

Title	有機保護剤を用いたナノ粒子の調製とその触媒作用
Author(s)	西村, 俊; Tongsakul, Duanta; Tuteja, Jaya; Choudhary, Hemant; 海老谷, 幸喜
Citation	Photon Factory Activity Report 2015, 33(PartB): BL-9A,9C/2013G586
Issue Date	2016
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/13781
Rights	Copyright (C) 2016 高エネルギー加速器研究機構. 西 村俊, TONGSAKUL Duanta, TUTEJA Jaya, CHOUDHARY Hemant, 海老谷幸喜, Photon Factory Activity Report 2015, 33(PartB), 2016, BL-9A,9C/2013G586.
Description	PFACR Users' Reports

有機保護剤を用いたナノ粒子の調製とその触媒作用 Synthesis and catalysis of the organic ligand-capped nanoparticles

西村 俊^{1,2,*}, TONGSAKUL Duanta¹, TUTEJA Jaya¹, CHOUDHARY Hemant¹, 海老谷 幸喜^{1,2,**}

¹北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科,

〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

²北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科

S. Nishimura^{1,2,*}, D. Tongsakul¹, J. Tuteja¹, H. Choudhary¹ and K. Ebitani^{1,2,**}

¹School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST),
1-1 Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

¹Graduate School of Advanced Science and Technology, JAIST

有機保護剤で被覆することでサイズや形状を制御し、触媒機能や活性を向上できる様々なナノ粒子触媒の研究報告が行われている。本研究では有機保護剤の機能性に着目し、水中での各種アルコール類の選択酸化反応および無水マレイン酸の水素化反応を例に、有機保護剤が触媒作用ないしは形成される触媒構造そのものへ与える影響を比較・検討した。また、銅系ナノ粒子触媒の開発について、糖類の触媒的熱分解反応に活性を有する銅酸化物触媒の形成過程における共存有機保護剤の種類と触媒作用の関連、および銅ナノ粒子の生成メカニズムにおける有機保護剤の分子量の影響について検討した。

1 はじめに

粒子の形状やサイズをナノスケールで制御するナノテクノロジーが目覚ましい発展を遂げ、半導体デバイス、磁性材料、蛍光体、触媒などの幅広い分野への応用が精力的に進められている。一般に、ナノ粒子を調製する際の種々の条件（使用元素、金属源、還元方法、保護配位子、添加剤、pH、温度等）を変化させて、生成されたナノ粒子の性能評価を繰り返し、新規な高機能性ナノ材料の開発を実現している。しかし、今後のナノテクノロジーの更なる発展のためには、ナノ粒子の調製条件とその生成メカニズムの関連性や高機能性発現機能の関連性に関するデータ蓄積を図り、目的の高機能性を導く普遍的なナノ粒子合成指針を導くことが望まれる。

本研究では、ナノ材料の形状・サイズ制御を目的に幅広く利用されている“有機保護剤”の役割に着目し、種々の有機保護剤を用いて調製した種々のナノ粒子材料の電子状態・局所構造変化と対応する触媒反応活性の関連について検討した。

2 実験

各調製ナノ粒子触媒の分析は、X線吸収分光法(XAS)から、X線吸収端近傍構造(XANES)による電子状態変化ないしは広域X線吸収微細構造(EXAFS)による局所構造変化に関する情報を得た。粉末サンプルはペレット成形を施した後、透過法もしくはLytle 蛍光法により測定した。軟X線領域のXAS測定では、専用のチェンバーを用いた粉末サンプルの蛍光法によりスペクトルを得た。

3 結果および考察

3.1 Pt モノメタルナノ粒子触媒による水中でのアルコール酸化反応^[1]

それまでの研究から、分子状酸素を酸化剤とした水中でのポリオールを選択酸化反応に対し、Pt 担持ハイドロタルサイト (Pt/HT) 触媒が活性を発現すること^[2] 更にでんぷん (starch) 保護剤の導入により過酸化が抑制され選択性が向上すること^[3]を報告している。ここでは、有機保護剤の同触媒反応への寄与について更に検証することを目的に、starch の他にポリビニルピロリドン (PVP) とポリビニルアルコール (PVA) を作用させ、平均粒径を 2.2 nm に統一した Pt-polymer/HT を調製し、水中での 1,2-プロパンジオールの選択酸化活性を評価した。反応結果を表 1 に示す。乳酸 (LacA) 収率は作用有機保護剤により大きく異なり、Pt-starch/HT (43%) > Pt-PVP/HT (25%) > Pt-PVA/HT (12%) となった。

表 1 : Pt-polymer/HT 触媒の酸化反応活性

Capping	Conv. (%)	Yield (%)			TON
		LacA	PA	AcA	
Starch	57	43	9	5	71
PVP	42	25	7	5	40
PVA	22	12	6	3	17

Reaction conditions: PG (0.5 mmol), H₂O (2 mL), catalyst (32 mg), O₂ flow (10 mL/min), 298 K, 6 h.

ここでは、酸化反応を促進するために pH 調整剤 (塩基) を添加し、より速やかな液相酸化反応が期待できる過酸化水素を主な酸化剤として使用した。

様々な Au/Pd 比により *N,N*-ジメチルドデシルアミン *N*-オキシド (DDAO) を有機保護剤として用いて調製した AuPd-DDAO/HT 触媒について、塩基性水溶液中で H₂O₂ 選択酸化反応を実施した結果を表 2 に示す。Au/Pd 比により大きく活性が異なり、Au : Pd = 40 : 60 の際に最大 HCA 収率 81%、選択率 93% を実現した。これまでの既報^[16-18]では HCA 収率は最大でも 35% 程度であり、これまでにない選択的酸化反応による高収率を達成した。更に、同様の条件下で、1,7-ヘプタンジオールからは単離収率 76% で 7-ヒドロキシヘプタン酸が、1,8-オクタンジオールからは収率 82% で 8-ヒドロキシカプリル酸が、それぞれ得られた。このことから、 α, ω -ジオールの選択的酸化反応により対応する α -ヒドロキシカルボン酸を高収率・高選択率で得られる触媒プロセスの開発に成功した。^[9-11] なお、DDAO 以外に PVP および PVA を有機保護剤として AuPd-capping/HT 触媒を調製し比較したところ、DDAO 触媒がより優れた活性を発現できることも確認した。^[10]

AuPd 触媒の電子状態・ナノ構造については、XPS, Au *L*₃-edge と Pd *L*₃-edge XANES による考察からは Pd から Au への電子供与が、Au *L*₃-edge と Pd *K*-edge XAS 測定および STEM-HAADF-EDS 像から Au-Pd 合金の形成が、それぞれ支持された。特に、高活性な AuPd-DDAO ナノ粒子触媒では、Au-rich な AuPd コア @AuPd シェル構造の存在が確認されており、EXAFS 領域の詳細な解析を進めている。

以上の結果から、水中でのアルコール類選択的酸化反応において、単一元素からなるナノ粒子よりも異種金属の導入に伴う合金ナノ粒子の形成が高活性化をけん引でき、更に調製時に作用させる有機保護剤の種類と反応条件の組み合わせにより、その可能性を最大限に発現した触媒システムを構築できることが示された。またこの他に、酸化反应用バイメタル触媒系の更なる展開を指向して、AuM-PVP/HT 触媒^[19] の探索 (M = Ag, Cu, Pd, Pt, Ir) も実施している。

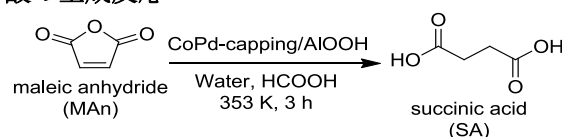
3.4 CoPd バイメタルナノ粒子触媒による水中での無水マレイン酸の水素化によるコハク酸の合成反応^[20]

パラジウムは水素分子と相性が良い元素の一つであり、還元反応や水素化反応に活性を有する。ここでは、ギ酸を水素源とした無水マレイン酸の水素化反応に対して、コバルトを複合化した CoPd バイメタルナノ粒子触媒の反応活性について検討した (式 2)。

CoPd-capping/AlOOH 触媒は、PVP, DDAO, 臭化セチルアンモニウム (CTAB) の 3 種類を有機保護剤として用い、水熱合成法により調製した。触媒活性は修飾する有機保護剤の種類により異なり、DDAO でコハク酸収率 >99%, CTAB および PVP では 35-36%程

度だった。また、有機保護剤を用いない場合は収率 56% を示したが、反応中に Co の溶出が確認された。Co *K*-edge および Pd *L*₃-edge, Pd *K*-edge XAS により検討した結果、CoPd 触媒中では Co 種は CoO_x 酸化物 CoPd 合金からなる混合状態であること、Pd の *d* 軌道の電子状態は有機保護剤の種類により変化していることなどが確認された。DDAO と Co の相乗効果による Pd 触媒活性の向上についてはより詳細な検討が必要であるが、Pd-Pd 長の増大と電子リッチな Pd 種の形成が速やかな水素化反応に寄与しているものと考えている。^[20]

式 2 : 水中での無水マレイン酸の水素化によるコハク酸の生成反応



これらのことから、有機保護剤存在下で貴金属に非金属を導入したバイメタル触媒系により、貴金属由来の触媒性質を向上できることが考えられた。また、PVP 存在下でパラジウムに銅を導入した CuPd-PVP/HT 触媒によるアルコール類の酸化反応においても、類似の結果を得ることができた。^[21]

3.3 CuO_x 酸化物ナノ粒子触媒による水中での糖類からの有機酸合成反応^[22-24]

持続可能な資源であるバイオマスから生分解性ポリ乳酸製品や高密度水素キャリアとしての期待される乳酸や蟻酸等を簡便に合成できれば、バイオマス資源の汎用的な利用拡大に寄与できる。CuO 触媒を用いた糖類のアルカリ水熱酸化法による有機酸合成プロセス^[25,26]において、CuO_x/MgO 触媒の構造制御および高活性化を検討した。

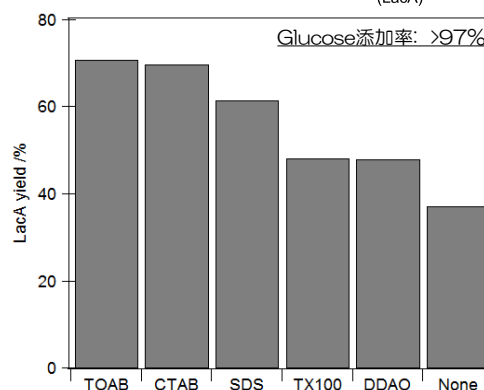
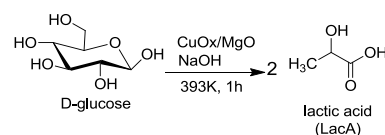


図 2 : グルコースの水熱分解による乳酸収率

様々な有機保護剤を作用させ、水熱合成法により $(\text{CuO}_x/\text{MgO})$ -capping 触媒を調製し、塩基性水溶液中でのグルコースの触媒的熱分解による乳酸合成反応活性を検討した結果を図 2 に示す。比較として、臭化テトラオクチルアンモニウム (TOAB), CTAB, ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), トリトン X-100 (TX-100), DDAO を有機保護剤として使用した。いずれの有機保護剤の添加においても未添加よりもポジティブな効果が確認され、DDAO や TX-100 ではおよそ乳酸収率 50%, SDS, CTAB, TOAB では収率 60-70% を与えた。これまでの研究では、高温 (493-623 K)・高圧 (~18 MPa) 条件下で低収率・低選択的な触媒システムが多かったが、本研究では、比較的低温 (393 K)・低圧力 (Ar: 0.7 MPa) で、収率 70% という高活性を実現した。

有機保護剤の違いによる生成 CuO_x 種のナノ構造の比較を検討するために、Cu K-edge XAS による検討を実施した。図 3 に XANES 領域、図 4 に EXAFS 領域の k 空間のスペクトルをそれぞれ示す。XANES 領域からは、いずれの $(\text{CuO}_x/\text{MgO})$ -capping 触媒においても Cu 種は酸化状態であること、さらに $1s \rightarrow 4p\sigma$ 遷移由来の吸収強度がかなり強く、特異な CuO_x 種が形成されている可能性が示唆された。EXAFS 領域からも CuO や Cu_2O とは異なる振動周期が認められたが、FEFF 等の解析等からの特定には至らなかった。

Raman 分光法による測定から、活性が高い SDS, CTAB, TOAB を作用させた $(\text{CuO}_x/\text{MgO})$ -capping 触媒では、CuO 以外に Cu_4O_3 酸化物の共存が確認された。従って、この Cu_4O_3 種の形成が本触媒作用の高活性化に起因する因子となりうるということが考えられた。^[22,23] しかし、 Cu_4O_3 の含有割合がごくわずかであること、触媒の細孔構造変化の影響が無視できないこと、酸化銅を用いた類似の酸化反応系では CuO (111) の高活性が報告されている^[27]、など更なるメカニズムの解明が望まれる。

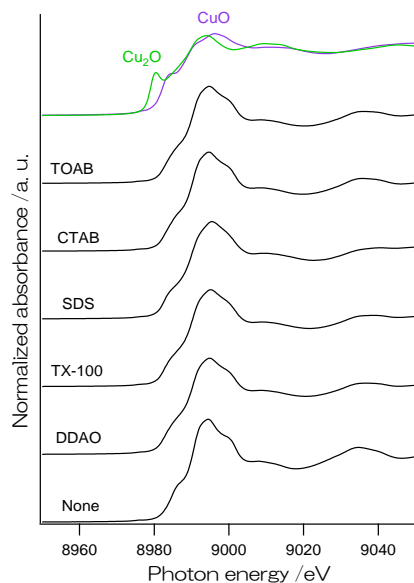


図 3 : $(\text{CuO}_x/\text{MgO})$ -capping の Cu K-edge XANES

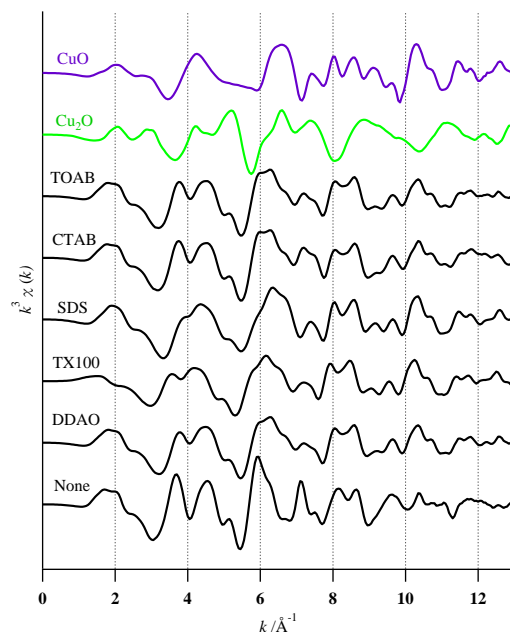


図 4 : $(\text{CuO}_x/\text{MgO})$ -capping の Cu K-edge EXAFS

触媒調製時に共存する有機保護剤の種類によって、生成される触媒活性点のサイズ・形状だけでなく、特異な結晶相 (稀な酸化物相など) の形成に寄与し、触媒活性を大きく変化させる可能性が示された。 従来のメソポーラス材料合成では、幾何学構造制御に界面活性剤が汎用されてきたが、ナノ粒子酸化物触媒系でも有機保護剤の選択による幾何学制御の可能性があることが予想された。

3.5 Cu ナノ粒子の生成メカニズムにおける有機保護剤の寄与に関する検討 (*in-situ* XANES による追跡)

均質な金属ナノ粒子を形成する上では、ポリマーや界面活性剤の有機保護剤を添加し、金属前駆体を還元する溶液プロセスが一般的である。しかし、共存する有機保護剤の作用については、明らかとなっていない部分も多い。我々はこれまでに、PVP を有機保護剤とした水中での Cu ナノ粒子生成形成過程において、*in-situ* XANES 測定の結果から、PVP が生成 Cu ナノ粒子の保護だけでなく、中間体の安定性にも影響し、生成メカニズム全体を制御する役割を担っていることを報告した。^[28,29] ここでは、PVP の分子量 (重合度) が生成メカニズムに与える影響について更なる比較検討を試みた。

図 5 に $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ 水溶液中で種々の分子量の PVP を共存させた際の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 還元過程の様子を示す。モノマーユニットである $M_w = 113$ の状態では、還元開始数分で凝集体が浮遊し、均質な分散溶液が得られていないことが確認できた。一方、 $M_w = 360,000$ についても、写真からは判別が難しいものの、還元の進行とともに溶液中の Cu ナノ粒子の凝集が進行していた。 $M_w = 3,500 \sim 58,000$ の範囲では均質な Cu ナノ粒子分散水溶液が得られた。従って、

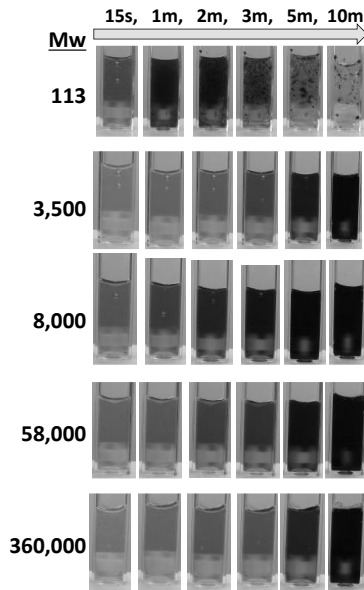


図 5 : 種々の分子量を有する PVP 共存下での $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 還元過程の様子

PVP 分子量が Cu ナノ粒子の生成メカニズムに深く関連することが示唆された。

特定の分子量の PVP を用いた際の *in-situ* Cu K-edge XANES 測定の結果およびそのスペクトルを $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ aq, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , Cu metal の標準 XANES スペクトルを用いてデコンボリューションし、各割合をプロットした結果の一例をそれぞれ図 6 と図 7 に示す。還元開始 388 秒の間に激しく XANES スペクトルが変化し、その後は緩やかとなる。デコンボリューションの結果から、初めの激しい変化は $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ から $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成され、その後、 Cu_2O および Cu metal へと還元される初期過程であることが分かつ

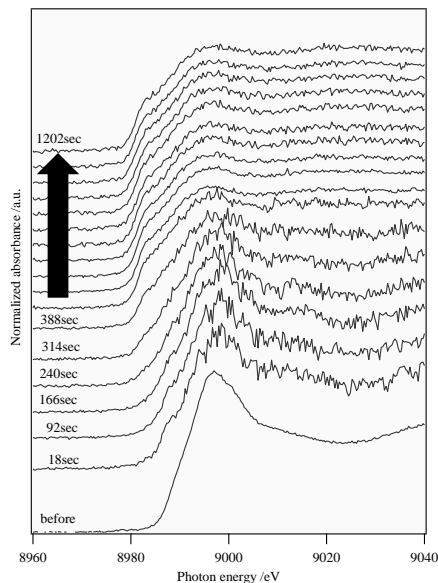


図 6 : 特定の分子量を有する PVP 共存下での $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 還元過程のその場観察 XANES

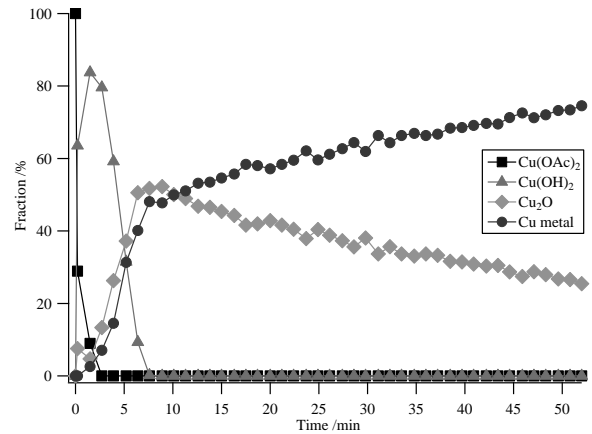


図 7 : 図 6 の *in-situ* XANES の解析から導出した $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 還元過程の変化

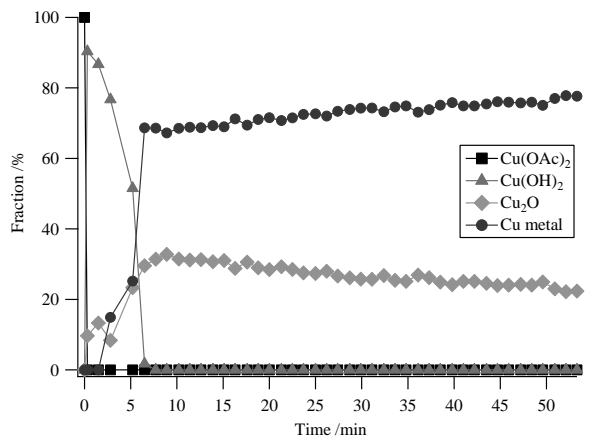


図 8 : *In-situ* XANES の解析から導出したことなる PVP 分子量存在下での $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 還元過程の変化

た。次いで、 Cu_2O から Cu metal への還元が緩やかに進行していた。これらの変化は、我々のこれまでの報告^[28,29]と一致する。

一方、別の異なる分子量を有する PVP を共存させて同様の追跡・解析を実施した結果では (図 8)、初期の反応過程は類似しているものの、その後の Cu_2O と Cu metal の安定化状態に大きな違いが認められた。これは、PVP の分子量の違いに伴い、生成粒子および中間体の安定性が異なり、生成メカニズムが変化することを示唆しているためと考えられた。しかし、PVP 分子量の違いに伴う変化が多様・複雑であり、詳細については更なる検討が必要であった。^[30]

このことから、ナノ粒子の生成過程に共存する有機保護剤の濃度^[29]だけでなく分子量も生成メカニズムに大きく影響していることが考えられた。

4 まとめ

ナノ粒子のサイズや形状を制御する目的で用いられる有機保護剤は、一般に触媒活性点表面への基質や反応試剤のアクセス阻害を生じるネガティブな要素として捉えられることが多い。しかし、本研究の結果、金属ナノ粒子表面に有機保護剤が存在することで、反応系中の特異な親和性を発現できることが分かった。また、調製時の有機保護剤の種類によりバイメタルナノ粒子触媒や銅系ナノ粒子触媒の触媒性能が大きく変化することが確認され、触媒の電子状態や幾何学的特性に影響していることが分かった。今後、有機保護剤の種類と生成メカニズムとの関連については、更に検討を進めたい。

近年、いくつかの研究グループで有機保護剤の機能性に着目したナノ粒子触媒開発も進められており、^[31,32] 有機保護剤を巧みに用いた更なる高機能ナノ粒子触媒の開発に繋がることを期待したい。

謝辞

本研究は、科研費・若手 B (No. 25820392), H26 三谷研究開発支援財団研究開発資金助成, 東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究 (一般 C; H26-No.29, H27-No.23) 等のご支援により実施した。また、高輝度光科学 (SPring-8) の BL01B1 にて高エネルギー領域の XAS 測定したデータ (Proposal Nos. 2013B1478, 2014B1036, 2014B1472) を合わせて利用することで、詳細な解析を実現した。ここに謝意を表す。

参考文献等

- [1] D. Tongsakul, S. Nishimura and K. Ebitani, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11723 (2014).
- [2] A. Tsuji, K. T. V. Rao, S. Nishimura, A. Takagaki and K. Ebitani, *ChemSusChem* **4**, 542 (2011).
- [3] D. Tongsakul, S. Nishimura, C. Thammacharoen, S. Ekgasit and K. Ebitani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 16182 (2012).
- [4] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086 (2009).
- [5] S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine and K. Ebitani, *Catal. Sci. Technol.* **3**, 351 (2013).
- [6] 西村, 海老谷, 焼田 (特開 2014-111247 号).
- [7] S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine and K. Ebitani, *Nanotech Conf. Tech. Proc.* **1**, 448 (2013).
- [8] M. Mohammad, S. Nishimura and K. Ebitani, *AIP Conf. Proc.* **1649**, 58 (2015).
- [9] J. Tuteja, S. Nishimura, H. Choudhary and K. Ebitani, *ChemSusChem* **8**, 1862 (2015).
- [10] J. Tuteja, S. Nishimura and K. Ebitani, *Catal. Today* **265**, 231 (2016).
- [11] 海老谷, 西村, トウテジャ, チョウダリ (特願 2015-069723 号).

- [12] J. Tuteja, H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani, *ChemSusChem* **7**, 96 (2014).
- [13] K. Sato, M. Aoki and R. Noyori, *Science* **281**, 1646 (1998).
- [14] Y. Usui and K. Sato, *Green. Chem.* **5**, 373 (2003).
- [15] R. H. Fischer, R. Pinkos and F. Stein, US patent 6426438B1 (2002).
- [16] H. Tohma, T. Maegawa, S. Takizawa and Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.* **344**, 328 (2002).
- [17] M. S. Ide and R. J. Davis, *J. Catal.* **308**, 50 (2013).
- [18] J. Xie, D. D. Falcone and R. J. Davis, *J. Catal.* **332**, 38 (2015).
- [19] S. Nishimura, T. Takahashi, Y. Yakita and K. Ebitani, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1758**, mrsf14-1758-vv05-04 (2015).
- [20] H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani, *ChemCatChem* **7**, 2361 (2015).
- [21] S. Nishimura, N. Yoshida and K. Ebitani, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1760**, mrsf14-1760-yy05-32 (2015).
- [22] H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani, *Appl. Catal. B: Env.* **162**, 1 (2015).
- [23] H. Choudhary and K. Ebitani, *ChemNanoMat* **1**, 511 (2015).
- [24] 海老谷, 西村, チョウダリ (特開 2015-134324 号).
- [25] X. Yan, F. Jin, K. Tohji, A. Kishita and H. Enomoto, *AIChE J.* **56**, 2727 (2010).
- [26] Y. Wang, F. Jin, M. Sasaki, F. Wahyudiono, Z. Wang, M. Jing, and M. Goto, *AIChE J.* **59**, 2096 (2013).
- [27] P. N. Amaniampong, Q. T. Trinh, B. Wang, A. Borgna, Y. Yang and S. H. Mushrif, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 8928 (2015).
- [28] S. Nishimura, A. Takagaki, S. Maenosono and K. Ebitani, *Langmuir* **26**, 4473 (2010).
- [29] S. Nishimura, A. Takagaki, S. Maenosono and K. Ebitani, *Nanotech Conf. Tech. Proc.* **1**, 356 (2010).
- [30] S. Nishimura and K. Ebitani, *2015 Irago Conf. Abstract.*, P34 (2015).
- [31] Z. Niu and Y. Li, *Chem. Mater.* **26**, 72 (2014).
- [32] S. Nishimura and K. Ebitani, *ChemCatChem*, in press (2016) (DOI: 10.1002/cctc.201600309).

* s_nishim@jaist.ac.jp

** ebitani@jaist.ac.jp