

研究成果報告書 (単年度研究助成)

2022年 12月27日

公益財団法人 池谷科学技術振興財団
理事長 池谷正成 殿

所属機関名 公立大学法人 福島県立医科大学
職 名 教授

氏 名 田辺 真

1. 研究課題

(1 - 1) 和文題名 低環境負荷酸化触媒を指向した三元素ハイブリッド粒子の機能開拓

(1 - 2) 英文題名 Development of three-element hybrid nanoparticles for low-environmentally catalytic oxidative reactions

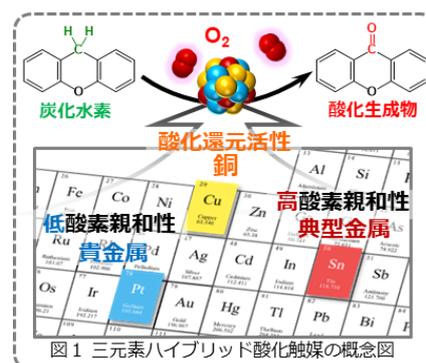
2. 研究期間

2021年 4月 1日 ~ 2022年 3月31日

3. 研究報告

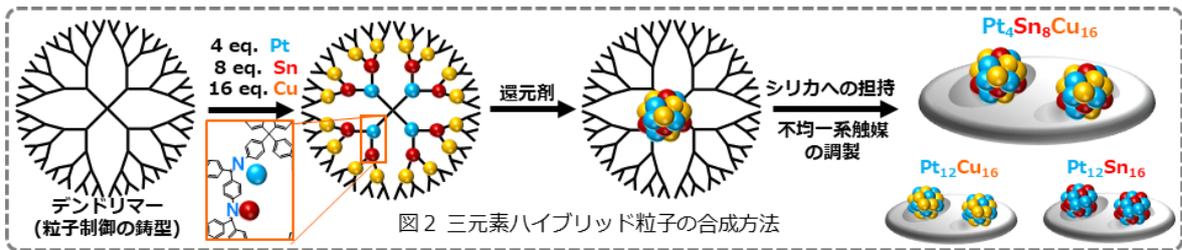
1. 研究の当初の目的

本研究の目的は、柔軟な酸化還元挙動を示す「銅 (Cu)」、酸素親和性が低い「貴金属 (Pt)」、酸素親和性が高い「典型金属 (Sn)」で構成される三元素ハイブリッド粒子の精密合成およびモデル反応を用いて高効率酸化変換を達成できる触媒開発を目指すことである (図1)。ハイブリッド粒子の電子状態及び粒子構造が触媒活性に顕著に依存するため、各種分析手法を用いて局所構造および電子状態を精査することで、ハイブリッド粒子の触媒活性が向上する要因を考察する。これらの研究成果は、ハイブリッド粒子の化学特性を触媒研究だけでなく、新しい分野を開拓する創造的研究への応用も期待される。



2. 研究の方法と実施内容

東京工業大学 山元 教授が開発した樹状高分子 dendrimer を鋳型分子として、Cu を主元素とする Pt と Sn で構成された三元素ハイブリッド粒子を合成した。Dendrimer 骨格内のイミン窒素に対して、ルイス酸性が異なる金属塩を加えると、金属イオンが中心部位から周囲に向けて段階的に集積された。還元剤で処理すると、Dendrimer の階層構造に応じた Pt₄Sn₈Cu₁₆ の原子数が精密に制御されハイブリッド粒子を与えた (図2)。同様な手法を用いて、二元素ハイブリッド粒子 (Pt₁₂Sn₁₆、Pt₁₂Cu₁₆、Pt₂₈) も合成した。



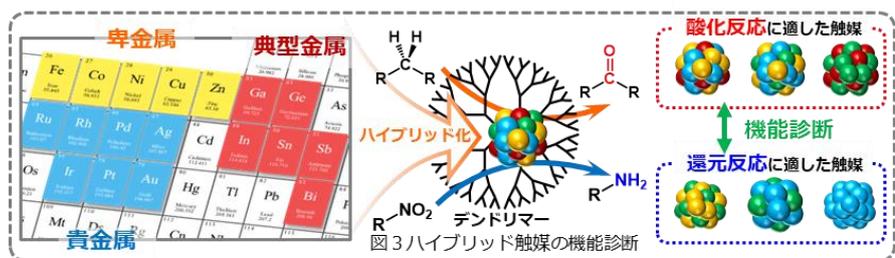
多元素ハイブリッド粒子の走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法 (STEM-EDX) によると、粒子の大きさは約1 nm程度であり、粒子にはそれぞれの元素が混在していることを確認した。常圧酸素下の条件で、各種触媒による芳香族炭化水素キサンテンの酸化反応を検討したところ、三元系Pt₁₄Sn₈Cu₁₆触媒による転換率 (74%) は、Pt₂₈ (6.3%)、Pt₁₂Cu₁₆ (20%)、Pt₁₂Sn₁₆ (29%) 触媒と比較して、最も高い値を示した。飛躍的に収率が向上した理由を考察するため、ハイブリッド粒子のX線吸収微細構造解析 (XAFS) を用いてこれらの電子状態を解析した。その結果、Pt₁₂Sn₁₆、Pt₁₂Cu₁₆触媒のPt吸収スペクトルはPt(0) foilと類似しているが、三元系Pt₁₄Sn₈Cu₁₆触媒のスペクトルはPt(0)より酸化された状態を示すスペクトルが観測された。これは、酸素親和性が低いPtが一部酸化された状態形成を示唆し、酸素分子を容易に活性化できる酸化還元特性を有すると考察される。

3. 研究を進めるうえで発生した困難な点、新たな課題

困難な点は、採択後に応募者の所属異動による研究環境が大きく変化したことである。申請時には研究人件費や機械器具費などを計上していたが、助成金の多くは試薬や実験器具の消耗品購入に充てた。共同研究を実施することで、研究目的を変更せずに研究を継続できた。2. の研究実施で記述したように、三元系ハイブリッド粒子が酸素分子を酸化剤とする高い触媒活性と高い耐久性を示す研究成果を見出した。現在、これらの成果をまとめて、専門誌への論文投稿を計画している。更なる課題として、三元系ハイブリッド触媒の適応性を拡張するために、より高難度で実用的な研究課題であるシクロヘキサンからアジピン酸を一段階で酸化変換する触媒反応の開発を検討する。予備的な成果として、既存の報告より温和な条件下でアジピン酸を高効率で生成する結果を見出している。

4. 今後の取り組みについて

従来の合金ナノ粒子のと基本概念が異なる三元系ハイブリッド粒子は、配合する元素種や組成比に応じてその電子状態が顕著に変化するため、配合したハイブリッド粒子は酸化反応または還元反応のどちらに適した触媒であるか、という予測が困難である。また、配合できる元素種および組成比も無限の組合せが存在するため、触媒開発の研究を効率的に実施することは容易ではない。今後の取り組みとして、多元素ハイブリッド触媒の社会実装展開を視野に含め、キサンテン酸化反応とニトロフェノール還元反応をモデル反応として、ハイブリッド触媒機能を診断する分析手法を確立させることを目指す (図3)。本取り組みの実施により、多元素ハイブリッド粒子の基本特性を理解できるため、触媒分野以外への応用研究も展開することも期待される。



ハイブリッド粒子は酸化反応または還元反応のどちらに適した触媒であるか、という予測が困難である。また、配合できる元素種および組成比も無限の組合せが存在するため、触媒開発の研究を効率的に実施することは容易ではない。今後の取り組みとして、多元素ハイブリッド触媒の社会実装展開を視野に含め、キサンテン酸化反応とニトロフェノール還元反応をモデル反応として、ハイブリッド触媒機能を診断する分析手法を確立させることを目指す (図3)。本取り組みの実施により、多元素ハイブリッド粒子の基本特性を理解できるため、触媒分野以外への応用研究も展開することも期待される。

5. この研究が社会経済の発展にどのように役に立つのか。

新規性に富むハイブリッド粒子の研究は、従来のナノ粒子の代替物質として、触媒分野を含めた様々な応用研究が期待されている。申請者が所属する福島県立医科大学ではナノ粒子を媒介とした磁気イメージングや抗菌・抗ウイルス活性として注目されるため、多元素ハイブリッド粒子機能を医療分野に応用できることが期待される。