

サブナノスケールでサイズ制御した dendrimer 内包金属クラスター 触媒の製品化に向けた合成法の最適化

Development of the optimum synthetic methods for the commercialization of the dendrimer encapsulated sub-nano ordered metal cluster catalysts

金田 清臣^a, 水垣 共雄^b, 満留 敬人^b
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Tomoo Mizugaki^b, Takato Mitsudome^b

^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
^aRESEARCH CENTER FOR SOLAR ENERGY CHEMISTRY, ^bGRADUATE SCHOOL OF
ENGINEERING SCIENCE

末端アミノ基を嵩高い置換基で修飾したポリアミン dendrimer のナノサイズの空孔を利用し、サブナノスケールの Pd クラスターを調製できることを見出した。Dendrimer 内部への Pd イオンの取込量を制御し、構成原子数を精密に制御した Pd₄、Pd₈、Pd₁₆ など特定原子数の Pd クラスターを選択性良く得ることができる。これらサブナノクラスター調製をより簡便に行う方法を検討し、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：

触媒は、化学反応あるいは化学プロセスにおける物質変換の鍵であり、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る。このことから、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ている。

金属ナノ粒子は、その体積に対して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の発現が知られている。これまでに多くの金属ナノ粒子が報告されており、その用途は、触媒、センサー、電子素子など多方面に広がってきている[1]。

金属ナノ粒子の特性は、粒子径に大きく依存することから、得られるナノ粒子の粒径制御は最も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、高活性を維持しつつ使用量を低減することは、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い。有機金属クラスター錯体も数多く知られているが、一般に収率が低く、厳密な無水条件や不活性ガス雰囲気が必要など、実用上の課題が残されている。金属塩溶液を還元して調製する金属ナノ粒子調製法については、界面活性剤などの安定化剤を用いる手法があるが、得られる粒径分布は比較的広く、より厳密な粒子サイズ制御法の開発が必要とされていた。また、ゼオライト空孔や粘土鉱物の層間を利用したサイズ制御法も知られているが、粒子サイズを厳密に作り分けることは困難である[2-4]。

我々は、ナノサイズの空孔をもつ球状高分子 dendrimer に取り込ませた金属イオンを還元することにより、 dendrimer に内包された金属ナノ粒子を合成できることを見出している[5]。本研究では、 dendrimer 内部への Pd イオンの取込み数を制御することにより、サブナノオーダーでの精密なクラスター構成原子数制御法の開発を行った。また、サブナノクラスター合成法の最適化を検討した。さらに、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。

実験：

Pd 種を内包する dendrimer として、第 5 世代のポリプロピレンイミン(PPI) dendrimer を用いた。PPI dendrimer の末端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末端修飾 dendrimer (G_5 TEBA)を合成した(図 1)。 G_5 TEBA dendrimer に所定量の Pd 塩溶液を加え、 G_5 -Pd^{II}_x dendrimer を調製した(x は dendrimer 内に存在するパラジウムイオンの数を示し、x = 4, 8, 16 である)。Pd^{II} dendrimer は、メタノールに溶解後、還元剤を加えて、dendrimer 内包 Pd クラスターを調製した(図 2)。

XAFS 測定は、SPRING-8 の産業利用 II ビームライン BL14B2 を用いた。測定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製キャピラリーに封入し、室温にて透過法を用い Quick XAFS 測定を行った。データ解析には REX2000(リガク)を使用した。

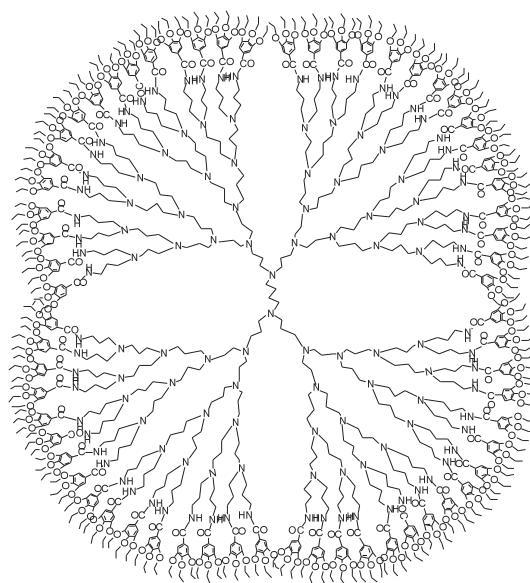


Fig 1. Structure of the fifth generation of TEBA-modified PPI dendrimer (G_5 -TEBA)

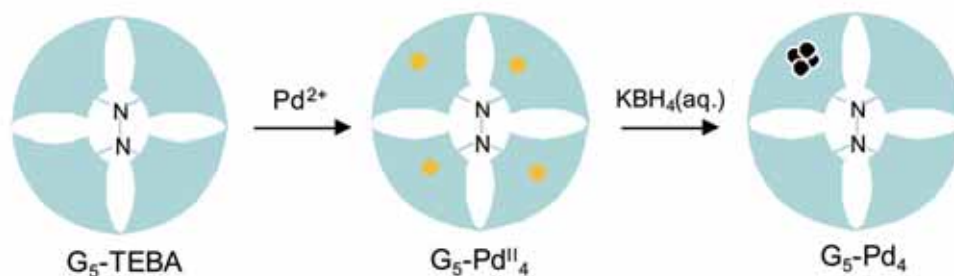


Fig 2. Synthesis of dendrimer-encapsulated Pd₄ cluster (G_5 -Pd₄)

結果および考察：

球状の構造を有する多分岐高分子である dendrimer は、その世代数によって内部空孔のサイズと末端官能基数を精密に制御できる[6]。これまでの研究から、PPI dendrimer では、64 の末端基をもつ第 5 世代の PPI dendrimer を TEBA で修飾することで、種々の有機溶媒に可溶性なカプセル構造が得られることを見出している。本研究では、サブナノサイズの Pd 粒子を安定に内包させるために、第 5 世代の dendrimer を用いた。

G_5 -Pd_x dendrimer の調製における Pd(II) 前駆体として Na_2PdCl_4 を用いた。dendrimer のクロロホルム溶液とパラジウム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 dendrimer 内部に取り込まれたことがわかる。また、UV-Vis 測定からも dendrimer 内部への Pd 種の取り込みが確認された。

前駆体に Na_2PdCl_4 を用いた場合、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 (2.5 Å) が観察され、 G_5 -Pd₈、 G_5 -Pd₁₆ 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、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 1nm 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。特に、取込み Pd イオン数が 4、8、16 では、取込み数に応じた G_5 -Pd₄、 G_5 -Pd₈、 G_5 -Pd₁₆ が得られた。また、 G_5 -Pd₄ では、Pd-N に起因するとみられるピークが確認でき、Pd クラスターが dendrimer 内部骨格アミノ基近傍に存在することが示唆される。

還元剤として KBH_4 以外に分子状水素 (H_2)、ヒドラジン-水和物を用いて G_5 -Pd₁₆ の還元処理を行い、クラスターサイズへの影響を検討した。それぞれの還元剤を用いた Pd クラスターの XANES スペクトルを図 3 に示す。いずれの還元剤を用いた場合にも Pd 種は還元されていることがわかった。ヒドラジン-水和物を用いた場合には、その XANES スペクトルは Pd フォイルと類

似している。また、 KBH_4 還元及び水素還元により得られたPdクラスターでは、24370 eVと24350 eVの吸収強度はともに減少していた。

EXAFS スペクトルのカーブフィッティング解析を行い、Pd-Pd結合の配位数を求めた結果をTable 1に示す。ヒドラジン還元法では、Pd-Pd shellの配位数は7.6となり、これは約1.3nm程度の粒子サイズへと成長していることを示している。また、 H_2 ガスや KBH_4 還元では、配位数はそれぞれ5.7と5.9であり、いずれも0.9nm程度のサブナノクラスターの生成が示唆された。ヒドラジンでは、 KBH_4 に比べてPd(II)種の還元は遅く、還元過程で微小なクラスターはデンドリマー外部へと放出され、デンドリマー分子間での交換がおり、取込みPdイオン数よりも大きなクラスターが生成したものと考えられる。

今回の結果は、デンドリマーを利用して所定の原子数からなるサブナノパラジウムクラスターを調製した初めての例である。

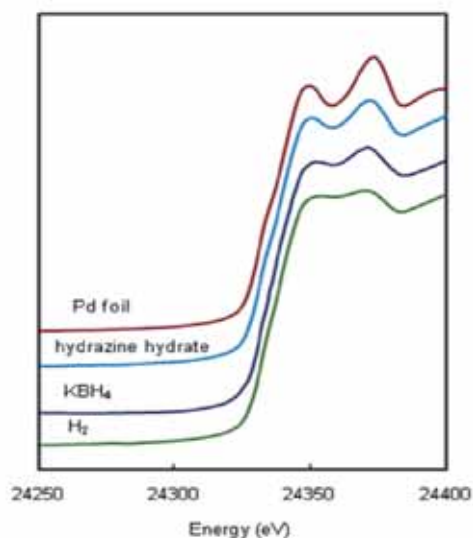


Fig 3. XANES spectrum of $G_5\text{-Pd}_{16}$ using various reducing agents

Table 1. Curve-fitting results of Pd K-edge EXAFS of $G_5\text{-Pd}_{16}$ using Na_2PdCl_4 ^a

reductant	shell	CN ^b	R ^c / Å	σ^2 ^d / Å ²	d / nm ^e	No. of Pd atoms ^f
hydrazine	Pd-Pd	7.6	2.76	0.0072	1.3	46
H_2	Pd-Pd	5.7	2.75	0.0083	0.94	14
KBH_4	Pd-Pd	5.9	2.75	0.0086	0.97	16

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

^b Coordination number. ^c Interatomic distance. ^d Debye-Waller factor. ^e Diameter of Pd clusters calculated from the CN. ^f Number of Pd atoms in a cluster.

Pd_{16} クラスターのTEM観察では、約1nm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。

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、サブナノPdクラスターを容易に調製できることを見出した。粒子径制御には還元剤の選択が重要であり、 KBH_4 、あるいは H_2 を用いることで、取込み時のPdイオン数に応じて Pd_4 、 Pd_8 、 Pd_{16} クラスターを選択的に得ることができる。これらデンドリマーに内包されたサブナノPdクラスターの生成の確認および粒子径の評価は、Quick XAFS測定によって迅速に行うことができ、Pdの還元状態、クラスターサイズを容易に解析することができる。今後は、さらに調製条件の迅速評価やin situ測定を用いたサブナノクラスターの触媒機能を解明することで、製品化に向けた知見が得られると考えられる。さらに、この手法を応用して、他の金属クラスターや混合金属クラスター調製法の評価が可能と期待できる。

参考文献：

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayana and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025.
- [2] K. Okamoto, R. Akiyama, H. Yoshida, T. Yoshida and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2125.
- [3] K. Okumura, K. Nota, K. Yoshida and M. Niwa, *J. Catal.*, 2005, **231**, 245.
- [4] T. Mitsudome, K. Nose, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3288.
- [5] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* **2002**, 2,999.
- [6] *Dendrimers and Other Dendritic Polymers* (Eds.: J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia) J. Wiley & Sons: New York, **2001**.