林寛司, 前野禅, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, デンドリマーのナノ空孔構造を利用した新規触媒活性種の創製, 第114回触媒討論会, 2014.9.26, 広島大学(広島県東広島市)
- 23 Takato Mitsudome, Zen Maeno, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Conceptual Design of Ag@CeO₂ Core Shell Nanocomposite Catalyst for Highly Chemoselective Hydrogenations, TOCAT7, 2014.6.2, 京都テラサ(京都府・京都市)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

満留 敬人 (MITSUDOME, Takato)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 00437360

(2) 研究分担者

金田 清臣 (KANEDA, Kiyotomi)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・特任教授

研究者番号: 90029554