

サブナノスケールでサイズ制御した貴金属粒子触媒の製品化に向けた合成法の最適化

Development of size-selective synthesis of subnano ordered metal particles and their optimum synthetic methods for the commercialization of the subnano metal particle catalysts

満留 敬人^a, 水垣 共雄^a, 金田 清臣^{a,b}, 吉村 昌寿^c, 高木 由紀夫^c
Takato Mitsudome,^a Tamoo Mizugaki,^a Kiyotomi Kaneda,^{a,b} Masatoshi Yoshimura,^c Yukio Takagi^c

^a大阪大学大学院 基礎工学研究科, ^b大阪大学太陽エネルギー化学研究センター,
^cエヌ・イー ケムキャット(株)
^{a,b}OSAKA UNIVERSITY, ^cN.E. CHEMCAT CORPORATION

ナノサイズの球状多分岐高分子である dendrimer の内部空孔を利用し、dendrimer に内包されたサブナノ Pd クラスタをサイズ制御して調製する手法を開発した。dendrimer 内部への Pd イオンの取込量を精密に制御することにより Pd₄、Pd₈、Pd₁₆ など特定の大きさのクラスタを選択性良く得ることができ、XAFS 法によりこれらサブナノ粒子の粒子径の評価を行った。さらに、水素化反応における反応性の検討を行い、1nm 以下の粒子径でのサイズ選択的な触媒活性を示すことを見出した。

キーワード： 触媒、サブナノ金属粒子、dendrimer、パラジウム

背景と研究目的：

エネルギー資源の効率的利用、特に、エネルギー消費量の大きい産業界における、省資源、省エネルギー化は最重要課題といえる。高活性かつ高選択性をもつ触媒の開発は、石油化学製品などのバルク製品から医薬品などのファインケミカルズの合成を効率化し、省資源かつ省エネルギー化を可能とすると期待されている。なかでも、Pd, Rh, Pt などの貴金属元素は、高活性触媒として幅広く用いられているが、近年、経済戦略物資としての性格が強くなり、触媒の高活性化による貴金属使用量の大幅な低減を可能とする技術開発が切望されている。

金属ナノ粒子は、触媒をはじめ電子材料、センサーなどの分野で応用されている高機能物質である。金属ナノ粒子は、比表面積が大きく、配位不飽和な表面原子数の割合も増えることから、高い触媒活性を示すことが知られており、サイズ選択的なナノ粒子調製法の開発は現在も活発に行われている。なかでも、粒子径が 1 nm 以下であるサブナノ粒子は、ほぼすべての構成原子が表面に露出しており、より高活性な触媒としての可能性がある。これまでにも、構成原子数が制御された各種有機金属クラスタが報告されているが、一般に収率は低く不安定なものも多いことから、より効率的な合成方法が望まれている。サブナノ金属粒子は極めて凝集しやすく調製は困難であり、支持体との複合材料として調製する必要がある。例えば、粘土鉱物であるモンモリロナイト[1]やポリマーミセル[2]、ゼオライト[3]など、不溶性の固体支持体を用いたサブナノ Pd 粒子が報告されているが、0.7nm 程度の特定サイズのサブナノ Pd 粒子が得られている。また、モンモリロナイトやゼオライト粒子は数 nm から数 μm、ポリマーミセルでは、数 nm から数 100 nm の範囲で粒度分布を取り、それらの粒度分布を単一の径に揃えることは困難である。

dendrimer は、世代数と呼ばれる規則的な分岐構造からなり、分子量分布が極めて狭く、分子形状や分子サイズをナノスケールで精密に制御できる特徴をもつ。本課題で用いたポリプロピレンイミン(PPI)dendrimer は骨格内部に三級アミノ基をもち、Pd 以外にも Au、Ag、Pt、Rh、Ru など種々の金属種を導入することが出来ると考えられる。これらの金属粒子を 1nm 以下にすることで、表面金属の不飽和度および不飽和構造を制御することができ、高い触媒活性をもつだけでなく反応の選択性が向上するなど、高機能触媒の開発が可能となる。特に、パラジウムや白金、金などは、自動車触媒や燃料電池触媒など産業用の触媒金属としても極めて重要であり、その高活性化は最重要課題であり、産業界での高いニーズが期待される。また、dendrimer は各

種溶媒に可溶化することができ、他の固体担体上へのサブナノ粒子溶液のキャストや含浸担持による新規触媒調製も可能となる。これらのサブナノサイズのクラスターの生成は、従来のように透過型電子顕微鏡では確認が困難であり、高輝度放射光を利用した XAFS 法を用い、Pd-K 吸収端の XAFS 測定を行うことでパラジウムサブナノクラスター生成と粒子径の確認を行った。本申請課題では、デンドリマーの内部空孔に内包されたサブナノ Pd クラスターをサイズ制御して調製する手法を開発し、その合成法の最適化をはかった。

実験：

Pd イオンを内包させるナノカプセル化デンドリマーには、ポリプロピレンイミン(PPI)デンドリマーを使用した。第5世代のPPIデンドリマー(G_n)表面の一級アミノ基をトリエトキシベンゾイルクロライド(TEBA)で修飾することにより、まず G_n TEBA デンドリマーを合成した (Fig.1, n : 世代数、 $n=3,4,5$)。さらに G_5 TEBA デンドリマーに Pd(II)塩水溶液を加え、 G_5 -Pd $_x$ デンドリマーを調製した (x は一つのデンドリマー内に存在するパラジウムイオンの数を示し、 $x = 2, 4, 8$ である)。得られた Pd(II)デンドリマーは、水素化ホウ素カリウムの水溶液で還元した。

XAFS 測定は、SPRING-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を用いた。試料は所定濃度の溶液としてアルゴン雰囲気下でガラスキャピラリーに封入し、透過法で Quick XAFS 測定を行った。データ解析には、REX2000 ver.2.5.7 (リガク) を使用した。

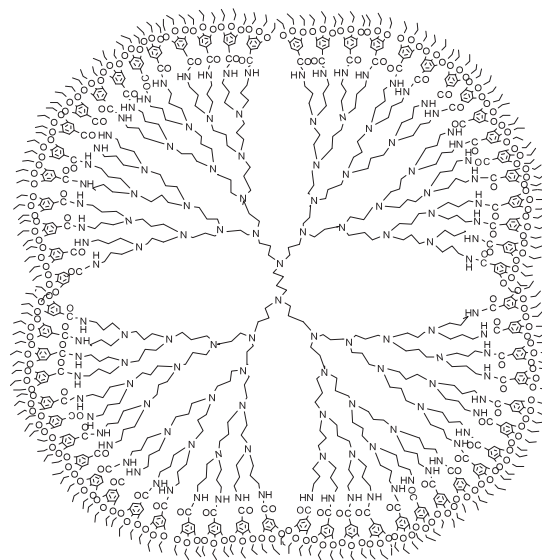


Fig. 1. Structure of the fifth generation of TEBA modified PPI dendrimer

結果および考察：

これまでの研究から、サブナノサイズの Pd 粒子を安定化するためには、末端に 64 個のアミノ基をもつ第5世代のPPIデンドリマーを用いる必要がある。そこで、末端修飾を行った G_5 TEBA を用い、サブナノ Pd クラスター調製の前駆体となる Pd(II)種として水溶性の $Pd(NO_3)_2$ を用いた。デンドリマーのクロロホルム溶液と $Pd(NO_3)_2$ 水溶液を混合攪拌したところ、有機相は淡黄色から褐色へと変化し水相は無色となった。このことから、Pd イオンが有機相のデンドリマー内部に取り込まれたことがわかる。硝酸パラジウム水溶液は酸性であり、デンドリマー内部のアミノ基がプロトン化されるため Pd(II)種の取込みモードは、 Na_2PdCl_4 水溶液を用いる場合とは異なると考えられるが、Pd $_{16}$ までの範囲では、デンドリマー内部への取込みも可能である。

Pd 種の取込みを行った後、水素化ホウ素カリウムで還元すると、フーリエ変換後のスペクトルにおいて Pd-Pd 結合に起因するピークが観察され、 G_5 -Pd $_4$ 、 G_5 -Pd $_8$ 、 G_5 -Pd $_{16}$ へと Pd イオンの取込数を増加させることで Pd-Pd ピーク強度は増大する。このとき、カーブフィッティング解析から配位数をもとめ、クラスターサイズを見積もったところ、Pd クラスターの粒子径は 1 nm より小さい、サブナノサイズのクラスターであること示唆された(Table 1)。

Table 1. Curve-fitting results of Pd K-edge EXAFS of G_5 -Pd $_x$ using $Pd(NO_3)_2$ ^a

x	shell	CN ^b	No of Pd atom ^c	d / nm ^d
4	Pd-Pd	3.1	4	0.50
8	Pd-Pd	4.9	8	0.76
16	Pd-Pd	6.0	16	0.97

^a The region of 1.0-2.9 Å in FT of the reduced samples was inversely transformed.

^b Coordination number. ^c Number of Pd atoms in a cluster [4]. ^d Diameter of Pd clusters calculated from the CN

デンドリマーを用いた金属ナノ粒子の調製では、これまで Na_2PdCl_4 や K_2PdCl_4 などの水溶性 Pd 塩が用いられていたが、本課題では、硝酸パラジウム水溶液を用いた場合にも、これまでと同様

の手法で、構成原子数を制御したサブナノ Pd クラスターを調製できる。すなわち、本申請課題での成果から、ハロゲンフリーのサブナノ粒子合成法へと拡張できることを見出した。

1,3-シクロヘキサジエンの水素化反応を行い、表面 Pd 当たりの活性を比較したところ、前駆体に Na_2PdCl_4 を用いた場合と同様の TOF (Turnover Frequency: mol product/mol surface Pd/s) を示したことから、 Pd_4 , Pd_8 , Pd_{16} のクラスターが生成していることが支持される。また、一般にナノ粒子はサイズを小さくすることで活性が向上すると考えられているが、水素化反応においては、0.9nm 程度の粒子よりも小さい粒子では活性は低下することがわかった。

今後の課題：

現在の Pd 種から他の金属種への展開を行う。また、今後の製品化へとつなげていくために、水溶媒中でも安定な dendrimer-encapsulated subnanoclusters が望まれる。現在の dendrimer は有機溶媒に可溶で水には溶解しないが、表面修飾により水溶性とすることで、サブナノクラスター水溶液として製品化することも可能と期待される。さらに、本手法を他の金属クラスターや混合金属クラスターの調製へ応用が可能と考えられる。

参考文献：

- [1] K. Kaneda, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3288.
- [2] K. Okamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2125.
- [3] K. Okumura, et al., *J. Catal.*, 231 (2005) 245.
- [4] H. Cheng, et al., *Inter. J. Quant. Chem.* 107 (2007) 1632. (b) H. Cheng, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5445.