

機関番号：15101  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560021  
 研究課題名（和文） 触媒用希少元素の節約・再利用のための半導体表面担持型触媒の設計と開発  
 研究課題名（英文） Design and Development of semiconductor-supported catalyst for save and recycle of rare elements for catalysis  
 研究代表者  
 石井 晃（ISHII AKIRA）  
 鳥取大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：70183001

研究成果の概要（和文）：実験ですでに Heck 反応、鈴木・宮浦カップリング反応などを起こすと報告されている硫化 GaAs(001) 基板に Pd を吸着させた触媒について第一原理計算によってその構造と電子状態を明らかにした。その結果は実験と一致するものが多く、硫黄は基板と Pd 基板をより強く吸着させる役割と、Pd 原子の原子価をゼロに近づける役割を果たしていることがわかった。同様の計算を、最近北海道大学薬学研究科のグループによって発見された硫化金基板上の Pd 触媒についても行い、Pd の原子価がやはりゼロ価に近いことと、硫黄がやはり Pd と金基板との結合を強くする役割を担うことを確認した。同様の結果が、本研究と同時に進められた硫化 GaN(0001) 基板上の Pd についても実験と我々の計算で報告されているので、この種の硫化基板上の Pd 触媒はある程度普遍的な性質を持っていることが示唆される。これが今後のさらなる研究で明らかにされていくことが望まれる。

研究成果の概要（英文）：The Pd catalyst on sulfur-covered GaAs(001) surface reported to work as catalyst for the Heck reaction and Suzuki-Miyaura coupling reaction is calculated using the first principles calculation to clarify the atomic structure and the electronic states. The calculated results agrees well with experiments. The role of sulfur is to make the binding between Pd and substrate stronger and to make the valence of Pd to be zero. The similar calculation is done for the Pd catalyst on sulfur-covered Au substrate observed by the group of Hokkaido University to be the catalyst for the Heck reaction and Suzuki-Miyaura coupling reaction. The role of sulfur is to make the binding between Pd and substrate stronger and to make the valence of Pd to be zero. In the research of JST-Ikusei independent from this project, we perform the similar calculation for the Pd catalyst on sulfur-covered GaN(0001) substrate and we found the similar result on it. Therefore, the Pd catalyst on sulfur-covered substrates shows similar behavior. The research on this subject should be continued.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：計算物理学・表面科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：触媒・パラジウム・第一原理計算

## 1. 研究開始当初の背景

主に製薬で重要となる各種の触媒反応は均一系有機金属触媒が広く利用され、反応効率が極めて高く化学工業のプロセスとして確立されているとは言えるものの、実は”環境に優しい”という面では大きな問題がある。プロセス終了後に使った触媒の物質と反応原料、反応生成物の分離が困難なため、貴重な元素を含む触媒物質はほとんど全て廃棄してしまうのである。これはそれ自体環境問題として問題となるが、たとえ処理して無害の状態に廃棄したとしても、貴重な資源を無駄に捨てていることになる。しかし、液層で原料と触媒の物質とを反応させていくプロセス上、目的となる薬品が生産された後に残った液は、そこから触媒の物質を再度取り出して再利用するのは工程上あまりにも高価となるため、廃液として廃棄せざるを得ないのが実情である。

そのため、環境に優しく、かつ、貴重な資源（貴重な元素）を無駄にしないために、こうした、いわば”湯水の如く貴重な化学物質を消費していく”従来型の製薬プロセスは根本的に見直す必要があると言える。それには、まず、液層で薬品を混ぜて反応させるという通常のプロセスの見直しが必要である。特に近年、高活性触媒として有用な白金系触媒（Pt, Pd, Ir, Ru, …）は中国・インドなど新興諸国でも需要が高まっていて価格の高騰もあり、触媒物質の回収・再利用は重要な問題となっている。

そこで、固体表面に触媒分子を担持させ、表面上で触媒反応を起こせば、触媒の物質は固体表面上でいくらかでも再利用できるはずという発想が生まれる。しかし、従来は固体表面担持型触媒は有機合成化学上重要な炭素・炭素結合形成反応で活性が低いことが知られている。従って、反応効率が極めて高く再利用可能な固体表面担持型触媒の開発は非常に重要であり、社会的にも影響が大きいと思われる。

数年前に塚本史朗教授（物材機構⇒東大生産研⇒阿南高専日亜化学講座）を中心とした研究グループで、ガリウムヒ素表面に硫黄を吸着させた表面にパラジウムを載せると、溝呂木・Heck 反応が起き、非常に理想的な触媒活性を示す表面を作ることが発見された。（M.Arisawa, S.Tsukamoto, M.Shimoda, M.Pristovek and A.Nishida, *Jpn.J.Appl.Phys.* 41 (2002) L1197）この触媒は、常識的には触媒活性を減らす障害物として知られている硫黄原子を加えることが触媒活性を高める点で決定的な役割を果たすなど、従来の概念を覆すものとなっている。しかも、高反応効率で10回以上の再利用が可能であり、さらに劣化した触媒もその基板

表面に付着したゴミ（炭素）を洗浄すればまた再利用可能など、非常に優れた固体表面担持型触媒となっている。

2002年の段階ではMBEチェンバーで作成した硫黄吸着2×6構造のGaAs(001)基板を用いていたが、後に試験管の中での化学的処理で硫黄を吸着させたGaAs基板にパラジウムを吸着させても同様な触媒活性が得られることがわかっており、GaAs(001)基板上に硫黄とパラジウムがなんらかの形態で吸着していれば、固体表面担持型触媒として使用できることがわかってきている。また、最近の実験ではGaAs(111)基板でも可能であることがわかってきている。

しかしながら、この新しい固体表面担持型触媒は、なぜ有効に働くのか、特に通常は触媒反応阻害物質となる硫黄が高反応効率達成に不可欠な存在であることなど、その理屈が分からない点が多い。そのために、溝呂木・Heck 反応は達成されているものの、他の有用な有機金属触媒反応を達成するにはどのような固体表面担持型触媒を設計すればよいか、などはまったくわかっていない。

## 2. 研究の目的

本研究は、GaAs 基板に硫黄とパラジウムを載せた新しい固体表面担持型触媒のメカニズムを第一原理計算を用いて解明し、その理論的基礎を明らかにすると共に改良や、パラジウム以外の元素を用いる可能性も探り、この固体表面担持型触媒を新しい製薬プロセスの基礎とすることを目的とする。

新しい固体表面担持型触媒として注目されている硫黄を結合子としてパラジウムをGaAs 基板に担持させた触媒の原子構造を密度汎関数法による第一原理計算によって明らかにすることが第一で、これが全ての基礎となる。パラジウムが基板とその上の硫黄原子とどのように結合しているのかの解明は、この触媒をさまざまな反応に応用していくために非常に重要である。塚本教授（阿南高専日亜化学講座）、周東教授・有澤准教授（北大薬学）、高橋教授（原研 Spring8）らによって進められている実験の結果も第一原理計算と組み合わせることで、より正確に原子構造が決められるものと思われる。

また、触媒の原子構造が明らかになることで、第一原理計算からその電子状態がわかる。特に反応に寄与しそうなエネルギーの局所電子状態密度がどのようになっているかが、この触媒反応を解明する鍵であり、そこが明らかになることでなぜパラジウム・硫黄・ガリウムヒ素という組み合わせがうまくいくのか解明できる。

その結果として、最終的には、パラジウムでない別の固体表面担持型触媒の設計も出

来るようにするのも大きな目的の一つである。これによって希少元素と言えるパラジウムを節約することが可能となる。

### 3. 研究の方法

第一原理計算という計算物理学の手法を用いて固体表面に担持されたパラジウム触媒の原子配置と電子状態、原子価を明らかにし、さらに触媒反応中に水溶液を通過することから、水酸基の影響も第一原理計算から調べる。

まず第一段階として硫黄原子が GaAs (001) 基板のどこに吸着するかを確定しておかないと、パラジウム原子の結合の構造や電子構造の解明が出来ない。従って研究の第一段階として GaAs (001) 表面上の硫黄原子の吸着位置を第一原理計算から解明することを行う。

さらにパラジウム原子の吸着位置を第一原理計算で調べる。実験的研究からわかっていることで判断する限り、パラジウム原子の数は硫黄原子よりも少なく、しかも基板を一層きれいに覆っているわけではない。過剰にパラジウム原子を吸着させても、硫黄原子と強く結合していないパラジウム原子は熱処理で簡単に落とすことが可能である。触媒反応の能率はその熱処理によって上がるので、触媒として働くのは硫黄原子と強く結合したパラジウム原子のみであると考えている。従って、硫黄原子の吸着構造を基にして、その  $2 \times 2$  構造の上に 1 個のパラジウムが強く結合する構造はどのようなものか、を調べる。

パラジウム原子は、果たして硫黄原子の上に吸着しているのか、2 個の硫黄原子と繋がる形での吸着なのか、あるいは硫黄原子と並んで別に吸着しながら、電子状態としては隣の硫黄原子の影響を受けているのか、実験的にはまったくわからない現状なので、これを第一原理計算を用いて解明することは大きな意味があると考えられる。

また、これで確定した原子構造がどのような電子状態を持つかを第一原理計算での局所電位状態密度 (LDOS) を調べる。これによって、どこが触媒反応に寄与するかがわかる上に、似た電子状態を再現できれば、特にパラジウム原子でなくても代替原子が見つかることになり、これは希少元素の保護という観点から環境問題に大きく貢献することに繋がる。

さらに同様の計算を金基板表面など、本研究申請時以降に実験で触媒反応が確認された他の表面についても勧める。

### 4. 研究成果

#### (1) 2 種類の硫化 GaAs (001) 基板

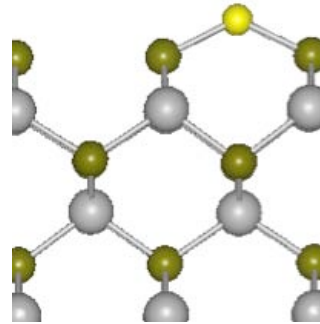
硫化させた GaAs (001) 基板は、実は二種類が考えられる。塚本ら物材機構の研究者によ

って当初提案されたのは超高真空の中で砒素を飛ばして代わりに硫黄を吸着させた  $2 \times 6$  構造で硫黄同士でダイマーを作る。しかし、北大の周東・有澤らによって試験管の中で溶液を使う化学的な手法で硫黄を吸着させた GaAs (001) 表面でもパラジウムを着けると同様な触媒活性が得られることがわかり、この場合は  $100^\circ\text{C}$  程度しか温度を上げないことから、表面最上層の砒素は飛ばずにそのまま、その上に硫黄原子がさらに吸着する構造と考えられる。

第一原理計算を行うに当たり、あまり広い表面での計算は難しいことから、砒素を飛ばして硫黄を付けた表面は大野ら (物材機構) の計算に習って  $2 \times 1$  に硫黄ダイマーを作った上で  $2 \times 6$  構造で硫黄ダイマーが 5 つしか無い影響を電子の数のずれで修正した構造を用いた。

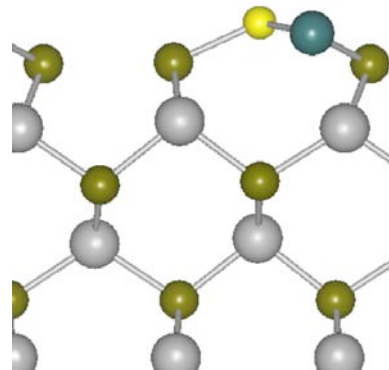
また、砒素終端表面については、非常に多くの表面再構成表面が報告されているが、どの表面でも砒素同士のダイマーはあること

から、 $2 \times 1$  構造で砒素ダイマーを作り、その上に硫黄原子を吸着させたものを計算に用いた。左図に示したのが表面の砒素ダイマーに硫黄原子 (黄色) が 1 つ結合した、安定構造である。



#### (2) As 終端 GaAs (001) 表面の Pd

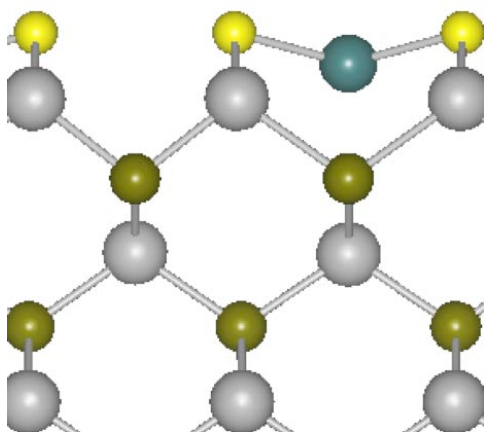
As 終端 GaAs (001) 表面上の砒素ダイマーの間に硫黄原子が吸着している上に Pd 原子を吸着させた場合の原子配置は、Pd 原子がわずかに硫黄原子より下になった、下図のような配置が最安定構造となる。



図で青い原子がPdである。この場合のPd原子の結合エネルギーは5.24eVであり、硫黄原子無しでPd原子のみをAs終端GaAs(001)表面に吸着させた場合の結合エネルギー4.59eVよりもかなり結合が強くなることがわかる。このことは、実験において硫黄終端させた方が触媒反応計算後のPdの脱落が少ないことと一致する。

### (3) S終端GaAs(001)表面のPd

硫黄終端GaAs(001)表面にPdを吸着させた構造は第一原理計算からは次のようになる。上の図のように、Pd原子(青)はやはり硫黄原子よりもわずかに表面に潜る位置で安定となる。この場合のPd原子の基板に対する結合エネルギーは5.30eVであり、As終端GaAs(001)表面上のPd原子の結合エネルギー5.24eVに非常に近い値であることがわかる。従って、Pd原子の結合の強さだけでは、実際の試験管の中でどちらのGaAs(001)表面が支配的に出ているのかは、判別できないことになる。



### (4) 硫黄の役割

GaAs(001)表面における硫黄の役割は、少なくともPdと基板との結合エネルギーを強くすることが挙げられる。

また、計算した2つの硫化GaAs(001)表面のPd触媒の構造における各原子の電荷をBader法で計算してみると、触媒となるPd原子の電荷はAs終端の場合で-0.11、S終端の場合で-0.06と非常にゼロ価に近い。これは実際のこの触媒をSpring8で測定してPdがゼロ価に近いという下田らの報告とも、触媒実験で触媒として働くPdはゼロ価であるという経験則とも一致する結果である。

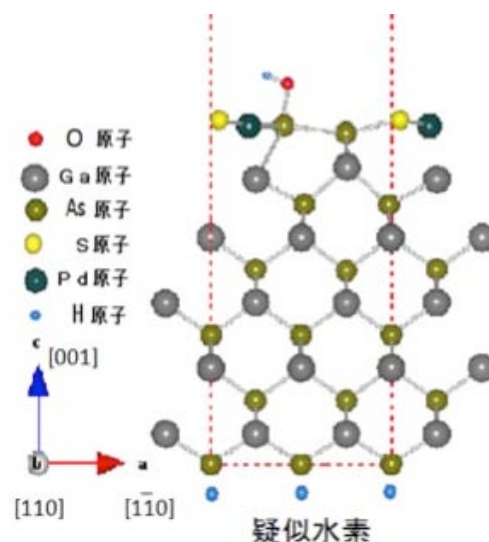
### (5) 水酸基の影響

GaAs(001)基板を硫化させ、さらにPdを乗

せて触媒実験をする場合、水で洗浄する場面がある。小西・塚本らの実験によると、この触媒で水酸基の信号が強くあることから、少なくとも水酸基が存在することが実験から示唆される。

そこで、第一原理計算においても水酸基を置いて硫化GaAs(001)基板にPdを置いた触媒の計算をしたところ、下に示す図のような構造となり、特にS終端の場合では水酸基の存在によってPd原子の原子価がゼロからずれてくることがわかり、その面では水酸基は負の影響を触媒に与えることがわかる。しかし、一方でAs終端、S終端のいずれの場合も水酸基の存在によって、Pd原子の吸着位置が硫黄原子よりも、表面の外側で安定するので、触媒として働くという面では明らかに外に出ていた方が触媒の作用に有利なので、その面では正の影響がある。

この硫化したGaAs(001)基板上のPd触媒に対する水酸基の影響の計算は、現在論文にまとめているところで、23年度中に査読付き学術論文として投稿し、発表される予定である。



### (6) 硫化した金表面のPd

本研究を行った3年間の間に、北海道大学薬学研究科の周東智教授、有澤光弘准教授のグループが、金基板を硫化させ、それにPd吸着させた系でも、Heck反応や鈴木宮浦カップリング反応を起こすことがわかり、また、阿南高専の塚本教授らのグループによって、硫化させたGaN(0001)基板にPdを吸着させた系でも、やはりHeck反応や鈴木宮浦カップリング反応を起こすことがわかった。GaN(0001)は阿南高専の塚本教授らが中心となったJSTの「育成研究プロジェクト」で研究開発が推進されることになったため、本科研費の研究プロジェクトでは、北海道大学で

発見された金基板による Pd 触媒について、GaAs と同様の計算で調べてみることにした。

最も安定で入手しやすいと思われる Au(111) 基板表面について計算すると、まず硫黄原子の安定位置は基板金原子の真上 (Atop) で、吸着エネルギーは 2.27eV である。また、Pd 原子は金(111)基板上の fcc サイトが最も安定で吸着エネルギーは 3.31eV と硫黄よりも強く結合する。



硫黄と Pd が共に金表面に吸着した場合は上に示す図のような原子構造となり、我々の第一原理計算によると Pd の原子価はほぼゼロであり、触媒反応が起こっているという実験事実と一致する。また、Pd の吸着エネルギーは 3.55eV であり、硫黄原子は Pd と基板とをより強く結合させる役割を果たしていることがわかる。

金基板については、他に(100), (110) 基板についても計算が必要であるが、これらは、本研究が完了した後で採択された平成 23 年度～26 年度の科研費基盤研究 A のプロジェクトとして研究が進められていくことになる。また、金(111)基板についての結果は現在論文を執筆中で 23 年 6 月に査読付き学術論文として投稿される予定である。

#### (7) 結論

実験ですでに Heck 反応、鈴木・宮浦カップリング反応などを起こすと報告されている硫化 GaAs (001) 基板に Pd を吸着させた触媒について第一原理計算によってその構造と電子状態を明らかにした。その結果は実験と一致するものが多く、硫黄は基板と Pd 基板をより強く吸着させる役割と、Pd 原子の原子価をゼロに近づける役割を果たしていることがわかった。同様の計算を、最近北海道大学薬学研究所のグループによって発見された硫化金基板上の Pd 触媒についても行い、Pd の原子価がやはりゼロ価に近いことと、硫黄がやはり Pd と金基板との結合を強くする役割を担うことを確認した。同様の結果が、本研究と同時に進められた硫化 GaN(0001) 基板上の Pd についても実験と我々の計算で報告されているので、この種の硫化基板上の Pd 触媒はある程度普遍的な性質を持っていることが示唆される。これが今後のさらなる研究

で明らかにされていくことが望まれる。

たまたまであるが、本研究の研究代表者石井が研究代表者として、硫化金基板の Pd 触媒を発見した北大薬学研究所の有澤准教授とゼオライト上 Pd 触媒を見いだした鳥取大奥村助教とで申請した、固体表面担持型 Pd 触媒についての科研費基盤研究(A)が採択されたので、本研究の成果をそこで活かして、この先の研究が 4 年間で展開されることが期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

A. Ishii, H. Asano, M. Yokoyama, S. Tsukamoto, S. Shuto and M. Arisawa, "Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaAs(001) using DFT calculation" phys. stat. sol. (c) 7 359-361 (2010)

[学会発表] (計 9 件)

①横山真美、石井晃、DFT calculation for Pd catalyst supported on S-terminated Au、2010 年 9 月 13 日、Psi-k、Henry Ford Building

②横山真美、石井晃、DFT calculation for Pd catalyst Supported on S-terminated Au、2010 年 7 月 20 日、TOCAT、札幌コンベンションセンター

③横山真美、石井晃、DFT calculation for Green Chemical Catalyst Supported on S-terminated GaN、2010 年 7 月 20 日、TOCAT、札幌コンベンションセンター

④横山真美、石井晃、Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaN(0001) using DFT calculation、2009 年 9 月 24 日、ACCIN10、Granada Conference Center

⑤石井晃、横山真美、Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaN(0001) using DFT calculation、2009 年 7 月 20 日、MSS-14、Kobe International Center

⑥石井晃、横山真美、Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaAs(001) using DFT calculation、2009 年 7 月 20 日、MSS-14、Kobe

International Center

⑦ 横山真美、石井晃、Structure determination of Pd-catalyst supporter on S-terminated GaN(0001) using DFT calculation、2009年7月7日、ICFSI-12、weimarhalle

⑧ 石井晃、横山真美、Structure determination of Pd-catalyst supporter on S-terminated GaAs(001) using DFT calculation、2009年7月6日、ICFSI-12、weimarhalle

⑨ 石井晃、浅野裕基、密度汎関数法計算による硫黄終端GaAs(001)基板上のパラジウムの研究 第69回応用物理学会学術講演会、2008年9月4日、中部大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 晃 (ISHII AKIRA)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70183001

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし