

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410246

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製と高安定性触媒への応用

研究課題名(英文) Metal Nanoparticle-Embedded Porous Diamond Spherical Particles for Stable Catalyst

研究代表者

近藤 剛史 (Kondo, Takeshi)

東京理科大学・理工学部先端化学科・講師

研究者番号：00385535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高活性かつ高安定性を示す新規触媒として、金属ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子を開発した。シクロヘキサン脱水素反応を用いて白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の触媒活性を評価したところ、Pt担持カーボンよりも高活性かつ繰り返し耐久性に優れた触媒として機能することがわかった。同様の手法で作製したパラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子は、鈴木カップリング反応においてPd担持活性炭よりも幅広い条件で高活性となった。本研究により、金属ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子は、高活性かつ高安定性の不均一触媒を作製する手法として汎用的かつ効果的であることが示された。

研究成果の概要(英文)：Metal nanoparticle-embedded porous diamond spherical particles were fabricated for active and stable heterogeneous catalyst. From the result of a test using cyclohexane dehydrogenation reaction, the Pt nanoparticle-embedded porous diamond spherical particle (PtNP@PDSP) was found to be more active and stable than commercial Pt-supported carbon black catalyst. Pd nanoparticle-embedded porous diamond spherical particle, fabricated by a similar procedure to PtNP@PDSP, showed higher catalytic activity to Suzuki coupling reaction with various conditions than conventional Pd-supported activated carbon catalyst. Therefore, the concept of metal nanoparticle-embedded porous diamond spherical particle should be a versatile and effective way to fabricate active and stable heterogeneous catalysts.

研究分野：物理化学

キーワード：ダイヤモンド 触媒 多孔体

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子をベースとする高機能触媒として、金属ナノ粒子を多孔質体でコーティングした、core-shell 型ナノ粒子が注目されている。白金ナノ粒子やパラジウムナノ粒子は、高比表面積を有するために高い触媒活性を有するが、液相中で分散させた場合には凝集による活性低下が起きやすく、アルミナなどの担体表面に担持させた場合でも、特に高温プロセスに使用した場合には、粒子の移動・凝集が起き、活性が低下することがある。そこで、金属ナノ粒子を多孔質体で保護することにより、金属ナノ粒子の凝集を防ぐとともに、細孔を通じて金属ナノ粒子表面への分子やイオンのアクセスを確保することができる。しかしながら、通常、このような core-shell 型触媒は、数十ナノメートルオーダーのサイズの粒子であり、例えば、再利用のため反応系から回収する際にも、ろ過やデカンテーションといった低エネルギープロセスによる分離が困難である。また、shell 材料としてメソポーラスシリカを利用すると、塩基性水溶液中では加水分解してしまうため、利用できる環境に制限がある。

一方、本研究者は、これまでにダイヤモンドナノ粒子を原料とする多孔質ダイヤモンド球状粒子 (porous diamond spherical particle, PDSP) を開発している。PDSP は、物理的・化学的に極めて安定なダイヤモンドからなり、平均細孔径 4-10 nm のメソ孔を有するマイクロメートルオーダーサイズの球状粒子である。PDSP のサイズは、作製過程のひとつであるスプレードライ法における噴霧速度を調節することにより、1-10 μm 程度の範囲で制御することができる。また、細孔径や比表面積は、原料として用いるナノダイヤモンド粒子 (ND) の 1 次粒子径を変えることにより制御することができる。

そこで本研究では、金属ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子 (MNP@PDSP) を新規に開発し、反応系からの分離・回収が容易で、高耐久性、高活性な触媒の開発を目指した。

2. 研究の目的

(1)白金ナノ粒子内包 PDSP (PtNP@PDSP) の作製と触媒活性評価

ND と白金ナノ粒子 (PtNP) を原料として PtNP@PDSP を作製した (図 1)。作製条件による PtNP@PDSP の粒子径や細孔特性への影響を調べ、目的とする構造が得られることを確認した。また、シクロヘキサン脱水素反応をモデル反応として PtNP@PDSP の触媒活性を評価した。PtNP@PDSP では、PtNP が PDSP 中に分散した状態で 3 次元的パッキングにより物理的に担持された状態になると考えられる。そのため、PtNP の脱離や移動による凝集が起きにくく、高活性が安定に維持されると期待される。また、PDSP の細孔は比較的大きいため、PDSP 内部の物質移動も良好であり、高活性に寄与すると考えられる。触媒の構造と触

媒活性や耐久性の関係を明らかにし、高活性かつ高安定な触媒として利用できることを検証した。

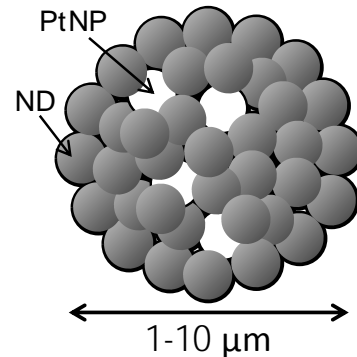


図 1 . PtNP@PDSP の構造 .

(2)パラジウムナノ粒子内包 PDSP (PdNP@PDSP) の作製と鈴木カップリング触媒への応用

PtNP@PDSP と同様の手法により、PdNP@PDSP の作製を行った。Pd は鈴木カップリング反応をはじめとする有機合成反応の触媒として広く利用されている。本研究では、鈴木カップリング反応をモデル反応として、PdNP@PDSP が高活性かつ安定な不均一触媒として利用できることを検証した。また、PDSP はマイクロメートルサイズの球状粒子であるため、カラムに充填してフロー式反応システムに利用できると考えられる。従来触媒材料である Pd 担持活性炭 (Pd/AC) との比較により、PdNP@PDSP のカラム充填触媒としての有用性を調べた。

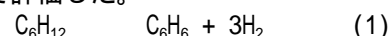
3. 研究の方法

(1)金属ナノ粒子内包 PDSP の作製

ND、PtNP およびポリエチレングリコール (PEG) を含む水系スラリーを調製し、これを噴霧乾燥 (スプレードライ) することにより ND/PtNP/PEG 複合球状粒子を作製した。空中熱処理により PEG を除去した後、マイクロ波プラズマ化学気相成長 (CVD) 法により粒子表面にダイヤモンドを短時間成長させ、機械的強度を向上させた。さらに空气中酸化処理を施し、sp² 炭素不純物成分を除去し、PtNP@PDSP を得た。PtNP のかわりに PdNP を用い、同様の手法により PdNP@PDSP を作製した。

(2)シクロヘキサン脱水素反応を用いた PtNP@PDSP の触媒活性評価

PtNP@PDSP の触媒活性は、モデル反応としてシクロヘキサン (C₆H₁₂) 脱水素反応 (1 式) を用いて評価した。



40 mL シクロヘキサン中に 100 mg の PtNP@PDSP 触媒を添加し、150 °C で 2 時間の還流を行うことにより反応させた。ろ過によ

り触媒を回収した後の反応液中のベンゼン (C_6H_6) 濃度をガスクロマトグラフィーにより求め、触媒活性の指標とした。

(3) PdNP@PDSP を触媒とする鈴木カップリング反応

PdNP@PDSP の触媒活性は、鈴木カップリング反応をモデル反応に用いて評価した。フェニルボロン酸、*p*-プロモ安息香酸を炭酸カリウム水溶液中に溶解させ、PdNP@PDSP 触媒を添加した後、30 にて攪拌し、反応させた。塩酸を加えて反応を止めた後、生成物である *p*-フェニル安息香酸を固体として回収し、その重量をもとに収率を求めた。基質や溶媒を様々に変え、同様な手法により PdNP@PDSP の触媒活性を評価した。また、PdNP@PDSP をカラムに充填し、反応液を連続的に供給するフロー式反応システムを用いた評価も行った。

4. 研究成果

(1)白金ナノ粒子内包 PDSP (PtNP@PDSP) の作製と触媒活性評価

PtNP@PDSP の作製

まず、粒子径 5 nm の ND を用いて PtNP@PDSP を作製した (PtNP@PDSP-5)。作製過程における噴霧乾燥時の噴霧速度を 670, 473, 246 L/h と変化させてサンプルを作製したところ、それぞれ 1, 2, 5 μm の平均粒子径の PtNP@PDSP が得られることがわかった。このことより、噴霧速度により、PtNP@PDSP の粒子径を制御できることが確かめられた (図 2)。

粒子径 20 nm および 30 nm の ND を用いて PtNP@PDSP を作製し (それぞれ PtNP@PDSP-20 および -30) 窒素吸着測定により平均細孔径を評価したところ、PtNP@PDSP-5, -20, -30 ではそれぞれ、約 12, 4.5, 7.7 nm であった。これらの結果は、PtNP を含まない PDSP の結果とほぼ一致しており、原料として用いる ND 粒子径により平均細孔径を制御できることが示された。

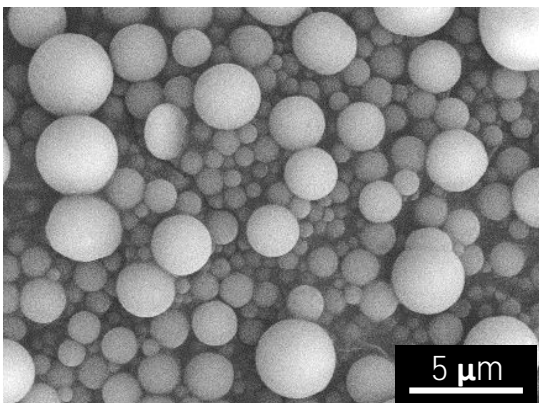


図 2 . PtNP@PDSP の SEM 像 .

触媒活性評価

PtNP@PDSP の触媒活性を評価するため、一酸化炭素 (CO) 吸着測定およびシクロヘキサン脱水素反応を用いた評価を行った。CO 吸着

測定により得られた PtNP@PDSP-20 および -30 に含まれる白金表面積は、ともに白金 1 g 当たり約 45 m^2 であった。この値より PtNP の平均粒子径に換算すると、約 6 nm である。したがって、PtNP@PDSP-20 および -30 では、PtNP の著しい凝集はなく、分散担持されていることが示唆された。

シクロヘキサン脱水素反応を用いた触媒活性評価では、PtNP@PDSP および Pt 担持カーボン (Pt/C) 触媒について、同じ活性点数となるように触媒を添加して実験を行った。その結果、Pt/C を用いた場合では 2 時間反応後のベンゼン濃度が 0.56 mM であったのに対し、PtNP@PDSP では、1.5-1.9 mM と収率が向上していることがわかった。これは、Pt/C では Pt 担持の安定性が不十分であるのに対し、PtNP@PDSP では、担持が安定であり、2 時間の反応の間に活性が低下しなかったためと考えられる。PtNP@PDSP は少なくとも 4 回の繰り返し使用を行っても著しい活性の低下は見られなかった。また、触媒に含まれる白金重量当たりのベンゼン生成量 (濃度) を比較すると、Pt/C では 130 mM/g-Pt であったのに対し、PtNP@PDSP-20 および -30 では、それぞれ 267 および 230 mM/g-Pt であった。すなわち、PtNP@PDSP は Pt/C よりも Pt を効率的に利用できていると考えられる (図 3)。以上より、PtNP@PDSP は、表面担持触媒である Pt/C と比べて高活性かつ高耐久性であり、希少資源である Pt の効率的な利用が可能であることが示唆された。

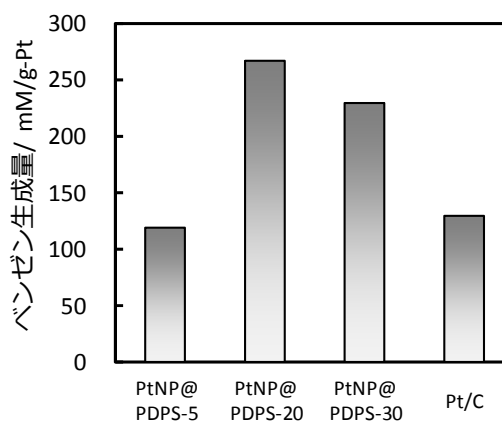


図 3 . 各触媒における単位 Pt 重量当たりのベンゼン生成量 .

(2)パラジウムナノ粒子内包 PDSP (PdNP@PDSP) の作製と鈴木カップリング触媒への応用

鈴木カップリング反応を用いた触媒活性評価

フェニルボロン酸と *p*-プロモ安息香酸の鈴木カップリング反応による *p*-フェニル安息香酸合成をモデル反応として、PdNP@PDSP の活性評価を行った。溶媒に水、塩基に K_2CO_3 を用いて反応させた場合、PdNP@PDSP は市販

のPd担持活性炭(Pd/AC)と同等の活性を示し、3時間の反応で90%前後の収率が得られた。また、少なくとも5回の繰り返し使用が可能であり、活性の低下はほとんど見られなかった。一方、例えば、塩基にNaHCO₃を用いた場合、Pd/ACでの収率が56%に留まったのに対し、PdNP@PDSPでは97%と高活性となった。溶媒や塩基を様々に変えて*p*-フェニル安息香酸合成を行ったところ、PdNP@PDSPはPd/ACと比較して、同等あるいはより高活性となる結果が得られ、より幅広い条件で使用できる触媒であることが示唆された。

また、Pd/AC触媒では収率が非常に低い(5-7%)*p*-プロモアニソールと*p*-アセチルフェニルボロン酸との反応による4-メトキシ-4'-アセチルビフェニル合成反応においては、PdNP@PDSPは55-60%と比較的高活性であった。以上より、同じPd担持触媒であるPd/ACと比較して、PdNP@PDSPは、基質、溶媒、塩基の条件をより幅広く利用できる触媒であることが示された。

表1 .塩基による*p*-フェニル安息香酸合成の収率の比較 .

塩基	収率 / %	
	Pd/AC	PdNP@PDSP
K ₂ CO ₃	87	92
NaOH	68	70
Na ₂ CO ₃	46	83
(C ₂ H ₅) ₃ N	40	40
NaHCO ₃	56	97

フロー式反応システムへの応用

PDSPはマイクロメートルオーダーのサイズの球状粒子であるため、カラムに充填してフロー式反応システムに応用できると考えられる。マイクロメートル以下サイズの触媒であれば、カラムのフィルターが詰まってしまう恐れがあるが、マイクロメートルサイズであれば、フィルターの目が詰まらないためである。

内径3mm、長さ50mmのステンレス製カラムに触媒を充填し、溶媒を水、塩基をK₂CO₃とする*p*-フェニル安息香酸合成をフロー系(0.01 mL/min.)にて行ったところ、Pd/ACを用いた場合では収率が50-59%であったのに対し、PdNP@PDSPでは72-78%とより活性が高い結果となった。また、Pd/ACは触媒の崩壊およびフィルターの目詰まりにより2回までしか繰り返し使用できなかったが、PdNP@PDSPでは、少なくとも8回の繰り返し使用が可能であり、活性の変化はなかった。以上の結果より、PdNP@PDSPは、Pd/ACと比較して幅広い条件で高活性であり、また物理的な安定性からフロー式反応システムへの利用にも適していることが示された。

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4件)

Takeshi Kondo, Mihoko Kikuchi, Hidetake Masuda, Fumiya Katsumata, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, "Boron-Doped Diamond Powder as a Durable Support for Platinum-Based Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., 165, F3072-F3077 (2018), 査読有, doi: 10.1149/2.0111806jes.

Takeshi Kondo, Tatsumi Tsujimoto, Takuji Morimura, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, "Platinum Nanoparticle-embedded Porous Diamond Spherical Particles as an Active and Stable Heterogeneous Catalyst", Sci. Rep., 7, 8651 (2017), 査読有, doi: 10.1038/s41598-017-08949-0.

Ayaka Ito, Takeshi Kondo, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, "Hydrophobic/lipophilic nanodiamond particles fabricated by surface modification with 1-octadecene", Phys. Stat. Sol. A, 213, 2112-2116 (2016), 査読有, doi: 10.1002/pssa.201600095.

Takeshi Kondo, Narumi Okada, Yuki Yamaguchi, Junichi Urai, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa, "Boron-doped Nanodiamond Powder Prepared by Solid-state Diffusion Method", Chem. Lett., 44, 627-629 (2015), 査読有, doi: 10.1246/cl.150050.

〔学会発表〕(計23件)

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子触媒における担体表面効果の検討及びフロー系反応システムへの応用」
儘田彩夏、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
日本化学会第98春季年会(2018.3.20-23)
日本大学理工学部 船橋キャンパス

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子触媒における担体表面効果の検討」
儘田彩夏、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第7回CSJ化学フェスタ2017(2017.10.17-19) タワーホール船堀

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子触媒における担体表面効果の検討」
儘田彩夏、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第68回コロイドおよび界面化学討論会(2017.9.6-8) 神戸大学鶴甲第1キャンパス

「白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製と触媒活性評価」
辻本竜海、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第43回炭素材料学会年会(2016.12.7-9) 千葉大学西千葉キャンパス

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製及び鈴木カップリング反応における活性評価」
甲斐恵理子、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第43回炭素材料学会年会(2016.12.7-9) 千葉大学西千葉キャンパス

“Metal nanoparticle-embedded porous diamond spherical particle catalysts”
Takeshi Kondo, Tatsumi Tsujimoto, Eriko Kai, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa
International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016 (2016.9.4-8) Montpellier, France

「シクロヘキサン脱水素反応をモデル反応とする白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の触媒活性評価」

辻本竜海、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
日本化学会第 96 春季年会 (2016.3.24-27) 同志社大学京田辺キャンパス

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製及び鈴木カップリング反応における触媒活性評価」

甲斐恵理子、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
日本化学会第 96 春季年会 (2016.3.24-27) 同志社大学京田辺キャンパス

「多孔質ダイヤモンド球状粒子の触媒担体への応用」

近藤剛史、辻本竜海、甲斐恵理子、相川達男、湯浅 真
第 117 回触媒討論会 (2016.3.21-22) 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

“Surface chemical modification of nanodiamond by thermal reaction with alkenes”

Ayaka Ito, Takeshi Kondo, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (2015.12.15-20) Honolulu, USA

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子を用いた鈴木カップリング反応における触媒活性評価」

甲斐恵理子、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 29 回ダイヤモンドシンポジウム (2015.11.17-19) 東京理科大学葛飾キャンパス

「有機溶媒への分散を目指したアルキル鎖修飾ナノダイヤモンドの作製」

伊藤彩香、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 29 回ダイヤモンドシンポジウム (2015.11.17-19) 東京理科大学葛飾キャンパス

「白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の作製とシクロヘキサン脱水素反応に対する触媒活性評価」

辻本竜海、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 29 回ダイヤモンドシンポジウム (2015.11.17-19) 東京理科大学葛飾キャンパス

「パラジウムナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球状粒子の鈴木カップリング反応触媒への応用」

甲斐恵理子、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 66 回コロイドおよび界面化学討論会 (2015.9.10-12) 鹿児島大学郡元キャンパス

「白金ナノ粒子内包多孔質ダイヤモンド球

状粒子のシクロヘキサン脱水素反応に対する触媒活性評価」

辻本竜海、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 66 回コロイドおよび界面化学討論会 (2015.9.10-12) 鹿児島大学郡元キャンパス

「HPLC カラム担体への応用を目指したコア-シェル型ジルコニア/ナノダイヤモンド球状粒子の作製」

齋藤 徹、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
2014 年材料技術研究協会討論会 (2014.12.5-6) 東京理科大学野田キャンパス

“Metal Nanoparticle-Embedded Porous Diamond Spherical Particles”

Takeshi Kondo, Takuji Morimura, Tatsumi Tsujimoto, Eriko Kai, Tatsuo Aikawa, Makoto Yuasa

2014 MRS Fall Meeting & Exhibit (2014.11.30-12.5) Boston, USA

「パラジウムナノ粒子内包ダイヤモンド球状粒子の鈴木カップリング反応触媒への応用」

甲斐恵理子、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 28 回ダイヤモンドシンポジウム (2014.11.19-21) 東京電機大学千住キャンパス

「アルケンを用いた熱反応によるダイヤモンドナノ粒子の表面化学修飾」

伊藤彩香、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 28 回ダイヤモンドシンポジウム (2014.11.19-21) 東京電機大学千住キャンパス

「ナノダイヤモンド粒子を用いた新規多孔質材料の作製及び HPLC カラム担体への応用」

齋藤 徹、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 28 回ダイヤモンドシンポジウム (2014.11.19-21) 東京電機大学千住キャンパス

⑲「アルキル鎖によるナノダイヤモンドの表面修飾と溶媒への分散性評価」

伊藤彩香、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
日本油化学会第 53 回年会 (2014.9.9-11) ロイトン札幌

⑳「ナノダイヤモンド表面へのアルキル鎖導入法の開発」

伊藤彩香、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 (2014.9.3-5) 東京理科大学神楽坂キャンパス

㉑「HPLC 逆相カラム担体への応用を目指した新規多孔質ダイヤモンド材料の開発」

齋藤 徹、近藤剛史、相川達男、湯浅 真
第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 (2014.9.3-5) 東京理科大学神楽坂キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 剛史 (KONDO, Takeshi)
東京理科大学・理工学部・講師
研究者番号：00385535

(2)研究協力者

齋藤 徹 (SAITO, Toru)

伊藤 彩香 (ITO, Ayaka)

辻本 竜海 (TSUJIMOTO, Tatsumi)

甲斐 恵理子 (KAI, Eriko)

儘田 彩夏 (MAMADA, Ayaka)