

2C08 ポリマー保護 AuPd 合金ナノクラスターの空気酸化触媒作用における相乗効果: 超精密マイクロリアクターの開発とサイズ選択合成
(¹JST-ERATO・²慶大理工)

○林直斗¹・酒井裕香¹・角山寛規^{1,2}・中嶋敦^{1,2}

Synergistic effect in aerobic oxidation catalysis of polymer-stabilized AuPd nanoclusters synthesized by ultrafine microfluidic reactor

(¹ JST-ERATO, ² Keio Univ.)

○Naoto Hayashi,¹ Yuka Sakai,¹ Hironori Tsunoyama,^{1,2} Atsushi Nakajima^{1,2}

【序論】 合金ナノクラスター触媒では、サイズの微細化による新規物性の発現に加えて、異種金属の複合化による相乗効果によってさらなる機能の向上が期待される。とりわけ AuPd 合金触媒は、アルコールの空気酸化や過酸化水素発生に高い触媒活性を示すことが知られているものの [1]、その報告例には、アルコール酸化に限っても、最大の活性を与える Au/Pd 比のばらつきが大きい [2-5]。これは、異なる Au/Pd 比において粒子サイズが異なるために、サイズ効果と組成の相乗効果を峻別することが難しく、固溶、コアシェルなどの構造の多様性が複合するためと考えられる。相乗効果の起源について様々な提案がなされている反面、その本質的な解明は困難を極めている。そこで本研究では、サイズおよび構造の均一な合金ナノクラスターの合成を目指して、新たに超微細流路を有するマイクロリアクターを開発した。本手法によって、粒径 1~2 nm 領域のさまざまな組成のポリマー保護 AuPd 合金ナノクラスターを合成し、アルコールの空気酸化反応における組成の相乗効果を明らかにした。

【AuPd ナノクラスター合成・触媒評価】 東芝機械株式会社と共同で多数の超微細流路を有するマイクロリアクターを新たに開発した。マイクロリアクターの模式図を図 1 に示す。保護ポリマー (ポリビニルピロリドン, PVP) を混合した Au および Pd の金属前駆体の水溶液と還元剤 (NaBH₄) 水溶液を対向方向から導入し、リアクター内部に設置した 2 組 46 本の 15 μm 幅のマイクロチャネルによって層流化し、上部の三角型スリットによって層流全体を圧縮し、二液を速やかに混合、反応させる。リアクターの出口近傍での層流の幅は 5 μm 程度と見積もられ、典型的な流速 (32 mL/min) では、二液が分子拡散によって 22 msec 程度で混合される。リアクターから溶出する溶液はナノクラスターの生成を示す茶色を呈しており、この時間内でクラスター生成が進んでいることを確認した。生成した PVP 保護 AuPd ナノクラスター (AuPd:PVP) は、脱塩処理した後、乾燥して保存した。以下、Au および Pd の組成と対応させて、Au_xPd_y:PVP と表記する。対照試料として、フラスコ中で二液を混合しナノクラスターを調製した (バッチ法)。

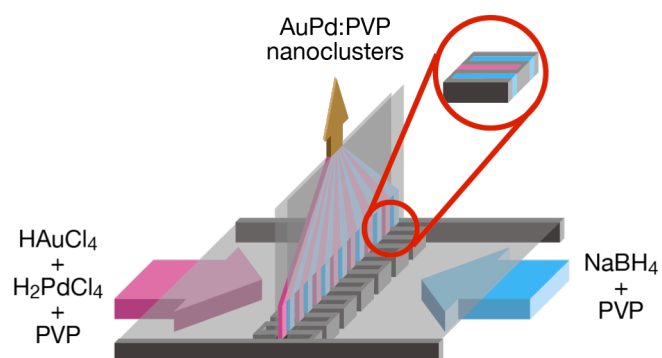


図 1. マイクロリアクターの模式図。

AuPd:PVP の触媒活性は、塩基性水溶液中、ベンジルアルコールの空気酸化に対して評価した。反応速度は、反応 15 分後の生成物を酢酸エチルによって抽出した後、ガスクロマトグラフィーを用いて外部標準法によって定量した。

【AuPd:PVP 触媒のサイズ・構造評価】 図 2 にマイクロリアクターおよびバッチ法によって作製した Au, Au₅Pd₅, Pd:PVP ナノクラスターの透過電子顕微鏡 (TEM) 像をそのサイズ分布とともに示す。マイクロリアクターを用いた場合にはいずれの Au/Pd 比においても粒径 2 nm 以下のナノクラスターが生成し

た。一方、バッチ法では、数 nm 程度の粗大粒子が目立ち、平均サイズが大きくなるとともに、サイズ分布が広がっている。すなわち、マイクロリアクターによって粒径 1 nm 程度の単分散ナノクラスターを合成できることが示された。粉末 X 線回折から、いずれの Au/Pd 比においても、固溶体合金構造を有していることを確認した。

【酸化触媒作用における相乗効果】 ベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒活性を図 3a に示す。Pd100% 以外のすべての組成において、ベンジルアルコール (1) からベンズアルデヒド (2) および安息香酸 (3) への酸化が速やかに進行した。アルコールの転化率 (図 3a 赤丸) は、Au:PVP に比べて、Pd を複合化することで向上した。表面原子あたりの活性 (図 3a 青丸) においても、Pd を複合化することで向上が見られ、Pd 比 20~75at% 最大の活性を示した。触媒活性が Pd:PVP では現れていないことから、AuPd ナノクラスターの表面 Au 原子が活性サイトとして作用していると考えられる。また、X 線電子分光から Au および Pd の電荷状態を調べたところ (図 3b, c)、活性な Au₆Pd₄:PVP では、Au 4f が低エネルギーシフトし、Pd が高エネルギーシフトしていた。以上の結果から、AuPd:PVP 合金の触媒活性における相乗効果は、Pd から Au への電子移動によって Au の負電荷が増大したためと結論した。この電荷移動によって、Au サイト上で酸素分子が活性化されやすくなり、活性が増大したと考えられる。

【謝辞】 マイクロリアクター開発において有益な助言を頂いた菱田教授 (慶大)、柿沼准教授 (慶大)、田中克敏博士 (東芝機械) に感謝申し上げます。

[1] review: G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2008**, 1148. [2] D. Wang *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8617. [3] S. Nishimura *et al.* *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 351. [4] J. Feng *et al.* *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14498. [5] S. Marx *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6191.

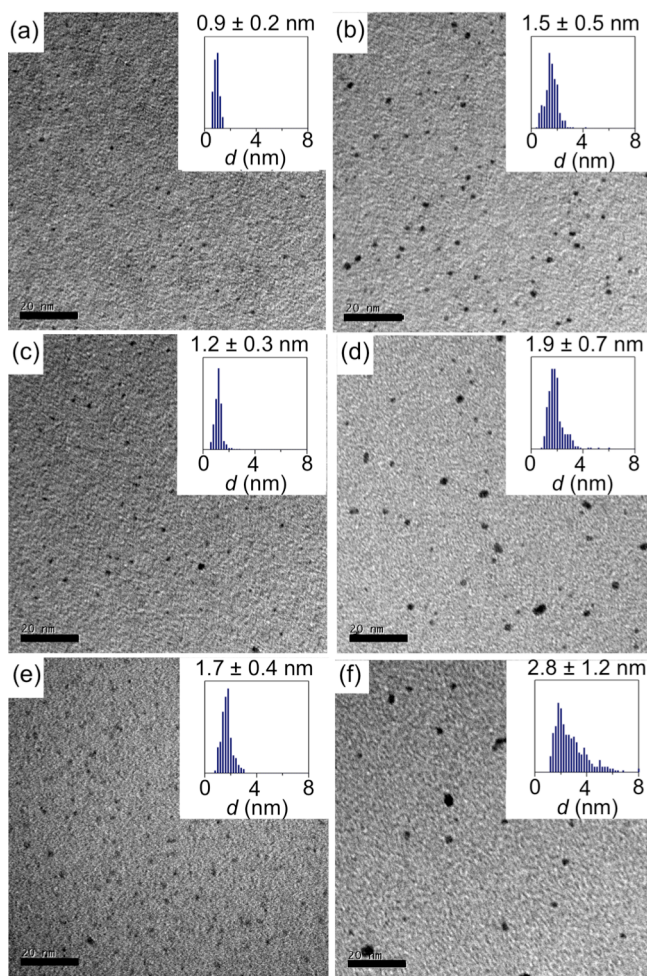


図 2. マイクロリアクター (a,c,e) およびバッチ法 (b,d,f) によって合成した AuPd:PVP ナノクラスターの電子顕微鏡写真. (a,b) Au:PVP, (c,d) Au₅Pd₅:PVP, (e,f) Pd:PVP. 図中スケールバーは 20 nm.

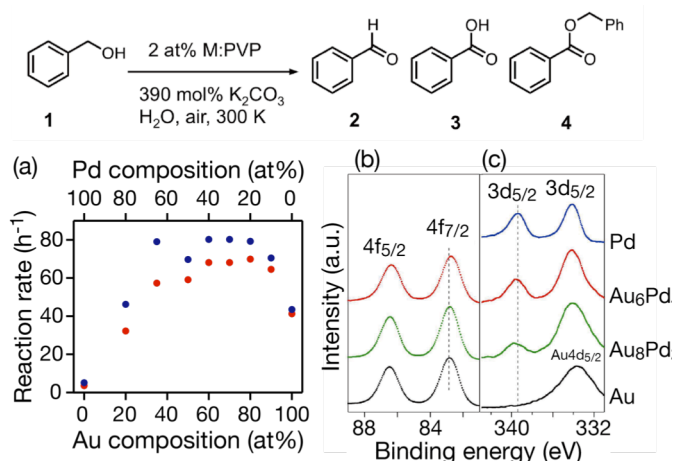


図 3. (a) AuPd:PVP ナノクラスターによるアルコールの空気酸化触媒活性. 金属原子あたり (赤丸) および表面原子あたり (青丸) の反応速度. Au4f 領域 (b) および Pd 3d 領域の X 線光電子スペクトル.