

デンドリマー内包サブナノ貴金属クラスター触媒の製品化にむけた サイズ選択的合成法の開発

Development of Size-selective Synthesis Method of Dendrimer-encapsulated Noble Metal Subnano Clusters for Commercial 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, Tomoo 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

球状多分岐高分子であるデンドリマーを用いるサブナノサイズのパラジウムクラスター調製法の開発を行い、XAFS 法によりこれらサブナノクラスターのサイズ評価を行った。デンドリマー分子のコア部分のユニットを変えることで、内部空孔サイズを調整し、Pd₄、Pd₈、Pd₁₂、Pd₁₆、Pd₁₈ など、デンドリマー内部で調製できる Pd クラスターの最大サイズを制御できることを見出した。さらに、オレフィンの水素化反応からも異なるサイズのクラスターが生成していることを明らかにした。

キーワード： 触媒、サブナノ金属粒子、パラジウム、デンドリマー、XAFS

背景と研究目的：

金属ナノ粒子を用いた触媒は、比表面積が大きく、配位不飽和である表面原子数の割合が極めて大きいことから、高活性かつ高選択的な触媒となることが期待されている。さらに、粒子直径が 1 nm 以下であるサブナノ粒子は、構成原子のほぼすべてが表面に露出するため、粒子径が小さいほど単位質量あたりの機能が高くなることが期待されている。しかしながら、粒子直径が 1 nm 以下であるサブナノ金属粒子は極めて不安定であり凝集しやすく、通常、支持体との複合材料として調製する必要があった。我々は、これまでにサブナノサイズの金属クラスターの触媒機能の開発を行い、層状粘土鉱物モンモリロナイトや有機高分子であるデンドリマーを用いたサブナノサイズの Pd クラスターの調製を行っている[1,2]。これまで、いくつかのサブナノクラスター合成法が報告されているが、クラスターサイズを精密に制御し、かつ望みのサイズに作り分けることは極めて困難である。我々は最近、デンドリマーの内部に Pd イオン数を制御して導入し、還元することにより、構成原子数を精密に制御したサブナノ Pd クラスターを調製することに成功している[2]。

本研究では、デンドリマーのコアサイズを変えることで内部空間を制御してサブナノ Pd クラスターサイズを制御する方法の開発を行った。デンドリマーは、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。デンドリマー内部には、アミノ基等の配位性官能基があることから、Pd 以外にも白金や銅、鉄など種々の金属種を導入することが出来る。本申請課題では、サブナノ粒子の製品化のために、実験室レベルでの簡易的な合成方法と、高輝度放射光施設でのみ可能な XAFS を用い、TEM など従来の分析方法では困難であったサブナノクラスター構造解析を行い、オレフィンの水素化反応における触媒能を検討した。

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 デンドリマー表面をトリエトキシベンズアミド (TEBA) で修飾したデンドリマーを合成した。PPI デンドリマーのコアをブタンジアミンからエチレンジアミン (C₂)、あるいはヘキサレンジアミン (C₆) にすることで、内部空間サイズの異なるデンドリマ

ーを調製した (Figure 1)。さらに、 dendrimer に Pd (II) 塩水溶液を加え、 $G_5\text{-Pd}_x$ 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、 $x = 4, 6, 8, 16, 32, 48$) である。得られた Pd (II) dendrimer は、水素化ホウ素カリウムの水溶液で還元した。試料はすべて不活性ガス雰囲気下でガラスキャピラリーに封入した。XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて行った。分光結晶は Si (311) を用い、透過法 Quick XAFS にて測定を行い、データ解析には、REX2000 ver.2.5.7 (リガク) を使用した。

水素化反応は、常圧水素雰囲気下、ガスビュレットに接続したガラス製反応器に所定量のオレフィン、溶媒および触媒を加え所定温度で攪拌して行った。水素吸収量の変化を追跡し、水素化初期速度を求めた。生成物の確認、定量は GC および GCMS により行った。

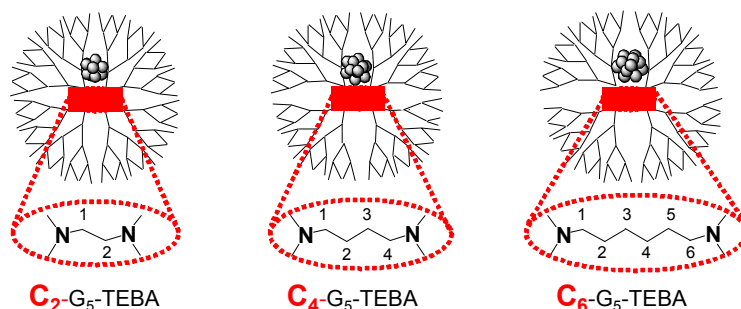


Figure 1. Schematic structures of dendrimer-encapsulated subnano Pd clusters

結果および考察：

我々はこれまでに、コアのメチレン鎖が C_2 、 C_4 、 C_6 の第 5 世代 PPI dendrimer を合成し、水溶性の Na_2PdCl_4 を用いてサブナノサイズの Pd クラスタを調製している[3]。今回、 dendrimer 内部に導入する Pd (II) 種の量を変えることで、精密にサイズ制御されたクラスタを調製した。 dendrimer に対する Pd (II) 種の比を 4~36 まで変化させたところ、それぞれ、対応するサイズのサブナノクラスタが調製できることが、Pd-K 殻 EXAFS 解析から明らかとなった (Table 1)。 C_2 dendrimer では、EXAFS のカーブフィッティング解析から、 Pd_4 、 Pd_8 、 Pd_{12} に相当する Pd クラスタが生成し、これ以上の大きさのクラスタが生成しないことがわかった。さらに、24 当量の Pd を導入した場合には、配位数は Pd_{12} の場合と同じであり、 dendrimer 分子内で Pd_{12} クラスタ 2 個の生成が示唆される。一方、 C_6 dendrimer を用いた場合には、配位数は Pd_{18} 相当で最大となり、 Pd_{18} クラスタが最大サイズと考えられる。さらに 36 当量を導入した場合には、 Pd_{18} 相当のクラスタが 2 個生成していると示唆される。これまでに用いてきた C_4 dendrimer では、 Pd_{16} が最大であったことから、 dendrimer の空間サイズに依存したクラスタ核数の精密制御が可能であると考えられる。

Table 1. Curve-fitting results of Pd K-edge EXAFS of $C_n\text{-G}_5\text{-Pd}_x$ ^a

dendrimer	$\text{Pd}^{2+}/\text{dendrimer}$	CN ^b	No of Pd atom ^c	d / nm ^d
$C_2\text{-G}_5$ TEBA	4	3.2	4	0.50
$C_2\text{-G}_5$ TEBA	8	4.6	8	0.76
$C_2\text{-G}_5$ TEBA	12	5.4	12	0.88
$C_2\text{-G}_5$ TEBA	24	5.3	12	0.88
$C_4\text{-G}_5$ TEBA	4	3.2	4	0.50
$C_4\text{-G}_5$ TEBA	8	4.6	8	0.76
$C_4\text{-G}_5$ TEBA	16	5.9	16	0.97
$C_4\text{-G}_5$ TEBA	32	5.9	16	0.97
$C_6\text{-G}_5$ TEBA	16	5.9	16	0.97
$C_6\text{-G}_5$ TEBA	18	6.3	18	1.0
$C_6\text{-G}_5$ TEBA	36	6.3	18	1.0

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

^b Coordination number of nearest Pd-Pd shell. ^c Number of Pd atoms in a cluster.

^d Diameter of Pd clusters calculated from the CN.

Figure 2にスチレンの水素化反応において、調製したサブナノ Pd クラスターの触媒活性を示す。横軸 y はクラスター調製時における dendrimer 分子と Pd イオンのモル比を表す。クラスターサイズ (CN) の増加に伴い、表面 Pd 原子あたりの水素化初期速度が増加することを見出した。このことから、XAFS 解析により Pd-Pd 結合の配位数から求めたクラスターサイズの差が明かにあることを示している。従来、ナノ粒子を小さくすることで活性が増加と言われていたが、図中 $y=4\sim 8$ に相当する 1nm 以下にサイズを下げることでスチレンの水素化反応については、活性が低下することが明らかとなった。

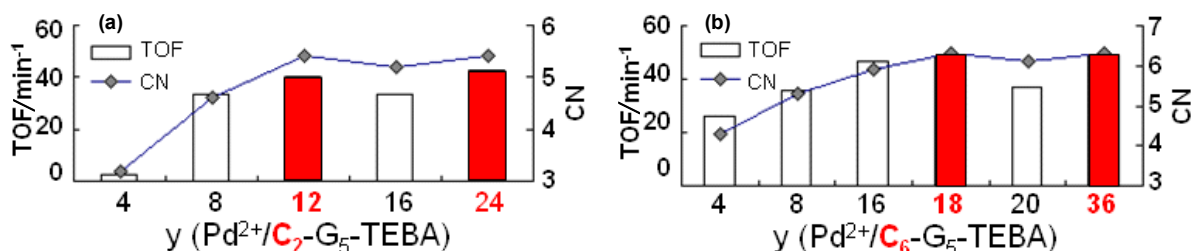


Figure 2. Initial TOF of styrene hydrogenation using (a) C₂-G₅-TEBA and (b) C₆-G₅-TEBA dendrimers capsulated subnano Pd clusters

今後の課題：

dendrimer 内包 Pd サブナノクラスターでは、コアのサイズを 2、4、6 と変えることで、クラスターサイズを Pd₄ から Pd₁₈ まで調製することができた。 dendrimer 内部空間サイズに応じてサブナノサイズのクラスターが構成原子数を制御して調製できる。今後、これらのクラスターを固体担体上への均一分散し、 dendrimer を除去することで、高分散担持金属触媒の精密合成と高選択的物质変換が可能になると期待される。また、白金サブナノクラスターについても同様の調製法を適用し、サイズ選択的調製法の一般化が期待される。

参考文献：

- [1] K. Kaneda, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3288 (2007).
- [2] K. Kaneda, *et. al.*, *Chem. Lett.* **38**, 1118 (2009).
- [3] Y. Takagi, *et. al.*, SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2009B1854 (2009).