

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月10日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560801

研究課題名（和文） 精密サイズ制御に基づく超高活性金属クラスター触媒の創生

研究課題名（英文） Fabrication of highly active metal cluster catalysts through fine tuning of the atom numbers

研究代表者 奥村 和（OKUMURA KAZU）

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30294341

研究成果の概要（和文）：Pd/USY触媒を*o*-キシレン溶媒中で水素バブリングすることによって原子状に分散したPd種が生成し、これが鈴木・宮浦カップリング反応に高活性を示すことを見出した。担体であるUSYゼオライトに存在する強酸点の濃度とPdの触媒活性に相関性が見られたことから、酸点上に原子状に高分散したPdが高活性を示すことが推論された。またAuをUSYゼオライトに担持し、水素雰囲気下で焼成することで、直径約1.8 nmの微細な金粒子が生成することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

Suzuki-Miyaura coupling reaction was performed over the Pd/USY catalyst. Pd/USY exhibited extremely high activity when bubbling with 6% H₂ were applied to the reaction. XAFS analysis revealed the formation of atomic Pd with cationic character in *o*-xylene. Furthermore, catalytic activity of Pd/USY prepared under different steaming conditions was correlated with the strong Brønsted acid sites arisen from extra-framework Al. Based on these data, atomic Pd anchored on the strong Brønsted acid site of USY zeolite was ascribed to the active species. Au particles undergo spontaneous dispersion on the USY support under H₂ atmosphere at a temperature of 773 K to give Au particles with an average diameter of 1.8 nm and narrow size distribution.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
総計	4,100,000	1,230,000	5,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：パラジウム、金、超安定Y型ゼオライト、クラスター、鈴木カップリング反応

1. 研究開始当初の背景

近年、石油や貴金属などの資源の枯渇が人類にとって大きな問題となっている。特に白金、ロジウム、パラジウムといった貴金属元素の需要が増大するにつれ、その使用量を大幅に低減することが緊急の課題である。これらの貴金属使用量の低減法の一つとして、金属粒子径をサブナノサイズまで極限に微粒

子化し、表面積を高める方法がある。このような金属ナノ粒子は、触媒、光学材料、電子材料といった幅広い分野で高機能性材料として注目を集めており、その特性の発現には、ナノ粒子のサイズおよび形態を精密に制御することが必須である。特に、ナノ粒子を触媒として利用する試みがここ数年盛んになっている。このようなナノ～サブナノ程度の

サイズを持つクラスターは量子論的サイズ効果により、特異な触媒作用を示すことが見出されている例えば金粒子を 2-5nm 以下にすることで、CO-O₂反応活性が劇的に増大することが報告されている。したがって能動的にサイズのコントロールされた金属ナノクラスターを意図したとおりに設計し、原子あたりの活性を高めることができれば、従来にはなかった高活性を示す触媒を創成できる可能性がある。このような試みとして、最近ゼンドリマーやポリビニルピロリドンといった有機鎖にプロテクトされたクラスターとして安定化する報告が数多くなされている。しかし、これらの有機鎖に保護されたナノ粒子・または金属クラスターは、有機鎖による立体的な制約による活性点への反応分子のアクセスの妨害や電子的な影響により、表面原子あたりの活性 (TOF) が低下するため、触媒として使用する際には配位子の保護を受けない裸のクラスターとして使用することが望ましい。これまで我々は、ゼオライト細孔内に内包されたクラスターの形成・再分散過程といった動的な挙動を放射光による構造解析により追跡することに成功してきた。2008 年には、FAU 型ゼオライトの細孔内で、直径 0.7nm という微細なクラスターを形成させることに成功した。その方法は極めて簡便であり、すなわち、パラジウムアンミン錯体(Pd(NH₃)₄²⁺)をイオン交換させた USY ゼオライトに、室温で希釈した水素を流通させるというものである。さらにスーパーケージ中で形成させたパラジウムクラスターに水素・酸素を交互に導入させることにより、パラジウムクラスターを段階的に成長させ、Pd のクラスターサイズを 0.1 nm 刻みで精密に制御することに成功している。USY のスーパーケージは、約 1.3 nm の直径を有し、その空間はいわばナノフラスコとみなすことができる。このような微細な細孔空間を反応場として利用することで、高活性の発現が期待される。

2. 研究の目的

(1) 室温でのその場還元法によって形成される高活性パラジウムクラスター触媒の構造を *in situ* XAFS によって追跡し、活性種の成因を明らかにする。

(2) パラジウムのみならず同様の方法によって調製される他の金属元素からなるクラスターも高活性を示すことが予想されるため、本手法を他の元素に拡張する。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製と XAFS 測定 : NH₄-Y(HSZ-320NAA, Si/Al₂ = 5.5) を窒素で希釈した 18% H₂O によりスチーミングして調製した USY を Pd の担体として使用した。調製し

た USY は一旦 NH₄ 型とし、573 K で焼成したのち、Pd(NH₃)₄Cl₂ を原料とし、室温でのイオン交換法によって Pd を USY に導入した。Pd 担持量は 0.4 wt% である。Pd K-edge EXAFS は SPring-8 BL01B1, Pd L₃-edge XANES は立命館大学 SR センター BL10 において測定した。o-キシレン中で 6% H₂ を試料にバブリングした試料をプラスチック製セルまたはポリエチレン袋に入れ、室温で測定をおこなった。

(2) カップリング反応 : 鈴木・宮浦カップリング反応は、標準的には、マイクロ天秤で秤量した Pd(NH₃)₄Cl₂/USY 触媒 (0.5 mg), プロモベンゼン (0.2 mol), フェニルボロン酸 (0.32 mol), 炭酸カリウム (0.4 mol), o-キシレン (640 mL), トリデカン (内部標準物質) を 1 L の三頭フラスコに入れ、383 K でおこなった。反応前および反応中に Ar で希釈した 6% H₂ (30 ml min⁻¹) をガラス管により導入し、バブリングしながら反応をおこなった。一定時間毎に少量の溶液を採取し、FID 検出器を備えたキャピラリー GC (Shimadzu 2010) で分析した。プロモベンゼン誘導体、スチレン誘導体などを使用し、同様の方法によって Heck 反応もおこなった。

4. 研究成果

(1) USY ゼオライトを担体としたパラジウム触媒による鈴木・宮浦カップリング反応

図 1 に Pd/USY を触媒とした、プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応での経時変化を示した。6% 水素をバブリングしながら 110 °C で反応を行ったところ、30 分でプロモベンゼンの転化率が 88% に達し、1.5 時間で反応は終了した (●)。反応終了時の TON は 13,000,000 であり、Pd/USY が短時間で顕著な活性を示すことを見出した。一方、110 °C に達した時点で水素バブリングを停止すると、TON = 3,000,000 であり、水素バブリングを継続した場合に比べ活性が非常に低かった (○)。反応を促進した水素は、後述するように Pd²⁺ の還元による原子状 Pd の形成、および還元的脱離の促進に寄与しているものと考えている。

Pd/USY を触媒としてさまざまな溶媒中で反応を行ったところ、o-キシレンを溶媒とした場合に特異的に高活性が現れた。

図 2 にさまざまな溶媒中で水素をバブリング後に測定した Pd/USY 触媒の Pd-K edge EXAFS フーリエ変換スペクトルを示す。DMF・DMAc・トリメチルベンゼン・エチルベンゼンを溶媒とした場合には金属 Pd による Pd-Pd 結合が強く現れており、Pd が凝集している様子が見られる。また、トリデカン中では Pd-N 結合がみられ、Pd アンミン錯体が還元されていないことが分かる。一方、o-キシレンを溶媒とした場合には Pd-Pd 結合

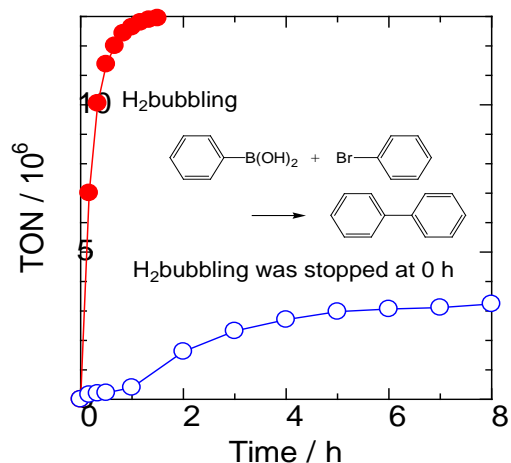


図1 Pd/USYによる鈴木・宮浦カップリング反応。

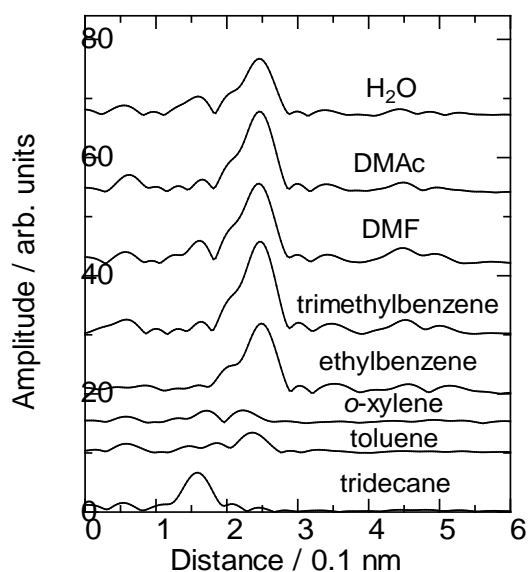


図2 さまざまな溶媒中で水素をバブリング後に測定したPd/USYのPd-K edge EXAFS フーリエ変換スペクトル。

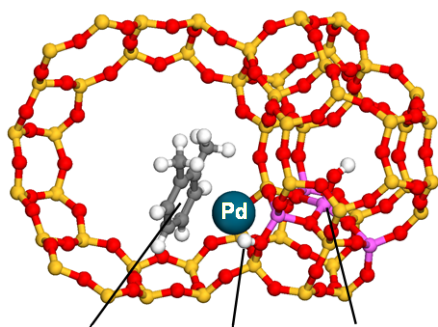


図3 USYゼオライトのスーパーケージ中に形成された原子状Pdの構造モデル。

は見られず、USYゼオライト骨格に帰属される小さなピークが観測された。この結果はUSYの細孔内で原子状に分散したPd種が形成していることを示しているものと考えられる。この原子状Pdは σ -キシレンに浸漬した状態では空気中でも安定であったが、 σ -キシレンを蒸発させるとPdは直ちに酸化され、Pd-O結合が現れた。

USYを担体としたPd触媒の高活性発現の要因として、酸点による原子状Pdの安定化、およびUSYでのメソ細孔の形成により基質の拡散が促進されたことが考えられる。さまざまな条件でスチーミングしたUSYの窒素吸着等温線を測定したところ、明確なメソ孔の形成は認められなかったことから、メソ細孔が反応に関与している可能性は低いと考えられる。一方においてNH₃ IRMS-TPD法によってUSYゼオライト中に存在する各酸点量を測定したところ、USYゼオライト特有の強酸点量と触媒活性(TOF)に正の相関性が見られた。しかし、USY中に存在している他の酸点との相関性は認められなかった。以上の触媒反応・XAFS・酸性質解析の結果より、図3に示すように、スチーミングによって生成した骨格外Al種によって強められたUSYゼオライトの強酸点が原子状Pdの形成を促し、反応中で凝集することなくPdの原子状態を安定化するために、Pd/USY触媒が高活性を発現したものと推論される。

(2) USYゼオライト担体上での金ナノ粒子の生成

従来、金は不活性な金属であると考えられてきたが、金が数ナノメートル以下のサイズになると触媒作用を示すことが見出され、近年注目されている。金の担体としてTiO₂やFe₂O₃などが広く用いられてきたが、ゼオライトを担体とした報告は数少ない。ゼオライトにはイオン交換サイトがあり、金を容易に担持できる可能性がある。塩化金酸の水溶液にNH₄型USYゼオライトを投入し、攪拌しながら加熱を行ったところ、ただちにUSYゼオライトが黄色に変色し、容易に金を担持できた。図4(a)に3 wt%の金をUSYゼオライトに担持し、6%水素流通中、さまざまな温度で処理した試料のXRDパターンを示す。2 θ = 38.2°と44.4°に現れる回折ピークはそれぞれ金の(111)および(200)に帰属される。水素中での処理温度の上昇に伴い、室温から200°Cにかけてこれらの回折ピークが成長しているが、これは担持されたAu₂O₃が水素によって還元され、凝集した金属の金が生成するためであることがAu L₃-edge XAFSより分かっている。さらに昇温すると、(111)および(200)のピーク強度が減少し、500°Cで処理した試料ではブロードになっている様子がみられる。特に250°Cから300°Cにかけてピーク強

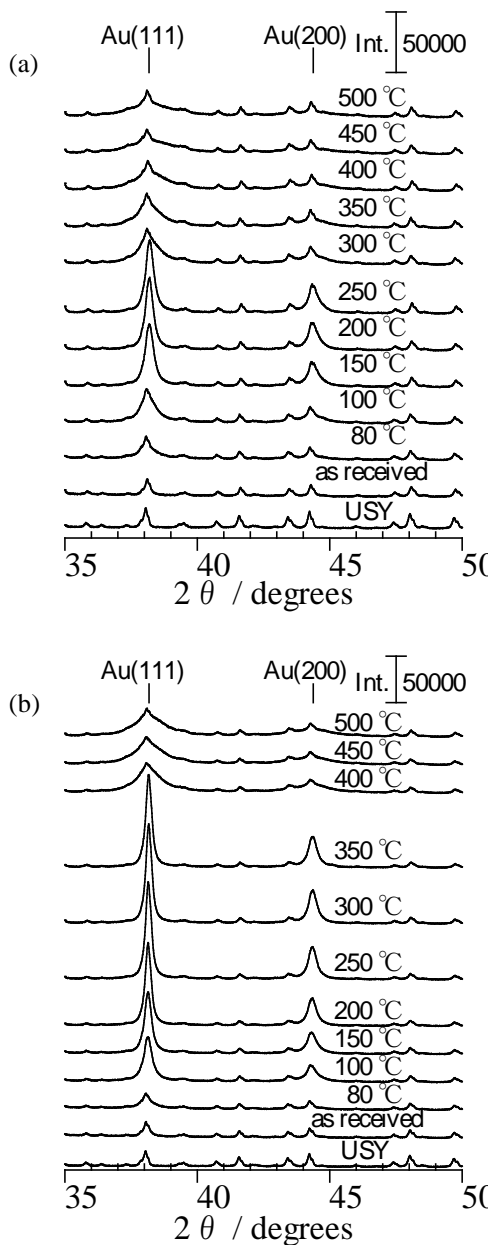


図4 6%水素中、さまざまな温度で焼成した Au/USY の XRD パターン. (a) 3wt%, (b) 5 wt%.

度が大きく低下していることがわかる。図 4(b)に 5wt%の金を USY ゼオライトに担持し、水素気流中で処理を行った試料の XRD パターンを示した。3wt%の試料と同様に、約 200°Cで(111)および(200)の回折ピークが出現した。さらに温度を上げると、350°Cまで変化はなかったが、350°Cから 400°Cにかけてピーク強度が大きく低下し、3wt%の試料と同様にピークがブロード化している様子が見られるが、ピーク強度が大きく変化する温度が 3wt%の試料に比べ約 100 K 高温側にシフトしていた。

図5に 3wt%-Au/USY を 6%水素気流中、200 および 500°Cで処理した試料の透過型電子顕

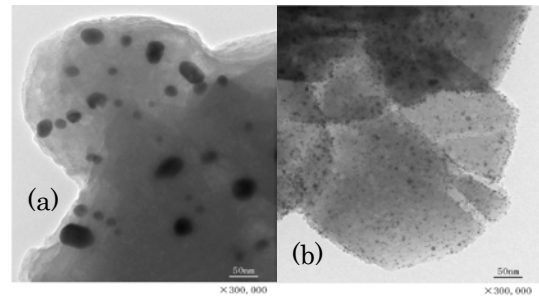


図5 6%水素中での処理後に撮影した Au/USY の TEM 画像. (a) 200°C, (b)500°C で焼成後.

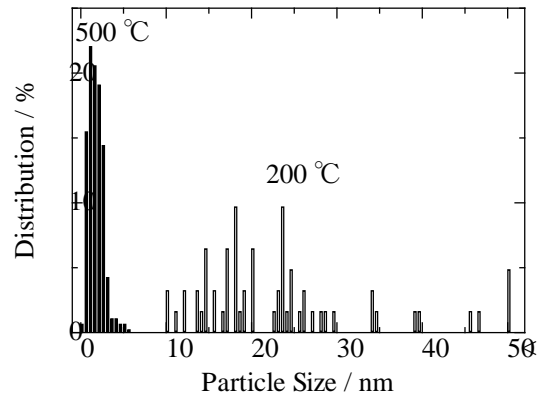


図6 6%水素中、200°Cおよび 500°Cで焼成した Au/USY での金粒子の粒子径分布.

微鏡 (TEM) 写真を示す。200°Cで処理した試料では数十 nm まで成長した金粒子が見られ、そのサイズや形状にばらつきが大きいことが分かる。一方、500°Cで処理した試料では、ナノメートルオーダーまで分散した金粒子が生成しており、200°Cで処理した場合と比べ、金粒子が非常によく分散していた。図6にこれらの写真から求めた金粒子の粒子径分布を示す。200°Cで処理した試料では平均粒径が約 25 nm であり、金粒子の粒子径の分布が非常に広いことがわかる。一方、500°Cで処理した試料の平均粒子径は 1.8 nm であり、粒子径が狭い範囲に分布している様子が見られる。これらの結果は、Au/USY を水素気流中、200°Cで加熱することにより一旦凝集した金属の金が生成するが、これを 500°Cに加熱することで高分散化し、粒子径の揃ったナノ粒子が生成することを示している。通常、担持金属触媒を加熱すると金属粒子がシンタリングし凝集するが、USY ゼオライト担体上で見られた現象は逆に凝集した金が高温で高分散化するというものである。このような現象は空気やアルゴン中では観察されなかった。また酸強度の強い Y 型ゼオライトほど金が高分散化する傾向が見られたことから、USY ゼオライトと強酸点と金の相互作用により Au が高分散し、Au ナノ粒子が形成されるものと考えられる。

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 7 件)

① Okumura, K.; Murakami, C.; Oyama, T.; Sanada, T.; Isodab, A.; Katada, N., Formation of nanometer-sized Au particles on USY zeolites under hydrogen atmosphere *Gold Bulletin* in press

② Okumura, K.; Tomiyama, T.; Morishita, N.; Sanada, T.; Kamiguchi, K.; Katada, N.; Niwa, M., Evolution of strong acidity and high-alkane-cracking activity in ammonium-treated USY zeolites. *Appl. Catal. A* 2011, 405, 8-17

③ Sanada, T.; Okumura, K.; Murakami, C.; Oyama, T.; Isoda, A.; Katada, N., Spontaneous Dispersion of Gold Nanoparticles Loaded on USY Zeolites as Analyzed by XAFS, XRD, and TEM. *Chem. Lett.* 2011, 41, 337-339

④ Okumura, K.; Tomiyama, T.; Moriyama, S.; Nakamichi, A.; Niwa, M., Enhancement in the Catalytic Activity of Pd/USY in the Heck Reaction Induced by H₂ Bubbling. *Molecules* 2010, 16 (1), 38-51

⑤ Okumura, K.; Tomiyama, T.; Okuda, S.; Yoshida, H.; Niwa, M., Origin of the excellent catalytic activity of Pd loaded on ultra-stable Y zeolites in Suzuki-Miyaura reactions. *J. Catal.* 2010, 273, 156-166

⑥ Okumura, K.; Matsui, H.; Sanada, T.; Arai, M.; Honma, T.; Hirayama, S.; Niwa, M., Generation of the active Pd cluster catalyst in the Suzuki-Miyaura reactions: Effect of the activation with H₂ studied by means of quick XAFS. *J. Catal.* 2009, 265 (1), 89-98

⑦ Okumura, K.; Matsui, H.; Tomiyama, T.; Sanada, T.; Honma, T.; Hirayama, S.; Niwa, M., Highly Dispersed Pd Species Active in the Suzuki-Miyaura Reaction. *ChemPhysChem* 2009, 10 (18), 3265-3272

[学会発表] (計 12 件)

① 奥村和・富山卓哉・森下奈実・片田直伸・丹羽幹、アンモニウム塩水溶液処理による USYゼオライトでの強酸点の発現および Y 型ゼオライトのクラッキング活性と酸強度の相関、第 109 回触媒討論会、2012 年 3 月 29

日、東京工業大学

② Kazu Okumura、Suzuki-Miyaura reactions catalyzed by Pd/USY zeolite、Pre-symposium of C&FC2011、2011 年 12 月 2 日、京都市・龍谷大学・響都ホール

③ 奥村和・富山卓哉・森下奈実・片田直伸・丹羽幹、アンモニウム塩水溶液処理による USYゼオライトの強酸点と高いアルカンクラッキング活性の発現、第 108 回触媒討論会、2011 年 9 月 20 日、北見工業大学

④ 富山卓哉・奥村和・丹羽幹、USYゼオライトの硝酸アンモニウム水溶液処理による強酸点の発現、第 39 回石油・石油化学討論会、2010 年 11 月 25 日、浜松市・アクトシティ

⑤ Kazu Okumura, Takuya Tomiyama, Miki Niwa, Atomic Pd loaded on USY zeolites highly active in the Suzuki-Miyaura reaction、NMS-VI&FCFP-XX、2010 年 10 月 8 日

⑥ 奥村和、Pd K,L-edge XAFSによる鈴木・宮浦カップリング反应用Pd/USY触媒の構造解析、第 13 回XAFS討論会、2010 年 9 月 5 日、草津市・立命館大学

⑦ 真田貴志・富山卓哉・奥村和・丹羽幹、In-situ QXAFSによるUSYゼオライト担持貴金属の液相還元過程の観察、第 13 回XAFS討論会、2010 年 9 月 5 日、草津市・立命館大学

⑧ 奥村和、気相・液相中におけるPd/ゼオライト触媒のin situ XAFSによる構造解析、第 1 回XAFS夏の学校、2010 年 8 月 7 日、京都市・関西セミナーハウス

⑨ Kazu Okumura, Takuya Tomiyama, Miki Niwa, Atomic Pd loaded on USY zeolites highly active in the Suzuki-Miyaura reactions、TOCAT6、2010 年 7 月 23 日、札幌市・札幌コンベンションセンター

⑩ 奥村和・富山卓哉・丹羽幹、USYゼオライトを担体とした原子状パラジウム触媒による鈴木・宮浦カップリング反応、第 105 回触媒討論会、2010 年 3 月 25 日、京都市・京都テルサ

⑪ 奥村和・松井公佑・丹羽幹、ゼオライトに担持した原子状Pd触媒による鈴木・宮浦カップリング反応、第 104 回触媒討論会、2009 年 9 月 30 日、宮崎大学

⑫ 奥村和、ゼオライトに担持した原子状パ

ラジウム触媒による鈴木・宮浦反応、第 25 回若手化学者のための化学道場、2009 年 9 月 8 日、松山市・にぎたつ会館

〔図書〕(計 1 件)

Miki Niwa, Naonobu Katada, Kazu Okumura, Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties, Springer Series in Materials Science, Vol. 141, Springer, Berlin, Heidelberg, Dordrecht and New York (2010). ISBN: 978-3-642-12619-2

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

①名称：ゼオライト触媒およびその生産方法
発明者：富山卓哉，奥村 和，丹羽 幹
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2010-190045
出願年月日：2010 年 8 月 26 日
国内外の別：国内

② 名称：ゼオライトーパラジウム複合体、その複合体を含む触媒、およびその触媒を用いるカップリング化合物の製造方法
発明者：同上
権利者：同上
種類：特許
番号：PCT/JP2010/52739
出願年月日：2010 年 2 月 7 日
国内外の別：国外

③名称：ゼオライトーパラジウム複合体、その複合体の製造方法、その複合体を含む触媒、およびその触媒を用いるカップリング化合物の製造方法
発明者：奥村 和，松井公佑，圓見佳謙，富山卓哉，奥田静代，丹羽 幹
権利者：鳥取大学
種類：特許
番号：特願 2009-205487
出願年月日：2009 年 9 月 7 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://katalab.org/okmr/okmr.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

奥村 和 (OKUMURA KAZU)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30294341

(2)研究分担者

丹羽 幹 (NIWA MIKI)

名古屋産業科学研究所・上席研究員

研究者番号：10023334

片田 直伸 (KATADA NAONOBU)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00243379