

## 有機および無機担体を用いたサブナノ金属クラスター触媒の製品化に向けたサイズ選択的合成法の開発

### Development of the size selective synthetic methods for the commercialization of the sub-nano ordered metal cluster catalysts using organic and inorganic supports

金田 清臣<sup>a,b</sup>, 水垣 共雄<sup>b</sup>, 満留 敬人<sup>b</sup>  
Kiyotomi Kaneda<sup>a,b</sup>, Tamoo Mizugaki<sup>b</sup>, Takato Mitsudome<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学太陽エネルギー化学研究センター, <sup>b</sup>大阪大学大学院 基礎工学研究科  
<sup>a,b</sup>OSAKA UNIVERSITY

有機高分子および、無機結晶性固体表面を利用したサブナノサイズの金属クラスターの調製を行った。球状高分子である dendrimer では、内部空孔への Pd イオンの取込と還元により、構成原子数を精密に制御したサブナノ Pd クラスターを選択的に得ることができる。本課題では、サブナノクラスター調製方法を検討し、そのサイズ評価を XAFS 法により行った。

キーワード： サブナノクラスター、パラジウム、 dendrimer、触媒、XAFS

#### 背景と研究目的：

エネルギー・資源の高効率利用は、持続的な発展を要求される現代社会の最重要課題の一つである。特に、エネルギー消費量の大きい産業界における、省資源、省エネルギー化は喫緊の課題といえる。石油化学製品・医薬品の合成において、高活性かつ高選択性を持つ触媒は、作業面、資源面のいずれの面でも効率化を促し、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。貴金属元素 (Pd, Pt, Ru など) は、これまで高活性触媒として幅広く用いられているが、特定国から産出されることから経済戦略物資としての性格が強い。そのため、これらの資源が少ない日本において、従来の使用量を大幅に低減する技術開発が必須である。

金属ナノ粒子は、触媒や電子材料、分子センサーなどの分野で応用が期待されている機能性材料である。金属ナノ粒子触媒は、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、特異な活性を示すことが期待されている。さらに、粒子直径が 1 nm 以下、原子数 10 個程度からなるサブナノクラスターでは、粒子径が小さいほど単位質量あたりの活性が高くなると考えられ、より高機能な触媒としての可能性をもつ。しかしながら、サブナノ金属クラスターは極めて凝集しやすいため、通常、支持体との複合材料として調製する必要があり、クラスターサイズの自在なサイズ制御は困難である。

dendrimer は、一般の有機高分子とは異なり、分子量分布が極めて狭く分子設計の容易なナノサイズのカプセル状高分子である。dendrimer 内部には、アミノ基等の配位性官能基があることから、パラジウム以外にも金、銀、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、銅、鉄など種々の金属種を導入することが出来る。

一方、ハイドロキシアパタイトやモンモリロナイト、ハイドロタルサイトなどの無機担体では、有機ポリマーにはない熱安定性が得られること、また、オンゲストロームオーダーの層間空隙や表面酸塩基性を利用した前駆体金属イオンの高分散固定化などの特徴を利用したクラスターサイズ制御が可能となる。このようなクラスターでは、高い触媒活性をもつことが期待されるだけでなく、表面金属の不飽和度および不飽和構造がそろっていることから、触媒反応の選択性が高いことが期待され、産業界での高いニーズが期待され得る。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る。また、これまで液相での有機合成反応ではあまり用いられることがなかった銀や銅クラスター触媒が特異な触媒活性を示すことを見いだしている[1]-[3]。

サブナノ粒子の製品化のためには、簡易的な合成方法が不可欠であり、実験室レベルでの簡便な合成方法と、高輝度な放射光施設でのみ可能な XAFS を用いた合金クラスター構造解析と粒子径測定の結果を得ることで、触媒製品化のための基礎技術を確認する必要がある。本研究課題では、単分散な球状高分子である dendrimer や無機結晶性固体表面を利用した dendrimer 内包サブナノ金属クラスター触媒、およびハイドロキシアパタイトなどの無機結晶性固体表面を利用した固定化金属クラスター触媒におけるクラスターサイズ制御法の開発を行った。

### 実験：

Pd イオンを内包させるナノカプセル化 dendrimer として、ポリプロピレンイミン (PPI) dendrimer を用いた。第 5 世代の PPI dendrimer ( $G_n$ ) 表面の 1 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 dendrimer を合成した (Fig. 1,  $n$ : 世代数,  $n=3,4,5$ )。さらに  $G_5$  TEBA dendrimer に Pd(II) 塩水溶液を加え、 $G_5$ -Pd $_x$  dendrimer を調製した ( $x$  は一つの dendrimer 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) dendrimer は、水素化ホウ素カリウムで還元した。

ハイドロキシアパタイト固定化 Pd クラスター (PdHAP) は、既報に従い調製したハイドロキシアパタイト固定化 Pd(II) 種を常圧水素雰囲気下での還元により調製した [4]。

XAFS 測定は、SPRING-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を用いた。dendrimer 内包 Pd クラスター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。ハイドロキシアパタイト固定化 Pd クラスターはペレットとして、蛍光法 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。

### 結果および考察：

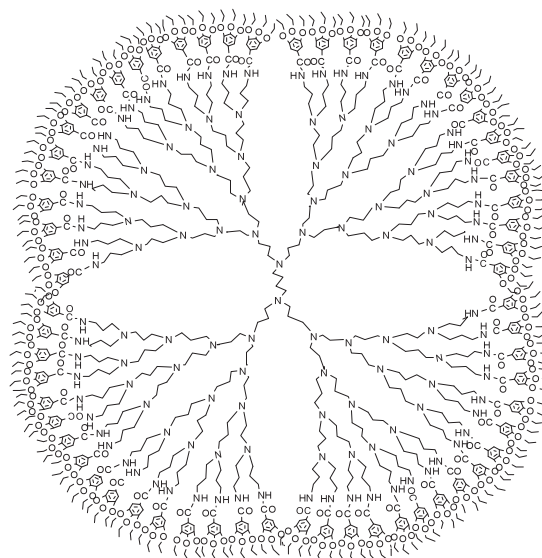
① 第 5 世代の PPI dendrimer の末端修飾を行った  $G_5$  TEBA を合成し、サブナノ Pd クラスター調製の前駆体となる Pd(II) 種として水溶性の  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  を用いてクラスター調製を行った。dendrimer のクロロホルム溶液と  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液を混合攪拌することで容易に Pd 種は有機相に抽出され褐色の水相は無色となった。このことから、Pd イオンが有機相の dendrimer 内部に取り込まれたことがわかる。Pd 種の取込みを行った後、水素化ホウ素カリウムで還元すると、溶液は黒褐色の均一溶液となる。還元処理後の試料の XAFS 測定を行ったところ、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た。 $G_5$ -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。Pd-Pd shell のカーブフィッティング解析から Pd-Pd 結合の配位数をもとめ、計算から得られた安定化クラスターの平均配位数と比較することで、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  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  <sup>a</sup>

$x$	Pd-Pd CN <sup>b</sup>	No of Pd atom <sup>c</sup>	$d / \text{nm}$ <sup>d</sup>	No of Pd cluster
4	3.1	4	0.50	Pd $_4$
8	4.6	8	0.76	Pd $_8$
16	5.9	16	0.97	Pd $_{16}$
32	5.9	16	0.97	2 Pd $_{16}$
48	5.9	16	0.97	3 Pd $_{16}$

<sup>a</sup> The region of 1.0-2.9 Å in FT of the reduced samples was inversely transformed.

<sup>b</sup> Coordination number. <sup>c</sup> Number of Pd atoms in a cluster [5]. <sup>d</sup> Diameter of Pd clusters calculated from the CN



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

さらに、Pd<sub>32</sub>、Pd<sub>48</sub>についても検討したところ、興味深いことにPd-Pd shellの配位数はそれぞれ5.9となり、Pd<sub>16</sub>クラスターの形成が示唆された。G<sub>5</sub>-Pd<sub>16</sub>、G<sub>5</sub>-Pd<sub>32</sub>、G<sub>5</sub>-Pd<sub>48</sub>のTEM像からは、それぞれ、0.9nm程度のPd粒子が高分散に生成していることが示された。これらの結果から、デンドリマー内部ではPd<sub>16</sub>クラスターが安定であり、G<sub>5</sub>-Pd<sub>32</sub>、G<sub>5</sub>-Pd<sub>48</sub>とデンドリマーへの取込み量を増やした場合にも、Pd<sub>16</sub>以上にクラスターが成長するのではなく、それぞれ2個あるいは3個のPd<sub>16</sub>クラスターが内部に生成していると考えられる(Fig. 2)。

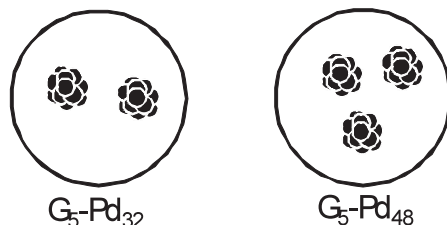


Fig. 2. Formation of Pd(0) cluster from preparation of Structures of G<sub>5</sub>-Pd<sub>32</sub> and G<sub>5</sub>-Pd<sub>48</sub> consisting of 2Pd<sub>16</sub> and 3Pd<sub>16</sub> clusters.

② 無機結晶性固体であるハイドロキシアパタイトでは、単核のパラジウム錯体を表面に高分散に固定化することができる[4]。今回、水素還元処理を行うことにより、これまで液相で行ってきたPd粒子よりもさらに微小なPdクラスターの調製を試みた(Fig. 3)。

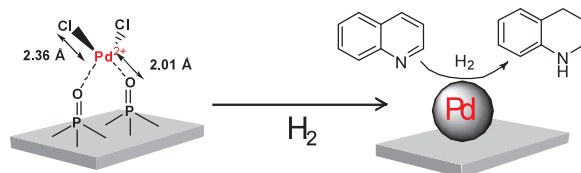


Fig. 3. Formation of Pd(0) cluster on the surface of hydroxyapatite.

常圧水素雰囲気下、溶媒を加えずに固相にて30°C、30分間の還元処理を行うと、単黄色のPd(II)HAPは、灰白色に変色しPd種が還元・凝集されたことが示唆される。Pd K-edge XAFS分析からは、Pd-foilに類似したXANESスペクトルがみられ、Pd種は還元されていることがわかった(Fig. 4)。さらに、EXAFS領域のカーブフィッティング解析から、Pd-Pd shellの配位数は約7でありおよそ1nm程度の粒子が生成していることがわかった。還元後の触媒を用いてトルエン溶媒中でキノリンの水素化反応を行ったところ、1,2,3,4-テトラヒドロキノリンへの位置選択的水素化反応が、常圧水素雰囲気下で極めて効率よく進行することを見出した(Fig. 3)。反応後のPdクラスターサイズはほとんど変化していないことが、Pd K-edge XAFS分析から明らかとなった。

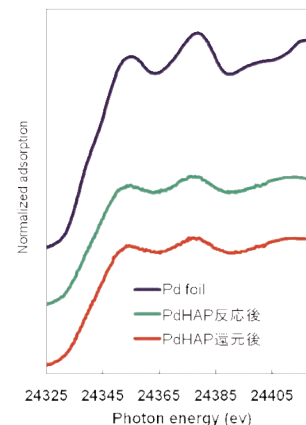


Fig. 4. Pd K-edge XANES spectra of PdHAP

#### 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デンドリマー内包サブナノクラスターが望まれる。現在のデンドリマー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] K. Kaneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004) 10657.
- [5] H. Cheng, et al., *Inter. J. Quant. Chem.* 107 (2007) 1632. (b) H. Cheng, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5445.