

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－スペイン研究交流）

1. 研究課題名：「グリーンケミストリーと効率的なエネルギー変換のための新しい金触媒」
2. 研究期間：平成21年11月～平成25年3月
3. 支援額： 総額2,880万円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	春田 正毅	首都大学東京 都市環境科学研究科	教授
研究者	武井 孝	首都大学東京 都市環境科学研究科	准教授
研究者	石田 玉青	首都大学東京 都市環境科学研究科	助教
研究者	竹歳 絢子	首都大学東京 都市環境科学研究科	特任助教
参加研究者 のべ8名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Avelino Corma Canós	CSIC-UPV	教授
研究者	Hermenegildo García Gómez	CSIC-UPV	教授
研究者	Mercedes Boronat	CSIC-UPV	准教授
研究者	Raquel Juarez	CSIC-UPV	研究員
研究者	Antonio Leyva Pérez	CSIC-UPV	助教
研究者	José Ramón Cabrero Antonino	CSIC-UPV	DI
参加研究者 のべ6名			

5. 研究・交流の目的

本研究は環境負荷の少ないシンプルな化学反応の開拓および水素の効率的な製造法や利用法の開発を目的とする。具体的には、日本側の金ナノ粒子触媒の調製技術とスペイン側の反応探索手法とを組み合わせることにより、革新的な金触媒の開発を目指す。首都大学東京では、種々の卑金属酸化物を担体とする金ナノ粒子金触媒（10種以上）の調製を行い、自ら反応探索を行うとともに、ヴァレンシア工科大学にも送り、首都大学東京とは異なる反応について触媒活性と選択性を調べる。

6. 研究・交流の成果

6-1 研究の成果

この3年余にわたる共同研究によって、金ナノ粒子触媒の中でも、Au/MnO_x、Au/CeO₂、Au/WO₃の3つの触媒系が、Au/TiO₂に次いでグリーンケミストリー、バイオマス化学、低温水素製造にとって優れた触媒機能を有することが分かった。担体となる金属酸化物の性質も、易還元性と価数変動性、酸素吸・放出性、酸・塩基性と大きく異なるので、担体の作用と金の粒子径の寸法効果を組み合わせることによって、触媒性能を飛躍的に高めるための仮説・原理が生まれつつある。これは、共同研究により短期間で集中して目的とする化学反応のための触媒スクリーニングを効率的に進めた結果である。これらの担体の調製法、寸法、特性との関連についても、スペイン側との共同により、明らかになりつつある。

Au/MnO₂系触媒については、MnO₂だけでもアニリンの酸素酸化によるアゾベンゼンの合成やサルファイドの酸素酸化に高い選択性があることがわかり、金ナノ粒子が補佐役と

言う新しい触媒系を見出した。

Au/CeO₂では、COの水蒸気改質が 140 °C以下の温度で起こり、メタノールの水蒸気改質による水蒸気改質でも低温活性が期待できるので、低温排熱を利用した水素製造の有望な触媒候補である。一方、非常に興味深い実験結果として、スペイン側が粒子直径 5 nmのCeO₂ ナノ粒子を用いて独自に調製したAu/CeO₂は、有機合成において特異的に働き、ジメチルカーボネートと芳香族アミンとの反応で、ジカーボメイトを合成できるが、通常の数10nmの粒子径のCeO₂を担体として時は合成が進まなかった。これは、担体の種類だけではなく、その寸法も大きな影響を与えることを示しており、金ナノ粒子触媒の開発におい担体側の設計も重要であることがわかった。

Au/WO₃では、3-ニトロスチレンの水素化による3-アミノスチレンの合成に対して、従来のAu/TiO₂をしのぐ触媒活性と選択性を示すことがわかった。また、同様に酸性担体であるMoO₃に金ナノ粒子を担持した触媒はエタノールの気相酸素酸化でアセトアルデヒドの合成にも高い選択性を示すことが判明した。

以上、本共同研究により、金ナノ粒子触媒が予想以上に様々な反応に使用でき、その応用範囲が広いことが判明した。その結果の学理的説明は今後の課題であるが、触媒設計の新しい原理を引き出すことに繋がるものであり、新しい知の創造および新分野の開拓に資する。2011年にRoyal Society of Chemistryから日本側代表者がSpiers Memorial Awardを受賞したが、その理由は「金の化学に対する卓越した貢献と金の触媒作用と言う新しい分野の創出」とされている。

6-2 人的交流の成果

本共同研究プロジェクトを通して、首都大学東京の若手研究者2名がヴァレンシア工科大学に派遣され、現地で共同実験を行った。これにより、共同研究の進捗の刷り合わせと研究計画の改定を行うことができた。一方で、同じ化学反応でも実験の方法や条件が研究室によってかなり異なることを体験した。Corma教授は固体触媒の分野では、世界を先導する研究者であり、日本側の若手研究者は多くのことを学んで帰国したので、今後のさらなる成長に向けて一歩前進した。

7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

※相手側との共著論文についてはその旨備考欄に記載

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, Synthesis of acetoaldehyde, acetic acid, and others by the dehydrogenation and oxidation of ethanol, Catal Surv. Asia 15, 80-88 (2011)	
論文	T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold catalysts, New. J. Chem. 35(10), 2227-2233 (2011)	
論文	T. Ishida, H. Watanabe, T. Takei, A. Hamasaki, M. Tokunaga, M. Haruta, Metal oxide-catalyzed ammoxidation of alcohols to nitriles and promotion effect of gold nanoparticles for one-pot amide synthesis, Appl. Catal. A: Gen. 425-426, 85-90 (2012)	
論文	J. Huang, T. Takei, H. Ohashi, M. Haruta, Propene epoxidation with oxygen over gold clusters: Role of basic salts and hydroxides of alkalis, Appl. Catal. A: Gen. 435-436, 115-122 (2012)	
論文	T. Ishida, Y. Ogihara, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji, M. Haruta, Base-free direct oxidation of 1-octanol to octanoic acid and its octyl ester over supported gold catalysts, ChemSusChem 5, 1-7 (2012)	