

令和 4 年 9 月 9 日現在

機関番号：13901
研究種目：若手研究
研究期間：2020～2021
課題番号：20K15107
研究課題名(和文) 高活性・耐久性に優れた部分酸化Pt多元合金サブナノ触媒の精密合成とメカニズム解明
研究課題名(英文) Precise Synthesis and Mechanism of Highly Active and Durable Partially-Oxidized Pt Multimetallic Subnanocatalysts
研究代表者
Huda Miftakhul (Huda, Miftakhul)
名古屋大学・工学研究科・特任助教
研究者番号：30836010
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)：合金サブナノ粒子は、触媒として組み合わせる原子の種類や組成を制御することによって配位子効果やアンサンブル効果が生じ、新触媒性能が発現する可能性が想定される。本研究は、DPA デンドリマーを用いて多元合金を精密合成し、直接アジピン酸(AA)へのシクロヘキサン酸素酸化反応を用いて触媒性能を評価した。実験によると Pt5Sn8Cu6 三元素は二元素(Pt5Sn14やPt5Cu14)と比べて高活性や高耐久性を示し、非常に高いAA収率52.3%、高い変換率79.1%を達成した。このような結果で、合金サブナノ粒子はナイロン-6,6の工業的な生産において新たな実用化可能な触媒として実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子より極小サイズのサブナノ粒子は、高い表面割合で分子のように振る舞っているため、飛躍的に反応性が向上する一方、それ自身の熱耐久性が著しく低下するため、触媒用途の実用性が低いと認識された。本研究では、サブナノ粒子を合金化することで異種金属同士の相互作用による相乗効果で活性及び耐久性を向上し、実用化可能な触媒を実証した。ナイロン-6,6の生産量は世界的に毎年4.7%伸びているが、工業的に収率が4-11%ものの、温暖化に起因するN2Oを放出する反応を利用されている。今回の結果で、合金サブナノ粒子は新たな実用化可能な触媒として実証されれば全世界のN2Oの放出を5%下げられるにつながる。

研究成果の概要(英文)：Subnano alloy particles (SAPs) are predicted to have a potential to exhibit novel catalytic performance as catalysts due to ligand and ensemble effects by controlling the type and composition of the atoms combined. In this study, SAPs were precisely synthesized using DPA dendrimers and their catalytic performance was evaluated using direct cyclohexane aerobic oxidation reaction to adipic acid (AA). Experiments showed that the Pt5Sn8Cu6 ternary SAP exhibited higher activity and durability than the binary SAPs of Pt5Sn14 and Pt5Cu14, and achieved very high AA yield (52.3%), high conversion (79.1%), and AA selectivity (66.1%). With these results, the SAPs demonstrate as a new commercially viable catalyst in the industrial production of nylon-6,6.

研究分野：ナノ構造化学関連

キーワード：サブナノ触媒 合金触媒 デンドリマー シクロヘキサン 酸化反応 アジピン酸 三元素 PtSnCu

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

バルクやナノ粒子より極小サイズのサブナノ粒子は、表面原子数の割合が増加するため、飛躍的に反応性が向上する一方、それ自身の熱耐久性が著しく低下するため、触媒用途の実用性が低いと認識される。本研究では、サブナノ粒子を合金化することで異種金属同士の相互作用による相乗効果で活性及び耐久性を向上し、実用化に向けて研究を行う(図1)。

申請者は、これまで dendrimer を鋳型とした単元型サブナノ触媒の精密合成を成功し、Pt サブナノ触媒が他の貴金属サブナノ触媒より最も活性が高く、原子数に対して Pt サブナノ触媒の触媒活性が不連続であることを見

出した[M. Huda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 1002 (2019)]. 反応後における触媒の分光分析の結果、最高活性を持つ Pt₁₉ は、一部酸化状態であることがわかった (部分酸化)。しかし、単元 Pt サブナノ触媒は 10 時間以上で反応性が著しく低下するため、この要因は、反応前後の XPS 測定によって白金触媒が完全に酸化されたためだと考える。そこで、完全な酸化抑制をできる部分的酸化 Pt サブナノ触媒の考案・設計が金属クラスター触媒の実用性を目標とする研究開発では極めて重要な要因であり、高活性・高耐久性 Pt サブナノ触媒の実現は重要な課題である。

先行研究として、部分的酸化 Pt は酸素と結合する配位数が少なく、Pt-O 結合距離も短い構造的特徴を示し、高い触媒活性を示すことが報告されている [E.M.C. Alayon *et al.*, *J. Catal.* 263, 228 (2009)]. 申請者は、これまで本 dendrimer に Pt と異種金属を錯形成する研究を実施している。酸化抑制を行なう方法として、Pt をベースとした合金化による配位子効果 (Ligand effect) が発揮できるのではないかと考案した。部分的酸化 Pt 合金の設計指針として、酸素親和性の高い異種元素に酸素原子が強く結合し、Pt-O 間の弱い相互作用を想定する。その結果、反応サイトと機能する部分酸化 Pt が安定に確保され、持続性あり触媒機能が期待される (図 1-2)。

2 種以上の貴金属元素で構成される合金触媒は、電子移動効果が有効で

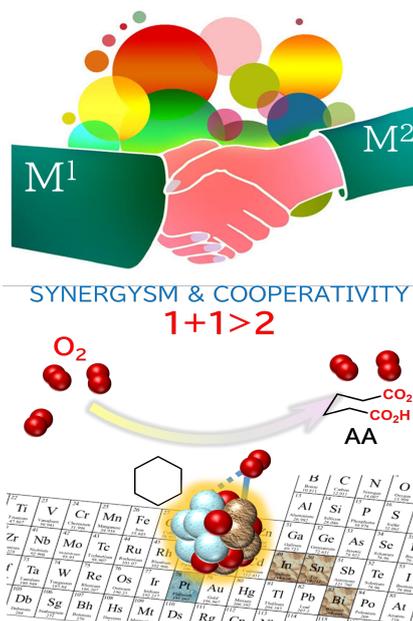


図1 合金効果による高活性・高耐久性

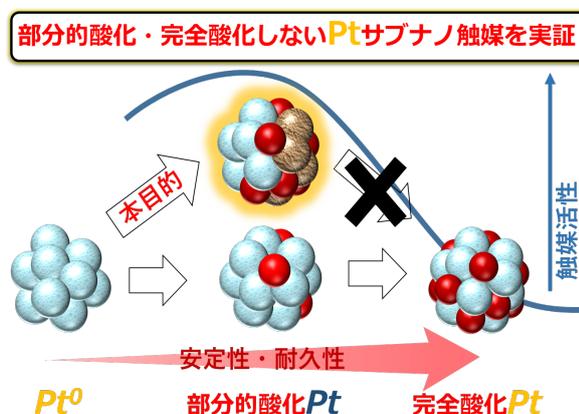


図2 部分的酸化 Pt 合金サブナノ粒子の特性

はなく触媒活性が向上しない [G.J. Hutchings *et al.*, *ChemSusChem* 8, 3314 (2015)]. よって、電子的効果が大きく異なる性質を示す元素種(電子陽性元素の典型元素など)との多元合金化が新しい構造と電子状態を発現し、飛躍的に触媒活性が向上すると思われる。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、サブナノ粒子を合金化することで異種金属同士の相互作用による相乗効果で活性及び耐久性を向上し、実用化に向けて研究を行い、高活性や高耐久性に要因となる触媒物性とそのメカニズムを明らかにする(図 1)。
- (2) 本研究で対象とする高持続性触媒は、多段階の酸化反応過程においても触媒失活を起こさず、AA などの酸化合成に適した触媒となる。最終成果として、シクロヘキサンからの直接酸化反応において、高収率で AA を生成できる革新的触媒を実現する。

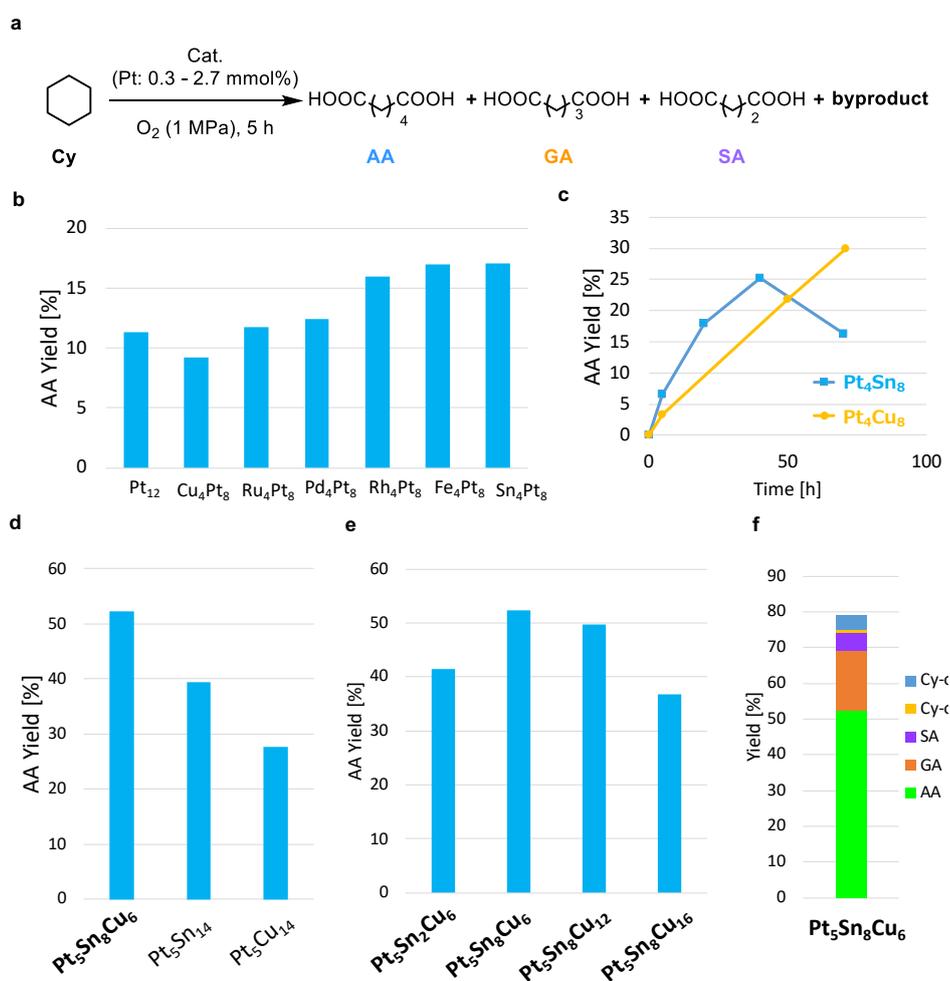


図 3 合金効果による高活性・高耐久性

3. 研究の方法

- (1) 本研究は、本研究の開発した DPA G4 (Dendritic Phenyl Azomethine) デンドリマーを鋳型とする「典型元素 M(In, Sn, Bi など) と組み合わせた系統的な精密合成で高耐久性高活性を持つ部分酸化 Pt 多元合金サブナノ触媒」を精密合成し、シクロヘキサンからアジピン酸(AA)への直接酸合成の反応で評価する。シクロヘキサン酸化反応において酸素は酸化剤として使用し、溶媒など添加物は使用しない。
- (2) Pt 多元合金サブナノ触媒の構造解析とメカニズム解明をするために、XPS、XANES 測定から PtSnCu の三元素粒子の電子状態などを明確にする。STEM/EDS で三元素粒子の安定性、形状などを明確にする。さらに、スパコンを用いて PtSnCu 三元素粒子の理論計算を実施することで、三元素粒子の各元素の役割と高耐久性を示す要因を紐解く。

4. 研究の成果

- (1) シクロヘキサン酸化反応において Pt をベースにした二元素合金サブナノ触媒の中に Pt₈Sn₄ が最も高い活性を持つ(図 2a-b)。さらに、二元素触媒で 140 °C で経時変化反応を行うと Pt₄Sn₈ は 40 h まで高活性を維持し、Pt₄Cu₈/SiO₂ は 71 h まで高い耐久性を示した(図 3c)。
- (2) 高活性要素の PtSn と高耐久性の要素 Cu を用いて合成した Pt₅Sn₈Cu₆ 三元素合金サブナノ触媒は、低温 130 °C、長時間反応 71 h の条件で二元素 Pt₅Sn₁₄ や Pt₅Cu₁₄ よりも高い活性を示した(図 3d)。この結果で、PtSnCu を三元素合金化することで脂肪族炭化水素の酸化反応において非常に高い活性かつ高耐久性を持つ触媒を実現することに至った。最適な PtSnCu のレシオである Pt₅Sn₈Cu₆ 三元素合金サブナノ触媒はシクロヘキサン酸素酸化反応において非常に高い AA 収率 52.3%、高い変換率 79.1%、AA の選択率 66.1% を達成した(図 3e-f)。
- (3) Pt₅Sn₈Cu₆ 三元素合金サブナノ触媒(直径約 1.0±0.2 nm)は Pt、Sn、Cu 原子から合金化されたことについて EDS 測定で確認された(図 4a-b)。メカニズムを明らかにするために、XANES 測定や密度汎関数計算を行った。XANES 測定によると高活性の PtSnCu と PtSn の Pt 原子がより酸化状態にシフトし、PtSnCu の Cu 原子の電子状態が 1 価になっていることが確認され、高活性・高耐久性の要因と考える(図 4c-e)。また、密度汎関数計算によると PtSnCu の粒子を用いた場合、粒子表面に吸着する O₂ の酸素原子間距離が 1.529 Å になり、PtSn と PtCu と比べて最も長い距離となった(図 5)。この距離は活性の非常に高いペルオキシドの酸素原子間の距離とほぼ同じである。サブナノ触媒 PtSnCu の合金組合せで Pt の原子がより酸化状態になり、Cu が 1 価になり、酸素が活性化されると考え、新たな高活性や高耐久性の触媒を実現したと考える。

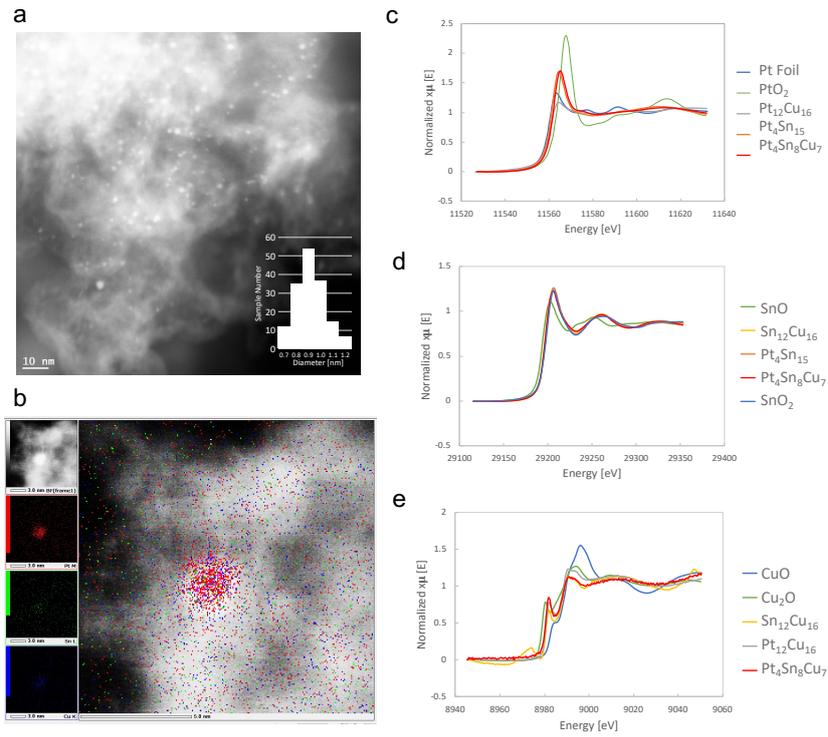


図 4 Pt₅Sn₈Cu₆ の STEM-EDS(a-b)や XANES(c-e)の測定結果

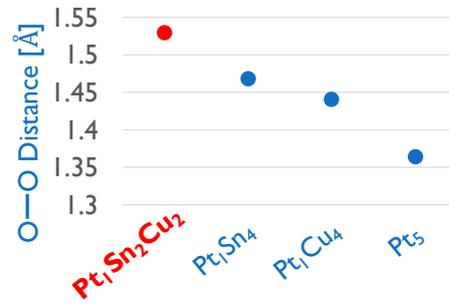


図 5 DFT 計算による吸着 O₂ 分子の O-O 結合距離

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Miftakhul Huda, 田邊 真, 山元 公寿
2. 発表標題 炭化水素酸化触媒に向けた三元素サブナノ合金粒子の精密合成と活性評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Miftakhul Huda, 田邊 真, 山元 公寿
2. 発表標題 脂環式炭化水素酸化反応における三元型サブナノ触媒の合金効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Miftakhul Huda, 田邊 真, 山元 公寿
2. 発表標題 多元合金サブナノ触媒によるシクロヘキサンからアジピン酸への直接合成法
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯島 隆輔、Miftakhul Huda、田邊 真、山元 公寿
2. 発表標題 三元素サブナノ合金粒子を基盤とした酸化触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------