

単独及び二元金属ナノクラスターの化学合成と触媒機能
Chemical Syntheses and Catalytic Properties of Metal Nanocluster and
Bimetallic Nanoclusters

鈴木尚子

塩谷和恵*

大瀧雅寛

HISAKO SUZUKI

KAZUE SHIOYA

MASAHIRO OTAKI

(お茶の水女子大学 ライフサイエンス専攻) * (ミリポリ (株))

1. 研究目的

本研究では、安定剤として高分子材料を使い、アルコール還元により、金属イオンを還元する化学的方法を用いて、種々の高分子保護金属ナノクラスターを調製し、その触媒機能について調べたものである。これまれの成果より、金属を囲んでいる保護剤の種類や状態が、その触媒特性に大きな影響を与えることを見出した。そこで、ここでは、PVP (ポリ-N-ビニル-2-ピロリドン)を保護剤として、単独および二元金属ナノクラスターを調製し、高選択的水素化触媒へ応用することを目的とした。

2. 序論

2.1 金属ナノクラスターの性質

金属ナノクラスターは、一般に、バルク金属とも原子ともまったく異なる化学的性質、物理的性質を持っており、さらにその性質が粒子サイズによって、大きく変化するという特徴を持っている。近年、金属ナノクラスターが新しい機能を持つ材料(例えば、磁気記録材料、光学材料、医薬品、反応触媒など)が様々な分野で大きな注目をされている最大の理由は、金属ナノクラスターの粒径サイズを制御することによって、これまでにない機能や性質が現れるためである。

2.2 金属ナノクラスター合成方法

金属ナノクラスターの合成には、大きく分けて、物理的方法と化学的方法がある。物理的方法は、金属の塊を微粒子化し分散する方法で、化学的方法は、金属イオンを還元することで金属原子をつくり、生成した金属原子の溶液中での凝集を、様々な安定剤(例えば、イオン、ミセル、高分子、配位子、担体など)を使用することにより粒子を制御して合成す

る方法である。金属イオンを還元して金属原子を作るには、クエン酸、アルコール、ヒドリド、水素などの化学的な還元剤を用いるか、 γ -線、光、熱、超音波、電気などの物理的エネルギーを用いる。物理的方法より化学的方法の方が、粒径の揃った分散溶液を調製することができる。

本研究では、保護剤にPVP (ポリ-N-ビニル-2-ピロリドン)を用いて、還元剤にアルコールを用いることにより、種々の金属ナノクラスターを調製することができることを見出した。この方法で調製された金属ナノクラスターは、粒径が小さく、かつ揃っていることが確認されている。また、アルコールや金属を囲んでいる保護剤の種類や状態によって、粒径サイズや粒径分布を制御することができることもわかった。また、この方法で調製された金属ナノクラスターは、従来のものより、高い触媒活性を示す。そして、オレフィンの水素化に対しても高活性を示す。

2.3 二元金属ナノクラスター

1つのナノクラスター中に、二種類の金属を含んだ二元金属ナノクラスターを生成した。二元金属ナノクラスターの調製方法には、2種類ある。1つ目は、二種類の金属を同時に還元する同時還元法である。2つ目は、第1の金属ナノ粒子を生成されておいてから、第2の金属イオンを添加させる逐次還元法である。例えば、塩化白金酸と塩化ロジウム(2種類の金属をアルコール、PVP存在下で、同時還元法で還元することにより、白金(Pt)が核を形成し、そのまわりを一原子層のロジウム(Rh)が覆っているコア/シェル構造(Pt/Rh構造)をとることが明らかになった。このように、同時還元法を用いると、コア/

シェル構造を形成する二元金属ナノクラスターを調製することができる。

しかし、同時還元法を用いてもコア/シェル構造を形成できず、合金構造（アロイ構造）を形成することもある。2元金属ナノ粒子は、単独金属ナノクラスターより、単分散性のよい粒子を生成することができる。また、金属ナノクラスターを2種類の異なる金属から形成させれば、金属単独ではない特異的な機能が与えられる。そのため本研究では、この異なる2種類の金属からなるナノクラスターの触媒反応の研究を行う。

2.4 金属ナノクラスターの触媒作用

金属ナノクラスターの触媒作用には、金属ナノクラスターの粒子の大きさや構造、そして、金属を保護する保護剤の種類が触媒機能に大きな影響を与える。金属表面で触媒反応が行われる。そのため、粒子が小さくなると、金属単位重量あたりの表面積が大きくなるため触媒反応活性や選択性が向上する。また、金属ナノクラスターを保護している高分子は、1つ1つの金属ナノ粒子への配位力は弱いものであるが多点で配位しているため、ナノ粒子を安定化している。基質が近づいてくると配位点の一部がナノ粒子から離れ、基質を受け入れる。そして、金属表面で基質が反応して生成物に変化すると、基質の配位力が弱くなり金属ナノ粒子表面から離れ、金属ナノ粒子に高分子が再び配位する。このように保護剤となる高分子は、触媒反応の役に立つが阻害はしない。しかし、低分子配位子は、強い配位力のため基質を金属ナノ粒子に近づけさせず、触媒反応を妨害する。また、触媒作用は、構造とも深く関係している。金属単独ナノ粒子よりも異なる金属からなる二元金属ナノ粒子の方が触媒活性が高いことがわかっている。これは、異なる2種類の金属のため、電子的効果によって、触媒活性が向上したためと考えられている。また、触媒の反応速度も二元化することで速くなる。そのため、金属ナノクラスターは、オレフィンの水素化やエチレンの部分的酸化反応の触媒として使われる。

3. ナノクラスター調製方法

3.1 PVP - Au と PVP - Rh の調製

PVP (R=40) = 0.29 g と水 48 mL を共に入れ溶解するまで攪拌した。

これに、塩化ロジウム (3.8×10^{-2} M) または、塩化金酸 (23.50 mM) を加え、完全に溶解するまで攪拌した。その溶液を3回窒素置換し、そこに、水とエタノールの比を1:1なるようにエタノール 50 mL を加えた。そして、窒素雰囲気下で、攪拌しながら、加熱還流を2時間 95 °Cで行い調製した。

3.2 PVP - Au/Rh の調製

PVP (R=40) = 0.29 g と水 48 mL を共に入れ溶解するまで攪拌した。これに、塩化ロジウム

(3.8×10^{-2} M) と塩化金酸 (23.50 mM) の合計モル数が 6.6×10^{-5} mol を加え、10分攪拌した溶液と3時間攪拌した溶液をつくった。Au と Rh のモル比は、1:1 と 1:2 のものを調製した。その攪拌した溶液を3回窒素置換し、そこに、水とエタノールの比を1:1なるようにエタノール 50 mL を加えた。そして、窒素雰囲気下で攪拌しながら、加熱還流を2時間 95 °Cで行い調製した。

調製した金属ナノクラスターのキャラクタリゼーションとして、UV - Vis スペクトル測定を行なった。

3.3 触媒作用測定のための目的

化学的方法で調製された金属ナノクラスターは、均一な単分散溶液であり、金属ナノクラスターの性質が反映されるため、触媒として重要な素材である。そこで、本研究では、調製した PVP 保護単独ナノクラスターおよび二元金属ナノクラスターの水素化触媒反応について検討した。

基質には、4-ビニルシクロヘキセンを用いて、水素化触媒活性にて評価した。

3.4 触媒測定法

水素化装置を使い、水素を満したフラスコに、溶媒としてエタノール 18.7 mL と触媒として調製した PVP 保護金属ナノクラスター (0.66 mM) 0.3 mL を加えた。

その後、予備吸着を2~3時間行った。基質とし

て、エタノールに溶解して、0.5 M に調製しておいた4-ビニルクロヘキセン 1 mL を添加した。消費した水素量をガスビュレットから読み取り、反応が終了するまで行って水素化速度を測定した。消費した水素量と時間の経過をプロットしたのから、水素化初速度を求め、それから、水素化触媒活性を求めた。

4. 結果と考察

4.1 ナノクラスターの性質評価

(1) PVP - Au ナノクラスター

Au イオンには、プラズモンピークがないのに対して、調製された PVP - Au ナノクラスターには、540 nm に表面プラズモン吸収が出ている。これにより還元されたことが示唆される。また、調製前の Au イオンは、黄色であったが、調製して得られた PVP - Au ナノクラスターは、黒褐色をしていた。

(Fig.1 参照)

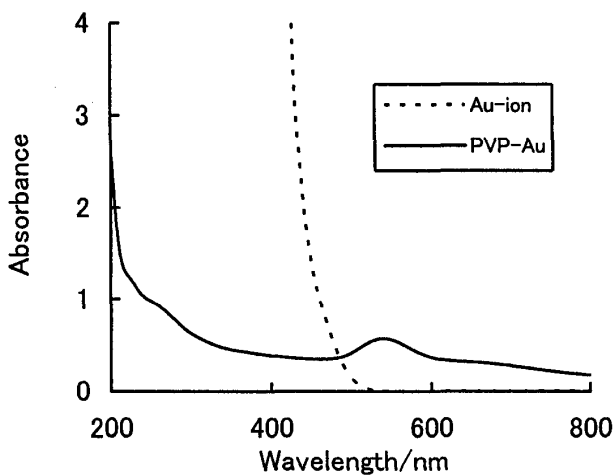


Fig.1 吸収スペクトル

(2) PVP - Rh ナノクラスター

Rh イオンには、380 nm と 480 nm 付近に、ピークがあるのに対して、調製された PVP - Rh ナノクラスターには、ピークは見られず、滑らかな曲線になった。これにより還元されたことが示唆される。また、調製前の Rh イオンは濃いオレンジ色であったが、調製して得られた PVP - Rh ナノクラスター

は、黒褐色をしていた。(Fig.2 参照)

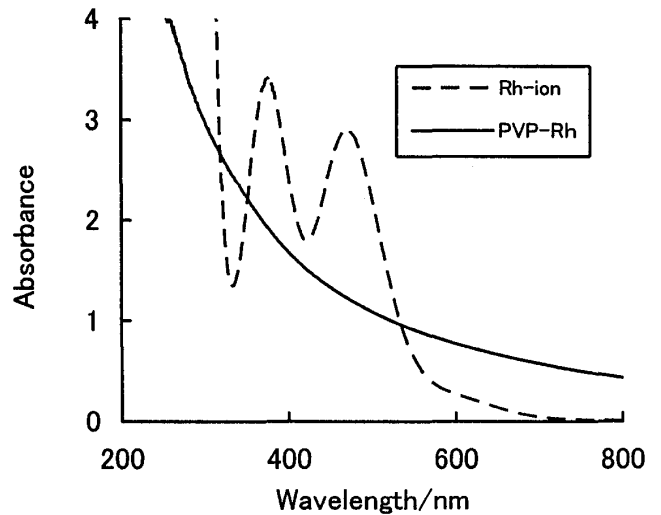


Fig.2 吸収スペクトル

(3) PVP - Au/Rh ナノクラスター

Au イオンには、ピークがないが、Rh イオンには、380 nm と 480 nm 付近にピークがある。Au と Rh 混合イオンを水と PVP で、10 分間の攪拌後では、金の表面プラズモン吸収が表れる。しかし、攪拌を 3 時間行うことで金の表面プラズモン吸収は観察されなくなる。コア・シェル構造になったと考えられる。(Fig.3 参照)

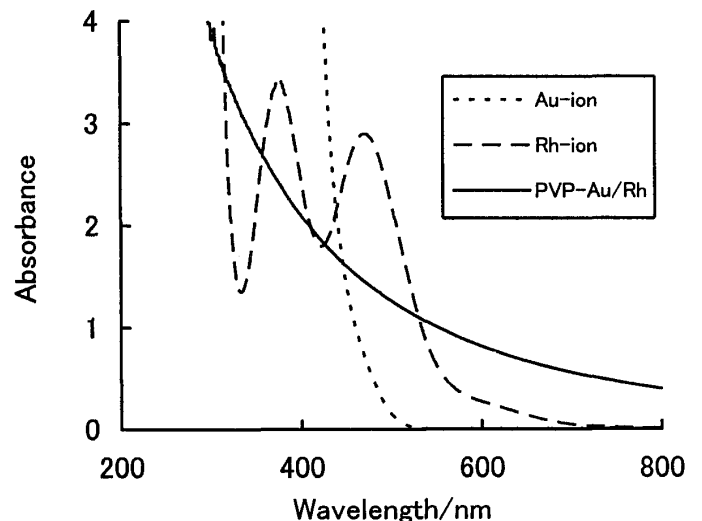


Fig.3 吸収スペクトル

Table.1 透過型電子顕微鏡 (TEM) によるキャラクターゼーション

調製したナノクラスター	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)
PVP-Au	2.6	1.2
PVP-Rh	2.0	0.9
PVP-Au/Rh(1:1)	1.7	0.6
PVP-Au/Rh(1:2)	1.5	0.5

この表は、TEM 写真から、単独及び二元金属ナノクラスターの一粒子の平均粒径を測定し、その粒子の揃えの平均値を標準偏差として表した。

この結果から、単独金属ナノクラスターよりも二元金属ナノクラスターにした方が粒子が小さく、揃っていることがわかった。

4.2 触媒活性

以下の表は、単独及び二元金属ナノクラスターを水素化した時の水素化触媒値を示す。

Table.2 水素化触媒測定の結果と考察

調製したナノクラスター	触媒活性/ mol-H ₂ mol-(Au +Rh) ⁻¹ s ⁻¹
PVP-Au	1.2
PVP-Rh	3.4
PVP-Au/Rh(1/1)	4.1
PVP-Au/Rh(1/2)	4.6

単独金属ナノクラスターである PVP-Au は触媒活性が 1.2 mol-H₂ mol-(Au +Rh)⁻¹ s⁻¹、と活性がほとんど無く、PVP-Rh でも 3.4 と低い活性であったが、金とロジウムを混合して合金にすることで、触媒活性が向上した。これは、金とロジウムを合金化することで、電子的効果が上がったためであると考えられる。また、PVP-Au/Rh(1/1) では 4.1、PVP-Au/Rh では(1/2) 4.6 と、金とロジウムとの割合によっても違いが生じる結果となった。これらの結果から単独金属ナノクラスターよりも違う金属を混合した二元金属ナノクラスターの方が水素触媒活性には有効であることがわかった。二つの金属の配分も重要であることがわかった。

(参考文献)

- 1) 川合 知二、“ナノテクノロジーが明日の扉を開く”、産業科学研究所 (2001)
- 2) 茅 幸二、佃 達哉、“ナノクラスター —多種多様な機能が発現する新規物質の宝庫—”、岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 (2001)
- 3) 森谷 正規、“ナノテクノロジーの「夢」と「いま」”、文春新書 (2001)
- 4) 浜井三洋 “分光学的アプローチによる包接錯体の化学量論”
- 5) 加藤 昭夫、“超微粒子—その化学と機能”、朝倉書店 (1987)
- 6) 一ノ瀬昇、“超微粒子の機能” オーム社 (1998)
日本化学学会、“化学総説 超微粒子 科学と応用”
学会出版センター (1988)
- 7) 藤保、鈴木四朗、“入門コロイドと界面の科学 “、三共出版 (1989)
- 8) 川口正美、“高分子の界面・コロイド科学 “、コロナ社 (1988)
- 9) Tetsu Yonezawa “Polymer-stabilized metal nanoparticles” 2001; ISBN 90-5699-309-7
- 10) Naoki Toshima, Yukihide Shiraishi, Toshiharu Teranishi “Effect of additional metal ions on catalyses of polymer-stabilized metal nanoclusters” Journal of Molecular Catalysis A: 177 (2001) 139-147
- 11) N.Toshima, Y.shiraishi, A.Shiotsuki “Novel synthesis, structure and catalysis of inverted core/shell structured Pd/Pt bimetallic nanoclusters” Eur.Phys.J.D 16,209-212 (2001)