

PVP 保護白金クラスターの構造と空気酸化触媒作用

(北大院理¹, 北大・触セ²)○倉橋 あゆ¹, 角山 寛規², 山内 美穂², 佃 達哉²

【序】

Pd^[1,2], Pt^[3-5], Au^[6]などの金属クラスターを触媒とする酸素酸化反応は、環境保全の観点から近年注目されている物質変換プロセスであるが、酸素分子の役割など反応機構については統一的理解が得られていない。例えば、poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)で保護された金クラスターでは、負電荷を帯びた金クラスターによって活性化された酸素種がアルコールから水素を引き抜く反応機構が提案されている(図1左)。一方、白金やパラジウムの担持触媒では、クラスターがアルコールから水素を引き抜き、このヒドリド種が酸素分子によって酸化・除去される機構が提案されている(図1右)^[2,5]。本研究では、PVPで保護された白金クラスターによる酸素酸化の反応機構を調べ、保護分子や金属元素の効果を明らかにすることを目的としている。

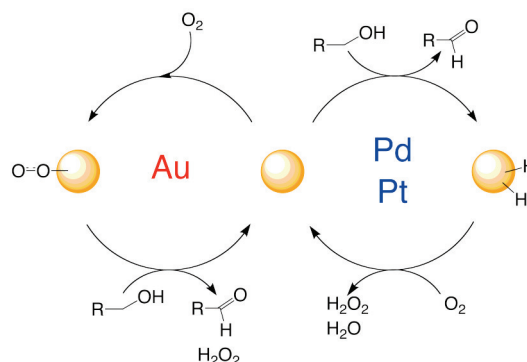


図.1 酸素酸化反応の反応機構.

【実験】

1. PVP 保護白金クラスターの調製

0.5 mM の H_2PtCl_6 水溶液に、保護剤として 50 等量の PVP(平均分子量 40,000)を加え 30 分間攪拌した。微小なクラスターを調製するために、これを 0°C に保ちながら、強力な還元剤の NaBH_4 水溶液を一気に加えた。得られた分散液を限外濾過によって脱塩し、Pt:PVP-1 を得た。これを、凍結乾燥によって粉末として保存した。比較のため、既報のアルコール還元法^[7]で Pt:PVP-2 (PVP/Pt = 50)を調製した。サイズ分布、及び幾何・電子構造は透過型電子顕微鏡(TEM; JEOL JEM-2000FX)、粉末 X 線回折(XRD; KEK-PF BL-8B)、紫外可視吸収分光(UV-Vis; 日本分光 V-670)を用いて評価した。

2. 触媒活性評価

ベンジルアルコールの空気酸化反応を利用して触媒活性を評価した。図 2 に反応条件と予想される生成物を示す。反応基質(1)に対して塩基(K_2CO_3)を 3 等量加えて水に溶かした後、0.7 mM PVP 保護白金クラスターの水分散液を 2 atom% となるように加えた。室温下、空气中で 3 時間反応させた後、生成物を 1 M HCl で遊離させ、酢酸エチルで抽出した。生成物の同定および定量はガスクロマトグラフィー(島津 GC-2014)で行った。

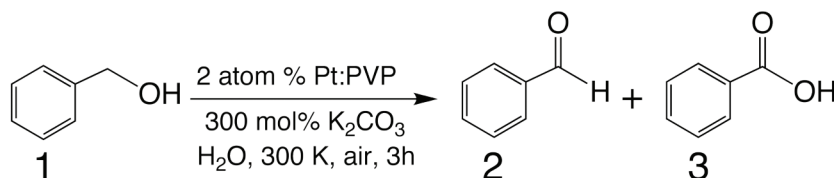


図 2. Pt:PVP を用いたアルコールの酸素酸化.

【結果と考察】

1. PVP 保護白金クラスターの構造

図3にPt:PVP-1とPt:PVP-2のXRDパターンをPtバルクとの結果と合わせて示す。Pt:PVP-2はfcc構造を持っており、シェラーの式から粒径3.0 nm程度の結晶子であることがわかった。これに対して、Pt:PVP-1では明確な回折パターンが観測されなかったことから、白金コアが直径1 nm以下あるいはアモルファス構造をもつものと考えられる。次に、TEMを使ってPt:PVP-1とPt:PVP-2のクラスター形状を観察した。代表的なTEM像及び粒径分布ヒストグラムを図4に示す。Pt:PVP-2の平均粒径は3.0 nmであり、XRDの結果と対応している。一方、Pt:PVP-1の観察結果は、この粒子が平均粒径1.4 nmのアモルファス構造を持つことを示唆している。Pt:PVP-1とPt:PVP-2のUV-Vis吸収スペクトルを測定したところ、共に長波長側に向けて指数関数的に減衰するクラスター特有の吸収スペクトルが得られた。ところが、Pt:PVP-1の吸光係数はPt:PVP-2の6%にも満たなかった。この結果は、Pt:PVP-1の白金コアがアモルファス構造を持つため、バンド的な電子構造が形成できないことを表している。

2. 触媒活性評価

表1に生成物の収率を示す。Pt:PVP-2が空气中的酸素を酸化剤としてベンジルアルコールを酸化することが確認された。一方、Pt:PVP-1を触媒とした場合は、生成物(2,3)はほとんど検出されなかった。表1の触媒活性の違いが、白金クラスターの幾何的・電子的要因によるものなのか、還元剤由来のヒドリド種等、クラスター表面の化学的状態の違いによるものなのか検討を進めている。

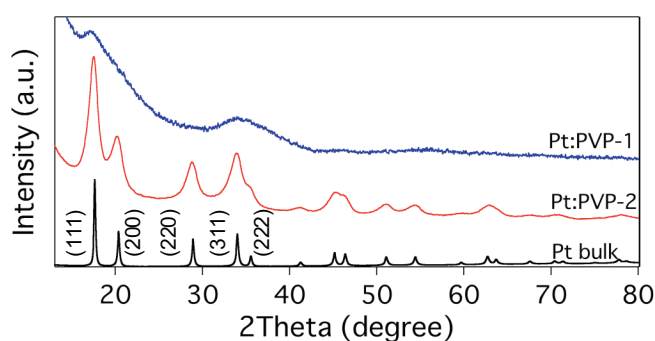


図3. Pt:PVPの粉末XRDパターン($\lambda = 0.688402 \text{ \AA}$).

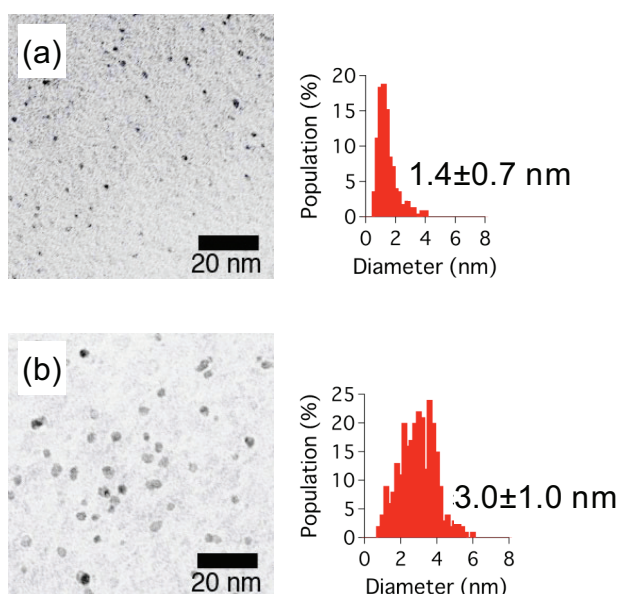


図4. Pt:PVP-1(a)およびPt:PVP-2(b)のTEM像と粒径分布ヒストグラム。

表1. アルコールの空気酸化における生成物の収率。

Catalyst	Yield (%)		
	1	2	3
Pt:PVP-1	97	3	0
Pt:PVP-2	39	45	9

- [1] Y. Uozumi, R. Nakao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 194 (2003). [2] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10657 (2004). [3] Y. M. A. Yamada, T. Arakawa, H. Hocke, Y. Uozumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 704 (2007). [4] T. Wang, H. Shou, Y. Kou, H. Liu, *Green Chem.* **11**, 562 (2009). [5] Y. H. Ng, S. Ikeda, Y. Morita, T. Harada, K. Ikeue, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 12799 (2009). [6] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086 (2009). [7] T. Teranishi, M. Hosoe, M. Miyake, *Adv. Mater.* **9**, 65 (1997).