

令和元年6月25日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17687

研究課題名(和文) 配位サイトを利用したコアシェル多元金属クラスター担持触媒の精密合成と触媒機能

研究課題名(英文) Precise synthesis and catalytic function of supported core-shell polymetallic cluster catalyst using coordination sites

研究代表者

北澤 啓和 (Kitazawa, Hirokazu)

立命館大学・生命科学部・助教

研究者番号：10773385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来までの液相等の一般的なナノ粒子の合成法では困難である粒径・組成・構成原子数等を制御した多元金属クラスターを、配位サイトを有する有機配位子や高分子を用いて合成することを目的とした。配位サイトを有する dendrimer であるポリアミドアミン dendrimer 及びフェニルアゾメチン dendrimer を鋳型とし、粒径を制御した金属クラスターの合成が可能であること、dendrimer 骨格の相違が触媒活性に影響を与えることを見出した。本合成法を拡張し、粒径 2 nm 以下の二元金属クラスターの合成を行い、触媒活性の評価を行ったところ、二元化することで単元素種と比較し、触媒活性が向上することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果から、粒径・組成・構成原子数等を制御した多元金属クラスターを合成する際、配位サイトを有する dendrimer であるポリアミドアミン dendrimer 及びフェニルアゾメチン dendrimer を鋳型とすることが有用な合成法であることが示されただけでなく、dendrimer 骨格の相違により触媒活性が異なることを見出され、本合成法を用いる際に鋳型の選択の重要性を示すことができた。今後、本合成法を拡張することで、革新的な多元金属クラスター触媒の開発につながることを示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Precise control of the size, composition, and number of metal atoms of polymetallic clusters is important for revealing their catalytic function. In this study, polymetallic clusters were synthesized using a polyamidoamine dendrimer and a dendritic phenylazomethine. As a result, we found that the effect of template dendrimer is important factor to reveal the catalytic function of dendrimer-encapsulated metal clusters. Additionally, ~ 2 nm-diameter dendrimer-encapsulated bimetallic clusters were synthesized. The catalytic activity was significantly enhanced in the presence of dendrimer-encapsulated bimetallic clusters as compared to dendrimer-encapsulated single-metal clusters.

研究分野：クラスター化学、ナノ構造化学、物理化学、触媒化学

キーワード：金属クラスター ナノ粒子 触媒 合金クラスター dendrimer

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粒径に統計的分布を持った従来の金属ナノ粒子の触媒機能の決定因子は、粒径などの単純なパラメーターで議論されてきた。一方、2 nm 以下の原子数が数個から数十個で構成されるクラスター領域では、粒径・組成・構成原子数・周囲環境等によって、触媒機能が大きく変化するため、これらを精密に制御することで、新しい金属クラスター触媒の開発が期待できる。更なる、金属クラスターの触媒機能を解明するためには、これまでの単一元素種だけではなく、多元金属クラスター触媒が必須となる。しかし、粒径・組成・構成原子数・周囲環境等を制御した多元金属クラスターを合成する際、液相法等の従来の合成法では、これらを精密に制御した多元金属クラスターを合成することは困難であるため、その精密な合成法が必要となる。

2. 研究の目的

本研究では、液相法等の一般的なナノ粒子の合成法では合成が困難である粒径・組成・構成原子数・周囲環境等を制御した多元金属クラスターを、配位サイトを有する有機配位子や高分子を用いることで、多元金属クラスター担持触媒の精密合成と触媒機能の創出を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、配位サイトを有する樹状高分子(dendrimer)に着目し、柔軟で親水的な骨格からなるポリアミドアミン dendrimer (PAMAM) (図 1) 及び剛直で疎水的な骨格からなるフェニルアゾメチン dendrimer (TPM) (図 2) の配位サイトに対し、錯形成する金属塩の種類及び当量を UV-vis タイトレーションにより評価を行った。この測定結果を、多元金属クラスター担持触媒を合成する際の指標とした。これらの dendrimer に対し、必要量の金属塩を加え、金属塩と dendrimer が錯形成後、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) で還元し、単一元素種及び多元種から成る金属クラスターの合成を行った。合成した金属クラスターは、担体としてカーボン材料等に担持し安定化をはかった。合成した金属クラスターは、粒径を高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM)、構成元素種をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、内部構造や電子状態を X 線光電子分光分析法 (XPS) 及び X 線吸収微細構造解析 (XAFS) を用いて確認した。

4. 研究成果

dendrimer を鋳型とし合成可能な金属クラスターの元素種を拡張するため、TPM G4 に対する Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の錯形成挙動を、UV-vis タイトレーションを行い評価した。得られたスペクトルにおいて、4 点の等吸収点が確認できた (図 3 (a))。等吸収点の変化に要した Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の当量数は、4、8、16 及び 32 当量と、TPM G4 の

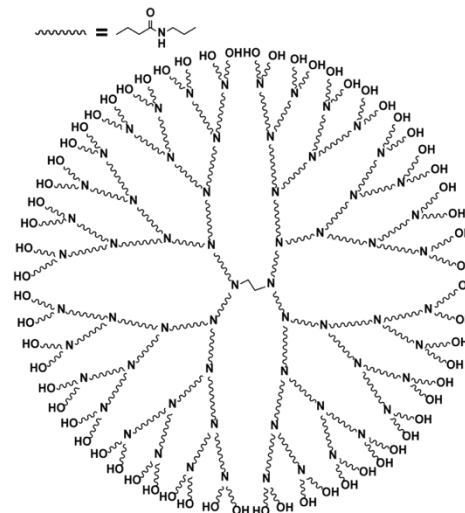


図 1. ポリアミドアミン dendrimer (PAMAM-OH G4) の構造.

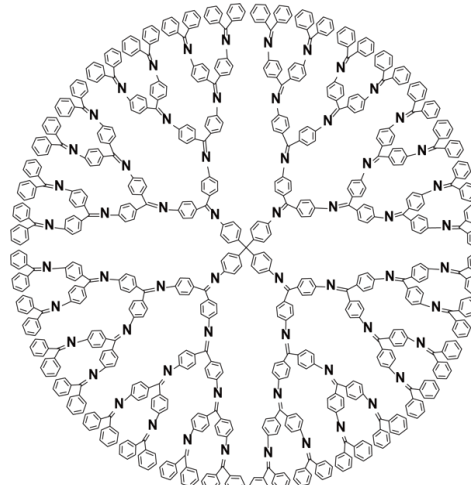


図 2. フェニルアゾメチン dendrimer (TPM G4) の構造.

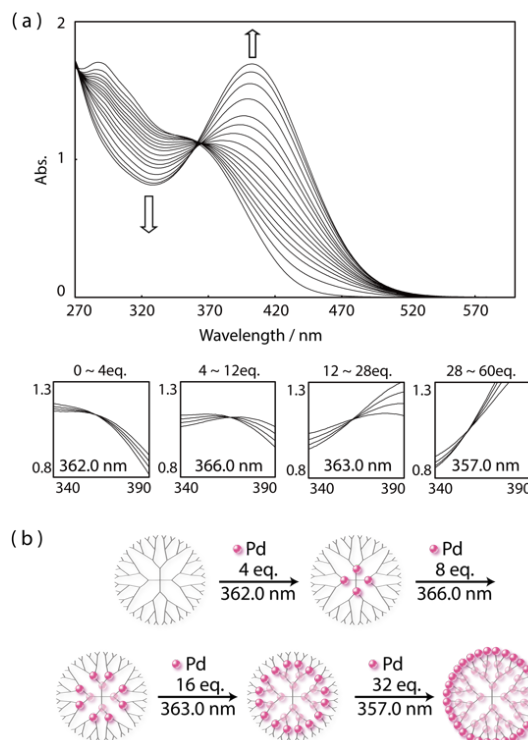


図 3. (a) TPM G4 と Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の UV-vis タイトレーション. (b) TPM G4 と Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の段階的錯形成のスキーム.

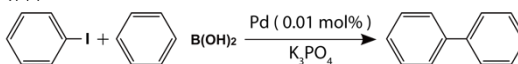
各層のイミン数 4, 8, 16 及び 32 個と一致することから、Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ は錯形成が内層の第 1 層目から外層の第 4 層目の順で 1:1 の放射状段階的に錯形成していることを明らかとした (図 3 (b))。TPM G4 に対し 60 当量の Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ を錯形成させ、NaBH₄ を用いて還元を行い、電子状態を XPS、粒径を HAADF-STEM、内部構造を XAFS を用いて評価し、TPM G4 を鋳型とし新たに、1.3 ± 0.2 nm の粒径を制御した Pd クラスタ (Pd@TPM G4) が精密に合成可能であることを見出した。同様に、PAMAM-OH G4 を鋳型とし、60 当量の K₂PdCl₄ を錯形成させ、NaBH₄ を用いて還元し、各種評価を行い、1.3 ± 0.3 nm の Pd クラスタ (Pd@PAMAM-OH G4) が合成できることを確認した。

得られた Pd@TPM G4 及び Pd@PAMAM-OH G4 の鈴木-宮浦カップリング反応に対する触媒活性を評価した。これらの触媒活性を各種溶媒中で、比較した結果、プロトン性極性溶媒中では Pd@PAMAM-OH G4、非プロトン性極性溶媒中では Pd@TPM G4 の触媒活性が各々有利であることが見出された (表 1)。この触媒活性の相違は、XAFS 等の結果から、各々の dendrimer 骨格による Pd クラスタの周囲環境の相違が影響していることが示唆される。

各種 dendrimer を鋳型とし、合成を行った Pd クラスタの他に、Au クラスタや Pt クラスタの合成まで展開し、合成可能な金属クラスタの元素種の拡張を図った。各元素種の金属クラスタの合成条件を検討し、HAADF-STEM 及び XAFS の測定をすることにより、合成可能であることを確認した。更に、これらを組み合わせ二元金属クラスタの合成条件の検討を行い、PtCo、PtPd、AuPd 等の各種二元金属クラスタの合成を行い、HAADF-STEM、XAFS、EDS 等の測定をすることにより、配位サイトを有する PAMAM 及び TPM を鋳型とすることで、粒径 2 nm 以下の粒径を制御した二元金属クラスタを合成可能であることが示された (図 4 及び図 5)。これら各種二元金属クラスタをメソポーラスカーボン等の担体に担持を行い、鈴木-宮浦カップリング反応や酸素還元反応の触媒として用い、触媒活性の評価を行ったところ、二元化することで単一元素種と比較し、触媒活性が向上することが示された。今後、各種二元金属クラスタの構造解析や組成比等をより詳細に検討することで、更なる触媒活性を有する二元金属クラスタの開発につながると考えられる。

本研究結果から、粒径・組成・構成原子数・周囲環境等を制御した多元金属クラスタを合成する際、配位サイトを有する dendrimer である PAMAM 及び TPM を鋳型とすることが有用な合成法であることが示された。更に、柔軟で親水的な骨格からなる PAMAM 及び剛直で疎水的な骨格からなる TPM のように、dendrimer 骨格の相違が、金属クラスタの周囲環境に影響し、触媒活性に相違が現れることが見出された。こ

表 1. 鈴木-宮浦カップリング反応における Pd@TPM G4 及び Pd@PAMAM-OH G4 の触媒活性.



Solvent	TOF [atom (Pd) ⁻¹ h ⁻¹] ^a	
	Pd@TPM G4	Pd@PAMAM-OH G4
EtOH	13745	18463
1,4-Dioxane	699	1071
THF	3171	315
DMSO	646	437
Acetonitrile	5939	3269
DMF	1315	423
Acetone	727	119

^aYield obtained from GC. TOF (the turnover frequencies) values were determined on the basis of the yield of biphenyl.

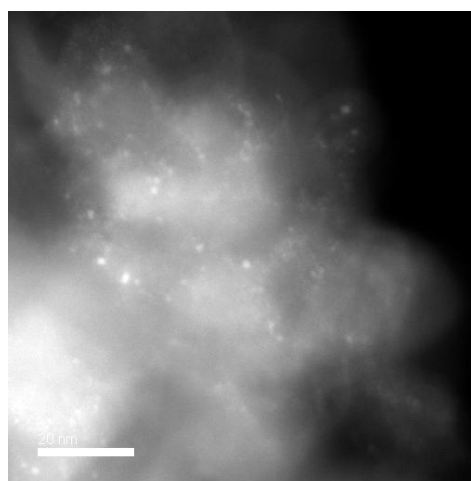


図 4. PtCo@PAMAM-OH G6 の HAADF-STEM 像.

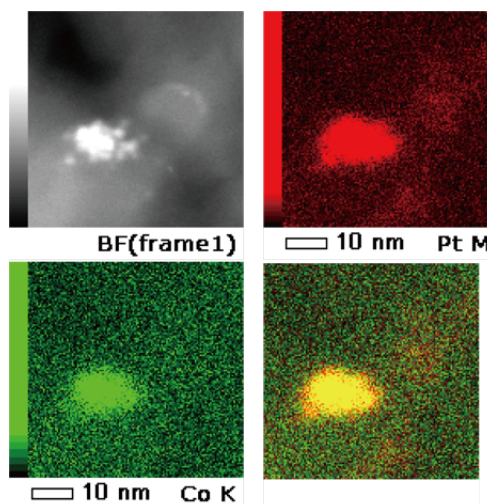


図 5. PtCo@PAMAM-OH G6 の EDS 元素マッピング像.

の結果により、 dendritic を鋳型として、金属クラスターを合成する際は、鋳型の選択の重要性を見出すことができた。また、本合成法を拡張し、二元金属クラスターを合成することで、触媒活性が向上することが示され、今後、種々の金属元素種を組み合わせることにより、革新的な多元金属クラスター触媒の開発及び触媒機能の解明につながることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計 7 件)

- ① 近藤佑紀, 北澤啓和, 片山真祥, 稲田康宏, シリカに担持した FeNi 合金触媒の調製過程における化学状態解析, 第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018
- ② 中村光希, 山本悠策, 北澤啓和, 片山真祥, 稲田康宏, 種々の添加剤及び担体を用いて調製したシリカ担持 Cu 化学種の化学状態に関する XAFS 解析, 第 21 回 XAFS 討論会, 2018
- ③ 宇川峻史, 西出果歩, 山本悠策, 北澤啓和, 片山真祥, 稲田康宏, セリアの還元過程に関する in-situ XAFS-XRD 同時測定による化学状態解析, 第 21 回 XAFS 討論会, 2018
- ④ 北澤啓和, アルブレヒト建, 田旺帝, 今岡享稔, 山元公寿, dendritic 骨格の違いがもたらすサイズ制御パラジウムナノ粒子触媒の活性変化, 日本化学会第 98 春季年会, 2018
- ⑤ 松浦耕大, 北澤啓和, 田邊真, 山元公寿, 環状アルカン類に対する金属サブナノ粒子の酸化触媒能, 日本化学会第 98 春季年会, 2018
- ⑥ 北澤啓和, アルブレヒト建, 田旺帝, 今岡享稔, 山元公寿, dendritic 骨格の違いがもたらすサイズ制御パラジウムナノ粒子触媒の活性変化, 日本化学会第 98 春季年会 (ATP ポスター発表), 2018
- ⑦ 北澤啓和, 幸福卓, アルブレヒト建, 田旺帝, 今岡享稔, 山元公寿, 種々の dendritic を鋳型としたサイズ制御パラジウムナノ粒子の合成と触媒機能, 第 11 回分子科学討論会, 2017

〔その他〕

ホームページ等

立命館大学 生命科学部

<http://research-db.ritsumei.ac.jp/Profiles/142/0014104/profile.html>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。