

| | |
|--------------|--|
| Title | 金属ナノ粒子/クラスターの触媒作用に対する有機保護配位剤の作用 |
| Author(s) | 西村, 俊 |
| Citation | 触媒, 57(4): 248-248 |
| Issue Date | 2015 |
| Type | Journal Article |
| Text version | publisher |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/13004 |
| Rights | 本著作物は触媒学会の許可のもとに掲載するものです。 。Copyright (C) 2015 触媒学会. 西村俊, 触媒, 57(4), 2015, pp.248. |
| Description | |

トピックス

金属ナノ粒子/クラスターの触媒作用に対する有機保護配位剤の作用

北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科
西村 俊



サイズや形状を均質化した金属ナノ粒子/クラスターを活性中心とした不均一系金属触媒の研究・開発が広く行われている。担体の細孔構造や金属-担体相互作用を活かしたこれまでの担持金属ナノ粒子触媒の研究開発から、近年では有機保護配位剤を金属源の還元過程で導入し、緻密なナノ構造を形成させた金属ナノ粒子/クラスター触媒の研究開発も広く取り組まれている。ここでは、共存する有機保護配位剤が触媒作用へ及ぼす影響について、主にAu触媒に関するこれまでの報告例を基に紹介する。

Faradayが1857年に保護配位剤によるAuナノ粒子分散溶液の安定化を*Phil. Trans. R. Soc. London*に報告して以降、配位性高分子や界面活性剤を用いた溶液還元法によるナノ粒子合成法の開発、およびその触媒利用が急速に開拓されている。しかし、有機保護配位剤は生成ナノ粒子同士の衝突による凝集を抑制する一方で、金属表面で反応する基質のアクセス阻害や配位する官能基由来の強い吸着に由来する活性点被覆を生じやすく、触媒反応には一般的に不利であると考えられてきた。

そこで、安定性の低下やシンタリングを抑えながら、熱処理や酸化的処理により有機保護配位剤を除去する技術が考案されてきた。Hutchingsらはポ

リビニルアルコール (PVA) 保護Auナノ粒子担持TiO₂触媒について、各種溶媒中での煮沸による前処理法を比較し、水中で30分以上煮沸することで露出金属原子の増加およびCOやglycerolの酸化反応に対する触媒活性が向上することを報告した¹⁾。この時、Auナノ粒子のサイズや様態の性質が認められないことから、同前処理による高活性化はSurface Accessibilityの向上が主因であると結論しており、有機保護配位剤の存在に伴う触媒反応阻害作用を支持している。

一方、有機保護配位剤はナノ粒子の表面性質を変化させる働きを有し、触媒作用の向上に関連するという報告もある。Tsukudaらは、ポリビニルピロリドン (PVP) 保護配位剤を作用させたAuクラスター触媒による室温・水中での酸素を用いたアルコール類の選択酸化反応を報告した²⁾。この時、PVPからの電子供与に伴い生成したAu^{δ-}種上で、更に吸着O₂への電子移動が生じ、superoxo-/peroxo-likeな活性化されたO₂種が形成されること、律速段階であるβヒドリド脱離の過程でこの種が反応促進に関与することを提唱した。Au-PVPクラスター上でのO₂の活性化に関しては計算化学による検討からも支持されており³⁾、バイメタル活性点と複合化させたPt^δ-Au-PVPナ

ノ粒子触媒⁴⁾等でもPVPからの電子供与に伴う活性化が提案されている。PVPは>N-C=O部位が比較的弱く吸着していることから、上記の阻害作用よりも電荷移動作用が触媒活性に強く関連できると考えられる。

MikiおよびIsozakiらは、アルカンチオール単分子膜 (SAM: self-assembled monolayers) 配位Auナノ粒子上でのシランアルコール反応において、長いアルキル鎖や芳香環を有する基質に対して分子認識能を発現できる反応場の構築を報告した⁵⁾。この時、保護配位剤のSAMが疎水的なナノ空間を構築することで、金属ナノ粒子表面と反応基質とのAffinityが制限され、同分子認識能が付与できると結論した。デバイス分野では、π共役系有機配位剤の機能を活かしたナノ粒子の配列制御などの検討も進められており、有機保護配位剤の構造をデザインすることによる金属ナノ粒子/クラスターの表面性質や様態を制御できる可能性も広がってきている。

適切な有機保護配位剤と反応系の選択による“有機保護配位剤と触媒中心との協奏作用”を活かした金属ナノ粒子/クラスター触媒の高機能化法 (Fig. 1) が、触媒設計の一角を担う技術としてより幅広く応用・展開されることを期待したい。

(SHUN NISHIMURA)

文 献

- 1) J. A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, C. Hammond, G. L. Brett, L. Kesavan, S. Whilte, P. Miedziak, R. Truvalam, R. L. Jenkins, A. F. Carley, D. Knight, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Nat. Chem.*, **3**, 551 (2011)
- 2) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7086 (2009)
- 3) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 133 (2008)
- 4) G.-R. Zhang, B.-Q. Xu, *Nanoscale*, **2**, 2798 (2010)
- 5) T. Taguchi, K. Isozaki, K. Miki, *Adv. Mater.*, **24**, 6462 (2012)

(©2015 Catalysis Society of Japan)

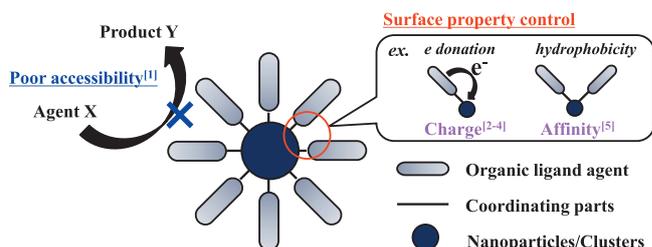


Fig. 1 Schematic behaviors of the organic ligands on nanoparticles/clusters catalyst.