

高性能な有機ケイ素材料製造の ための酸化鉄ナノ粒子触媒の開発

関西大学

化学生命工学部 化学・物質工学科

教授 大洞 康嗣

2022年9月22日

従来技術とその問題点

従来の有機ケイ素部材の製造におけるヒドロシリル化反応触媒としては、

- ・白金錯体触媒などの貴金属触媒が用いられている
- ・残留触媒金属による有機ケイ素部材の品質低下等の問題があり、代替プロセス開発が求められている

新技術の特徴・従来技術との比較

1. 本技術は、ヒドロシリル化における 有機ケイ素部材の製造プロセスの省エネ化 を実現するものである。

(従来) 白金錯体触媒⇒酸化鉄ナノ粒子触媒

(従来) 不活性ガス化での反応⇒空気雰囲気での反応が可能

2. 本技術は、有機ケイ素部材から触媒を除去し残留抑制 を実現するものである。

(従来) 有機ケイ素部材の製造

ヒドロシリル化触媒として用いる白金錯体触媒の残留

⇒ 反応後溶液の容易な 液-液分離 による触媒金属の効率的な除去を達成

新技術の特徴・従来技術との比較(その1)

① 高効率化

・従来技術とその問題点

金属錯体触媒は一般に空気、水に不安定である。従って、**金属錯体触媒を扱う反応**には、通常右図のような**不活性ガス雰囲気下**で操作ができる装置(シュレンクライン)と熟練した技術が必要である。

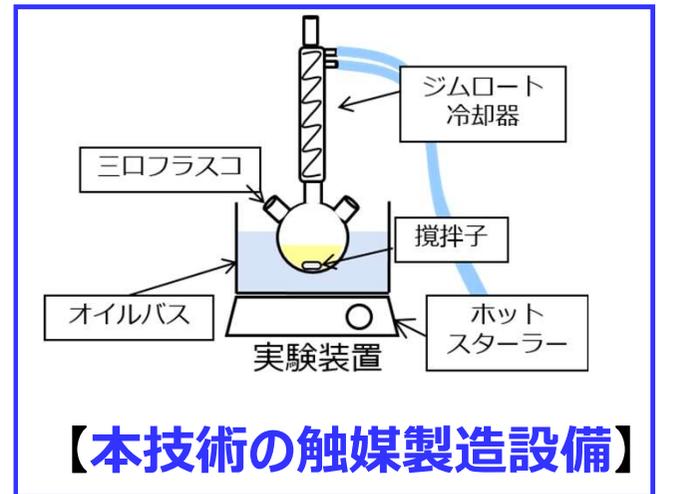
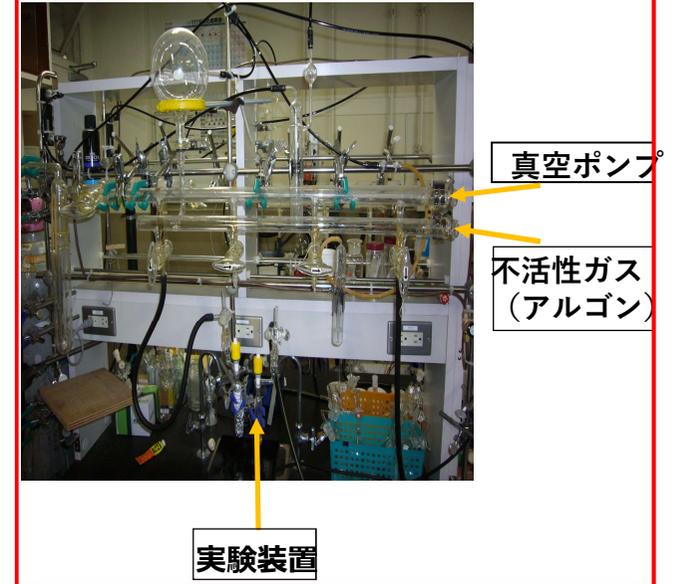
⇒ **効率良く有機ケイ素化合物を製造できない**

・本技術の特徴

本技術の**DMF保護金属ナノ粒子**は、水、空気に対して長時間安定であり、合成過程において**不活性ガス下で行う必要はない**。(空気雰囲気下)

⇒ **効率良く有機ケイ素化合物を製造できる**

【従来の製造設備】
(シュレンクライン)



新技術の特徴・従来技術との比較(その2)

② 高純度化

・従来技術とその問題点

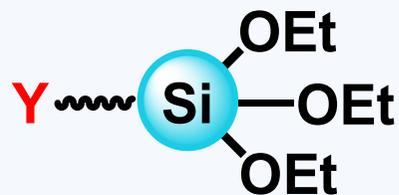
白金錯体触媒は、生成物である有機ケイ素化合物からの分離が困難で生成物中に微量に残存する。

・本技術の特徴

本技術のDMF保護金属ナノ粒子は、他の金属触媒と異なり、水系（水 - エタノール）の溶媒に高い分散性を示す。

従って、生成物である有機ケイ素化合物からの分離が容易であり、かつ、有機溶媒で抽出するなど簡単な操作で生成物の有機ケイ素化合物への金属コンタミを除くことができる。

⇒ これにより 反応使用後に 回収して触媒として再利用できる



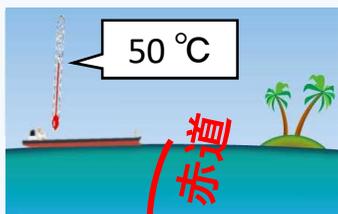
シランカップリング剤

生成物の品質を維持し、取り扱いが容易で
リサイクルのしやすいシランカップリング剤
合成用酸化鉄ナノ粒子触媒の開発

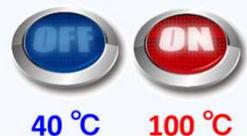
それに向けたアプローチ



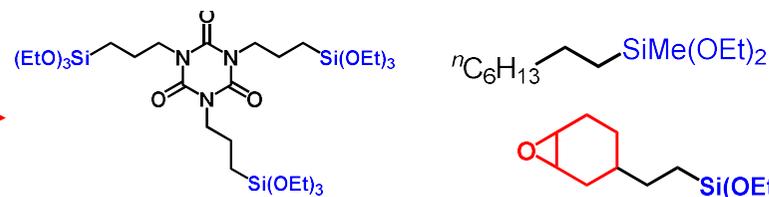
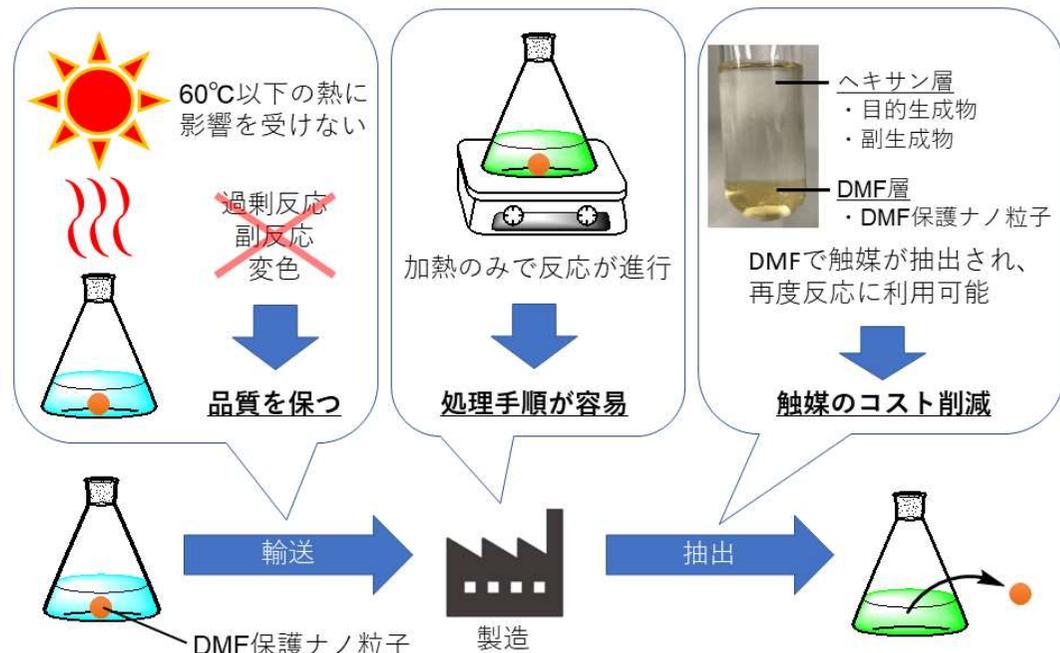
Fe₂O₃ NPs, Pt NPs 触媒の分離・再利用の簡便化



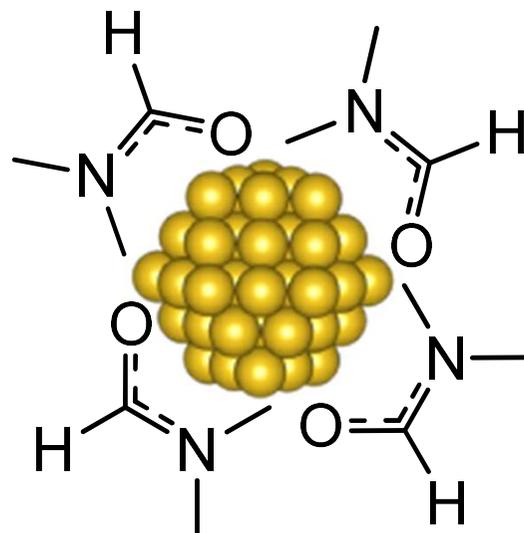
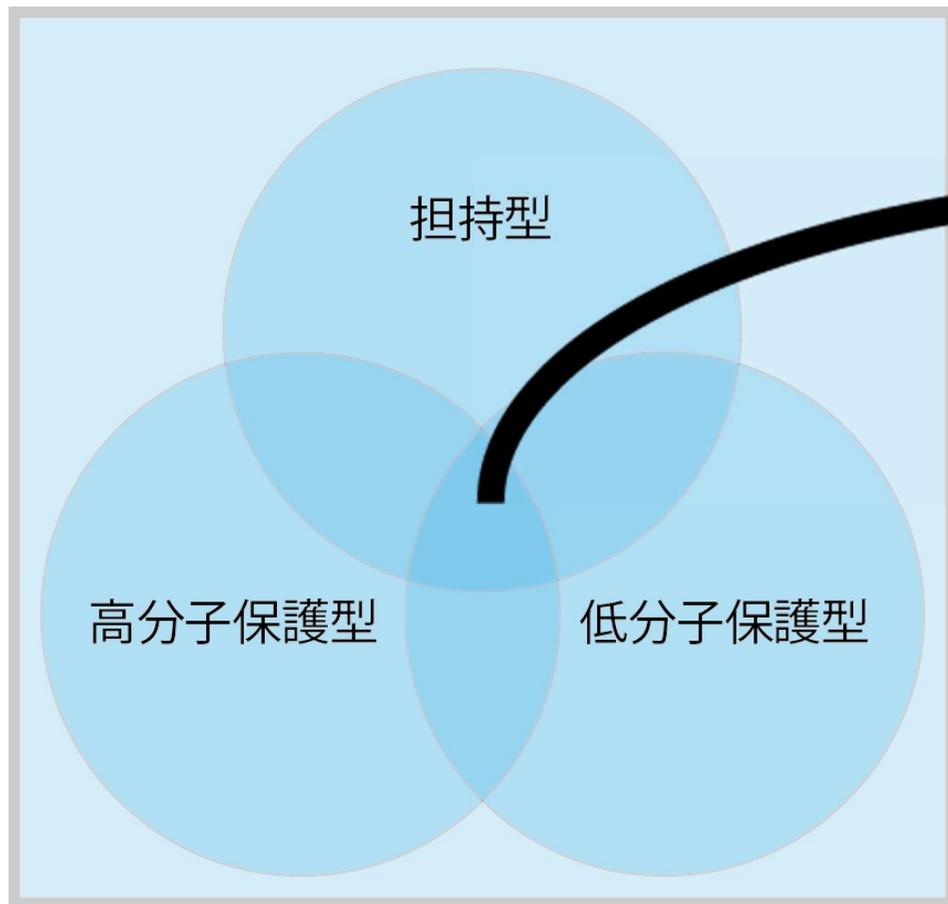
刺激応答型用
ヒドロシリル化触媒



本手法で合成可能なシランカップリング剤の例
(有機材料と無機材料を結び、複合材料の接着性の改良、樹脂改質、表面改質などに利用可能)



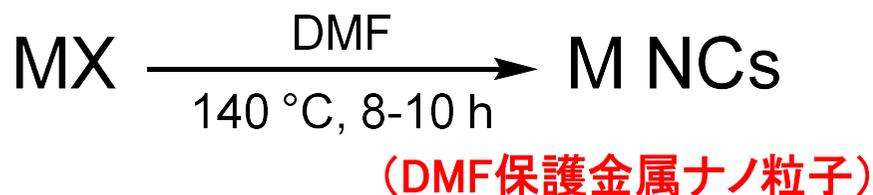
DMF還元法で合成した金属ナノ粒子の特徴と目標



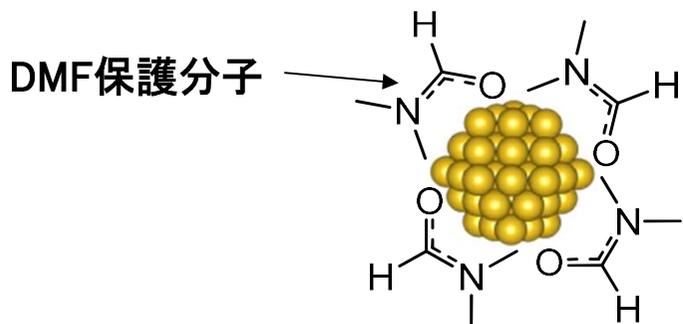
DMF保護金属ナノ粒子

特徴

- 保護剤・分散剤・還元剤フリー
- 少量でも高い触媒活性
- 様々な反応条件に耐える耐久性
- **触媒としてのリサイクルが可能**
- シンプルな合成方法により得られる
- **混ぜ合わせることによる新たな触媒活性**

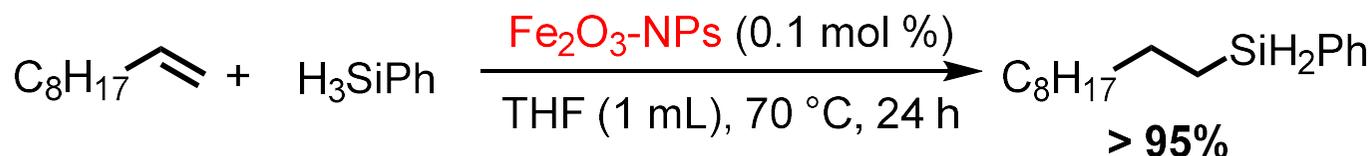


安定かつ再利用(リサイクル)可能な 金属ナノ粒子触媒によるヒドロシリル化



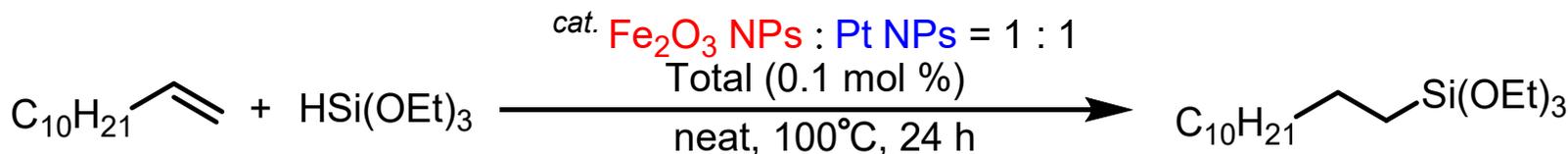
DMF保護金属ナノ粒子 (Fe, Fe/Pt)

酸化鉄ナノ粒子を用いたアルケンの
ヒドロシリル化反応 (1級、2級シラン)



ChemCatChem, 2018, 10, 2378, 特許第6355078号(2018.6.22)

酸化鉄 - 白金 混合ナノ粒子を用いたアルケンの
ヒドロシリル化反応 (シランカップリング剤)

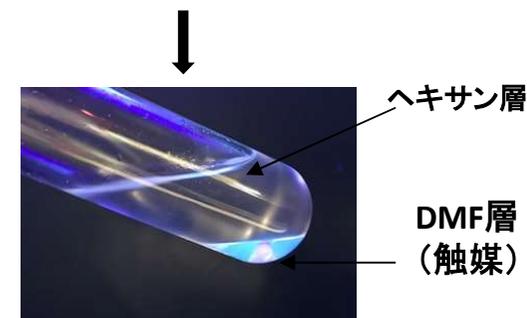


>95%
(触媒リサイクル後>90%)

ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.
特許第6984825号(2021.11.29)
US Patent 11,203,605 (2021.12.21)

ヘキサン - DMF抽出操作のみ
で容易に触媒を分離でき、5回
以上の触媒再利用に成功

抽出による触媒回収率 >95% (Fe, Pt)



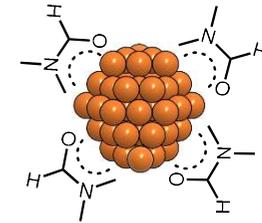
(ブラックライト照射で蛍光を発する金属ナノ粒子触媒)

- 種々のシランカップリング剤の合成に適用可能⁸
- Kg スケール合成を達成

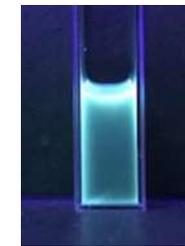
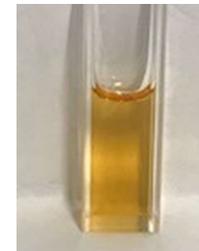
DMF保護酸化鉄ナノ粒子 (Fe_2O_3 NPs)

Fe₂O₃ NPs の合成と粒子径評価

◆ Fe₂O₃ NPs の合成

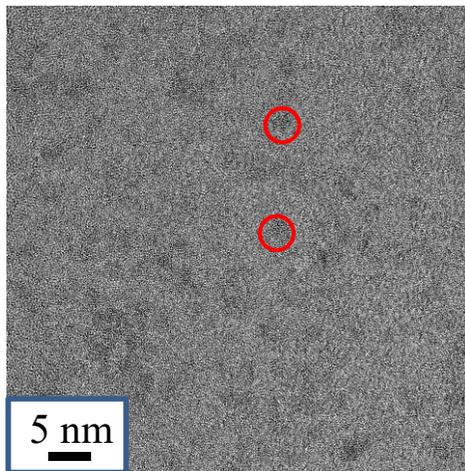


触媒合成法は極めてシンプル
(鉄前駆体をDMFに溶解し、加熱攪拌するのみ)

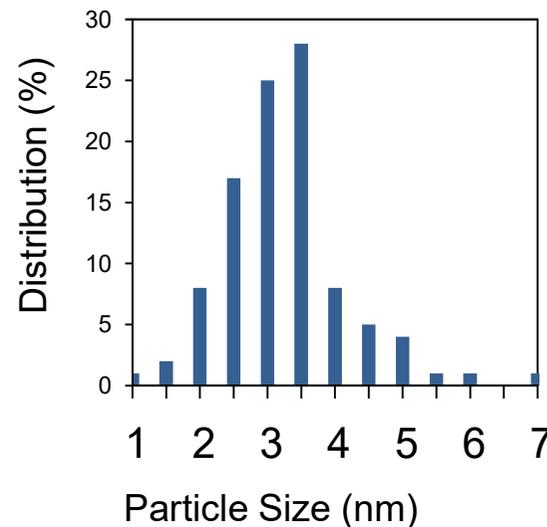


Black Light
(365 nm)

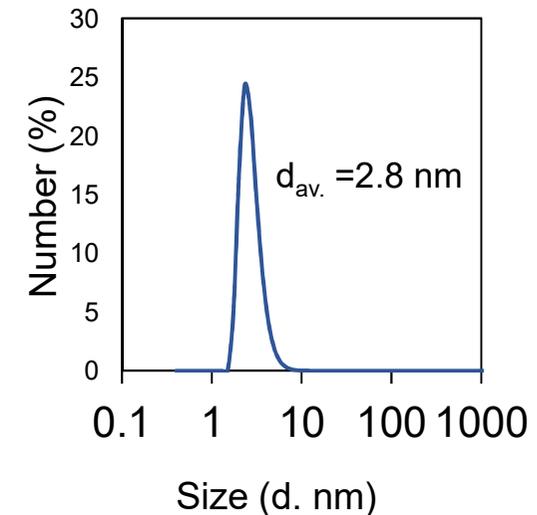
◆ Fe₂O₃ NPs の粒子径



高分解TEM像

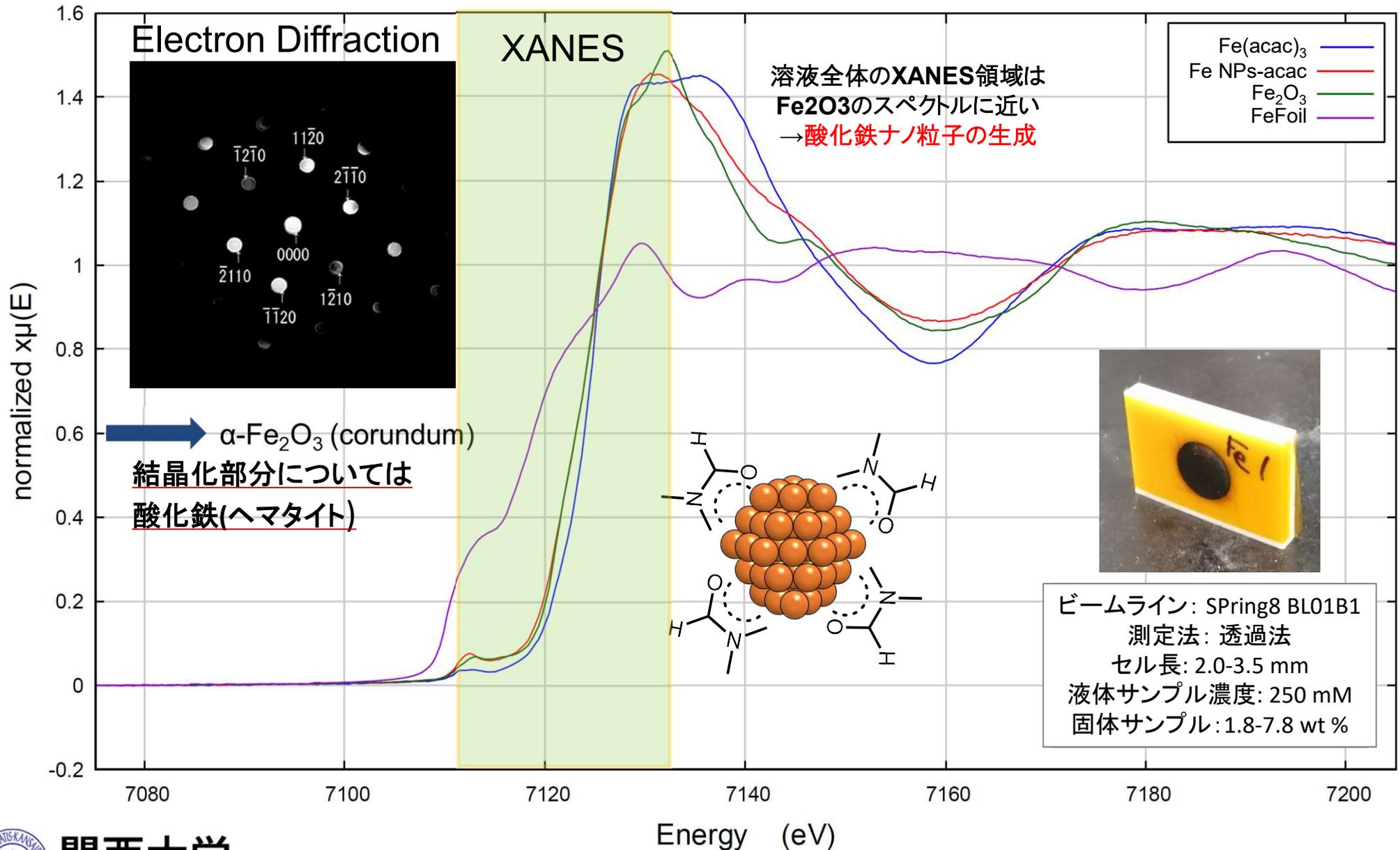


粒子径分布 (TEM)

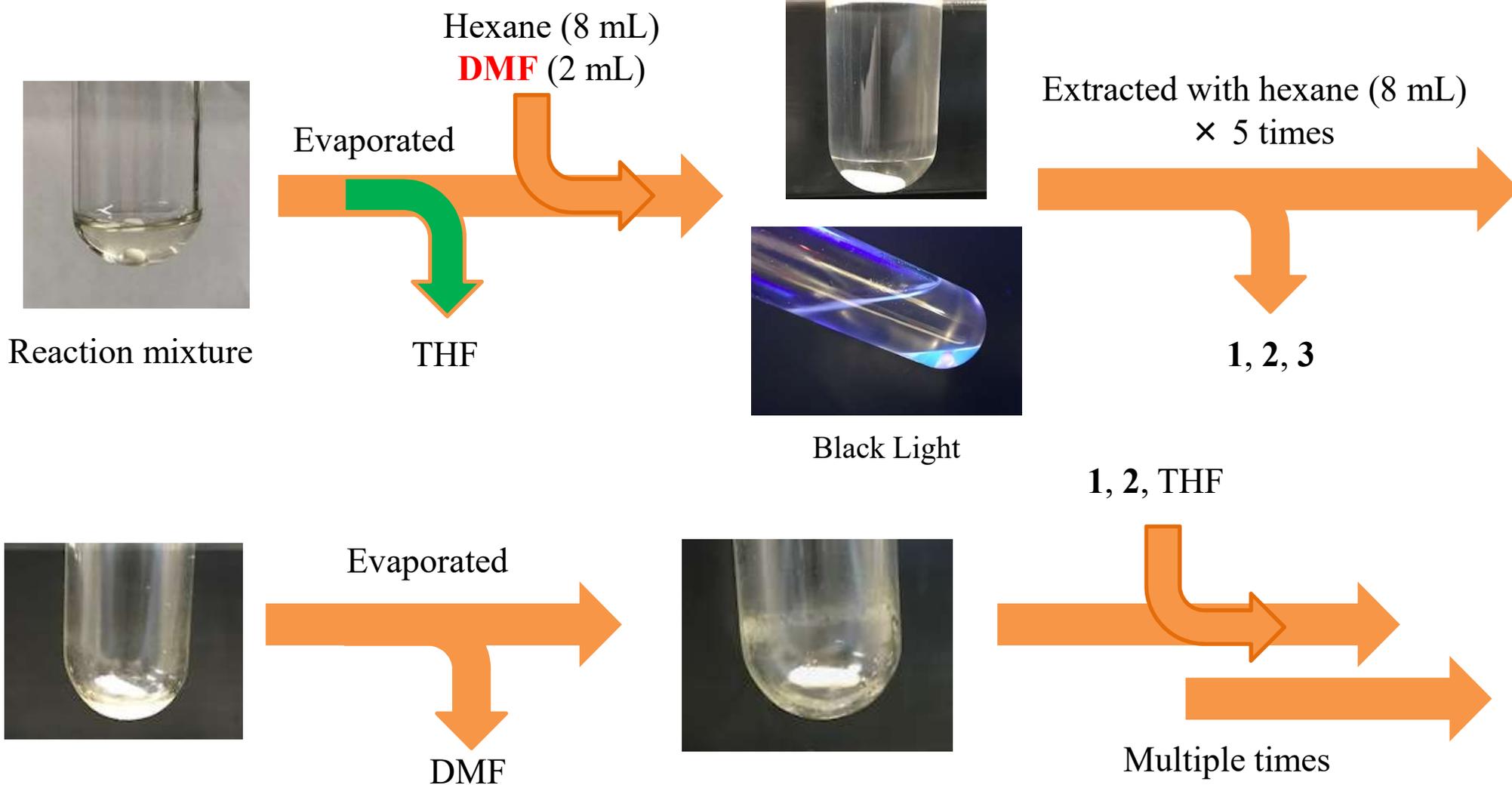
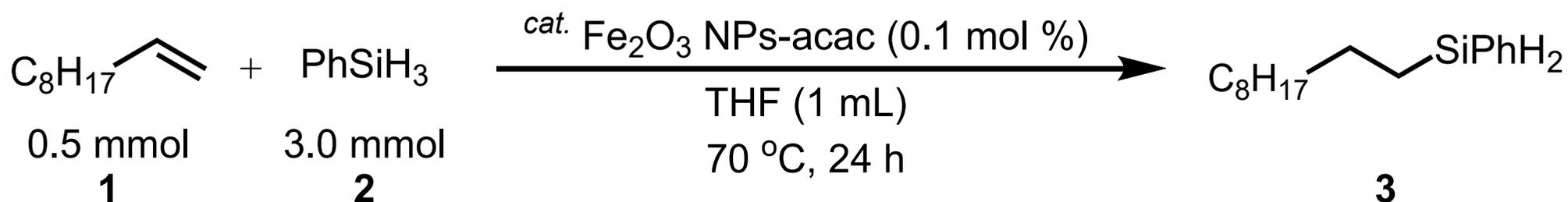


粒子径分布 (DLS)

Fe₂O₃ NPs の電子線回折像 ならびに XANESスペクトル



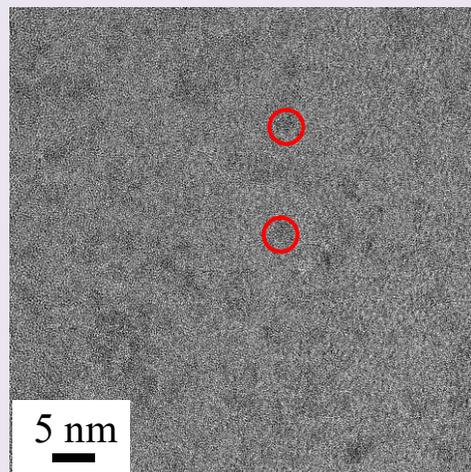
Fe₂O₃ NPs 触媒のリサイクル検討



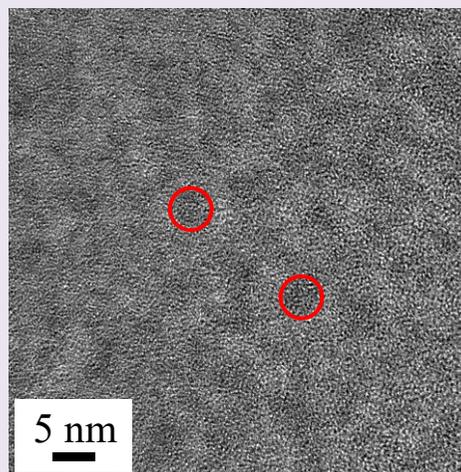
反応前後における Fe_2O_3 NPs 触媒の粒子径変化

HRTEM Images

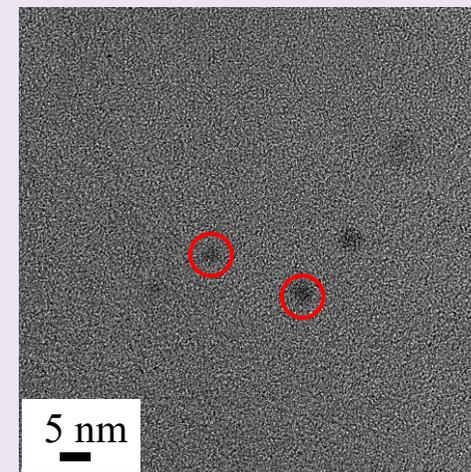
Before Reaction



After Reaction



After the 5th Run



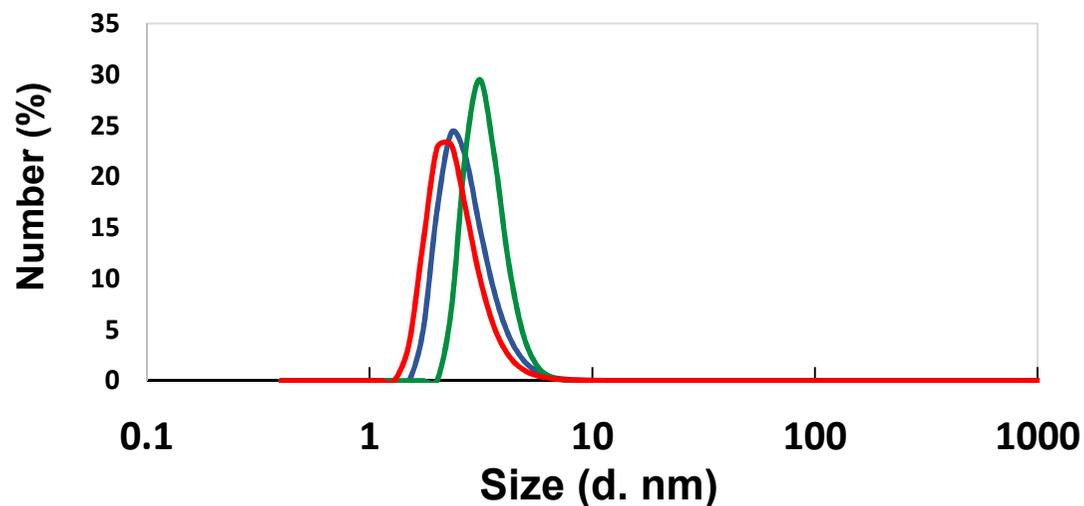
DLS Measurement

Average of particle size

Before Reaction : 2.8 nm

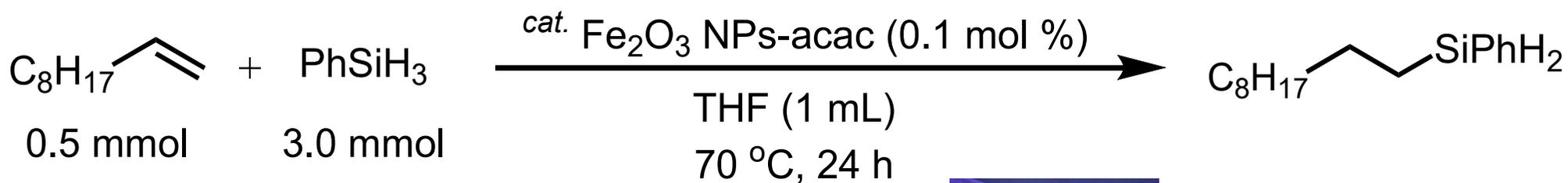
After Reaction : 3.4 nm

After the 5th Run : 3.2 nm



Dynamic Light Scattering (DLS)

Fe₂O₃ NPs 触媒のリサイクル結果



1回目

98



3回目

96



5回目

99

84

Yield (%)

1

2

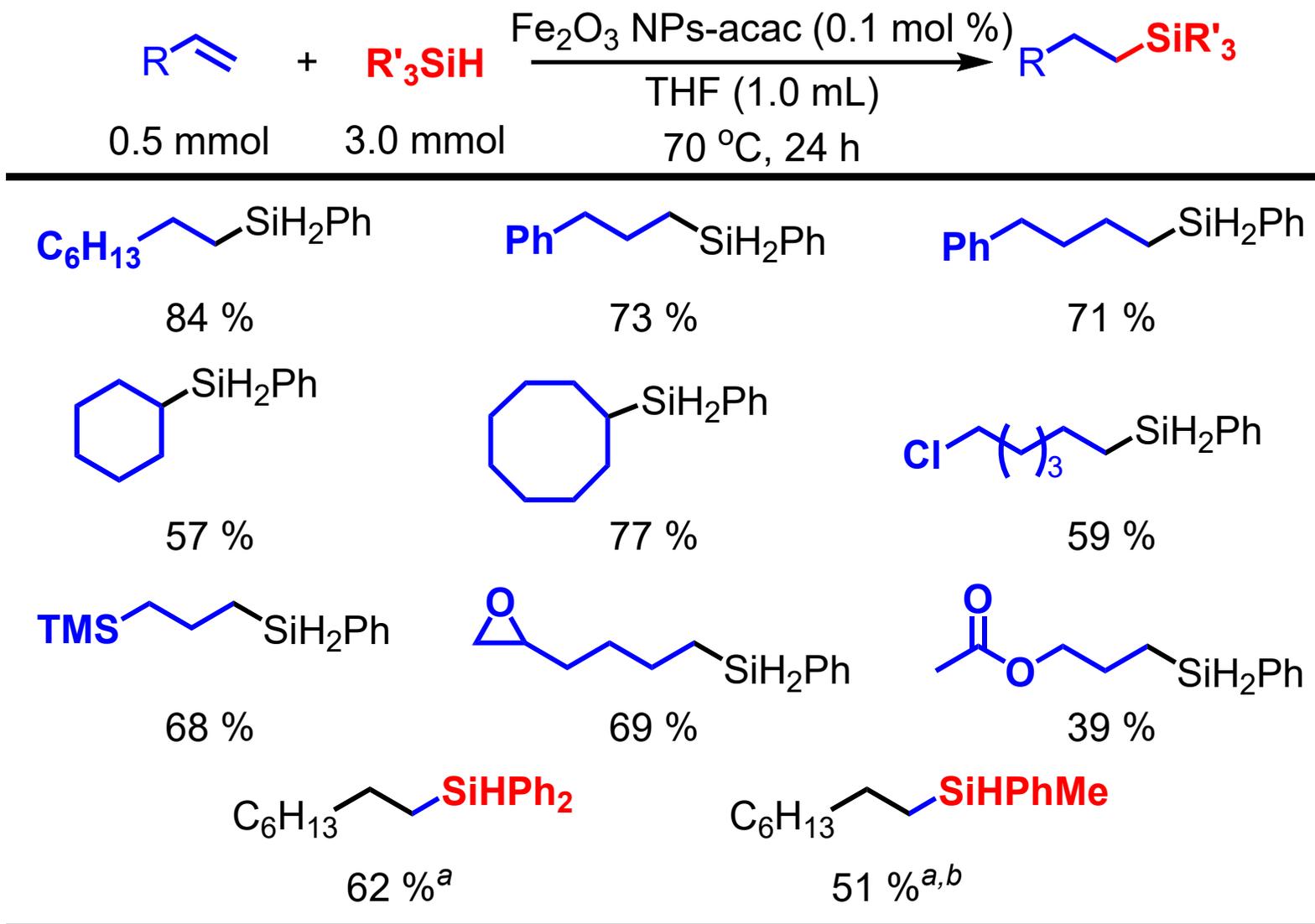
3

4

5

Recycling (run)

基質の適用範囲 (シランの限界)



^{a)} GC Yield. Condition: neat, 100 °C, 24 h. ^{b)} 48h.

Unreactive Silanes

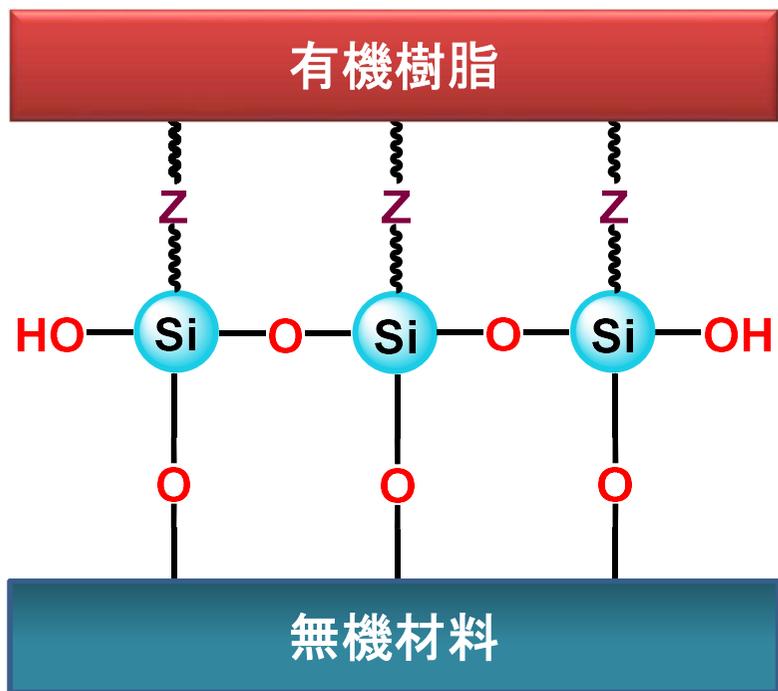
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiH}_3$ PhMe_2SiH , Ph_2MeSiH , Et_3SiH , $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$

DMF保護 酸化鉄-白金 混合ナノ粒子 (Fe_2O_3 NPs & Pt NPs)

アルケンと3級シランのヒドロシリル化反応

- ・フィルム・塗料・ハードコート
- ・ゴム・フェノール樹脂 etc.

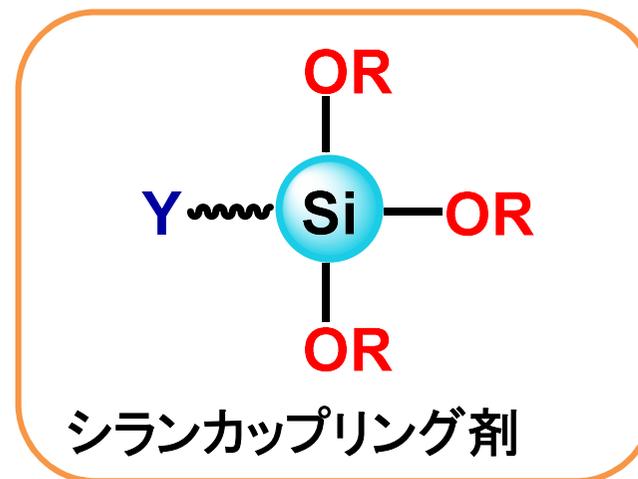
付与できる特性



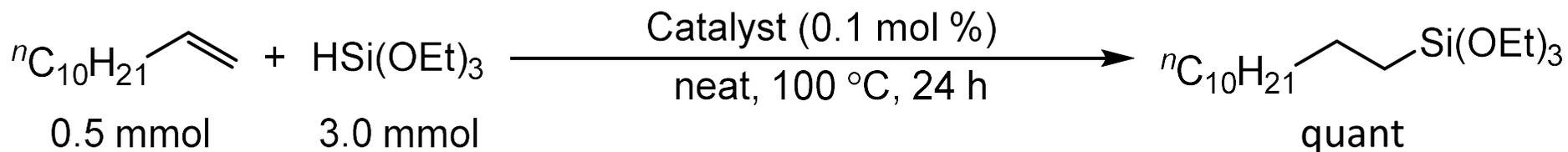
- 有機樹脂
- ・樹脂の強度の向上
 - ・密着性
 - ・耐水性
 - ・耐熱性
 - ・耐候性
- etc.

- 無機材料
- ・防さび性
 - ・高充填性
 - ・分散性
 - ・流動性
 - ・疎水性
- etc.

- ・銅箔・ガラス・無機顔料
- ・鋼板・タルク etc.



Fe₂O₃ NPs & Pt NPs 触媒を用いた アルケンと3級シランとのヒドロシリル化反応



それぞれ単独では触媒活性を示さない

シランカップリング剤合成のための
DMF保護鉄白金混合ナノ粒子触媒



触媒活性なし

cat. Fe₂O₃ NPs



触媒活性なし

cat. Pt NPs

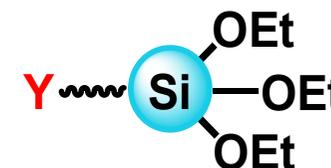
1:1



2種類の触媒溶液を
混ぜ合わせること
により高い触媒活性
を発現

cat. Fe₂O₃ NPs & Pt NPs

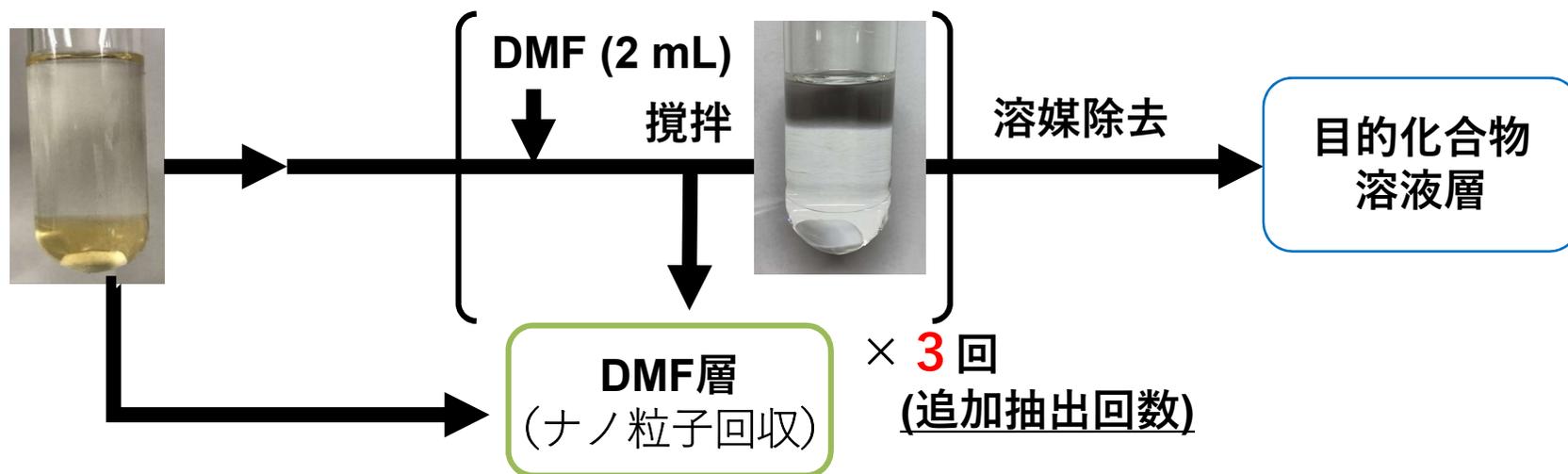
シランカップリング剤



ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.
特許第6984825号(2021.11.29)
US Patent 11,203,605 (2021.12.21)

溶媒抽出法による Fe_2O_3 NPs & Pt NPs 混合触媒回収

ヘキサン層をDMFにより繰り返し抽出



ICP-AES分析

DMF層
(ナノ粒子回収層)
金属量

Fe : 2.1 ppm, Pt : 4.7 ppm

ヘキサン層
(目的化合物層)
金属量

Fe : <0.0005 ppm, Pt : 0.046 ppm

ヘキサン層への触媒金属
のコンタミはほぼなし

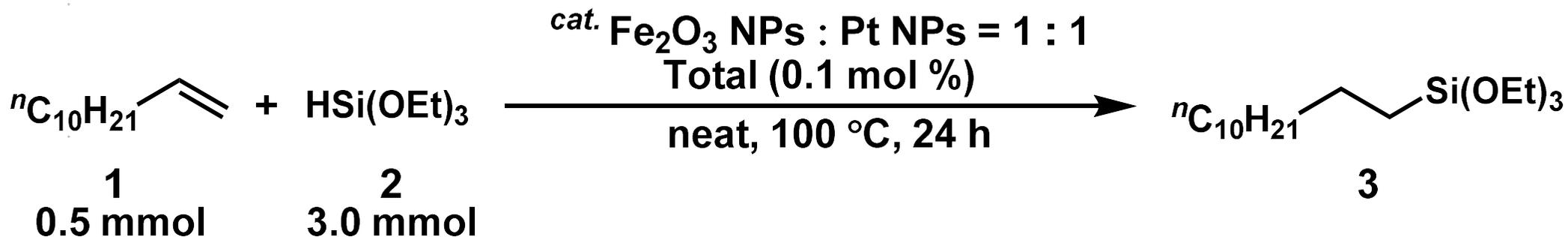
触媒金属回収率

Fe : >99%, Pt : 96%

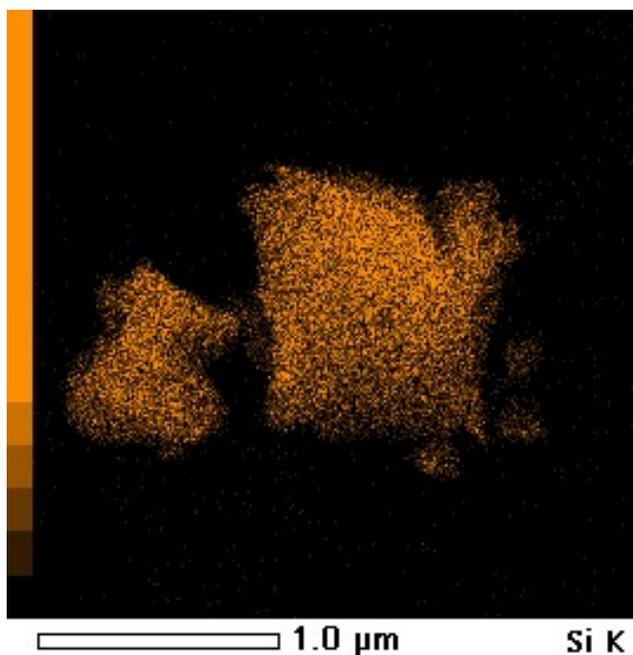
【理論値】 Fe : 1.4 ppm, Pt : 4.9 ppm

【検出限界値】 Fe : 0.0004 ppm, Pt : 0.01 ppm

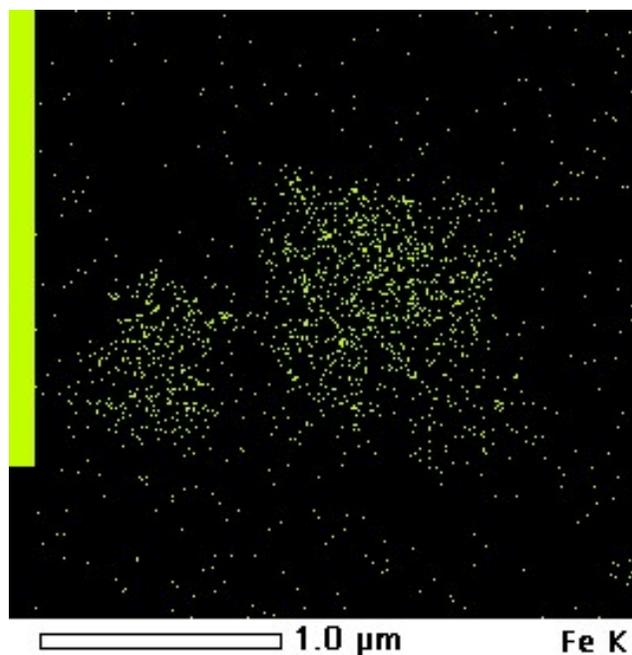
混合ナノ粒子触媒のSTEM観察(反応後)



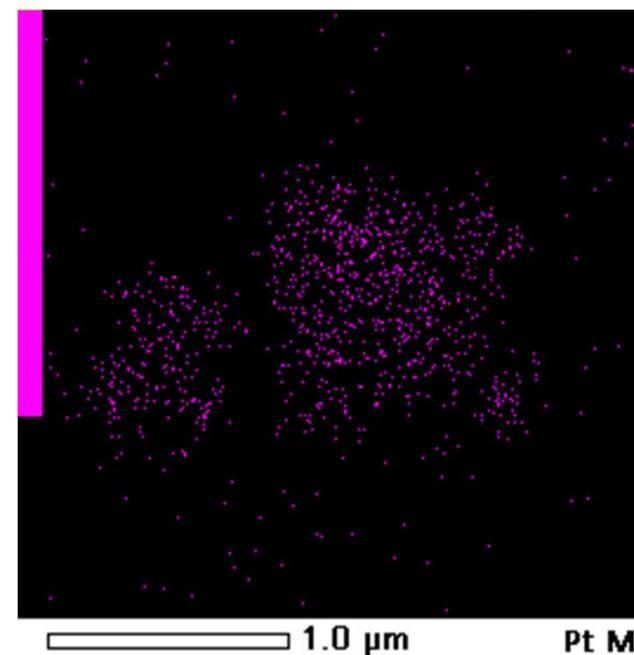
ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.



HAADF STEM

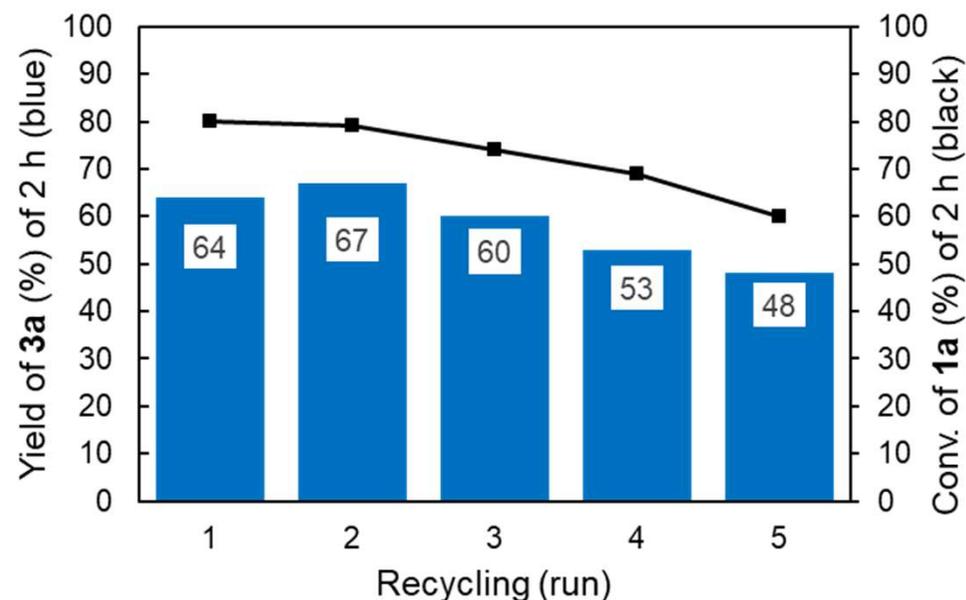
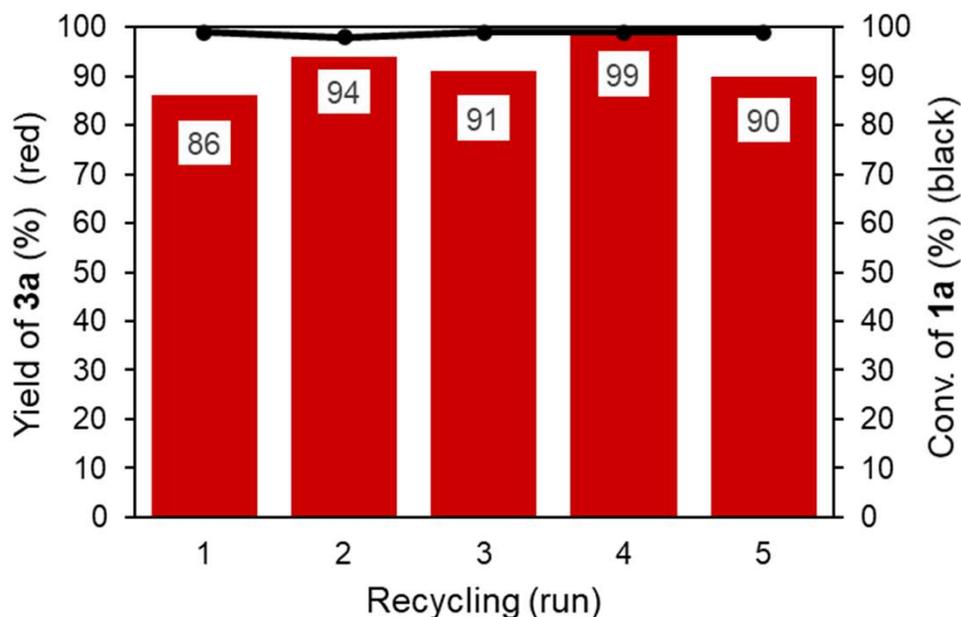
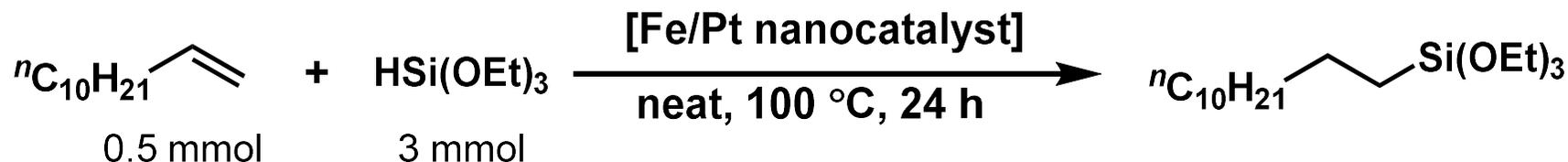


Elemental Mapping (Fe)



Elemental Mapping (Pt)

Fe₂O₃ NPs & Pt NPs 触媒を用いた アルケンのヒドロシリル化反応



ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.

触媒系の安定性の評価

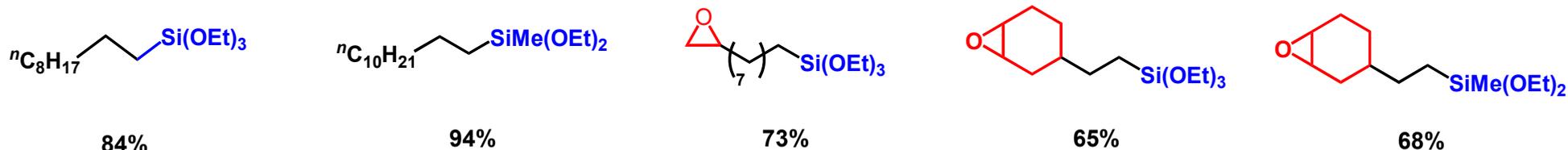
- ・ 転化率・収率ともに中程度で止める
- ・ 徐々に低下していくがリサイクル触媒は繰り返しの使用でも高い活性を維持している

Fe₂O₃ NPs & Pt NPs 触媒を用いた ヒドロシリル化基質拡張

エトキシ型シランカップリング剤

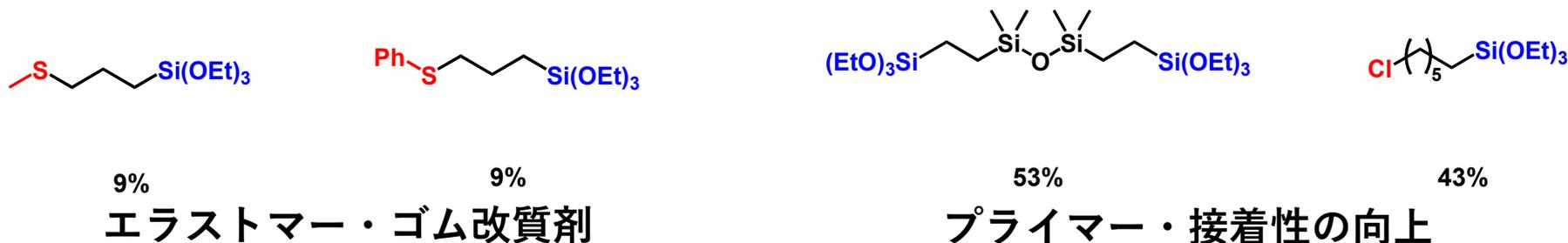
添加後安定性に優位：加水分解速度がメトキシ型より遅い

環境対応 ◎：加水分解生成物はエタノール（無害）



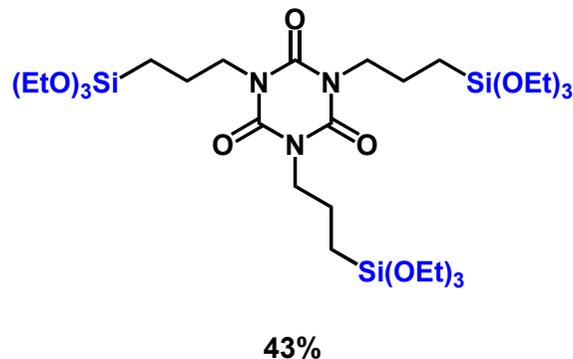
コンクリート等の無機材料表面
・撥水加工

ICチップ基板の耐熱・耐水性・電気特性の向上



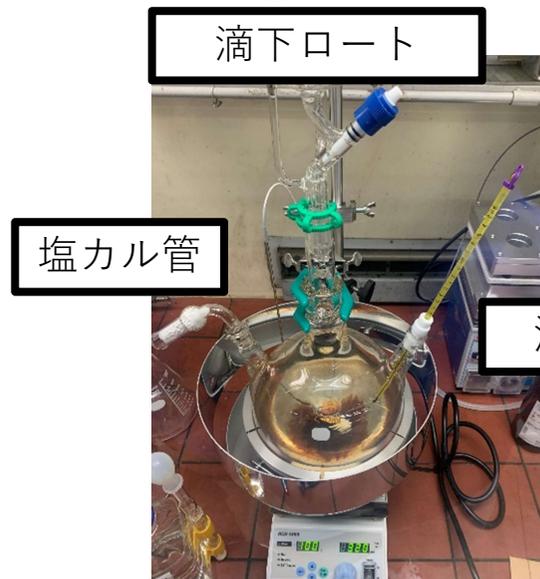
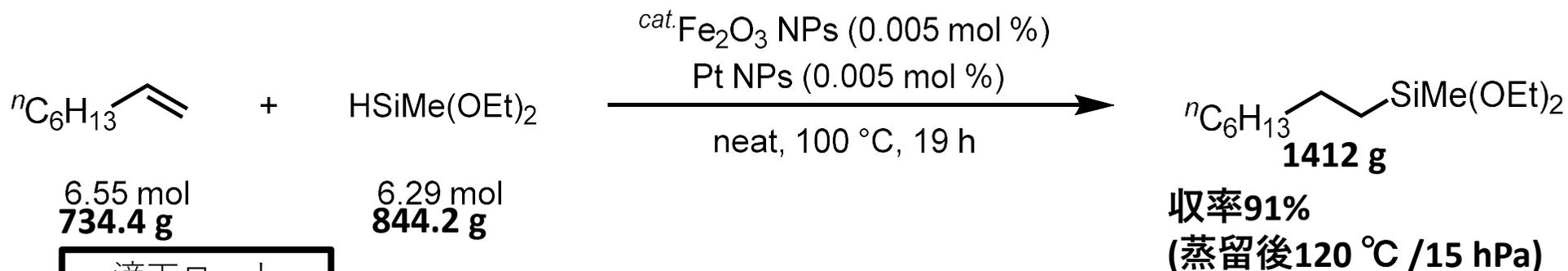
エラストマー・ゴム改質剤

プライマー・接着性の向上



ホットメルト接着剤
プライマー（コーティング・接着剤）
エポキシ樹脂むけ接着付与剤

Fe₂O₃ NPs & Pt NPs 触媒を用いた アルケンのヒドロシリル化反応 (キログラムスケール)



反応溶液からの単蒸留



無色透明溶液

蒸留後 合計1412 g 収率91%で目的生成物が得られた

ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.

蒸留分離後の**残留金属触媒**の確認
ICP-AESによる測定結果

[Pt] = 検出限界以下
[Fe] = 0.318 μg/g

【検出限界値】 Pt: 0.309 (μg/g),
Fe: 0.0196 (μg/g)

単蒸留により残留金属の低減を達成, 白金の残留量は検出限界値未満

本技術の有用性(まとめ)

- ・ 残存金属の除去が容易かつ不活性ガス雰囲気
の必要のないヒドロシリル化プロセス
- ・ 不均化生成物や異性体、副生成物の生成
が少ない安全なシランカップリング剤合成
プロセスの提供
- ・ 取り扱いが容易な触媒

想定される用途

- シランカップリング剤合成
- 触媒合成プロセスにおける貴金属代替触媒
- 有機合成における高活性触媒

実用化に向けた課題

- 現在、キログラムスケールまでの合成に適用済み。更なるスケールアップ合成での検討が必要である。
- 今後、様々な官能基を有するアルケンを用いた実験データを蓄積し、本技術の広い基質適用を確立する必要あり。
- ナノ粒子触媒のスケールアップ合成

企業への期待

- 本技術はシランカップリング剤等の有機ケイ素部材を合成するための、簡便かつ有効なプロセスである。
- シランカップリング剤等、有機ケイ素部材を利用している企業との共同研究を希望。また、有機ケイ素化合物合成のための触媒を開発している企業には本技術の導入が有効と思われる。
- 実用化のための協業

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 金属元素含有ナノ粒子を用いた
ヒドロシリル化による有機ケイ素
化合物の製造方法
- 登録番号 : 特許第6984825号
- 出願人 : 関西大学・産業技術総合研究所*
- 発明者 : 大洞 康嗣, 林 賢今, 中島 裕美子*,
島田 茂*, 佐藤一彦*

お問い合わせ先



関西大学
KANSAI UNIVERSITY

社会連携部

<https://www.kansai-u.ac.jp/renkei/>

産学官連携センター・知財センター

<https://www.kansai-u.ac.jp/renkei/industry/>



sangakukan-mm@ml.kandai.jp

謝辞

- 本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発(革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト)」(2012～2013)および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014～2021)の一環として行われた。