時分割 XAFS 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^a^a 鳥取大学 大学院工学研究科(〒 680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101)

Time-Resolved XAFS Studies on the Dynamic Behavior of Active Palladium Catalyst

Kazu OKUMURA^a^a Graduate School of Engineering, Tottori University(4-101, Koyama-cho Minami, Tottori-shi, Tottori 680-8552)**Keywords** : Time-Resolved XAFS, Palladium Catalyst, Cluster, Suzuki-Miyaura Reaction

1. はじめに

X 線吸収微細構造(XAFS)法は、試料が結晶・非結晶に依らず、ある機能を発現する物質の局所構造を選択的に測定することができることから広く利用されている研究手法である。特に触媒化学においては、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。放射光を使った XAFS では、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。たとえば反応過程における物質の構造変化を追跡するということも可能である。従来の XAFS の測定では 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 測定時間を短縮する方法として、Quick-XAFS (QXAFS) とエネルギー分散型 XAFS (Energy-Dispersive XAFS : DXAFS) という 2 つの方法がある。また近年では定常的な状態での XAFS 測定だけではなく、XRD やオンラインで繋げたマスマスペクトルなどと同時に時分割測定した例や、XAFS による 2D マッピングにより状態分析した例も報告されている^{1)~3)}。XAFS 法の概要についてはすでに解説書がある^{4),5)}。本稿ではまず QXAFS および DXAFS 法による測定方法の詳細について紹介する。続いて 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原子および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、特に有機合成反応用の触媒としての研究が非常に盛んにおこなわれている。これまでの筆者の研究により、ゼオライト担体におけるパラジウムの凝集・クラスター形成・高分散化といった多様な動的挙動を追跡することに成功してきた^{6),7)}。本稿では USY 型ゼオライト中で形成された 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る知見と、触媒開発の手法を融合することにより、きわめて高活性を示す触媒が見出された研究

を紹介したい。

2. QXAFS および DXAFS 法

2. 1 QXAFS 法

QXAFS 法について述べる前に、通常の透過法での XAFS 測定について説明する。通常の透過法の XAFS 測定で使用する装置の構成を図 1 に示す。蓄積リングから発生した白色 X 線は二結晶分光器で分光した後試料に入射される。入射 X 線の強度は、試料前に設置した電離箱(I_0)によって、また試料を透過した X 線の強度は、試料後に設置した電離箱(I)によって計測され、 $\ln(I_0/I)$ として吸光度 μt を求める。 $(\mu$ は線吸収係数、 t は試料の厚さ)。XAFS スペクトルは、エネルギー毎の μt を求めることによって得られる。

通常の XAFS 法ではエネルギー毎に分光器を停止させて測定するステップスキャン方式のため、1 つのスペクトルを得るのに数十分以上の計測時間が必要である。一方、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方式であり、試料によっては秒以下から数分程度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ること、蛍光法にも適用することができること、後述する DXAFS 法と比べてエネルギー分解能が高いといった特徴がある。一方エネルギースキャン方式であるため、計測時間より早い変化の場合にはスペクトルの最初と最後では異なる試料を測定することになるため、注意が必要である。

図 1 通常の透過法での XAFS 測定装置

2. 2 DXAFS 法

DXAFS 法とは、通常の XAFS 測定方法とは異なり、湾曲させた分光結晶と位置敏感型検出器を用いて目的の XAFS 測定に必要なエネルギー領域を同時に測定する方法である。この測定法は、すでに 20 年以上前に開発されていたが、検出器の性能向上などにより良好な XAFS スペクトルが得られるようになってきたため、近年国内外で利用されるようになってきた。DXAFS 装置の構成は図 2 のようになる。蓄積リングからの白色光を、所定の曲率に湾曲させた分光結晶(ポリクロメーター)で分光・集光する。ポリクロメーターで分光された X 線は、入射角の違いに依存したエネルギー分散を持つので、後方に設置された位置敏感型検出器に入射する X 線のエネルギー分散が検出器上で位置分散に置き換えられて計測されることになる。位置敏感型検出器には、フォトダイオードアレイや CCD を用いる。試料は、集光点に設置する。特に粉末試料など濃度むらがある試料はスペクトルが歪んでしまうので試料の設置には注意する必要がある。

実際の装置の例として、SPring-8 BL28B2 の DXAFS 装置の概略を図 3 に示す。分光器と試料、検出器は回折計で位置制御できるようになっている。分光器の前方には測定に不要な低エネルギー成分を除去するためのアブソーバー、高次光の除去および X 線の縦方向を集光するためのミラーと散乱光を除去するためのスリットが設置されている。目的のエネルギー領域が低エネルギー(12 keV 以下)の場合は、図 3 (a) のように分光器をブラッグ配置で使用する。一方、高エネルギー領域(12 keV 以上)では、X 線の侵入深さが増大することによってエネルギー分解能が低下するので、図 3 (b) のようにラウエ配置で使用する。検出器には X 線を蛍光板で可視

図2 エネルギー分散型 XAFS 装置の構成(上面図)

図3 SPring-8 BL28B2のエネルギー分散型 XAFS 装置(上面図)

(a) ブラッグ配置, (b) ラウエ配置

光に変換した後に検出する可視光変換型 CCD を使用している。

DXAFS 法は、透過法以外での測定が困難であることや、QXAFS 法と比べてエネルギー分解能が劣るが、目的の XAFS 測定に必要なエネルギー領域を同時に測定することができるため、試料によってはミリ秒オーダーでの測定が可能である。以上のように各測定方法にはそれぞれ特徴があり、目的の実験に必要な条件(検出法(透過法、蛍光法)、時間分解能、エネルギー分解能など)を十分に考慮した上で測定方法を選択することが重要である。

3. 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⁸⁾

USY ゼオライト中で Pd クラスターが形成される過程を QXAFS 法によって追跡した研究を紹介する。USY ゼオライトは FAU 型ゼオライトの一種であり、直径 1.3 nm 程度の比較的広い細孔(スーパーケージ)を有する。本研究では、このスーパーケージ内にパラジウムアンミン錯体($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)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、 Pd^{2+} が金属 Pd^0 に還元されることが示唆された。Pd-K 吸収端 EXAFS を解析して求めた動径分布関数の経時変化および配位数の時間変化を図 4 に示した。 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{USY}$ に室温で H_2 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。これは、 Pd^{2+} が Pd^0 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を示している(1st run)。さらに、室温で O_2 を導入したところ、ただちに Pd^0 の一部が酸化され、Pd-O が現われた。続いて H_2 を導入したところ、約 2 分で Pd-O が消失し、 Pd^0 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 Pd^0 クラスターを酸素にさらすと、その表面が直ちに酸化されるが、続けて水素を導入することによって、 Pd^0 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 H_2 還元を繰り返すと段階的に増加しており(1st → 4th)、Pd クラスターが図 5 に示すように

段階的に成長することが分かった。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ことが分かった。これは Pd クラスターサイズが水素導入により、約 2 倍の原子数ずつ成長していることが示唆される。

図 6 (a)に水素導入時(1st run)に測定した XANES 領域を示した。初期におけるスペクトルの形状は Pd(NH₃)₄Cl₂ に類似していたが、20 分後では Pd⁰ フォイルに類似している様子が見られ、Pd の価数が増えていることが示唆される。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 の価数が決定される。図 6 (b)に水素導入時に測定した Pd の

価数変化を示す。一回目の水素導入(1st)では、約 20 分で Pd²⁺ が Pd⁰ に還元されているのに対し、二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 Pd⁰ が生成していた。一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(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。

Pd²⁺ の還元速度が水素分圧に依存しないことは、Pd クラスターの形成過程において、NH₃ の脱離が律速であることを示しているものと考えられる。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。

室温で形成される Pd クラスターの安定性を調べるため、

図 4 (a) 室温、水素気流中で測定した Pd/H-USY の Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル、(b) 配位数変化

図 5 酸素・水素を交互に流通させることによる Pd クラスターの段階的成長

水素を流通させながら昇温過程で QXAFS 測定をおこなった。図 7 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。したがって Pd クラスタは 443 K まで安定であり、これ以上の温度では急速に凝集することが分かった。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の形成は見られなかった。一方、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)₄²⁺) を使用することにより、Pd クラスタが形成されることが分かった。

液相中での Pd²⁺ の還元過程および還元によって形成される Pd⁰ 種は、気相中において形成されるものと異なる可能性がある。そこで、*o*-キシレン中で水素バブリングを行いながら QXAFS により Pd²⁺ の還元過程を追跡したところ、原子状に分散した特異な Pd⁰ 種が 383 K で形成されることが分かった⁹⁾。

4. USY ゼオライト細孔中で形成された Pd⁰ 触媒による鈴木・宮浦反応^{10),11)}

鈴木・宮浦カップリング反応は、フェニルボロン酸誘導体

図 6 (a) 1st run における XANES スペクトル
(b) XANES 領域の解析により求めた Pd⁰ の割合

とハロゲン化アリールをクロスカップリングさせ、ビアリール系芳香族化合物を得る反応である。ビアリー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、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、触媒が高価であり、生成物との分離が困難であることが挙げられる。一方、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。上記のように、*o*-キシレン中で水素バブリングすることにより、原子状にまで分散された微細な Pd⁰ 種が形成されることが QXAFS により見出されたことから、この Pd⁰ 触媒を鈴木・宮浦カップリング反応に用いた。反応溶液中で触媒を活性化させるために、フラスコ中の溶液にガラス管を通して水素を吹き込んだ。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、反応前および反応中に水素バブリングをおこなうことで Pd/USY 触媒の活性が劇的に向上し、図 8 に示すように、

図 7 水素気流中、昇温しながら測定した Pd/H-USY の Pd-Pd 配位数変化

図 8 Pd/USY を触媒としたブロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦反応での経時変化

ブロモベンゼンとフェニルボロン酸を反応基質とした場合では、反応終了時のターンオーバー数(TON)がTON = 5,300,000 に達した。これは従来の不均一系 Pd 担持触媒に比べ約 2-3 桁以上高い活性であり、わずか 1 mg の触媒によって、最高約 40 g の生成物を得ることができた。

5. ま と め

QXAFS 法を利用した時分割 XAFS 測定により、ゼオライト上で原子・クラスター・粒子といった多様なサイズの Pd 触媒を非常に容易に作り分けることができることを見出した。特に *o*-キシレン中で水素バブリングすることによって形成される原子状 Pd⁰ は、Pd が極限まで高分散した触媒であり、鈴木・宮浦反応に対して極めて高活性を示すことから、学術的にも実用的にも興味深い触媒が見出されたと言えよう。高速測定が可能な QXAFS・DXAFS 法は、時分割測定のみならず、多数の試料を短時間で測定することも可能であり、試料のスクリーニングを容易に行えることから、今後、高速 XAFS 測定法を有効に使うことで、Pd 触媒のような新しい触媒が発見されることを期待する。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、松井公佑氏(鳥取大学)、加藤和男氏(JASRI)、本間徹生博士(JASRI)、平山明香氏(JASRI)、真田貴志氏(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。

(Received April 25, 2009)

文 献

- 1) J.-D. Grunwaldt, S. Hannemann, C.G. Schroer and A. Baiker ; *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8674 (2006).
- 2) A.J. Dent; *Topics. Catal.*, **18**, 27, (2002).
- 3) M.A. Newton, B. Jyoti, A.J. Dent, S.G. Fiddy and J. Evans ; *Chem. Commun.*, 2382 (2004).
- 4) 太田俊明編; X線吸収分光法 - XAFS とその応用 - (アイピーシー社, 2002).
- 5) 宇田川康夫編; 日本分光学会 測定法シリーズ26 X線吸収微細構造 (学会出版センター, 1993).
- 6) K. Okumura, J. Amano, N. Yasunobu and M. Niwa ; *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1050, (2000).
- 7) K. Okumura, R. Yoshimoto, T. Uruga, H. Tanida, K. Kato, S. Yokota and M. Niwa ; *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6250 (2004).
- 8) K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, T. Sanada and M. Niwa; *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16740 (2008).
- 9) K. Okumura, H. Matsui, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa ; in preparation.
- 10) K. Okumura, H. Matsui, T. Sanada, M. Arao, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa ; *J. Catal.*, in press.
- 11) 奥村 和, 松井公佑, 本間徹生, 平山明香, 丹羽 幹; 触媒, **51**, 126 (2009).