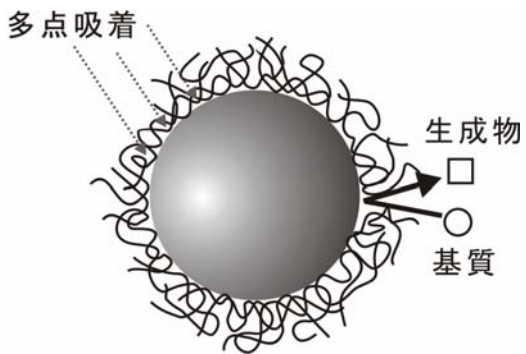


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	3. 高分子の機能
中項目	3-4. 高分子触媒
小項目	3-4-2. 高分子保護金属コロイド触媒

**概要**

高分子保護金属コロイド触媒は、多点吸着により安定に液中に分散させるために非常に有効な高分子を保護剤とした金属コロイドである。ほとんどの貴金属のコロイド触媒はアルコール還元法などにより容易に調製され、遷移金属ナノ粒子の例もある。このコロイドは非常に微細なナノ粒子の分散液である場合が多く、粒子径も均一に揃っているものが多い。均一触媒として水素化反応など様々な反応に用いられるが、一方、高分子の特性を生かした高機能触媒としての検討も行われている。



**現状と最前線**

高分子保護金属コロイド触媒とは、高分子の多点での吸着によって表面を保護されたコロイド粒子からなる触媒である。一般に、湿式法によって金属イオンを還元してナノ粒子をつくるとき、保護剤と呼ばれる有機分子を加えるが、低分子よりも高分子のほうが触媒に対しては有効である。高分子は、弱い配位力で多点吸着によって保護しているため、反応基質の接近によりコロイド粒子表面の高分子が脱着し、基質が金属表面に接触する場を提供することができる。そして生成物となって粒子表面から離れるときには再度高分子が吸着・保護する。低分子の保護剤を用いると、保護剤分子が強い配位結合によって表面に配位するとその保護剤は触媒毒となり反応を阻害することになり、弱い相互作用による吸着では、脱着後元に戻れずコロイド粒子は不安定化してしまう。保護剤として高分子を用いれば、こうした問題は解決する。

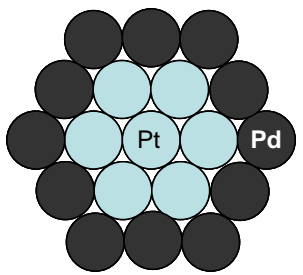


図1 PVP保護Pd/Pt (4/1)コロイド触媒の構造図

高分子保護金属コロイド触媒では、合金コロイド触媒が多く報告されている。Pd/Pt、Au/Pt、Au/Pd、Rh/Pt、Au/Rh、Pt/Ru など様々な合金コロイド触媒が提案されている。いずれも、高分子ポリビニルピロリドンの存在下、対応する金属塩を還元することによって得られる。特殊な合金構造を持つものも多く、例えば、Pd/Pt の場合には、パラジウムがシェル(外壳)、白金が

コア(内核)の位置を占めるコア-シェル構造を取ることが知られており、この特殊な構造の発生は、対応する金属塩の酸化還元電位と金属と高分子の配位が影響していると考えられている。こうした特殊構造は、TEMによる粒子径評価とXPSやXRDによる検討のほかに、分散液のまま微細構造を決定できる手法である広域X線吸収微細構造(EXAFS)法を用いて検討されてきている。

この合金コロイド触媒は、Pdコロイド触媒が高い活性と選択性を有する1,3-シクロオクタジエンの選択的水素化反応にさらに高い触媒活性を示すことが知られている。一方、このコア-シェルの構造順序を逆にするには、犠牲水素還元法と呼ばれる手法を用いることによって可能である。さらには、3つの金属元素からなる高分子保護合金コロイド触媒の調製にも成功している。こうした貴金属同士の組み合わせのほかにも、Co、Ni、Cuと貴金属との組み合わせの合金コロイド粒子が得られている。こうした合金コロイド粒子においては、微量の貴金属添加によって遷移金属に耐酸化性が現われることが知られている。

表面に存在する高分子によって高分子保護金属コロイド触媒に反応基質選択性を与えることができる。例えば、ポリシクロデキストリンをコロイド粒子の保護剤とすることによって、シクロデキストリンに包摂されやすい分子が選択的に触媒作用を受け、また、塩基性高分子を用いると酸性の基質が優先的に触媒表面に濃縮されて、速く反応が進む。また、粒子径によっても触媒選択性を制御でき、例えば、1 nmより小さいRhコロイド触媒は内部オレフィンを、より大きなものは、末端オレフィンをより速く水素化する。

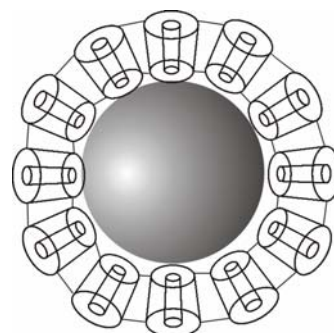


図2 ポリシクロデキストリン保護金属コロイド触媒の模式図

また、均一触媒は回収が困難であるが、熱によって構造が変化するNIPAAmを保護剤とすることにより、温度を変化させることによって沈殿を起こさせることが可能である。この手法により高分子保護金属コロイド触媒の回収が容易となった。

(参考文献)戸嶋直樹、マテリアルステージ、3(11)、1(2004)。

将来予測と方向性

- ・5年後までに解決・実現が望まれる課題

安定で高機能を誘発するコロイド保護高分子の開発

高反応選択性を実現する超単分散金属コロイド触媒の開発

- ・10年後までに解決・実現が望まれる課題

高分子を完全に除去し、金属表面を露出させる技術の開発(電気化学的反応の触媒)

合金化による元素代替の実現、より安価、より大量にある金属の使用

キーワード

ナノ粒子、合金、均一触媒、固定化、電池