

令和元年5月26日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18290

研究課題名(和文) 多元系ナノ金属超微粒子の精密制御と新奇均一分散型担持触媒の設計

研究課題名(英文) Precise Control of Multimetallic Nanoparticles and Design of Supported Uniform-Dispersed Nanoparticle Catalysts

研究代表者

谷屋 啓太 (Taniya, Keita)

神戸大学・先端融合研究環・助教

研究者番号：30632822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：SnPt2元系触媒を用いたカルボン酸の水素化によるアルコール合成反応に有効な活性点を明らかにするために、SnPt2元系ナノ粒子(SnPt-NP)触媒をポリオール法により合成した。ポリオール法による触媒調製時のSn/Pt原子比を変化させることによって、様々なSn/Pt原子比を有するナノ粒子の調製に成功した。また、Sn/Pt原子比が変化することでPt金属、Sn1Pt3合金、Sn1Pt1合金を有するナノ粒子が得られた。得られたSnPt-NP触媒により酢酸の水素化反応を行ったところ、Sn1Pt3合金が最も有効な合金構造であり、一方でSn1Pt1合金は不活性であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カルボン酸の水素化は工業的に重要な反応であるが、カルボン酸は安定な化合物であるため水素化を行うには高温、高水素圧が必要である。安全性や経済性の向上には、高活性な触媒プロセスの開発が求められる。本研究の成果は、低温かつ低水素圧化を目指した高活性触媒を構築するための重要な設計指針となり、将来的に高活性化触媒を実用化することで反応プロセスを強化することにより省エネルギー化や少資源化に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Bimetallic SnPt nanoparticle (SnPt-NP) catalysts were prepared by using a polyol reduction method to elucidate the effective active site in SnPt bimetallic catalysts for hydrogenation of carboxylic acids to corresponding alcohols. From the results of TEM, the SnPt-NP catalysts with various Sn/Pt atomic ratios was confirmed to be successfully fabricated by changing the Sn/Pt atomic ratios in the starting mixture during the polyol reduction method. The different metal structures such as Pt metal, Sn1Pt3 alloy, and Sn1Pt1 alloy were obtained by controlling the Sn/Pt atomic ratios in the SnPt-NP catalysts. In comparison with the Pt metal phase, the Sn1Pt3 alloy phase facilitated the hydrogenation of acetic acid. No hydrogenation of acetic acid proceeded over the Sn1Pt1 alloy phase. The Sn1Pt3 alloy phase is suggested to be the most effective alloy structure in the SnPt bimetallic catalysts.

研究分野：化学工学、触媒化学

キーワード：スズ - 白金二元系触媒 ナノ粒子 水素化 カルボン酸

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

カルボン酸からアルコールの合成は、界面活性剤や化粧品、医農薬品の原料を生産する工業的に重要な反応である。また、近年、再生可能資源からの化学製品の生産が求められており、天然に豊富に存在するカルボン酸から高付加価値アルコールの合成も着目されている。しかしながら、カルボン酸の C=O 結合は安定性が高く、水素化するためには高温、高水素圧が必要である。そのため、分子の分解による副生成物の生成や反応操作の安全性維持などに課題がある。これらの問題を解決するために、温和な条件下で高い活性を示す水素化触媒の開発が求められている。

申請者は、水素化触媒である白金(Pt)やルテニウム(Ru)に酸素との親和性の良いスズ(Sn)を助触媒とした 2 元系または 3 元系担持触媒の開発を行ってきた。しかしながら、水素化反応に高い活性を有する触媒では、担体上に担持された金属粒子の粒子径が小さいため、X 線回折(XRD)による金属構造の解明が困難であった。また、触媒調製の過程で金属同士や担体が相互作用するため、担体が異なると同一組成であっても形成する金属構造が変化する。触媒性能の飛躍的な向上を達成するために、カルボン酸の水素化に真に有効な金属組成や構造を解明すると共に、その活性点の機能を最大化する反応場を担体上に構築しなければならない。

2. 研究の目的

申請者はこれらの解決手段として、担体がない条件下で多元系金属ナノ粒子を設計し、得られた同一の活性点を担体に担持する、ビルドアップ型の触媒設計に注目し、理想的な触媒反応場の設計を目指した。

本研究では、(1)ポリオール法により調製した SnPt 2 元系ナノ粒子(SnPt-NP)触媒におけるカルボン酸の水素化活性に最も有効な金属組成や構造の解明、(2)調製した SnPt-NP 触媒の担体への担持方法の開発を行った。本報告書においては、Sn と Pt からなる定比合金(Sn_xPt_y合金)構造が触媒性能に与える影響について報告する。

3. 研究の方法

SnPt-NP 触媒はポリオール法を用いて調製した。白金(II)アセチルアセトナートおよび酢酸スズ(II)をそれぞれ Pt と Sn の前駆体とした。還元剤として 1,2-ヘキサデカンジオール、ナノ粒子安定化剤(キャッピング剤)としてオレイルアミンおよびオレイン酸、溶媒にオクチルエーテルを用いた。これらを三口フラスコ内で 1h 還流した後、メタノールで洗浄し、SnPt-NP 触媒を得た。SnPt-NP 触媒における Sn/Pt 原子比は Sn の導入量を変えることで調整した。各触媒の Sn/Pt 原子比は高周波誘導結合プラズマ発光分光(ICP)により定量した値を示す。

酢酸の水素化反応は、ステンレス製耐圧反応器を用いて行った。触媒 10 mg、6.8 wt%の酢酸水溶液 4.0 mL を反応器に充填し、水素圧 2.0 MPa(ゲージ圧)、473 K で 6 h 反応した。

4. 研究成果

(1) SnPt-NP 触媒の組成と構造

図 1 にポリオール法で得られた Pt-NP(Sn/Pt=0)、SnPt-NP(Sn/Pt=0.32 および 1.09)の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。いずれの触媒においても球形に近い金属粒子が形成したことが分かる。Pt-NP の平均粒子径は 6.5 nm、SnPt-NP 触媒の平均粒子径は、Sn/Pt=0.32 および 1.09 においてそれぞれ 5.9 nm および 3.1 nm であった。

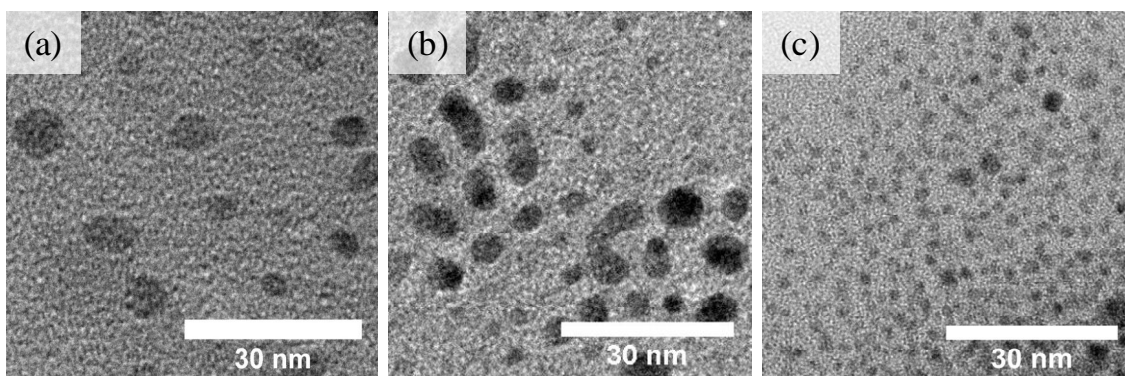


図 1 Pt-NP(a)および SnPt-NP(Sn/Pt=0.32(b)および 1.09(c))の TEM 像

図 2 に Sn/Pt 原子比の異なる SnPt-NP 触媒の X 線回折(XRD)パターンを示す。Pt-NP(Sn/Pt=0)触媒においては、Pt metal (ICDD PDF 004-0802)に帰属される相が確認された。Sn/Pt=0.21-0.32 においては、Sn₁Pt₃合金(ICDD PDF 035-1360)の形成が見られた。Sn/Pt=0.41-0.62 の範囲においては、Sn 量の増加に伴い、Sn₁Pt₃合金に帰属されるピークの強度が減少し、Sn₁Pt₁合金(ICDD PDF 025-0614)に帰属されるピークの強度が増加した。Sn/Pt=1.09 においては、Sn₁Pt₁合金構造のみが観測された。これらのことから、ポリオール法によるナノ粒子調製時の Sn 導入量を制御することで、異なる Sn_xPt_y合金構造を形成できることがわかった。Sn/Pt=0.32 および 1.09 の SnPt-NP 触媒では、Sn₁Pt₃合金および Sn₁Pt₁合金の Sn/Pt 原子比(それぞれ 0.33 および 1.00)と

ほぼ同じ値を示したことから、これらの触媒中では単一の合金構造のみが存在すると示唆された。

(2) SnPt-NP 触媒中の Sn/Pt 原子比が酢酸の水素化反応における触媒活性に与える影響

本研究ではカルボン酸の水素化反応のモデル反応として、酢酸の水素化反応(図 3)を行った。本反応における目的生成物はエタノールであり、生成したエタノールと酢酸がエステル縮合し少量の酢酸エチルが副生する。このため、エタノールと酢酸エチルの収率の合計を水素化収率 (Hydrogenation yield) とし、本反応に対する触媒活性の指標とした。

図 D に SnPt-NP 触媒中の Sn/Pt 原子比と水素化収率の関係を示した。Pt のみから成る Pt-NP 触媒では、水素化収率は 2.5 %であった。Sn/Pt 原子比の増加に伴い水素化収率は増加し、Sn/Pt=0.32 において最大値 5.8 %を示した。さらなる Sn 量の増加に伴い水素化収率は減少し、Sn/Pt=1.09 においては反応の進行が見られなかった。XRD(図 2) から活性が向上する Sn/Pt=0-0.32 では Sn₁Pt₃合金が形成しており、また、活性が低下する Sn/Pt=0.32-1.09 では Sn 量の増加とともに Sn₁Pt₁合金の形成割合が増加すると考えられる。これらのことから、酢酸の水素化反応において、Sn と Pt からなる合金の構造が触媒活性に強く影響することが示唆される。

金属粒子径が小さくなると金属表面積が増加するため触媒活性が向上することが知られている。表 1 に Pt-NP、および SnPt-NP(Sn/Pt=0.32 および 1.09)の ICP から得られた組成、XRD から得られた金属構造、TEM から得られた粒子径および水素化収率を示す。Sn/Pt=0.32 および 1.09 は、それぞれ Sn₁Pt₃および Sn₁Pt₁合金の単一層を有すると考えられる SnPt-NP 触媒である。触媒の粒子径は、Pt-NP および SnPt-NP(Sn/Pt=0.32)においてそれぞれ 6.5 nm および 5.9 nm と同程度であった。SnPt-NP(Sn/Pt=1.09)の粒子径は 3.1 nm であり、これは Pt-NP および SnPt-NP(Sn/Pt=0.32)と比較しておよそ 2 倍程度の金属表面積を有することを意味している。しかしながら、SnPt-NP(Sn/Pt=1.09)はほとんど触媒活性を示さなかった。このことから、Sn/Pt 原子比の変化が SnPt-NP 触媒の活性に及ぼす影響は触媒の活性点数の変化のみではないことが分かる。以上のように、カルボン酸の水素化反応における触媒活性は合金構造の影響を強く受けることが示唆され、Sn₁Pt₃合金構造が最も活性の高い金属構造であることを明らかとした。

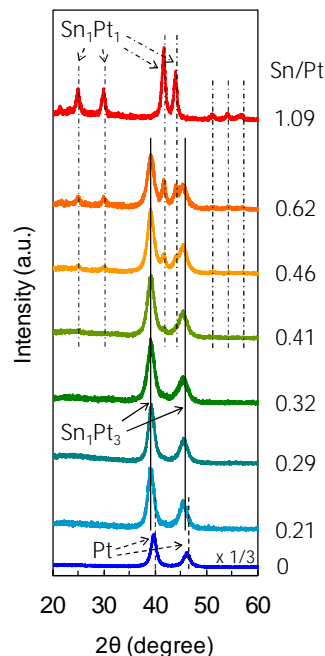


図 2 Sn/Pt 原子比の異なる SnPt-NP の XRD パターン

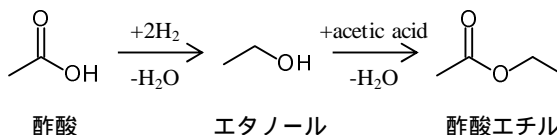


図 3 酢酸の水素化経路図

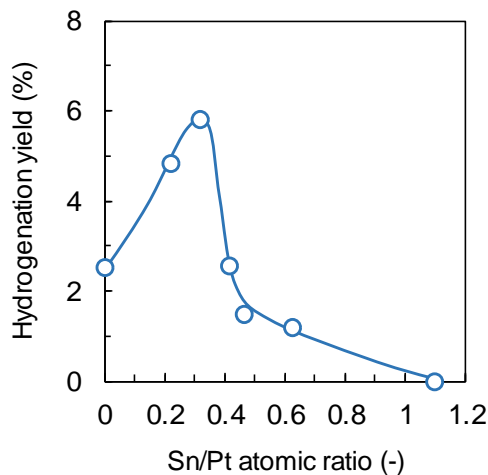


図 4 SnPt-NP 触媒の Sn/Pt 原子比が酢酸の水素化に与える影響

表 1 Pt-NP および SnPt-NP 触媒の金属組成、構造、粒子径および水素化収率

Sn/Pt atomic ratio (-)	Alloy structure	Particle size (nm)	Hydrogenation yield (%)
0	Pt metal	6.5	2.5
0.32	Sn ₁ Pt ₃ alloy	5.9	5.8
1.09	Sn ₁ Pt ₁ alloy	3.1	0

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- 1) 谷屋啓太, 松本佳樹, 桶本篤史, 市橋祐一, 西山覚, XAFS による担持白金触媒上に還元析出した金属カルチオンの局所構造解析, *SPRING-8/SACLA 利用研究成果集*, 査読有, Vol. 6, 2018, pp. 194-198
DOI: 10.18957/rr.6.2.194
- 2) K. Taniya, R. Mori, A. Okemoto, T. Horie, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, Role of Al^{3+} species in beta zeolites for Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones by using H_2O_2 as an environmentally friendly oxidant, *Catalysis Today*, 査読有, Vol. 307, 2018, pp.293-300
DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.026
- 3) K. Taniya, C.H. Yu, H. Takado, T. Hara, A. Okemoto, T. Horie, Y. Ichihashi, S.C. Tsang, S. Nishiyama, Synthesis of bimetallic SnPt-nanoparticle catalysts for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde: Relationship between Sn_xPt_y alloy phase and catalytic performance, *Catalysis Today*, 査読有, Vol. 303, 2018, pp. 241-248
DOI: 10.1016/j.cattod.2017.11.008
- 4) 谷屋啓太, 今井智太, 桶本篤史, 市橋祐一, 西山覚, XAFS によるスズおよびコバルトを還元析出した白金触媒の局所構造解析, *SPRING-8/SACLA 利用研究成果集*, 査読有, Vol. 6, 2018, pp. 86-92
DOI: 10.18957/rr.6.1.86
- 5) A. Segawa, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, N. Yoshida, M. Okamoto, Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Crotonaldehyde over Supported Zirconium Oxide Catalysts Using Batch and Tubular Flow Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有, Vol. 57, 2017, pp. 70-78
DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03961

〔学会発表〕(計 12 件)

- 1) K. Taniya, T. Imai, H. Takado, T. Horie, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, NOVEL AND SIMPLE MODIFICATION OF METAL CATION TO SUPPORTED PT CATALYSTS FOR CHEMOSELECTIVE HYDROGENATION OF CINNAMALDEHYDE, 25th International Conference on Chemical Reaction Engineering, 2018
- 2) 谷屋啓太, Pt をベースとした 2 元系触媒による不飽和カルボニル化合物の選択水素化, JPIJS 講演会, 2018
- 3) K. Taniya, H. Takado, T. Horie, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, Effect of Sn_xPt_y alloy phase in SnPt bimetallic nanoparticle catalysts on catalytic activity for hydrogenation of acetic acid, The 6th International Workshop on Process Intensification, 2018
- 4) 谷屋啓太, 森良太, 桶本篤史, 市橋祐一, 西山覚, H_2O_2 による環状ケトンの Baeyer-Villiger 酸化に用いるベータゼオライトの Al^{3+} の役割, 化学工学会 第 84 年会, 2019
- 5) 谷屋啓太, 市橋祐一, 西山覚, SnPt 2 元系触媒上でのクロトンアルデヒドの選択水素化-合金構造と触媒性能の関係-, 化学工学会 第 84 年会, 2019
- 6) K. Taniya, C.H. Yu, H. Takado, A. Okemoto, Y. Ichihashi, S.C. Tsang, S. Nishiyama, Synthesis of SnPt Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Aldehyde, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, 2017
- 7) K. Taniya, T. Imai, A. Okemoto, T. Horie, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, Novel and Simple Modification of Pt/SiO₂ Catalyst with Co Cation for Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde, The 17th APCCHE, 2017
- 8) H. Takado, Y. Matsumoto, A. Okemoto, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, Roles of platinum in catalytic activity of Ru-Pt-Sn ternary metallic catalysts for hydrogenation of acetic acid, 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT2017), 2017
- 9) 高土大夢, 松本佳樹, 桶本篤史, 谷屋啓太, 市橋祐一, 西山覚, 多元系金属触媒を用いたカルボン酸の水素化反応, 化学工学会 第 49 回秋季大会, 2017
- 10) 高土大夢, 松本佳樹, 桶本篤史, 谷屋啓太, 市橋祐一, 西山覚, SnPt 二元系金属触媒を用いたカルボン酸の水素化反応", 第 26 回関西支部研究発表会, 2017
- 11) K. Taniya, R. Mori, A. Okemoto, T. Horie, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, Role of Al^{3+} in β -zeolites for Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones by using H_2O_2 as an environment-friendly oxidation, 9th International Conference on Environmental Catalysts, 2016
- 12) 高土大夢, 松本佳樹, 桶本篤史, 谷屋啓太, 市橋祐一, 西山覚, Ru-Pt-Sn₃ 元系担持触媒

における 酢酸の水素化反応に及ぼす Pt 担持量の影響, 石油学会関西支部第 25 回研究発表
会・日本エネルギー学会関西支部第 61 回研究発表会, 2016

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~ichiy/cx8HP/cx8.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

該当なし

(2)研究協力者

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。