

時分割 QXAFS 法による高活性パラジウム触媒の形成過程および動的挙動の解明

奥村 和 鳥取大学大学院工学研究科 〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

要旨 金属を極限まで微粒子化した金属クラスター触媒は、活性点の割合が増大するのみならず、バルク金属にはない特異な触媒性能の発現が期待される。USY 型ゼオライトにパラジウムアンミン錯体を担持し、室温で水素を流通させると、20分で約13核の微細なパラジウムクラスターが形成することが時分割 QXAFS 測定により分かった。さらにこのクラスターに酸素と水素を交互に流通させることにより、パラジウムクラスターが段階的に成長する様子を追跡することに成功した。これらの知見を基に、パラジウム/USY を鈴木・宮浦反応の触媒として用いたところ、水素バブリングを施しながら反応をおこなうことにより、活性が劇的に向上することを見出した。

1. はじめに

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、あるいは他の元素に転換することが緊急の課題である。貴金属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クラスター状に微粒子化し、表面積を高める方法が挙げられる。このような金属クラスターは、触媒や電子材料などの幅広い分野で高機能性材料として注目を集めており、特に触媒として利用する試みがここ数年盛んになっている。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、春田らの金クラスターの研究において、金粒子を 2-5 nm 以下に微粒子化することで、CO-O₂ 反応活性が劇的に増大することが報告されている¹⁾。このようなサイズや形態をコントロールした金属クラスターを意図したとおりに設計することが可能になれば、1 原子あたりの活性が高い新しい触媒を創成できることが期待される。最近では dendrimer や porphyrin といった有機鎖によって保護されたクラスターの報告が数多くなされている^{2,3)}。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り、活性点への反応分子のアクセスが妨害され、さらに電子的な影響が及ぼされる可能性がある。従って、触媒活性の還元からは配位子の保護を受けない裸のクラスターを使用することが望ましい。ゼオライトは、規則的な細孔を有するアルミノケイ酸塩であり、SiO₄ ユニットと AlO₄ ユニットの組み合わせにより、多様な構造が形成される。なかでも USY などの FAU 型と呼ばれる構造を有するゼオライトは直径約 1.3 nm の

スーパーケージを有しており (Fig. 1), その細孔空間にクラスターを形成させることができれば、いわば「ナノフラスコ内での触媒反応」を実現することが可能となる。ゼオライト細孔内でクラスターを形成させるには、その構造や形成過程を正確に追跡する必要がある。筆者は X 線吸収微細構造法 (XAFS) を利用し、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詳細に追跡することに成功してきた⁴⁾。XAFS は、触媒化学において触媒金属近傍の局所構造や化学状態の解析に多用されており、重要な構造解析法の一つとなっている。また、XAFS は気相や溶液中といった実使用条件下でも測定することができるため、その場観察の手法として強力な手段である。従来の XAFS の測定では二結晶分光器をエネルギー毎に停止してデータを計測するため、1 スペクトルの測定に数十分から 1 時間程度の時間を要し、速い変化を追跡するには適していなかった。XAFS の測定時

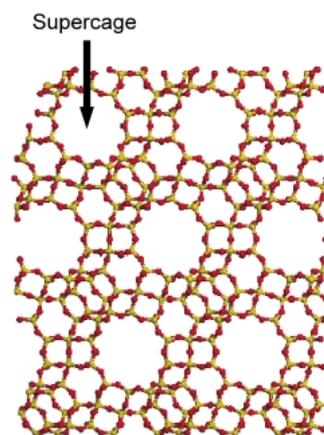


Fig. 1 Structure of FAU-type zeolites (USY).

間を短縮する方法として、Quick-XAFS (QXAFS) とエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) が挙げられる。このうち QXAFS 法は、分光器を停止せず駆動した状態でデータを連続して計測するスキャン法であり、試料によっては秒以下から数分程度の短時間で測定することが可能である。また QXAFS 法は既存の XAFS 装置の改良により対応することができ、蛍光法にも適用可能であることから、分程度の時間スケールで、比較的变化の遅い物質を追跡するには適した手法である。

本稿では、まず QXAFS 法を使って調べた USY 型ゼオライト細孔内でのパラジウムクラスターの形成過程について紹介する。パラジウム触媒は、環境浄化・燃焼・有機合成反応などの多くの反応に対して幅広い用途があるが、近年、特に有機合成触媒としての研究が非常に盛んにおこなわれている。次に、USY 型ゼオライト中で形成された高分散 Pd⁰ 触媒を鈴木・宮浦カップリング反応に適用し、放射光を使った実験により得られた知見と、触媒開発の手法を融合することにより、きわめて高い活性を示す触媒が見出された研究を紹介したい。

2. USY 型ゼオライト細孔中での Pd クラスターの段階的成長過程観察⁵⁾

USY ゼオライトのスーパーケージ中にパラジウムアンミン錯体 (Pd(NH₃)₄²⁺) をイオン交換法によって導入し、室温における水素流通下での Pd の構造変化を QXAFS によって追跡した。試料の Pd 担持量は 0.4 wt% であり、使用した試料の Pd 濃度は希薄であったが、Pd-K 吸収端 (24.3 keV) ではゼオライトへの X 線の吸収が比較的小さいため、1 スペクトルあたり 1 分以下の測定時間で十分な質のスペクトルを得ることができた。Pd/USY に水素を流通させたところ、最初は白かった試料が徐々に灰色に変化し、Pd²⁺ が金属 Pd⁰ に還元されることが示唆された。Fig. 2 に水素中、40秒間隔で測定した 0.4 wt% Pd/USY 触媒の XAFS スペクトルを示す。24,350 eV 付近の吸収端 (XANES) 領域の形状が、時間の経過ともない徐々に変化している様子がうかがえる。Pd-K 吸収端 EXAFS を解析して求めた動径分布関数と配位数の経時変化を Fig. 3 (a) および (b) に示した。Pd(NH₃)₄Cl₂/USY に室温で H₂ を導入すると、約 20 分かけて配位子であるアンモニアに由来する Pd-N 結合が減少し、代わりに金属 Pd による Pd-Pd 結合が増大した。この過程で Pd²⁺ が Pd⁰ に還元され、配位数 (Pd-Pd) = 5.1 のクラスターが形成していることがわかった (1st run)。さらに、室温で O₂ を導入したところ、ただちに Pd⁰ の一部が酸化され、約 Pd-O が現われた。続いて H₂ を導入したところ、約 2 分で Pd-O が消失し、Pd⁰ が生成した (2nd run)。同様の変化が 3rd run 以降でも見られた。これは、USY 細孔内で形成したクラスターに酸素をさらすと、その表面が直ちに酸化されるが、

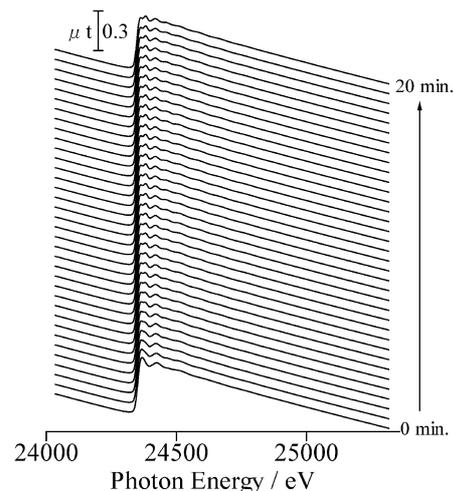


Fig. 2 Pd K-edge XAFS spectra for Pd/H-USY measured in an 8% H₂ flow at 300 K (first cycle). Data were collected every 0.6 min.

続けて水素を導入することによって、Pd⁰ が再生していることを示している。水素導入後の Pd-Pd 配位数は H₂ 還元を繰り返すと段階的に増加しており (1st→4th)、Pd クラスターが Fig. 4 に示すように段階的に成長することが推察された。最初の水素導入によって形成されるクラスターの Pd-Pd 配位数 (5.1) は、13原子からなる cuboctahedron 構造を仮定するとその配位数 (5.5) に近く、約 13 核の微細なパラジウムクラスターが形成されたものと考えられる。2 回水素導入後 (2nd) および 3 回水素導入 (3rd) における配位数はそれぞれ 6.7, 7.8 であり、この配位数からクラスターサイズを見積もると、それぞれ約 26, 52 核のクラスターが形成しているものと推測される。これは 1 回あたりの水素導入により、Pd クラスターサイズが 2 倍ずつ成長していることを示している。Fig. 5 に Pd/USY 触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示した。1 回還元後の試料ではゼオライトの格子による縞模様はみられるものの、Pd は観測されなかった (Fig. 5(a))。これは非常に微細な Pd クラスターが形成していることを示唆しているものと思われる。一方、Fig. 5(b) に示した 4 回還元を繰り返した試料では、成長した Pd クラスターが観測されており (矢印で示した黒点部分)、水素還元を繰り返すことによって、Pd が成長していることが裏付けられた。

最初の水素導入時 (1st) に測定した吸収端近傍 (XANES) のスペクトルを Fig. 6(a) に示す。初期のスペクトルの形状は Pd(NH₃)Cl₂ に類似しているが、20 分後では Pd foil の形状に類似しており、Pd²⁺ が還元され、Pd⁰ が形成している様子がうかがえられる。この XANES 領域の解析により、Pd の価数変化を追跡することができる。すなわち、H₂ を導入する前、および Pd²⁺ の還元が終了した時点でのスペクトルの線形結合で、対象となるスペクトルをパターンフィッティングすることにより、Pd

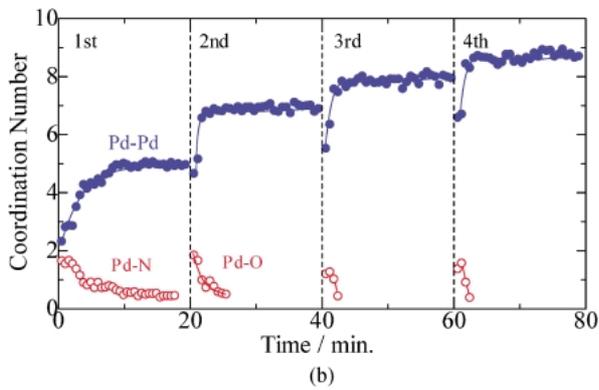
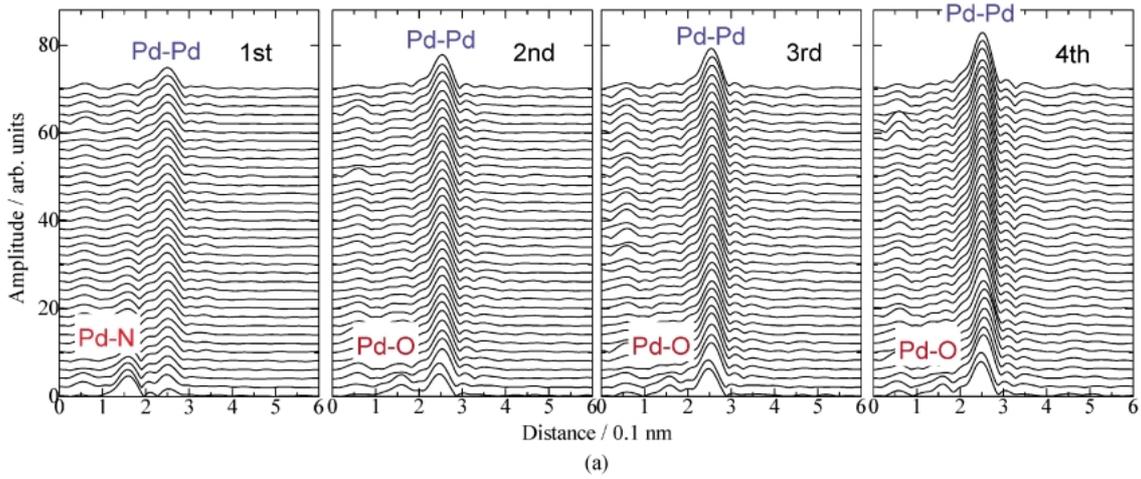


Fig. 3 (a) Pd K-edge EXAFS Fourier transforms for Pd/H-USY measured in an 8% H₂ flow, (b) CNs of Pd-O(N) and nearest-neighboring Pd-Pd bonds determined by curve-fitting analysis.

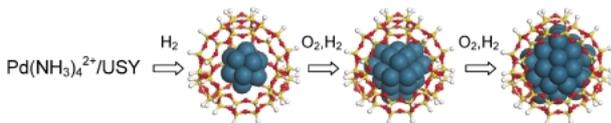
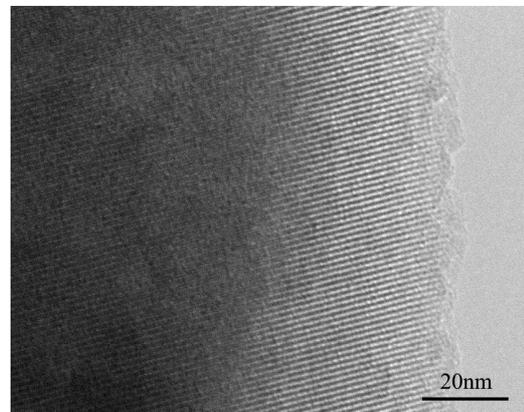
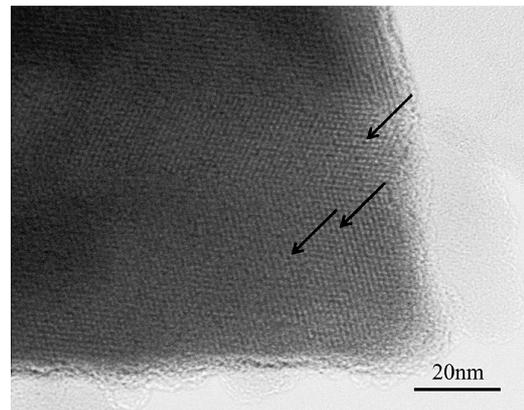


Fig. 4 Stepwise growth of Pd clusters through iterative exposure of H₂ and O₂.

の価数が決定される (**Fig. 6(b)**)。1 回目の水素導入 (1st) では、約20分で Pd²⁺ が Pd⁰ に還元されているのに対し、2 回目の水素導入以降では、わずかに生成した Pd²⁺ が約2分以内で還元され、Pd⁰ が生成していた。1 回目の水素導入における Pd²⁺ の還元速度を追跡したところ、1st run における Pd²⁺ の還元過程は Pd²⁺ 濃度に対して1次で進行し、その速度定数は配位数 (Pd-Pd) から求めた Pd⁰ の成長速度にはほぼ等しかった。したがって、Pd²⁺ の還元による Pd⁰ の生成と Pd⁰ クラスター形成が同時に進行しているものと考えられる。また、Pd²⁺ の還元速度は、水素分圧に対して約0.1次であり、ほとんど水素分圧には依存しないことが分かった。Pd(NH₃)₄²⁺ の還元過程は、式



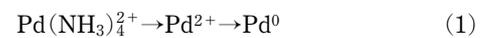
(a)



(b)

Fig. 5 TEM pictures of Pd/USY exposed to H₂. (a) 1st, (b) 4th.

(1)のように、NH₃の脱離、H₂による Pd²⁺ の Pd⁰ への還元の2段階で進むと考えられる。



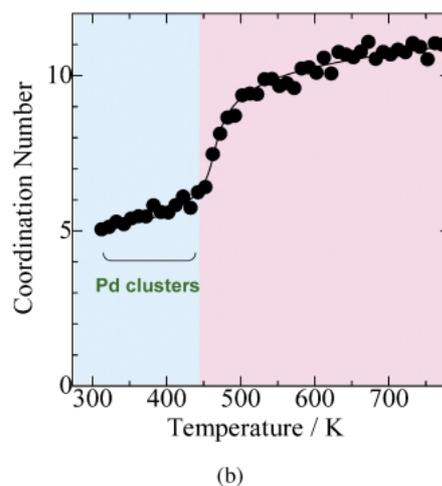
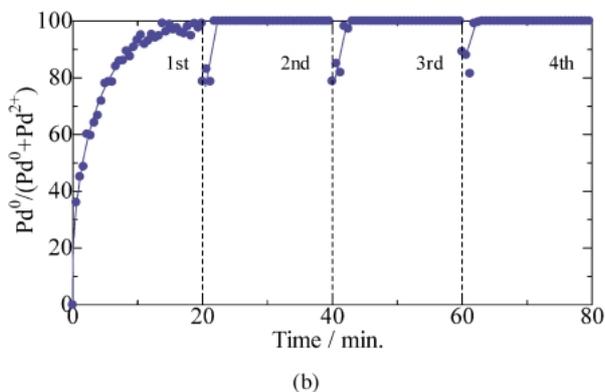
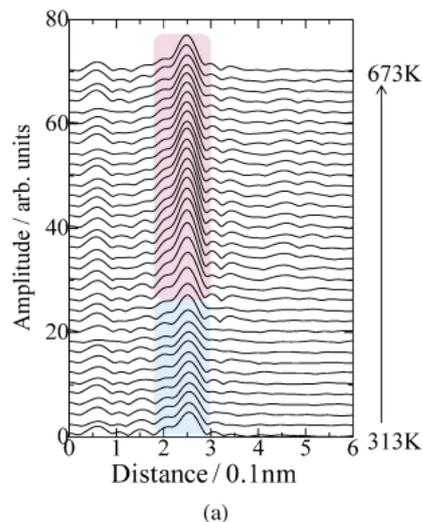
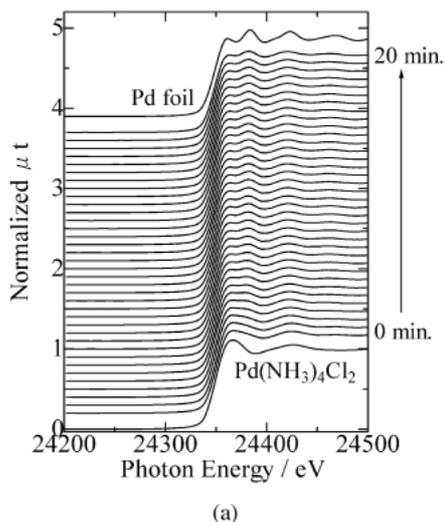


Fig. 6 (a) XANES of Pd/USY measured in the atmosphere of H₂ (1st). (b) Relative concentrations of Pd⁰ in Pd/H-USY plotted as a function of time measured in an 8% H₂ flow.

Fig. 7 (a) Pd K-edge EXAFS spectra for Pd/H-USY measured in an 8% H₂ flow, (b) change in the coordination numbers of the nearest-neighboring Pd-Pd (b) measured in the temperature programmed reduction.

Pd²⁺ の還元速度が水素分圧に依存しないことから、Pd クラスターの形成過程において、NH₃ の脱離が律速段階であると考えられる。したがって Pd²⁺ の生成が遅いため、13核という微細な Pd クラスターが形成したものと推察される。

上述のように、室温で Pd/USY に水素を流通させると、約13核の微細な Pd クラスターが形成されることが分かった。しかし、実際の触媒反応は加熱して行われることが多い。そこで高温での Pd クラスターの状態を調べるため、水素を流通させながら昇温過程で QXAFS 測定をおこなった。Fig. 7(a) に示したフーリエ変換スペクトルに見られるように、443 K 以下では Pd-Pd 結合は比較的小さかったが、これ以上の温度で急速にピーク強度が増大しており、Pd が凝集していることがうかがえる。実際に解析を行ったところ、Fig. 7(b) に示したように、Pd-Pd 配位数は約443 K までほぼ一定であり、さらに昇温すると急速に増大した。この結果は、室温で形成された Pd クラスターが443 K 以下では凝集しないことを示している。一方、PdCl₂ を原料として調製した Pd/USY を使用し、室温、

H₂ 流通中で QXAFS を測定したところ、2 分間で Pd²⁺ が Pd⁰ に還元され、約 3 nm の Pd 粒子に成長する様子が観察され、Pd(NH₃)₄Cl₂ を使用した場合のような微細なクラスターの形成は見られなかった。Pd(NH₃)₄Cl₂ と同類のアンミン錯体である Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ から調製した Pd/USY では、室温では Pd²⁺ の還元は起こらなかったが、363 K-403 K で、Pd(NH₃)₄Cl₂ の場合と類似した Pd クラスターの形成が観測された。したがって、パラジウムアンミン錯体 (Pd(NH₃)₄Cl₂ または Pd(NH₃)₄(NO₃)₂) を使用することにより、Pd クラスターが形成されることが分かった。

3. 液相還元中での XAFS 測定の試み

上記のように、気相中で水素を Pd/USY に導入することにより、Pd クラスターが形成されるが、液相中での Pd

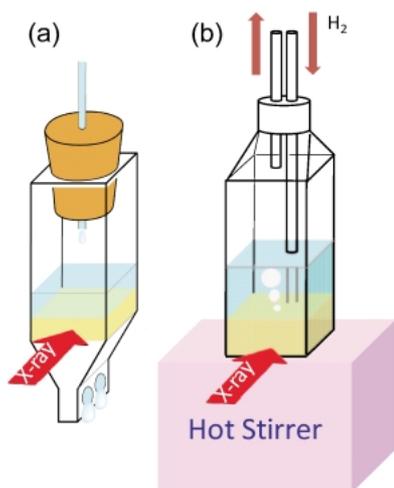


Fig. 8 In situ (a) flow-type, (b) bubbling-type cells for XAFS measurements.

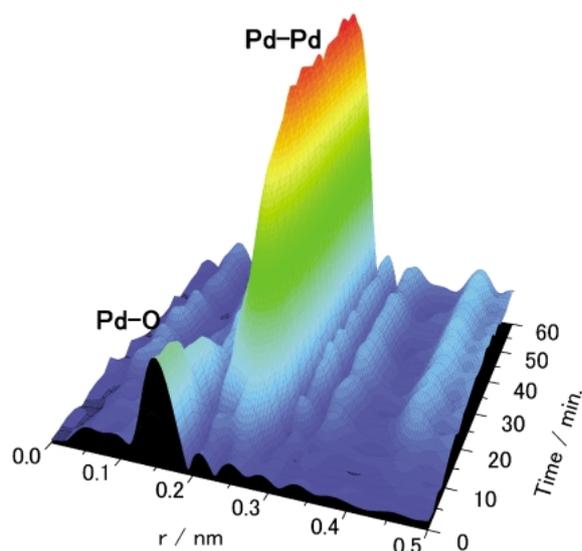


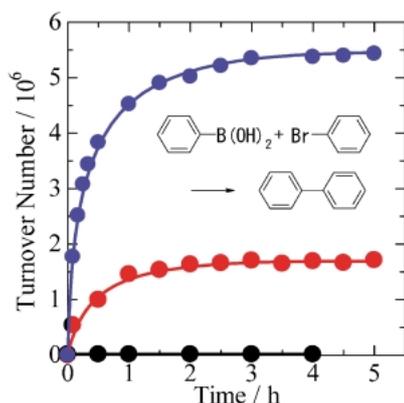
Fig. 9 Pd K-edge Fourier transforms of Pd/USY measured during reduction with a hydrazine solution using the cell displayed in Fig. 8 (a).

の還元過程は気相とは異なる可能性がある。溶媒中での触媒の状態をその場観察するため、液相反応下におけるPd触媒の構造変化をQXAFS法によって直接観察することを試みた。還元剤として、気体と液体の還元剤に対応できるよう、2種類のセルを考案した。液体の還元剤を使った実験では、Fig. 8(a)のように、プラスチック製セルに触媒を入れ、還元剤を上部から滴下することにより連続にセル中に流通させた。一方、気体の還元剤を使った実験では、Fig. 8(b)のように、プラスチック製セルに触媒を入れ、水素ガスをバブリングしながらXAFS測定を行った。一例として、Fig. 8(a)の方法で、ヒドラジン水溶液をPd/USY触媒に滴下しながら測定した、EXAFS動径分布関数の変化をFig. 9に示す。時間経過にともない、Pd-Oに起因す

るピークが減少し、代わってPd-Pdによるピークが成長しており、Pd²⁺の還元とPdクラスターの成長が同時に進行している様子が見られる。このように、簡易的なシステムにより、液相中における担持Pd触媒の構造変化をQXAFSによりダイナミックに追跡できることが示された。

4. 水素バブリングによるPd/USY触媒の鈴木・宮浦カップリング反応に対する高活性化^{6,7)}

鈴木・宮浦カップリング反応は、フェニルボロン酸誘導体とハロゲン化アリアルをクロスカップリングさせ、ビアリアル系芳香族化合物を得る反応である。ビアリアル系芳香族化合物は、医薬品、液晶などの機能性材料および、超分子化合物などの炭素骨格を成す化合物であり、多方面で利用されている。現在、この反応に対して、溶媒に溶解して反応させる均一系Pd錯体触媒を用いた研究例が多く報告されているが^{8,9)}、触媒が高価であることや、生成物との分離が困難であることが課題として挙げられている。一方、溶媒に溶解せずに反応する不均一系触媒は、調製および生成物からの分離が容易である反面、低活性であるという問題がある。前述のようにUSY中で微細なPd⁰種が形成されることがQXAFSにより見出されたことから、Pd(NH₃)₄Cl₂を原料として調製したPd/USY触媒は、鈴木・宮浦カップリング反応に対して高活性を示すことが期待された。本研究では、触媒を反応溶液中で活性化させるために、フラスコ中の*o*-キシレン溶液にガラス管を通して水素を吹き込んだ(水素バブリング)。Fig. 10(a)にプロモベンゼンとフェニルボロン酸による反応におけるターンオーバー数の経時変化を示す。ターンオーバー数(TON)とは、触媒活性点の回転数であり、生成したビフェニルの物質量をパラジウムの物質量(4×10⁻⁸ mol)で割った値である。触媒を反応容器に導入する前に予めPd/USYに室温で水素を導入してPd²⁺を還元した試料は、ほとんど活性がなかった。興味深いことに、反応前に水素バブリングをおこなうことでPd/USY触媒の活性が飛躍的に向上し、反応終了時のTONは1,700,000に達し、Pd/USY触媒が短時間で顕著な活性を示すことが分かった。さらに水素バブリングを反応中でも続けて行うことにより活性が向上し、TON=5,300,000に達した。これは従来の不均一系Pd担持触媒に比べ、2桁以上高い活性であり、Fig. 10(b)に示すようにわずか1 mgの触媒によって、約40 gの生成物(ビフェニル)を得ることができる。同じアンミン錯体であるPd(NH₃)₄(NO₃)₂から調製したPd/USY触媒でも同様の活性が得られた。一方、PdCl₂源を使用して調製したPd/USYは全く活性を示さなかった。前述のように、PdCl₂から調製したPd/USYでは、H₂の導入により速やかにサイズの大きなPd粒子が生成するため、微細なクラスターが形成されず、不活性であったものと考えられる。



(a)



(b)

Fig. 10 (a) Time-course change the conversion of bromobenzene in the Suzuki-Miyaura reaction using Pd/USY (1 mg) as the catalyst. ● the catalyst was used as received, ● H_2 -bubbling was undertaken before the reaction, ● H_2 -bubbling was undertaken before and during the reaction, (b) the pictures of catalyst and product in the reaction with H_2 -bubbling.

以上の結果より、Pdアンミン錯体を原料として調製したPd/USY触媒が、水素バブリングにより活性化することで、鈴木・宮浦カップリング反応に対して特異的に高活性を示すことがわかった。本研究で使用したPd/USY触媒は、USYゼオライトと $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液を室温で混合・攪拌するという簡単な操作で調製でき、極微量の触媒量で高活性を発現することから、優れた触媒であると言える。このような水素バブリングによる高活性は、QXAFS測定の結果から示唆されるように、*o*-キシレン溶媒中で微細なPd⁰種が形成されることにより発現したものと考えられる。

6. おわりに

従来のXAFSを使った触媒研究では、反応に有効な触媒の発見後に、その構造や反応メカニズムなどをXAFSによって解析するという手法がほとんどである。しかし今後は、XAFSがより汎用化されることにより触媒のクラ

スターサイズや化学状態に対するスクリーニングが容易になることで、今回のような新規な触媒が発見されることが期待される。一方、本稿で述べた水素バブリングによるPd/USY触媒の高活性化の効果は、本来Pd²⁺の還元を溶媒中で行う上で、操作を簡略化することを狙ったものであった。しかし、溶媒である*o*-キシレン中で水素バブリングすることによってPdが高活性を発現するという、予想外の現象が起きていることがわかった。今後、溶媒中におけるPd/USY触媒のキャラクタリゼーションを進め、水素バブリングによる高活性発現のメカニズムを明らかにしていきたい。

謝辞

本研究を実施するにあたり、松井公佑氏（鳥取大学）、本間徹生博士（JASRI）、平山明香氏（JASRI）、真田貴志氏（日産アーク）、荒尾正純氏（日産アーク）の協力を得た。この場を借りて感謝する。QXAFS測定はSPring-8 BL01B1 および BL14B2 において実施した（課題番号：2008A1237, 2007B1950）。

参考文献

- 1) M. Haruta: *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- 2) D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, A. Wilson and E. M. Sink: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9058 (2000).
- 3) A. K. Diallo, C. Ornelas, L. Salmon, J. R. Aranzas and D. Astruc: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8644 (2007).
- 4) K. Okumura, K. Kato, T. Sanada and M. Niwa: *J. Phys. Chem. C* **111**, 14426 (2007).
- 5) K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, T. Sanada and M. Niwa: *J. Phys. Chem. C* **112**, 16740 (2008).
- 6) 奥村 和, 松井公佑, 本間徹生, 平山明香, 丹羽 幹: *触媒* **51**, 126 (2009).
- 7) K. Okumura, H. Matsui, T. Sanada, M. Arao, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa: *J. Catal.*, in press.
- 8) E. Peris and R. H. Crabtree: *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2239 (2004).
- 9) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang and S. P. Nolan: *J. Organomet. Chem.* **653**, 69 (2002).

● 著者紹介 ●



奥村 和
鳥取大学

E-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp

専門：触媒化学

【略歴】

1997年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了, 1997年4月より現職, 博士(理学)。

Time-resolved QXAFS studies on the formation and dynamic behavior of the highly active Pd catalyst

Kazu OKUMURA Tottori University, 4-101, Koyama-cho Minami, Tottori, 680-8552, Japan

Abstract The stepwise growth of Pd in a USY zeolite was followed by in situ scanning quick X-ray absorption fine structure (QXAFS) spectroscopy involving repeated alternating exposures to H₂ and O₂ flows at room temperature. During the first reduction of 0.4 wt%–Pd/USY with 8% H₂, Pd clusters of 13 atoms with a coordination number (CN) of 5.1 formed within 20 min in the supercage of USY. The growth followed first-order kinetics with respect to the concentration of Pd²⁺ and the CN of Pd–Pd. The clusters were stable up to 443 K. The clusters were partially oxidized in less than 2 min on exposure to 8% O₂, and then quickly reduced with 8% H₂ (second reduction) to afford larger Pd clusters of 26 atoms. The clusters continued to increase in size in a stepwise fashion on further alternate exposures to O₂ and H₂. The finely dispersed Pd⁰ species exhibited extremely high activity in the Suzuki-Miyaura coupling reactions when the *o*-xylene solution was activated with H₂-bubbling.
