

担持パラジウムをサブナノサイズにコントロールした
 dendrimer 触媒の製品化のための実験室的な検査方法の開発
(XAFS との相関性の取得)

**Development of the simple inspection methods for the
commercialization of the dendrimer catalysts loading sub-nano size
palladium clusters**

金田 清臣^{a,b}, 水垣 共雄^b, 吉村 昌寿^c, 高木 由紀夫^c
Kiyotomi Kaneda,^{a,b} Tomoo Mizugaki,^b Masatoshi Yoshimura,^c Yukio Takagi^c

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

球状多分岐高分子である dendrimer を用いることにより、dendrimer に内包されたサブナノ Pd 粒子を効率よく良く調製できることを見出した。dendrimer 内部への Pd イオンの取込み量を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ー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。

キーワード： 触媒、パラジウム、サブナノ粒子、dendrimer

背景と研究目的：

エネルギーや天然資源の有効利用に向けた解決策の一つとして、高活性・高選択性を持つ触媒の開発が注目されている。触媒は、化学反応あるいは化学プロセスにおける原子あるいは分子レベルでの物質変換において鍵となり、高活性、高選択性触媒が開発されれば、様々な製品の原料となる石油化学製品やファインケミカルの製造において、エネルギーや原料の使用量はもとより、廃棄物量や製造プロセスの危険性、さらには製造コストまでも低減することが可能となり、近年の地球環境問題、資源問題において我が国の競争力を高めることができると期待される。

金属ナノ粒子は、体積に対し非常に大きな表面積を持っており、高い表面エネルギーをもつことから、バルクの金属とは異なる新たな機能が発現することが知られている。これまでに種々のサイズ、形状を有する金属ナノ粒子の調製法が報告されており[1]、このような金属ナノ粒子の用途は触媒、センサー、電子素子などに大きく広がってきている。金属ナノ粒子の特性は、粒子径に大きく依存しているが、得られるナノ粒子の粒径を制御することが重要かつ困難な課題となっている。特に、環境触媒や有機合成触媒、燃料電池触媒として有用なパラジウムや白金などの貴金属ナノ粒子では、その高活性化と使用量低減は極めて重要な課題である。これまでに1~3nm程度での粒子径制御法については種々の報告がなされているが、サブナノオーダー (<1nm)での粒子径の精密制御法はこれまでに例がなく、上記課題の実現には非常に重要である。これまで金属ナノ粒子の調製法については界面活性剤などの安定化剤存在下での還元法をはじめ、数多くの報告があるが、得られる粒径分布は比較的広く、新しい粒子サイズ制御法の開発が必要とされていた。我々は、ナノサイズの空孔をもつ球状高分子 dendrimer に金属イオンを取り込ませた後、還元することにより、dendrimer に内包された金属サブナノ粒子を合成できることを見出した (Figure 1)。

本研究では、dendrimer 内部への Pd イオンの取込み数制御により、サブナノオーダーでの粒子径精密制御法の開発を目的とした。通常の TEM 観察ではサブナノ領域の金属超微粒子を観察することができないため、高輝度放射光を利用した XAFS 法により 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。

実験：

Pd イオンを内包させるナノカプセルの調製には、ポリプロピレンイミン (PPI) デンドリマーを使用した。デンドリマーの表面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 デンドリマー合成した (n : 世代数, $n=3,4,5$)。さらに G_5 TEBA デンドリマーに Na_2PdCl_4 水溶液を加え、 $G_5\text{-Pd}_x$ 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 を用いて行われた。試料は濃縮ペースト状にしたものを石英セル中あるいはナイロン製の袋に封入し、室温にて XAFS 測定を行った。データ解析には、REX2000 (株式会社リガク) を使用した。

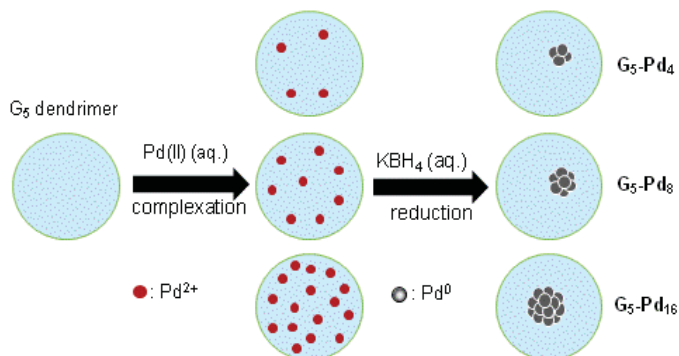


Figure 1. The synthesis of subnano Pd clusters using G_5 dendrimer

結果および考察：

$G_5\text{-Pd}_x$ デンドリマーを水素化ホウ素カリウムで処理すると、 k^3 の重み付けをした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 (2.5 \AA) が観察された (Figure 2)。 $G_5\text{-Pd}_2$ から $G_5\text{-Pd}_{16}$ クラスターへと取込み数を増加させることで Pd-Pd ピーク強度は増大し、 $G_5\text{-Pd}_{16} \sim G_5\text{-Pd}_{48}$ では、ほぼ同程度の強度を示した。 $G_5\text{-Pd}_2$ 、 $G_5\text{-Pd}_4$ では、Pd-N に起因するとみられるピークが存在し、Pd クラスターがデンドリマー内部骨格アミノ基近傍に存在することが示唆される。カーブフィッティング解析から配位数をもとめ、粒子径を見積もったところ、パラジウムクラスターの粒子径は 1 nm より小さく、すなわちサブナノサイズのクラスターであることがわかった。特に取り込み Pd イオン数が 4、8、16 では、取込み数に応じた $G_5\text{-Pd}_4$ 、 $G_5\text{-Pd}_8$ 、 $G_5\text{-Pd}_{16}$ が得られることを見出した。今回の結果は、所定の数のパラジウム原子からなるサブナノオーダーのパラジウム粒子を、デンドリマーを利用して調製した初めての例である。 Pd_{16} クラスターの TEM 観察では、約 1 nm サイズのパラジウムクラスターの生成が確認されており、XAFS 測定結果から計算された粒子径と良く一致している。一方、 Pd_4 、 Pd_8 クラスターでは粒子が小さすぎて TEM で観察することはできなかった。

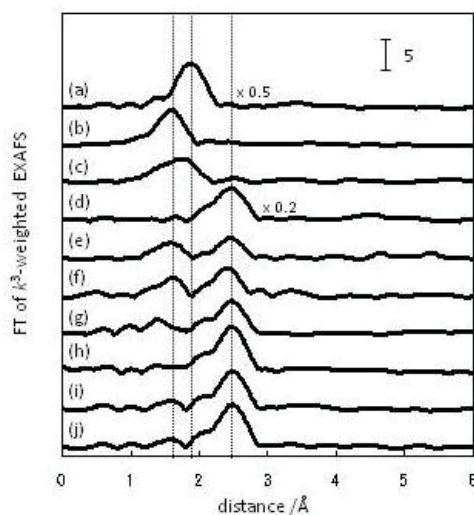


Figure 2. Pd K-edge $k^3\chi(k)$ Fourier transforms of (a) PdCl_2 , (b) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, (c) $G_5\text{-Pd}_8$ before addition of aqueous KBH_4 solution, (d) Pd foil, (e) $G_5\text{-Pd}_2$, (f) $G_5\text{-Pd}_4$, (g) $G_5\text{-Pd}_8$, (h) $G_5\text{-Pd}_{16}$, (i) $G_5\text{-Pd}_{32}$, and (j) $G_5\text{-Pd}_{48}$. Spectra (e)-(j) were obtained after treatment of the dendrimer with aqueous KBH_4 solution. Phase shift was not corrected.

今後の課題：

デンドリマー内のパラジウムイオンの量をコントロールすることにより、パラジウム粒子径を簡単に制御でき、 Pd_4 、 Pd_8 、 Pd_{16} クラスターが選択的に得られることがわかった。そして、これらデンドリマーに内包されたパラジウムクラスターの生成の確認および粒子径の評価に、XAFS 測定が有効であることがわかった。この手法を他の金属クラスターや混合金属クラスターの評価へ応用が可能と考えられる。

参考文献：

- [1] El-Sayed, M. A. et al. Chem. Rev. **2005**, *105*, 1025.
- [2] Kaneda, K. et al. Nano Lett. **2002**, *2*, 999.