

超微細マイクロリアクターを用いた高速混合による ポリマー保護金-パラジウム合金ナノクラスターのサイズ選択的合成

¹慶大理工, ²東芝機械, ³慶大KiPAS

○家壽英里子¹, 角山寛規¹, 田中克敏², 中嶋敦^{1,3}

Size-selective synthesis of polymer-stabilized gold-palladium alloy nanoclusters based on accelerated mixing by using ultra-fine microfluidic mixer

○Eriko Yazu¹, Hironori Tsunoyama¹, Katsutoshi Tanaka², Atsushi Nakajima^{1,3}

¹ Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

² Toshiba Machine Co., Ltd., Japan

³ Keio Institute of Pure and Applied Sciences, Keio University, Japan

【Abstract】 Nanoclusters (NC), consisting of several to tens of atoms, exhibit highly size-specific chemical properties, such as catalytic activities. While wet synthesis methods generally provide high reaction yields, microscopic inhomogeneity in reaction fields for the wet synthesis makes it difficult to control NC sizes and distributions to a desired range. In order to realize microscopically uniform reaction field, we have developed a microfluidic reactor (μ R) suitable for fine nanocluster syntheses. In this study, we have successfully yielded gold-palladium alloy NCs stabilized by poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) (AuPd:PVP) using the μ R with the narrowest channel width of 5 μ m. It was found that the rapid mixing of reactant solutions is a key to yield binary NCs with a specific composition.

【序】 数個から数百個の原子からなるナノクラスター (NC) は、その構成原子数 (サイズ) と組成によって化学的性質が大きく変化することから、触媒等の機能材料としての応用が期待されている。この NC を溶液反応による湿式で合成すると、グラム単位の大量合成が可能である反面、生成する NC サイズに広い分布が生じやすく、NC のサイズを揃えた精密合成は困難である。我々は、サイズ選択性の向上には、反応場の微視的均一性が重要であると考へ、図 1 に示すように、超微細マイクロ流路による層流群を圧縮させることによって均一混合を図るマイクロリアクター (μ R) を開発してきた[1]。本研究ではこの μ R を用いて、ポリマー保護 AuPd 合金 NC の精密合成を試み、均一反応場の形成が合金化にもたらす効用を実証した。

【実験手法】

ポリビニルピロリドン (PVP) と塩化金酸、塩化パラジウム酸の混合水溶液 (A) と水酸化ホウ素ナトリウム水溶液 (B) を一定の流速で μ R に導入して反応させ、PVP 保護 AuPd NC (AuPd:PVP) を合成した。溶液 A および B は、5 μ m のマイクロチャネルの対向方向から導入して層流化し、三角型スリット内で層流群の幅を 1/6 程度まで圧縮する。A 液における Au/Pd 比は 11/1 とした。流速 1 mL/min および 20 mL/min にて合成した NC をそれぞれ 1, 2 とする。比較のために、バッチ法により AuPd:PVP (3) を合成した。合成して得ら

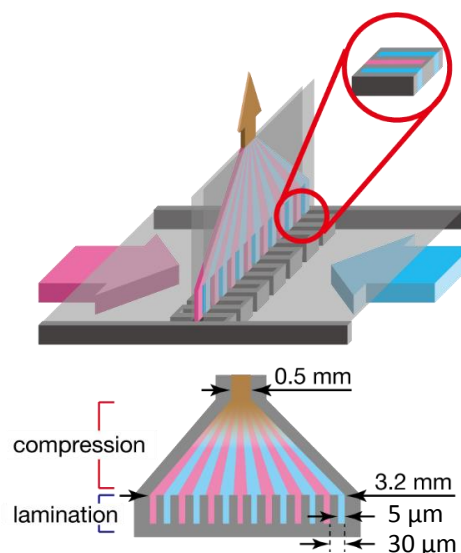


図 1. μ R の概念図

れたそれぞれの NC サイズは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) を用いて評価した。

【結果・考察】

図 2 は **1** の MALDI-MS であり、 $[\text{Au}_n\text{Pd}_x]^-$ の系列が観測された。**2**、**3** でも同様の系列が観測された。合金組成の特徴を比較するために、総金属原子数 $n + x = 19$ における NC のピーク面積比を図 3 に示す。合成条件によって、最も多く生成する組成が異なっていることがわかる。特に同じ μR であっても、流速の異なる **1** と **2** においては、流速の低い **1** では $x=1$ が、**2** では $x=2$ が、それぞれ最も割合が多く、流速を上げることで含有 Pd 原子数の多い合金 NC の割合が増えることがわかった。**1**、**2** における平均 Pd 原子数を求めたところ、 $x=1.3$ 、 1.5 であった。

化学還元法による NC の合成では、以下の 2 つ反応によって NC が形成する: (1) 金属イオン Au^{3+} 、 Pd^{2+} から 0 価原子 Au 、 Pd への「還元反応」($\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ 、 $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$)、(2) 0 価原子 Au 、 Pd の凝集による合金 NC への「成長反応」。反応速度論の上では、「還元反応」の速度は $k[\text{BH}_4^-][\text{AuCl}_4^-]$ 、 $k[\text{BH}_4^-][\text{PdCl}_4^{2-}]$ と表され、それぞれの基質濃度は、混合過程により時間変化する。

μR を用いた混合では、三角型スリット内で層流が圧縮されながら分子拡散によって 2 液が混合される。開発した μR のスリット上部における層流全体の幅は、およそ 0.5 mm (図 1) であるので、スリット内を通過するための時間は、流速 1 mL/min では 72 ms であり、 20 mL/min では、 4 ms であると思積られる。また、 $5 \mu\text{m}$ の層流間において 2 つの基質の混合に要する時間は 13 ms である。したがって、流速を上げるほど NC の Au/Pd 比が A 液中の Au/Pd 比に近づくという本研究の結果から、均一な合金組成の Au/Pd の NC 合成のためには、混合時間を 10 ms 程度まで短くすることが重要であることがわかる。実際、バッチ法によって調製した **3** では、流速の遅い μR 合成 (**1**) に比べて、さらに $x=1$ の割合が高くなっている (図 3)。これは、バッチ法においては 2 液の拡散混合に μR よりも一層長い時間がかかることと符合する。

以上の結果から、還元速度の異なる金属元素を複合化した合金ナノクラスターの精密合成では、みかけの還元速度を十分に高めることが有効であり、開発した $5 \mu\text{m}$ 流路の超微細マイクロリアクターが合金組成の均一化に有効であることがわかった。

【参考文献】

- [1] N. Hayashi, Y. Sakai, H. Tsunoyama, and A. Nakajima, *Langmuir* **2014**, *30*, 10539-10547.
 [2] K. Y. Lee, M. Kim, Y. W. Lee, J.-J. Lee, and S. W. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 249-252.

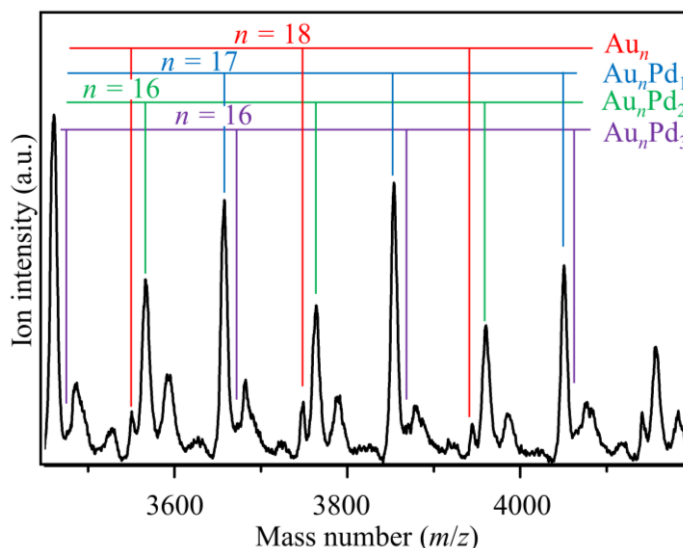


図 2. AuPd:PVP **1** の負イオンモード MALDI-MS.

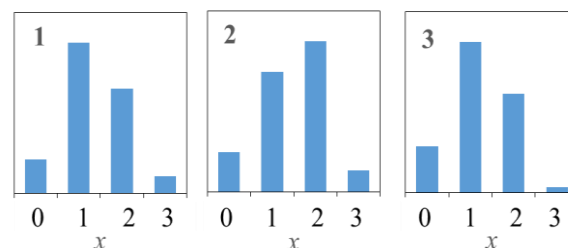


図 3. **1-3** の MALDI-MS における Au_nPd_x イオン ($n + x = 19$) のピーク面積強度比.