

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560946

研究課題名(和文)自発的高分散化による貴金属ナノ粒子の創成

研究課題名(英文)Creation of the noble metal nano particles through spontaneous dispersion

研究代表者

奥村 和 (Okumura, Kazu)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：30294341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：規則性多孔体のナノ細孔空間においてサイズや酸化状態を制御した貴金属ナノ粒子を設計し、すぐれた触媒作用を発現させることが重要である。本研究では、Ru, Pd, Auをゼオライトに担持し、ゼオライトとの相互作用を利用することで、これらの貴金属の粒子径および酸化状態を制御することを目的として研究をおこなった。その結果、USYゼオライトに担持した微細なPdナノ粒子を調製し、この触媒が室温・空气中で鈴木カップリング反応に対してすぐれた活性・再利用性を示すことを見出した。ここでは第一原理計算も利用した。またAuおよびRu触媒では水素雰囲気中で熱処理することでこれらの貴金属のナノ粒子が生成することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Regulation of the size and oxidation state of nanoparticles in the porous materials is important task for creation of the highly active and selective catalysts. In this work, we aimed at the preparation of the Ru, Pd and Au nanoparticles by making use of the strong interaction between metal and zeolite supports. As a result, we found that the Pd nanoparticles generated on the USY zeolite exhibited high activity and durability in Suzuki coupling reaction at room temperature in air. Moreover, Au and Ru nanoparticles could be generated on Y-type zeolites through thermal treatment in hydrogen.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト ナノ粒子 EXAFS 担体効果 固体触媒 鈴木カップリング反応 パラジウム 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

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.

2. 研究の目的

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.

USY で形成する数ナノメートル以下のサイズを有する Au クラスターによって触媒反応を実施し, Au クラスターの触媒性能を明らかにする.

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.

Ru についてもゼオライトとの相互作用を明らかにし, 熱処理温度による Ru の粒子径の制御を行う.

3. 研究の方法

空气中・室温での鈴木カップリング反応

$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  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 °C, 空气中で撹拌しながら行い, 反応後の溶液を GC によって分析した.

第一原理計算

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 500 eV, K-mesh を  $5 \times 5 \times 5$ , 次のステップに進むためにエネルギーが  $10^{-4}$  まで収束, ステップ毎のエネルギー誤差が  $10^{-3}$  以下になると計算が終了という条件を設定した.

USY ゼオライト上での金ナノ粒子の調製と触媒反応

$\text{HAuCl}_4$  水溶液に  $\text{NH}_4$  型 Y ゼオライトを投入し, 70 °C で 30 分間撹拌して Au を担持し濾過した. Y 型ゼオライト以外の担体を用いた場合には析出沈殿法によって金を担持した. 金の担持量は 3 wt% とした. この試料を水素や Ar などのさまざまな雰囲気中, 500 °C で焼成した. 焼成した試料をもちいてフェニルボロン酸のホモカップリング反応およびベンジ

ルアルコールの部分酸化反応を行った.

USY ゼオライト上での Ru ナノ粒子の生成

$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  と Na-Y 型ゼオライトをメノウ鉢上で 30 分間混合した. Ru 担持量は 1.0 wt% である. 混合した試料を  $\text{N}_2$  気流中, 100 - 800 °C で熱処理し, Ru/NaY 触媒を調製した. この試料をペレット状に成形し, Ru K-edge XAFS を測定した. シクロヘキサンの水素化は, シクロヘキセン 2 mmol, 触媒 25 mg, トリデカン(溶媒) 10 ml を使用し, ステンレス製回分式反応装置によって 50 °C, 撹拌速度 600 rpm, 水素圧 1 MPa で反応をおこなった. 反応後の溶液を FID-GC で分析した.

4. 研究成果

$\text{Pd}^0$ -PdO/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 °C で熱処理して調製した PdO/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  $\text{Pd}^0$ /USY や PdO/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,  $\text{Pd}^0$  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  $\text{Pd}^0$ -PdO 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行ったのち, 新たに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 PdO が存在していることがわかった. したがって,  $\text{Pd}^0$ -PdO/USY を熱処理すると, PdO が活性種になることがわかった.

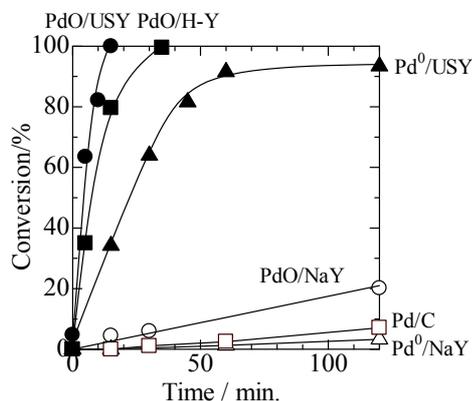


Fig. 1. プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木カップリング反応における経時変化. Pd: 0.4 wt%.

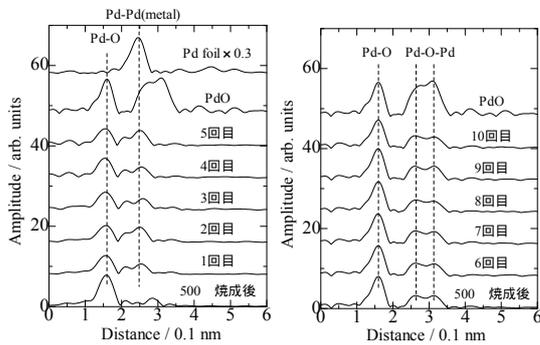


Fig. 2. 反応前後での Pd<sup>0</sup>-PdO または PdO/USY 触媒の Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル. Pd: 0.4 wt%

### 第一原理計算による Pd 種の解析

単核の Pd を Y 型ゼオライトのスーパーケージに置いて、計算を行った。まず吸着エネルギーを計算したところ、Fig. 3(b)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。

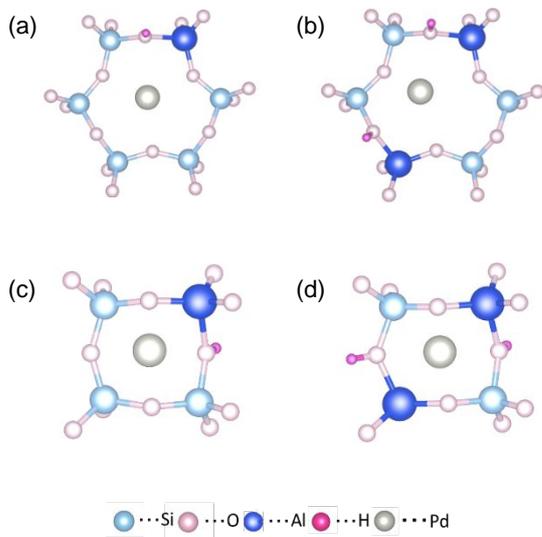


Fig. 3. 第一原理計算に用いた Y ゼオライト担持 Pd 触媒の構造モデル。

### ゼオライト表面での金ナノ粒子の生成と触媒作用

H 型、Na 型および NH<sub>4</sub> 型 Y および USY ゼオライトと塩化金酸水溶液を攪拌したところ、NH<sub>4</sub> 型の試料を使用した場合にのみ、金が担持された。Au あたり 4 等量の NH<sub>4</sub>Cl が生成していたことから、式(1)の反応により、金が Y 型ゼオライトに担持されたものと考えられる。



一方、NH<sub>4</sub>-ZSM-5 や NH<sub>4</sub>-モルデナイトで同様の操作を行ったが、これらの担体には金は担持されなかった。6%水素中、500 °C で焼成した Au/USY 触媒の TEM 画像を Fig. 4 に示した。約 2 nm の金粒子が観察され、そのサイズ分布は狭かった。

さまざまな気相中、500 °C で Au/USY を焼成したところ、水素を 0.5-100%含むガス中で約 2 nm の金粒子が形成されていた。一方、Ar 中で焼成した試料での金粒子の平均粒子径は 15 nm であった。したがって水素雰囲気中で焼成することで、高分散した金粒子が生成すると言える。

NH<sub>4</sub>-Y、CaNH<sub>4</sub>-Y に金を担持し、500 °C、6%水素中で焼成した試料での金粒子の平均粒子径は 20 nm および 13 nm であり、USY を担体とした場合のみ直径約 2 nm の金粒子が生成した。

6%水素雰囲気中、さまざまな温度で焼成した触媒を用いてフェニルボロン酸のホモカップリング反応をおこなった結果を Fig. 5 に示す。Au/USY 触媒が最も高活性を示した。

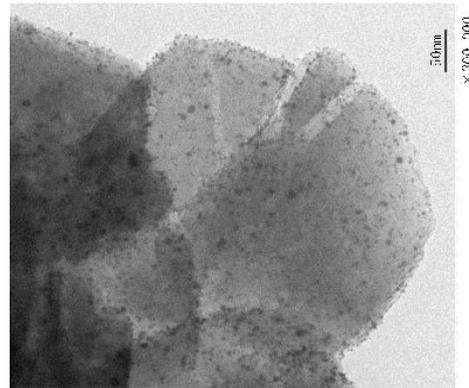


Fig. 4. 6%水素中、500 °C で焼成した Au/USY の TEM 画像。

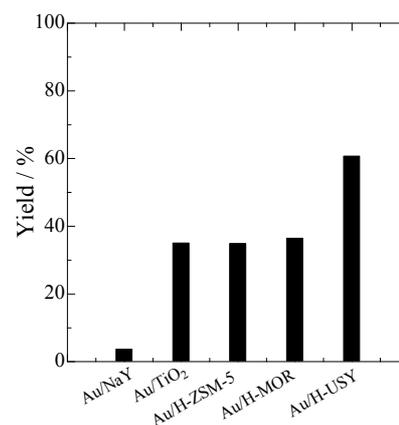


Fig. 5. さまざまな担持 Au 触媒でのホモカップリング反応におけるピフェニル収率。

### NaY ゼオライト上での Ru ナノ粒子の生成と自発的高分散化

Fig. 6 に、100 - 800 °C で熱処理した Ru/NaY の EXAFS 動径分布関数を示す。300 - 400 °C では Ru-OH、500 - 750 °C では金属 Ru に帰属される

ピークが、それぞれ観測された。したがって、300 - 400 ではよく分散した Ru 水酸化物、500 - 750 では Ru<sup>0</sup> が生成していることがわかった。500 以上で観測される Ru-Ru のピーク強度は、500 - 700 では増大したが、700 以上では低下した。したがって、500 - 700 では Ru が凝集するが、700 以上では一旦凝集した Ru が再分散することがわかった。Fig. 7 に、Ru/NaY 触媒の熱処理温度と反応時間 30 min におけるシクロヘキセン転化率の関係を示す。300, 625, 750 の 3 か所で転化率は極大を示した。

XAFS の結果より、300 - 400 では Ru 水酸化物が XAFS の結果より、300 - 400 では Ru 水酸化物が、500 以上では Ru<sup>0</sup> が、それぞれ生成したことから、300, 625 で極大を示した活性種は、それぞれ Ru 水酸化物および Ru<sup>0</sup> に帰属される。625 - 675 で活性が低下するのは、Ru が凝集し、Ru 表面積が減少したためであると考えられる。一方、700 以上では凝集した Ru が分散したために、再び 750 で Ru が活性を示したものと考えられる。以上のように、Ru の粒子径・酸化状態や触媒活性は熱処理温度によって大きく変化することがわかった。

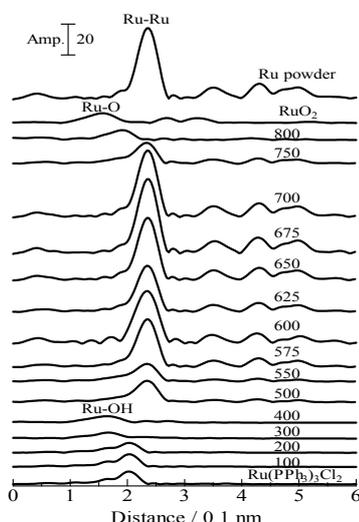


Fig. 6. さまざまな温度で熱処理した Ru/NaY の Ru K-edge EXAFS 動径分布関数。

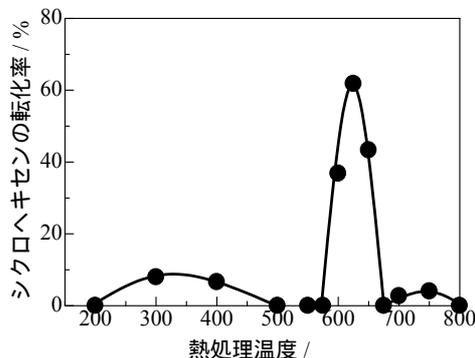


Fig. 7. 熱処理温度とシクロヘキセン転化率の関係。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

1. 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 *ChemPhysChem*, 16, 1719-1726, 2015 年
2. Jie Wang, Kazu Okumura, Stephan Jaenicke, Gaik-Khuan Chuah, Post-synthesized zirconium-containing Beta zeolite in Meerwein-Ponndorf-Verley reduction: Pros and cons *Appl. Catal. A*, 493 112-120, 2015 年
3. Naonobu Katada, Satoko Sota Nami Morishita, Kazu Okumura and Miki Niwa Relationship between activation energy and pre-exponential factor normalized by the number of Brønsted acid sites in cracking of short chain alkanes on zeolites *Catal. Sci. Technol.*, 5, 1864-1869, 2015 年.
4. Kazu Okumura, Soichiro Ishida, Ryota Takahata Naonobu Katada Structure and catalysis of layered Nb-W oxide constructed by the self-assembly of nanofibers *Catal. Today*, 204, pp. 197-203, 2013 年
5. 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
6. Miki Niwa, Katsuki Suzuki, Nami Morishita, German Sastre, Kazu Okumura, Naonobu Katada Dependence of cracking activity on the Bronsted acidity of Y zeolite: DFT study and experimental confirmation *Catal. Sci. Technol.*, 3, pp. 1919-1927, 2013 年
7. Satoshi Kamiguchi, Kunio Takeda, Ryu Kajio, Kazu Okumura, Sayoko Nagashima, Teiji Chihara Application of Solid-State Molybdenum Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework to Catalysis: Ring-Opening of Tetrahydrofuran to Butyraldehyde *J. Clust. Sci.* 24, pp. 559-574, 2013 年
8. 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
9. Kazu Okumura, Soichiro Ishida, Yoshitaka Kinoshita, Takashi Sanada, Keiko Iida, Naonobu Katada Formation and catalysis of mesoporous Nb-Mo oxide generated by the self-assembly of nanoparticles *Chem. Lett.*, 41, pp. 947-949, 2012 年
10. Yasushi Amada, Hideo Watanabe, Masazumi Tamura, Yoshinao Nakagawa, Kazu Okumura, Keiichi Tomishige

Structure of ReO<sub>x</sub> Clusters Attached on the Ir Metal Surface in Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> for the Hydrogenolysis Reaction

J. Phys. Chem. C, 116, pp. 23503-23514, 2012年

11. Bimetallic AuPd Nanocluster Catalysts with Controlled Atomic Gold Distribution for Oxidative dehydrogenation of Tetralin

Arumugam Murugadoss, Kazu Okumura, Hidehiro Sakurai

J. Phys. Chem. C, 116, pp. 26776-26783, 2012年

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 沼堯氏, 小林由紀子, 飯田肇, 奥村和, Ru 錯体を前駆体とした担持 Ru 触媒の調製と触媒作用 熱処理温度が Ru 粒子径に及ぼす影響

第 115 回触媒討論会

2015年3月23日 成蹊大学

2. 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

3. 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

4. 奥村 和, 虫明琢海, 片田直伸

PdO/USY 触媒による空气中・室温での鈴木カップリング反応

第 113 回触媒討論会

2014年3月27日 ロワジールホテル豊橋

5. 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

6. Kazu Okumura, Chika Murakami, Takashi Sanada, Naonobu Katada

Formation and catalysis of thermally stable gold nanoparticles on ultrastable Y zeolites ISHHC-16

2013年8月8日

7. 奥村和 ゼオライトのイオン交換サイトを利用した高分散貴金属触媒の調製と触媒作用

第 14 回規則性多孔体セミナー2012年11月22日鳥取大学

8. Kazu Okumura, Chika Murakami, Tetsuya Oyama, Chika Murakami, Naonobu Katada

Formation of nanometer-sized Au particles on USY zeolites under hydrogen atmosphere Gold2012

2012年7月3日 東京都新宿区 京王プラザホテル

9. Kazu Okumura, Chika Murakami, Tetsuya Oyama, Takashi Sanada, Ayano Isoda, Naonobu Katada, Miki Niwa

Spontaneous dispersion of gold nanoparticles on USY zeolites

15th International Congress on Catalysis (ICC)

2012年7月3日 ドイツ・ミュンヘン

10. Chika Murakami, Kazu Okumura, Takashi Sanada, and Naonobu Katada

Spontaneous Dispersion of Gold Nanoparticles Loaded on USY Zeolites as Analyzed by XAFS, XRD, and TEM

ZMPC20122012年7月29日 広島市未来都市創造財団 アステールプラザ

〔図書〕(計 1 件)

Palladium-Catalyzed Coupling Reactions, A. Molnár 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〕

取得状況(計 1 件)

名称: ゼオライト触媒およびその製造方法

発明者: 大山丈太, 奥村和

権利者: 鳥取大学

種類:

番号: 特願 2012-256531

出願年月日: 2012年11月22日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://er-web.sc.kogakuin.ac.jp/Profiles/12/0001124/profile.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥村 和 (OKUMURA, Kazu)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号: 3 0 2 9 4 3 4 1

### (2) 研究分担者

片田直伸 (KATADA, Naonobu)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号: 0 0 2 4 3 3 7 9