

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246013

研究課題名(和文) 触媒用希少元素の節約・再利用のための担持型触媒の計算物理学と実験による設計と開発

研究課題名(英文) Design and development of supported catalysts due to computational physics and experiments for save and reuse of rare elements for catalyst

研究代表者

石井 晃 (Ishii, Akira)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70183001

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,300,000円

研究成果の概要(和文)：担持型触媒として鈴木宮浦カップリング反応などに利用できるゼオライト担持Pd触媒と硫化金基板担持Pd触媒をターゲットに、計算物理学と実験の両面から研究した。USYゼオライトに担持させたPd触媒は鈴木カップリング反応を起こし、Pd0-Pd0/USYを熱処理すると、Pd0が活性種になることがわかった。硫化金基板Pd触媒も電顕・XAFS実験と計算からその構造が明らかになった。また、計算からNi触媒も可能であることが示唆され、試行実験を裏付けた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigate using computational physics and experiments for Pd catalyst on zeolite and on sulfur-covered gold plate.

Pd K-edge extended XAFS analysis for USY zeolite reveals the presence of molecular-like Pd0 and a mixture of Pd/Pd0 before and after the reaction, respectively. Pd stabilized by Al sites is present at the II sites of the Y-type zeolite, as estimated using first-principles calculations. The structure of the Pd catalyst, named sulfur-modified gold-supported palladium (SAPd), has been determined to be composed of multi-layered Pd nanoparticles. NEXAFS analysis revealed that the organic matter containing sulfate and xylene as a major ingredient is distributed between Pd nanoparticles. The computational physics approach find the suitable sites on zeolite inner space for Pd catalyst. Moreover, we find the role of SO4 in the case of SAPd that SO4 on gold surface leave gold and adsorb on Pd nano particles. The same mechanism will occur for Ni, also.

研究分野：計算物理学

キーワード：環境対応 計算物理 合成化学 触媒・化学プロセス 薬学

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始時はちょうど鈴木先生、根岸先生がノーベル賞を受賞した時で、カップリング反応の触媒は注目を浴びていたが、しかし、第一原理計算を含めた基礎に根ざした研究はまだまだ少なかった。そこで本研究では将来性が見込まれた担持型 Pd 触媒 2 種を第一原理計算で研究するとともに、実験グループとの連携で、触媒の構造や機構、反応を解明しようというものであった。当初の予想としては、2 種の担持型 Pd 触媒 (ゼオライト、硫化金表面) はいずれも担持基板の表面に触媒の構造が形成されると考えられていて、申請書のその方向で書かれていた。これは 4 年間の研究成果として、大きく変わることになる。

近年、規則性多孔体のナノ細孔空間において活性点の構造を精密に設計し、従来困難であった反応を触媒的に進行させるという挑戦が盛んになっている。特に活性点としてサブナノサイズの金属クラスターを使用する試みが盛んになりつつある。このようなクラスター触媒を設計するには、そ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。すなわち、活性点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、従来にはなかった機能を示す触媒を創成できる可能性がある。これは数ナノメートル以下のクラスターが、量子サイズ効果により特異な触媒作用を発現させるためである。

また、金基板を硫化させて (硫酸で処理して) Pd を吸着させたものは鈴木カップリング反応や Buchwal-Hartwig 反応など、有益な触媒活性を示す上に、再利用可能なので、産業的にも大きな注目を浴びる可能性が高く、これをさらに活性高く、あるいは Pd 以外の金属でも触媒反応を起こすかどうかなど、第一原理計算と組み合わせた研究が必要となっていた。

## 2. 研究の目的

本研究は、担持型 Pd 触媒による触媒の構造と反応を理論面と実験面から研究するものである。理論面では主に第一原理計算から研究代表者・石井が、実験面ではゼオライト担持 Pd 触媒を奥村が、硫化金基板担持 Pd 触媒 (SAPd) を有澤が研究した。石井は奥村、有澤両グループと緊密に連絡を取り、両グループのそれぞれの触媒に関する第一原理計算を行った。

ゼオライト担持 Pd 触媒についての研究目的は以下の通りである。

(1) 温和な条件で反応し、再利用可能なゼオライト担持 Pd 触媒を開発する。

(2) USY ゼオライトの強酸点との相互作用による金属の高分散のメカニズムを計算によ

って明らかにする。

また、硫化金基板担持型 Pd 触媒 (SAPd) に関しては、実験によってこの触媒の構造を明らかにすることに努めると同時に、第一原理計算によって実験を補完して構造決定を行うことである。また、第一原理計算によってこの触媒に経験上不可欠である硫黄 (硫酸基) の役割を明らかにすることも目的とする。

## 3. 研究の方法

### ゼオライト担持 Pd 触媒の空气中・室温での鈴木カップリング反応

奥村グループは Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 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 または 1 wt% である。鈴木・宮浦カップリング反応は、プロモベンゼンとフェニルボロン酸を使用し、標準的には水/エタノール (1:1) 溶媒を使用して行った。反応は 25 ℃、空气中で攪拌しながら行い、反応後の溶液を GC によって分析した。

### 硫化金基板担持 Pd 触媒の構造決定

阪大・有澤グループは彼ら独自の方法で開発した合成用パラジウムナノ粒子触媒 sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd の構造解析研究を行った。即ち、SPring-8 での X 線微細構造解析 (XAFS) 実験や NIMS でのトンネル型電子顕微鏡 (TEM) 実験を行い、SAPd の構造を解明することに成功した。特に XAFS については触媒実験使用前と使用后など、様々な状態の基板について構造決定を行った。

### 第一原理計算

石井グループは本研究の設備備品費で購入した並列計算機を用いて第一原理計算によって触媒の計算を行った。用いた計算プログラムは VASP で、本研究の件費によって博士後期課程大学院生の横山真美 (H23-H25) が主に有澤の SAPd 触媒の計算を行い、卒論・博士前期課程大学院生の松井優 (H25-H26) が奥村のゼオライト担持 Pd 触媒の計算を行った。

本研究で行った計算は、第一原理計算のプログラムパッケージ VASP を使用した。LDA 法に基づき、擬ポテンシャルは PAW ポテンシャルを用いた。緩和計算の主な計算条件として、カットオフエネルギーを 500eV、K-mesh を 5×5×5、次のステップに進むためにエネルギーが 10<sup>-4</sup> まで収束、ステップ毎のエネルギー誤差が 10<sup>-3</sup> 以下になると計算が終了という条件を設定した。計算は本研究の設備備品費で購入された並列計算機で行われた。

#### 4. 研究成果

##### Pd<sup>0</sup>-Pd<sup>0</sup>/USY 触媒による空气中・室温での鈴木カップリング反応

Fig. 1 にさまざまな担体に担持した Pd 触媒による鈴木カップリング反応でのプロモベンゼン転化率の経時変化を示した。Pd/USY 触媒を空气中・500 で熱処理して調製した Pd<sup>0</sup>/USY がもっとも高い活性を示し、約 15 分で反応が終了した (TON = 1,300)。この触媒は水素中で還元して調製した Pd<sup>0</sup>/USY や Pd<sup>0</sup>/NaY, Pd/C よりも高い活性を示した。Pd K-edge XAFS によって反応前後の Pd を解析した (Fig. 2)。反応前 (前処理後) では Pd-O のみが見られ、Pd は分子状の酸化物として存在しているものと考えられる。一方、反応後のスペクトルでは Pd-O が減少し、Pd<sup>0</sup> によるピークが増大していることから、Pd の一部が還元され Pd<sup>0</sup>-Pd<sup>0</sup> の混合物が存在していた。Pd 担持量が 1 wt% の試料で 8 回反応を繰り返した後の試料を TEM で観察したところ、Pd の粒子は確認されなかった。したがって、Pd のサイズは 1 nm 以下であると考えられる。一方、5 回繰り返して反応をおこなったのち、ふたたび反応した試料のスペクトルには Pd-O および Pd-O-Pd が観察され、クラスター状の Pd<sup>0</sup> が存在していることがわかった。したがって、Pd<sup>0</sup>-Pd<sup>0</sup>/USY を熱処理すると、Pd<sup>0</sup> が活性種になることがわかった。石井による第一原理計算による Pd 種の解析では、単核の Pd を Y 型ゼオライトのスーパーケージに置いて、計算を行い、ゼオライトの Si と Al を置換することで、Pd が吸着しやすくなることがわかった。より活性種である分散した Pd<sup>0</sup> 種の触媒寿命が延びたものと考えられる。

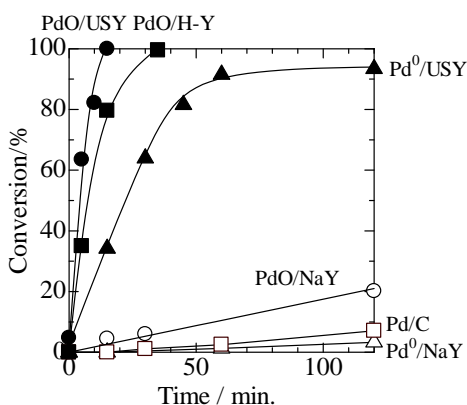


Fig. 1. プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木カップリング反応における経時変化。Pd: 0.4 wt%.

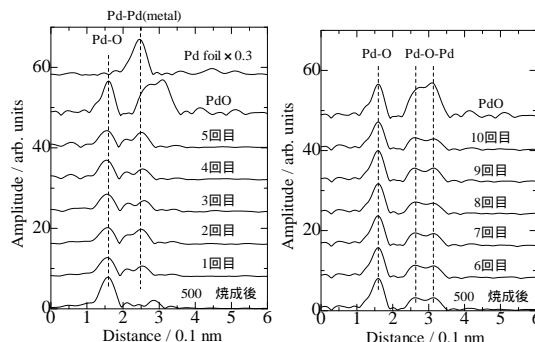
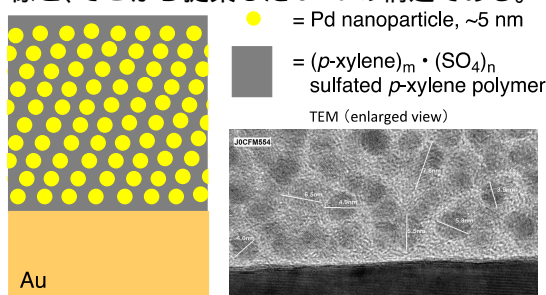


Fig. 2. 反応前後での Pd<sup>0</sup>-Pd<sup>0</sup> または Pd<sup>0</sup>/USY 触媒の Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル。Pd: 0.4 wt%

##### SAPd の構造決定

阪大・有澤グループは彼ら独自の方法で開発した合成用パラジウムナノ粒子触媒 sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd の構造解析研究を行った。即ち、SPring-8 での X 線微細構造解析 (XAFS) 実験や NIMS でのトンネル型電子顕微鏡 (TEM) 実験を行い、SAPd の構造を解明することに成功した (RSC Adv. 2015, 5, 676-683.)。下図は撮影した TEM 画像と、そこから提案した SAPd の構造である。



Scheme 1. SAPd の構造

この撮影によって、SAPd 触媒は、金表面上に硫酸基と Pd 原子によって表面ナノ構造として形成されたものではなく、主に Pd によるナノ金属クラスターが触媒となっていることが判明した。Pd のナノクラスターは数ナノメートルの直径であるが、実際にはもっと小さなナノクラスターが電顕に映らずに存在していることも考えられ、触媒反応にはこちらのより小さな直径のものが関与していることも考えられる。また、Pd ナノクラスターの間を埋めているのはポリキシレン由来の何かであると考えられている。

これらの結果は、以下に記述する石井グループ (研究代表者) の計算化学実験と相補的なものである。これらを受けて、有澤は SAPd 触媒が Catch&Release メカニズムで触媒反応を起こしていることを提案した。これはある程度、石井による第一原理計算で裏付けられている。

### 新たな基板担持型触媒の提案

これらの結果を受け、阪大・有澤グループは SAPd の金を別の安価なマテリアルに置き換えることや合成用ニッケルナノ粒子触媒 sulfur-modified Au-supported Ni, SANi を製造することに挑戦し、ある程度の成果を得た。また、これと連携して石井グループは SANi の製造が第一原理計算によって保証されることに成功している。

### ゼオライト担持 Pd 触媒の第一原理計算

単核の Pd を Y 型ゼオライトのスーパーケージに置いて、計算をおこなった。まず吸着エネルギーを計算したところ、次の図のように、Pd 原子を Y 型ゼオライトの site II に置くことで Pd が最も安定化されることがわかった。さらに、軌道の状態密度について検討したところ、Si と Al を置換することで状態密度が上がるのが分かった。したがって、ゼオライトの Si と Al を置換することで、Pd が吸着しやすくなり、より活性種である分散した Pd<sup>0</sup> 種の触媒寿命が延びたものと考えられる。

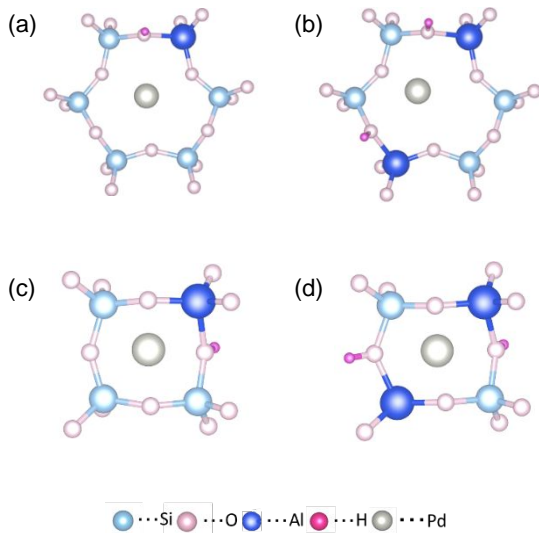


Fig. 3. 第一原理計算に用いた Y ゼオライト担持 Pd 触媒の構造モデル。

### SAPd 触媒の第一原理計算

SAPd 触媒の第一原理計算では、S04 が果たす役割の解明がまず重要であった。S04 を導入しない場合、Pd は金基板に吸着し、触媒反応は同様に起こすが、反応はすぐに劣化してしまう。従って、S04 は何らかに役割を果たすと考えられた。

石井による第一原理計算で、まず金基板 (Au(111)表面を仮定) に S04 はよく吸着することがわかった。さらに Pd 原子と S04 も共吸着することがわかったが、結合エネルギーはさほど強くないこともわかった。

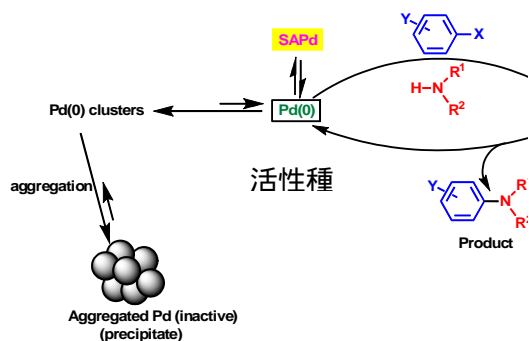
一方、TEM 写真から推定されるナノスケールの Pd クラスターの影響を、Pd 原子 1 個と Pd クラスターの巨大な極限として Pd(111)表面を想定して S04 の吸着を第一原理計算で調べてみたところ、P どちらの場合でも S04 は金基板よりも Pd クラスターに強く吸着することがわかった。つまり、S04 が周囲に強く吸着することで、Pd クラスターの成長が抑えられ、ほどよいナノクラスターの形成となっている可能性があることがわかった。

同じ計算をニッケル基板についても計算してみると、S04 とニッケルクラスターとの結合エネルギーもかなり強くて S04 と金基板との結合エネルギーを遙に上回る。従って、SAPd とほぼ同じメカニズムが Pd の代わりに Ni を用いた場合でも期待できることがわかった。これは有澤によってニッケルの場合も触媒反応が起きていることと対応する結果である。

なお、この SAPd 触媒の大きな特徴である再利用性は、下図に示したような Catch & Release に由来している。このメカニズムの解明までは今回の研究での第一原理計算ではできなかったが、Pd ナノクラスターの周囲に硫酸基が吸着していることは、この Catch & Release に何らか関係していると思われる。

### 第一原理計算による様々な基板の探索

さらに、石井は第一原理計算を用いて様々な二次元物質を基板に用いる場合の計算を行ってみた。試したのはグラフェン、6h-BN、欠陥ありグラフェンである。これらと S04 との結合エネルギーを計算してみたところ、グラフェンでは結合が弱すぎて触媒の基板としての期待は無理であることがわかった。BN はある程度可能と思われるが、しかし S04 の結合エネルギーが弱いので、外れやすい危険がある。それに対して欠陥ありグラフェンは S04 との結合エネルギーが強く、金基板を代替する Pd 触媒の基板として期待できることがわかった。



Catch & Release メカニズム

## 今後の展望

本研究の成果として、再利用可能な担持型 Pd 触媒は、いずれもナノクラスター的になって触媒反応に寄与している可能性が出てきた。そこで、このようなナノクラスターとなった Pd や Ni をまともに計算して、鈴木宮浦カップリング反応などの第一原理計算を行うのが、次の研究課題となると思われる。また、ゼオライトの場合も金基板の場合も Pd 以外の元素が触媒活性を強く示すことが期待され、これも実験と計算の融合で解明が今後進むことが期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 62 件)

Kazu Okumura, Takumi Mushiake, Yu Matsui, and Akira Ishii " Suzuki Coupling Reactions Catalyzed by PdO Dispersed on Dealuminated Y Zeolite in Air under Ambient Conditions "

ChemSusChem 巻/頁数未定 2015 年 査読有

Mitsuhiro Arisawa, Mohammad Al-Amin, Tetsuo Honma, Yusuke Tamemori, Satoshi Arai, Naoyuki Hoshiya, Takatoshi Sato, Mami Yokoyama, Akira Ishii, Masaki Takeguchi, Tsuyoshi Miyazaki, Masashi Takeuchi, Tomohiro Maruko, Satoshi Shuto, " Formation of self-assembled multi-layer stable palladium nanoparticles for ligand-free coupling reactions "

RSC Adv. 2015, 5, 676-683. 査読有

Koji Takagi, Mohammad Al-Amin, Naoyuki Hoshiya, Johan Wouters, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Hayato Fukuda, Satoshi Shuto, Mitsuhiro Arisawa,

" Palladium-Nanoparticle-Catalyzed 1,7-Palladium Migration Involving C-H Activation, Followed by Intramolecular Amination: Regioselective Synthesis of N1-Arylbenzotriazoles and an Evaluation of Their Inhibitory Activity Towards Indoleamine 2,3-Dioxygenase " *J. Org. Chem.* 2014, 79, 6366-6371. 査読有

Mohammad Al-Amin, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto, Yusuke Ano, Mamoru Tobisu, Naoto Chatani,

" Palladium-Nanoparticle-Catalyzed Direct Ethynylation of Aliphatic Carboxylic Acid Derivatives via C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Functionalization " *Adv. Synth. Catal.* 2014, 356, 1631-1637. 査読有

M. Yokoyama, K. Nakada and A. Ishii, "Density functional theory calculation for Pd adsorption on adsorbed SO<sub>4</sub> on

Graphene." *Comput. Material Sci.* Volume 83, 15 February 2014, 418-425 査読有

M. Yokoyama, K. Nakada and A. Ishii, "Density functional theory calculations for Pd adsorption on SO<sub>4</sub> adsorbed on h-BN." *Comput. Material Sci.* Volume 82, 1 February 2014, 231-236 査読有

Takashi Sanada, Chika Murakami, Kinga Góra-Marek, Keiko Iida, Naonobu Katada, Kazu Okumura " Fabrication and Catalytic Activity of Thermally Stable Gold Nanoparticles on Ultrastable Y (USY) Zeolites " *Catalysts*, 3, pp. 599-613, 2013 年 査読有

Kazu Okumura, Chika Murakami, Tetsuya Oyama, Takashi Sanada, Ayano Isoda, Naonobu Katada " Formation of nanometer-sized Au particles on USY zeolites under hydrogen atmosphere " *Gold Bull.*, 45, pp. 83-90, 2012 年 査読有

M. Yokoyama, A. Ishii, M. Arisawa and S. Shuto, "DFT Studies of S-Modified Au-Supported Pd with Hydroxyl Group" *e-Journal of Surface Science and NanoTechnology* 10 (2012) 630-632 査読有

[学会発表](計 88 件)

有澤光弘 "有機金属触媒を用いた機能性分子の創製" 名城大学特別講演会 (2014 年 10 月 10 日) 名城大学農学部大講堂

Mitsuhiro Arisawa " One-Pot Ring-Closing Metathesis(RCM)/1,3-Dipolar Cycloaddition for the Synthesis of an Isoindolo[2,1-a]quinoline Structure Dye " ETH Zürich - Osaka Univ. Joint Symposium (2014 年 10 月 9 日) 大阪大学大学院基礎工学研究科 ホール

奥村 和, 虫明琢海, 片田直伸  
" Pd<sup>0</sup>-PdO/USY 触媒による空气中・室温で鈴木カップリング反応 " 第 114 回触媒討論会 (2014 年 9 月 25 日) 広島大学

有澤光弘 " 硫黄修飾金に担持した有機合成用金属ナノ粒子触媒の開発 " 第 11 回 Spring-8 産業利用報告会 (2014 年 9 月 4 日) 姫路商工会議所

Akira Ishii, Mami Yokoyama " Design of reusable Pd catalyst on adsorbed SO<sub>4</sub> on graphene and h-BN using DFT calculation for green chemistry " *ecoss30*(2014 年 9 月 4 日) Kervansaray Lara Convention Center(Turkey)

Akira Ishii, Mami Yokoyama " Design of reusable Pd catalyst on adsorbed SO<sub>4</sub> on graphene and h-BN using DFT calculation for green chemistry " IUMRS-ICA2014(2014 年 8 月 25 日)福岡大学



Kazu Okumura, Chika Murakami, Takashi Sanada, Naonobu Katada “ Formation and Catalysis of the Thermally Stable Au Nanoparticles Generated on the USY zeolite ” TOCAT7 (2014年6月6日) 京都テルサ

Akira Ishii, M.Yokoyama, T. Torobu, K. Nakada “ DFT calculation for Pd on adsorbed SO<sub>4</sub> on h-BN ” ACSIN(2013年11月5日) 筑波国際会議場(つくば市)

奥村 和 “ USY ゼオライトの触媒作用と貴金属に対する担体効果 ” 第112回触媒討論会(2013年9月18日) 秋田大学

M.Yokoyama, M.Arisawa, S.Satoshi, A.Ishii “ DDFT calculation of surfaces of Au(111) and Pd(111) for Pd catalyst on the S-modified Au(111) ” IVC-19 (2013年9月12日) Palais des Congrès(France)

M.Yokoyama, M.Arisawa, S.Syuto, A.Ishii “ DFT calculation of surfaces of Au(111) and Pd(111) catalyst on the S-modified Au(111) ” ISHHC-16(2013年8月6日)北海道大学

横山真美、石井晃、中田謙吾、有澤光弘、周東智 “ DFT calculation for Pd catalyst on SO<sub>4</sub>/Au(111) ” G O L D 2012(2012年9月6日) 京王プラザホテル(東京)

石井晃、横山真美、中田謙吾、有澤光弘、周東智 “ SO<sub>4</sub>/Au(111) for support of Pd catalyst using DFT calculation ” ICSFS16(2012年7月3日) The University of Genoa (Italy)

Akira Ishii, Mami Yokoyama, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto “ DFT calculation for OH group around Pd on S-modified Au(111) ” CRC International Symposium on Green & Sustainable Catalysis : from Theoretical and Fundamental Aspects to Catalyst Design(2012年1月26日)北海道大学

M.Yokoyama, A. Ishii, K. Nakada, M. Arisawa, S. Shuto “ DFT calculation for Pd catalyst on S-terminated Au(111) ” 2nd nanotoday CONFERENCE (2011年11月24日) Marriott Resort Waikoloa, (Hawaii, U.S.A.)

Mami Yokoyama, Akira Ishii, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto “ DFT calculation for OH group around Pd on S-modified Au(111) ” TNT2011(2011年11月21日~23日) Canary Islands (Spain)

Mami Yokoyama, Akira Ishii “ DFT calculation for Pd catalyst on S-modified Au(111) ” ISFM2011(2011年8月4日) 東北大学片平キャンパス

Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto “ DFT calculation for Pd catalyst on S-modified

Au(111) ” ICFSI-13(2011年7月4日) Prague(Czech Republic)

A.Ishii, M.Yokoyama, T.Murayama, A.Ito, S.tsumamoto “ DFT calculation for green chemical catalyst with hydroxyl group supported on S-terminated GaN(0001) and GaAs(001) ” APWS 2011(2011年5月23日) 鳥羽国際ホテル(三重県)

[ 図書 ] (計3件)

Palladium-Catalyzed Coupling Reactions, A. Molnár and Kazu Okumura ed.

“ High-turnover Heterogeneous Palladium Catalysts in Coupling Reactions: the case of Pd loaded on dealuminated-Y zeolites ” Wiley-vch pp.231-256, 2013年

[ 産業財産権 ]

出願状況(計1件)

名称: 触媒金属ナノ粒子含有複合体及びその利用

発明者: 有澤光弘、周東智、星谷尚亨、新井聡史

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/59312

出願年月日: 2014/3/28

国内外の別: 外国

取得状況(計0件)

なし

[ その他 ]

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石井 晃 (ISHII AKIRA)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号: 70183001

### (2) 研究分担者

奥村 和 (OKUMURA KAZU)

工学院大学・工学部 応用化学科・教授

研究者番号: 30294341

### (3) 研究分担者

有澤 光弘 (ARISAWA MITSUHIRO)

大阪大学・薬学研究科(研究院)・准教授

研究者番号: 40312962