

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620043

研究課題名(和文) 触媒ポケットによる高安定化を目指したカーボン表面孤立化Ptナノクラスターの創製

研究課題名(英文) Creation of highly stable Pt nanocluster catalysts with catalyst pockets on carbon supports

研究代表者

邨次 智 (Muratsugu, Satoshi)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：20545719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：選択酸化反応触媒や燃料電池電極触媒への応用を目指し、平均粒径が小さく且つ粒子の凝集抑制が期待できる高安定性カーボンナノチューブ(CNT)固定化Ptナノクラスター触媒の創製を目指した。Pt₄核錯体をCNT上に固定化した後、Ptの凝集を防ぐ「触媒ポケット」構築のためにポリピロール(PPy)薄層マトリックスでCNT表面を修飾したのち、加熱水素還元によりPtナノクラスターへの変換を行った。TEMにより平均粒径約1.0 nmのPtナノクラスターが生成しており、PPy修飾がない場合と比較して、Ptの粒径分布が狭く粒径の揃ったPtナノ粒子が形成されたとともに、触媒安定性も向上したことが分かった。

研究成果の概要(英文)：We prepared carbon nanotube (CNT) -attached Pt nanocluster catalysts by the attachment of a Pt complex precursor on a CNT surface, by the surface decoration with polypyrrole (PPy), and by the subsequent reductive treatment, in order to attain high stability to Pt nanocluster catalysts. It was possible to decorate the CNT surface with PPy without the complete decomposition of the Pt complex structure, and PPy was attached in the close proximity of Pt complex. Subsequent reductive treatment provided Pt nanoclusters with the average diameter of around 1.0 nm on the CNT surface, as characterized by TEM. It was found that the particle diameter distribution of the Pt nanocluster was narrow compared to that of a sample without PPy decoration. Stable catalytic performances for the amination reaction of amine and alcohol on the prepared Pt nanocluster catalysts were observed.

研究分野：無機化学、錯体化学、触媒化学、電気化学

キーワード：白金ナノクラスター カーボンナノチューブ 固定化 触媒 触媒ポケット 安定化

1. 研究開始当初の背景

カーボン担体固定化白金触媒 (Pt/C) は、選択酸化反応触媒や燃料電池電極触媒として広く用いられている。しかし一般的な Pt/C 触媒調製法である Pt 塩を担体に含浸担持する方法では、粒子同士の凝集等により Pt の粒径分布が広がる傾向があり、真に触媒活性を発揮するサイズの粒子を選択的に作り出すことは難しいことが多い。また、触媒反応条件下で Pt 粒子が凝集・溶出し、触媒活性が低下してしまうことも課題である。

本申請者は、酸化物担体 (シリカ) 表面に固定化した Ru 錯体触媒、及びシリカ固定化 Mn₄ 核オキソクラスター触媒において、オープンスペースに固定化された金属錯体の周囲をとり囲むように構築したシリカの壁である「表面マトリックス」が、触媒活性種である金属錯体を触媒調製時及び触媒反応時に保護する役割があることを見出した。この表面マトリックスをカーボン固定化 Pt ナノクラスターに適用することで、より安定で耐久性のあるカーボン固定化 Pt 触媒が創出できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、粒径が制御され、且つ高い安定性・耐久性を有する Pt ナノクラスター触媒を、カーボン担体上で直接調製する方法を検討した。カーボン担体には、高い比表面積を持ち、触媒劣化の要因となる担体の腐食を防ぐべく高い酸化耐性を示すカーボンナノチューブ (CNT) を選択した。Pt ナノクラスターの前駆体として、原子レベルで組成が定まった Pt₄ 核錯体の誘導体を用い、かつ CNT に固定化が可能なユニットを導入した。触媒安定化空間として、Pt₄ 核錯体誘導体を固定化した後、その周囲に有機ポリマーから成る高分子の壁を積層した。有機ポリマーとしては導電性も有することから、ポリピロール (PPy) を選択した。このように構築した「触媒ポケット」による、カーボン担体表面上で生成する Pt ナノクラスターの粒径制御・高安定化を目指した。

3. 研究の方法

Pt ナノクラスター前駆体となる Pt₄ 核錯体は、Pt₄ 核構造を有する Pt₄(CH₃COO)₈ と 1-pyrenebutyric acid の反応により、固定化部位・ピレンを有する新規錯体 (1) として合成し、NMR、UV-vis、ESI-MS、元素分析によりその構造を同定した。

続いて、1 のジクロロメタン溶液に多層カーボンナノチューブ (MWCNT; 比表面積: 174 m²g⁻¹) を懸濁させ、室温で一定時間攪拌した後、超音波、遠心分離により MWCNT 固定化 Pt₄ 核錯体 A を調製し (図 1)、XRF により固定化量の評価、Pt L_{III} 端 XAFS により固定化錯体の構造解析をおこなった。

さらに、A (Pt: 1wt%) をドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液に分散させ、ピロール、

過酸化水素、ペルオキソ二硫酸アンモニウム (APS) を加え、274.5 K で 6 h 攪拌することで、PPy による A の表面修飾を行い、MWCNT 上に PPy を積層した B を調製した (図 1)。PPy 壁の高さは、1 の直径の理論値 (2.2 nm) を考慮し、1 を完全に埋めてしまわない高さ (2 nm) になるよう決定した。XRF、Pt 4f XPS、Pt L 端 XAFS により錯体の構造解析を、N 1s XPS、SEM により PPy を含めたカーボン担体の構造解析を行った。

最後に、B を 573 K で加熱水素還元することで Pt ナノクラスターへと構造変換した C を調製した (図 1)。Pt 4f XPS、Pt L 端 XAFS、TEM により、Pt ナノクラスターの構造解析を行った。

触媒反応はアニリンのベンジルアルコールによるイミン化反応 (窒素雰囲気下、溶媒 p-キシレン、403 K) を検討した。また、Pt ナノクラスターの粒径制御・触媒安定化効果に対する PPy の効果を評価するため、PPy を積層せず、A を直接加熱還元した試料 D を調製し、その構造および触媒反応特性を C と比較した。

4. 研究成果

(1) 新規 Pt₄ 核錯体の MWCNT への固定化特性と固定化後の構造

A の XRF より、反応に用いた 1 の約半分の量が実際に固定化されたこと、及び最大固定化量は Pt: 2 wt% であることが分かった。また、A の比表面積は 163 m²g⁻¹ (BET) であり、固定化前と比較して大きな変化は見られなかった。A (Pt: 1 wt%) の Pt L_{III} 端 EXAFS (図 2) より、Pt-Pt の配位数 (1.9 ± 0.2)、結合距離 (0.250 ± 0.001 nm) であり、1 (Pt-Pt 配位数 (2.2 ± 0.3 nm)、結合距離 (0.250 ± 0.001 nm)) と同等であったため、1 はその Pt₄ 核構造を維持したまま固定化されたことが確認された。

(2) ポリピロール積層を行った B の錯体、担体の構造

B の XRF により、PPy 積層に伴う Pt 固定化量の減少が観測された (1 wt% → 0.77 wt%)。N 1s XPS において、ピロール環の N に帰属されるピークが観測されたことから、PPy の存在が確認でき、TGA の結果もこれを支持した。B の SEM 観察から、PPy は単独で凝集体を形成することなく MWCNT 表面上に積層されていることが確認された。表面敏感な XPS の測定から、B では A に比べ Pt 4f ピーク強度が低下していることがわかり、PPy は MWCNT 上で Pt を取り囲むように積層されていることが示唆された。また、B の Pt L 端 EXAFS (図 2) では、Pt-Pt 結合距離 (0.250 ± 0.001 nm) および配位数 (1.5 ± 0.2) が 1 と比べて大幅な減少は見られず、B においても Pt₄ 核構造が概ね維持されていることが示唆された。

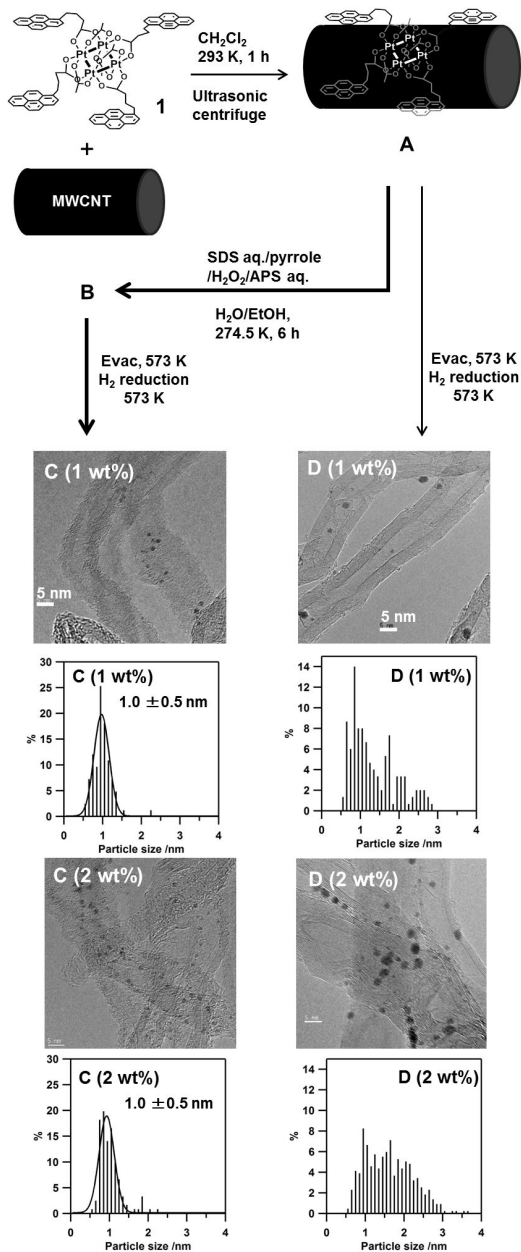


図1. Pt₄核錯体 ポリピロール 多層カーボンナノチューブ複合体によるサイズ、粒径分布が制御された Pt ナノクラスタの調製スキーム、及び C、D の TEM 像と粒径分布図 (Pt: 1 wt, 2 wt).

(3) 加熱水素還元を行った C における Pt ナノクラスタの構造

C の Pt 4f XPS および Pt L 端 XANES の解析より、Pt が 2 価から 0 価へと還元されたことを確認した。C の Pt L 端 EXAFS (図 2) より、Pt-Pt 結合距離は 0.273 ± 0.001 nm (配位数 (3.5 ± 1.1)) と、B と比較して増加しており、0 価に近い Pt ナノクラスタの形成が示唆された。実際 C の TEM により、粒径分布が狭く、平均粒径の小さい (1.0~1.3 nm, FWHM 0.3~0.5 nm) Pt ナノクラスタが観察された (図 1)。C の N 1s XPS においては B と同様、ピロール環の N に帰属されるピークが観測

されたことから、加熱水素還元処理後も PPy の存在が確認できた。C の SEM 観察から、こちらも B と同様、PPy は単独で凝集体を形成することなく MWCNT 表面上に積層されていることが確認された。

(4) PPy 表面修飾がナノクラスタの粒径分布に与える影響の評価

A を直接加熱水素還元した D の TEM では、得られた Pt ナノクラスタの粒径は 3~4 nm 付近にまで広がっており、C に比べて幅広い粒径分布を示した (図 1)。D の Pt L 端 EXAFS (図 2) において Pt-Pt の配位数は 4.8 ± 0.7 と C のそれと比較して増大しており、TEM の結果を支持した。また、Pt-Pt 結合距離は 0.277 ± 0.001 nm と Pt 0 価ナノクラスタであることが分かった。D の Pt 4f XPS の測定結果も以上の結論を支持した。

本比較結果は、A の Pt 重量を 2 wt% に増加して調製した C と D に置いても同様の結果が得られたことから、MWCNT 上への PPy 積層は Pt ナノクラスタの粒径分布を制御する効果があることが示された。

(5) PPy 表面修飾がナノクラスタの触媒安定性に与える影響の評価

C と D を使い、アニリンのベンジルアルコールによるイミン化反応を検討したところ、D は再利用 1 回目から活性が低下したのに対し、C は再利用 2 回目までアニリン転化率が低下が見られず、PPy による表面修飾により触媒の安定性が向上したことが示唆された。

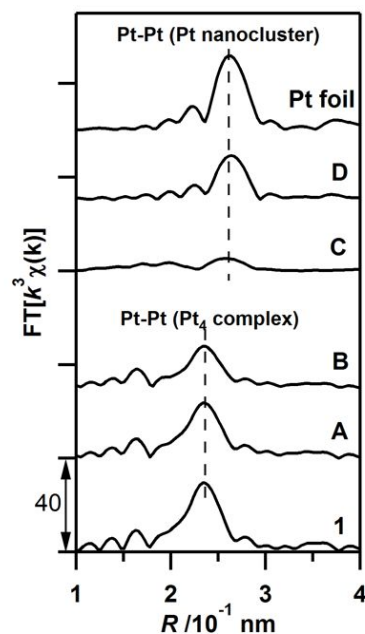


図2. Pt₄核錯体(1), A, B, C, D (Pt: 1 wt%)の Pt L_{III} 端 EXAFS。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

(1) S. Muratsugu, S. Tajima, M. Tada
“Dispersed RhMo Nanoclusters Prepared from Oxide-Supported Rh₂Mo Heterometallic Complexes as Catalysts for Alcohol Oxidation”
Chem. Lett. **2014**, *43*, 1321-1323. (査読有) DOI:10.1246/cl.20140326.

(2) S. Muratsugu, S. Kityakarn, F. Wang, N. Ishiguro, T. Kamachi, K. Yoshizawa, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada
“Formation and Nitrile Hydrogenation Performance of Ru Nanoparticles on a K-doped Al₂O₃ Surface”
Phys. Chem., Chem. Phys., **2015**, *17*, 24791-24802. (査読有) DOI: 10.1021/ja4131609.

[学会発表](計11件)

(1) S. Muratsugu, M. H. Lim, T. Itoh, W. Thumrongpatanaraks, M. Kondo, S. Masaoka, T. S. A. Hor, M. Tada
Dispersed Ru Nanoclusters Prepared from SiO₂-attached Ru₃ Complexes for Selective Alcohol Oxidation
Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7 2014)
June 3, 2014, Kyoto Terrsa (Kyoto, JAPAN)

(2) 邨次 智
金属錯体と酸化物表面を駆使した固体触媒構造・機能の創出
有機合成化学協会関西支部 セミナー“化学千一夜”「あすの化学の夢を語ろう」(招待講演)
2014年6月14日、河内ワイン、I & I LAND (大阪府)

(3) S. Muratsugu, N. Maity, M. Tada
Preparation of a Molecularly-Imprinted Pd Complex Catalyst for Suzuki Coupling Reaction
第64回錯体化学討論会
2014年9月19日、中央大学(東京都)

(4) 宮本翔太・Chang Kyu KIM・邨次 智・唯美津木
固定化部位を有する新規 Pt クラスタ錯体の合成とカーボン担体への表面固定化
第64回錯体化学討論会
2014年9月18日、中央大学(東京都)

(5) 邨次 智・KITYAKARN Sutasinee・王 飛・

石黒 志・関澤 央輝・宇留賀 朋哉・蒲池 高志・吉澤 一成・唯 美津木
K-Al₂O₃表面固定化 Ru ナノ粒子形成過程とトリル類の選択水素化反応特性の検討
第95回日本化学会年会
2015年3月26日、日本大学(千葉県)

(6) 宮本翔太・Chang Kyu KIM・邨次 智・唯美津木
Pt₄ 核錯体 ポリピロール カーボンナノチューブ複合系を経由したカーボンナノチューブ固定化 Pt ナノクラスタの調製と物性
第95回日本化学会年会
2015年3月26日、日本大学(千葉県)

(7) S. Muratsugu, S. Miyamoto, C. K. Kim, M. Tada
Preparation and Property of New Pt Tetranuclear Complex - Polymer - Carbon Support Composites toward the Formation of New Pt Catalysts
第65回錯体化学討論会
2015年9月22日、奈良女子大学(奈良県)

(8) S. Muratsugu, S. Kityakarn, F. Wang, N. Ishiguro, T. Kamachi, K. Yoshizawa, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada
Understanding the Formation Process and Selective Nitrile Hydrogenation Performance of Ru Nanocatalysts on K-Al₂O₃ by in-situ Spectroscopy and Theoretical Calculation
Pacifichem 2015 #277, Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research
December 18, 2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii (USA)

(9) 邨次 智
酸化物表面と金属錯体を駆使した触媒創出：構造と機能
分子研研究会「触媒の分子科学：理論と実験のインタープレイ最前線」(招待講演)
2016年3月9日、分子科学研究所(愛知県)

(10) S. Muratsugu, M. Tada
In situ characterization of Ru nanocluster catalysts on K-Al₂O₃ and their selective nitrile hydrogenation to primary amines.
251th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 'Amorphous Catalytic Materials'
March 14, 2016, Manchester Grand Hyatt Hotel, San Digo (USA)

(11) 邨次 智・宮本翔太・唯 美津木
Pt 錯体-ポリピロール-カーボンナノチューブ複合体を基盤としたカーボンナノチューブ固定化 Pt ナノクラスタの調製と触媒機

能
第 96 回日本化学会年会
2016 年 3 月 25 日、同志社大学（京都府）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕
出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

邨次 智（Muratsugu Satoshi）
名古屋大学大学院理学研究科物質理学専
攻（化学系）助教
研究者番号：20545719

(2) 研究分担者

（ ）

研究者番号：

(3) 連携研究者

（ ）

研究者番号：