

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Pd系金属間化合物の触媒作用発現因子に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	宮崎雅義
Author(English)	Masayoshi Miyazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11378号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小松 隆之,岡田 哲男,石谷 治,川口 博之,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11378号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Pd 系金属間化合物の
触媒作用発現因子に関する研究

宮崎 雅義

東京工業大学 理学院化学系
化学コース

博士論文

目次

1	序論	1
1.1	金属間化合物	
1.2	電子的要因と幾何構造的要因の調節因子	
1.3	研究目的	
2	Pd 系金属触媒の電子状態と H ₂ -D ₂ 交換反応における触媒特性の関係	13
2.1	緒言	
2.2	触媒調製, キャラクターゼーション, 反応条件	
2.2.1	触媒調製	
2.2.2	キャラクターゼーション	
2.2.2.1	粉末 X 線回折(XRD)	
2.2.2.2	X 線光電子分光(XPS)	
2.2.2.3	第一原理計算(DFT)	
2.2.3	触媒反応	
2.3	結果と考察	
2.3.1	Pd 系金属間化合物および合金のキャラクターゼーション	
2.3.2	調製した触媒による H ₂ -D ₂ 交換反応	
2.3.3	H ₂ -D ₂ 交換反応の活性化エネルギーと触媒作用発現因子	
2.3.4	DFT 計算による触媒の電子状態と触媒作用発現因子の推定	
2.4	結言	
3	ガルバニック置換法を用いた Pd 系金属触媒の表面修飾とフェニルアセチレン水素化の触媒特性に及ぼす影響	36
3.1	緒言	
3.2	触媒調製, キャラクターゼーション, 反応条件	
3.2.1	触媒調製	
3.2.1.1	シリカ担持 Pd 系金属間化合物の調製	
3.2.1.2	ガルバニック置換	
3.2.2	キャラクターゼーション	
3.2.2.1	粉末 X 線回折(XRD)	
3.2.2.2	X 線光電子分光(XPS)	
3.2.2.3	高角度散乱暗視野法-走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)	
3.2.2.4	X 線吸収微細構造(XAFS)	
3.2.2.5	吸着 CO の赤外吸収スペクトル(CO-FTIR)	

3.2.2.6	高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)	
3.2.2.7	CO パルス吸着による分散度測定	
3.2.2.8	第一原理計算(DFT)	
3.2.3	触媒反応	
3.3	結果と考察	
3.3.1	Pd 系金属間化合物のフェニルアセチレン水素化に対する触媒特性	
3.3.2	調製した触媒のキャラクタリゼーション	
3.3.3	反応結果	
3.3.4	DFT 計算による触媒作用発現因子の推定	
3.3.5	内部構造および表面構造がフェニルアセチレン水素化の触媒特性に与える影響	
3.4	結言	
4	アミン酸化脱水素に対して Pd 系金属間化合物の表面修飾が及ぼす影響	65
4.1	緒言	
4.2	触媒調製, キャラクタリゼーション, 反応条件	
4.2.1	触媒調製	
4.2.1.1	シリカ担持 Pd 系金属間化合物の調製	
4.2.1.2	シリカ担持 Pd 系固溶体合金の調製	
4.2.1.3	ガルバニック置換	
4.2.2	キャラクタリゼーション	
4.2.3	触媒反応	
4.3	結果と考察	
4.3.1	ガルバニック置換法により調製した Pd ₃ Pb + Bi 触媒のキャラクタリゼーション	
4.3.2	反応結果	
4.3.3	触媒の内部構造と表面構造が反応に与える影響	
4.4	結言	
5	結論	84
6	参考文献	85

1. 序論

1.1. 金属間化合物

合金は構造によって固溶体合金と金属間化合物に分類することができる。前者は一般的に似たような原子半径と電子構造を有する元素同士によって形成され、結晶構造は母金属と同じであり、どちらかの構造にもう一方の金属原子がランダムに置換・侵入した構造を有する。一方で金属間化合物は性質の大きく異なる元素同士によっても形成され、母金属とは異なる多様な結晶構造を示す。金属間化合物の結晶構造の例として、Pd-Pb 系合金の種々の Pd/Pb 比に対応した結晶構造を Fig. 1.1 に示す。Pd と Pb は原子半径および電気陰性度が互いに大きく異なるため、固溶体をとる範囲が狭く、Pd に Pb を加えていくとき、Pd_{0.88}Pb_{0.12} で固溶限となる。以降の Pd₃Pb, Pd₁₃Pb₉, PdPb, PdPb₂ は金属間化合物であり、Pd 単金属(Fm-3m)とは異なる結晶構造を持つ。

単金属の結晶構造(fcc, bcc, hcp)は主に原子の電子構造によって決定されることが知られている。同様に、金属間化合物についても電子構造が結晶構造に影響を与えている。合金の電子構造と結晶構造の関係を示したものとして Hume-Rothery 則が知られている¹。これによると合金を形成する2種の金属の原子半径の差が15%以内であるとき、1原子あたりの平均価電子数 e/a によって固溶体が形成できる範囲が決定され、金属間化合物は $e/a=3/2, 21/13, 7/4$ といった特定の値を中心に形成される。この他に、電気陰性度や s および p 電子の軌道半径、d 軌道のエネルギーと原子間の結合次数などが金属間化合物の構造を決定している因子であると提唱されている。Zunger らは第一原理計算によって求めた各元素の s 電子と p 電子の軌道半径を用いて、AB 型金属間化合物の結晶構造を整理できることを見いだした²。この結果は各元素の原子半径の差と s-p 軌道の混成の程度によって金属間化合物の結晶構造が支配されていることを示唆している。また、Harada らは d 軌道のエネルギーと原子間の結合次数と結晶構造の関係を検討し、従来の研究では困難であった Al 系金属間化合物についても適用できる手法を見いだし、結晶構造と電子構造の関係を明確に整理できることを示した³。これらの結果は、金属間化合物を形成する原子の電子状態によって結晶構造が一意的に決定されることを示唆している。

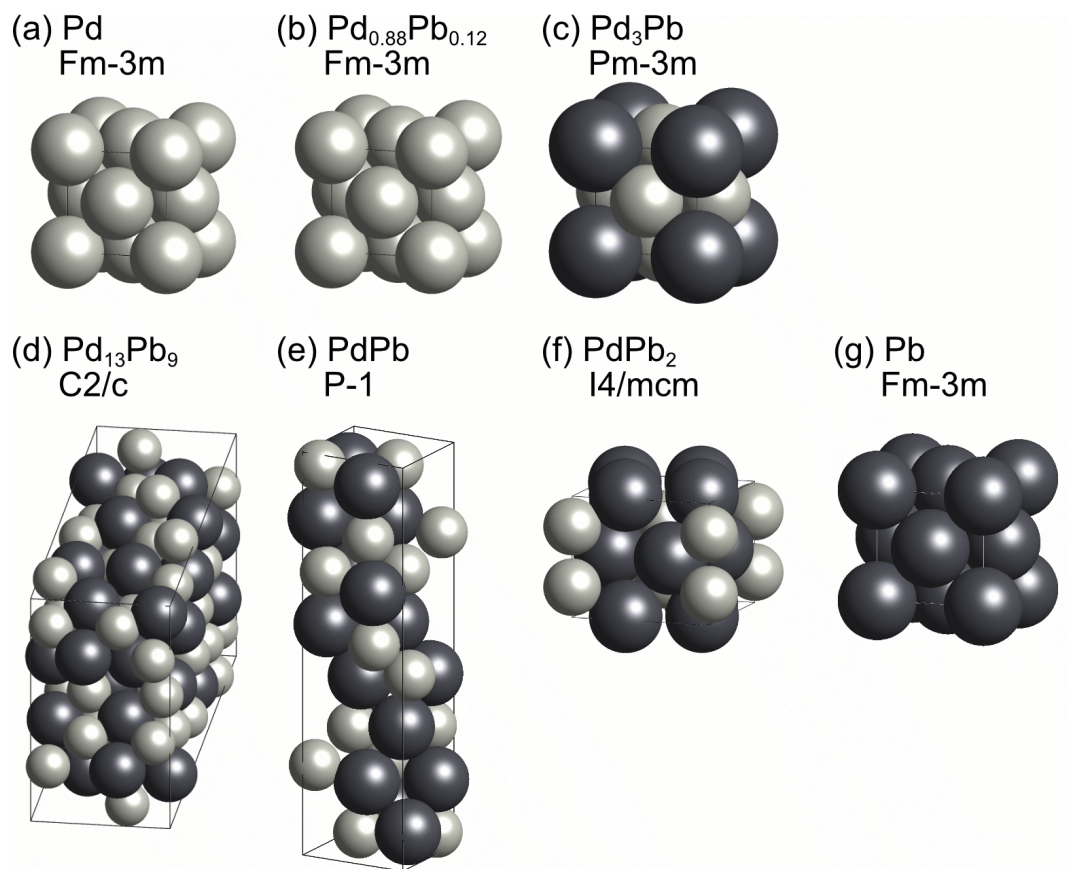


Fig. 1.1. Pd-Pb 系合金および金属間化合物の結晶構造(a)Pd, (b)Pd_{0.88}Pb_{0.12}, (c)Pd₃Pb, (d)Pd₁₃Pb₉, (e)PdPb, (f)PdPb₂, (g)Pb

金属間化合物は長年、機能材料分野において注目されてきており、GaAs などの半導体、FeSi₂ などの熱電材料、Mg₂Ni などの水素吸蔵合金が開発されている。近年、金属間化合物が固溶体合金とは異なる触媒特性を示すことが報告されており、触媒材料としても注目されている。金属間化合物形成が触媒作用に影響を及ぼす因子については、活性金属の電子状態の変化、表面電荷分布の変化などの電子的要因、および表面原子配列、活性金属の原子間距離などの幾何構造的要因が主に提唱されている。

合金中で隣接する異種原子の電子密度はそれぞれの電気陰性度の差に応じて変化する。このような効果をリガンド効果と呼び、固溶体合金および金属間化合物の触媒作用を変化させる要因として考えられている。上述したように金属間化合物は性質の異なる元素同士によって形成されるものであり、原子間の電気陰性度の差は固溶体合金よりも大きくなる場合が多いと考えられ、リガンド効果の影響がより顕著に観察されている。Fig. 1.2 に Pd 系金属間化合物におけるリガンド効果の模式図を示す。基本的にリガンド効果は、隣接する異種原子の数、および異種原子との電気陰性度の差に応じて大きくなる。金属間化合物の触媒特性にリガンド効果が及ぼす作用について検討した研究例を以下に示す。

(a) Ni₃Ti; H₂ および CO の吸着構造

金属間化合物におけるリガンド効果についての初期の研究は Fischer らによって行われた⁴。彼らは Ni₃Ti が負の生成熱を有することに着目し、Ni と Ti の電子状態と H₂ および CO の吸着状態の間の関係を検討した。金属間化合物の形成によって Ni および Ti の電子状態が変化し、さらに吸着後の XPS スペクトルおよび TPD スペクトルが変化することを示した。

(b) Ni 系合金触媒; アルケン選択的水素化

リガンド効果が触媒特性に与える影響について、Studt らはアセチレンのエチレンへの選択的水素化に対する Ni 系合金の触媒特性について DFT 計算を用いて検討した⁵。彼らはエチレンからエタンへの逐次水素化における律速段階は吸着エチレンと水素から吸着 C₂H₅* を形成する段階であることを DFT 計算から求め、吸着エチレンまたは吸着 C₂H₅* の吸着エネルギーが低下することによって逐次水素化の活性化エネルギーが増加し、エチレン選択性が改善することを明らかにした。また、アセチレンとエチレンの吸着エネルギーは活性金属の電子状態に依存し、アセチレンとエチレンの吸着エネルギー差が大きい NiZn が高い選択性を示すことを見いだした。

(c) Ni 系金属間化合物; C=O, C=C 結合水素化

C=O 結合が関与する反応系において、リガンド効果により触媒の選択性が向上することが報告されている。Li らは NiIn 金属間化合物がフルフラールなどの不飽和アルデヒドの選択的水素化に対して有効な触媒であることを見いだした⁶。彼らは XAFS および DFT 計算から、Ni/In 比が小さくなるに従って、In から Ni への電子移動の影響が大きくなり、Ni が電子リッチになることを示した。そのため、δ⁺に分極しているカルボニル基の炭素の吸着および水素化が促進され、C=C 結合の吸着が抑制されると提唱した。同様に NiZn を用いたヒドロキシメチルフルフラールのジメチルフランへの脱炭酸反応においても、金属間化合物形成による Ni への電子移動によって選択性が改善することが報告されている⁷。

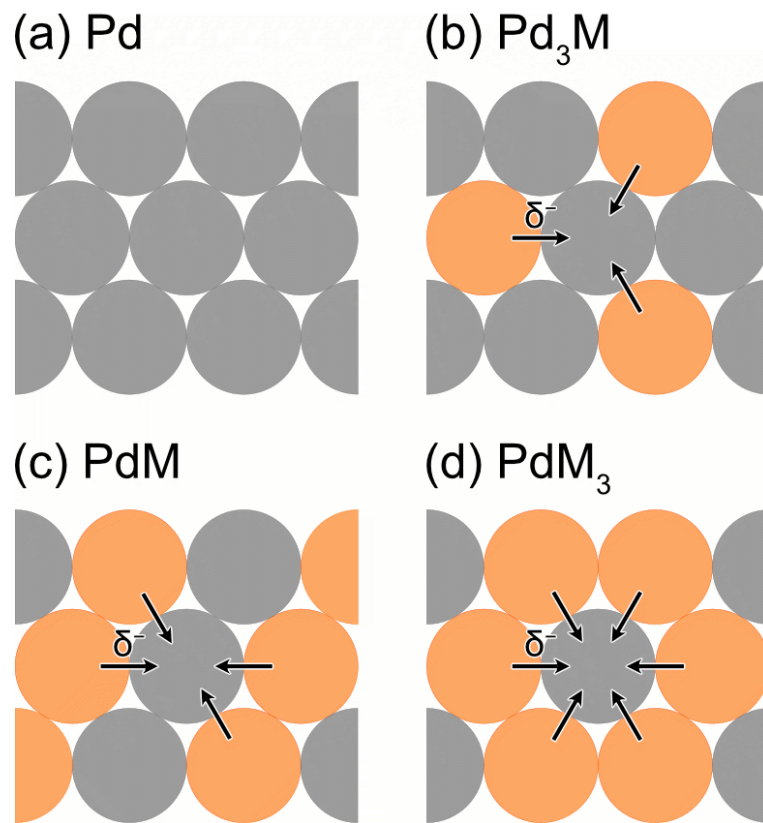


Fig. 1.2. Pd 系金属間化合物のリガンド効果の模式図(a)Pd, (b)Pd₃M, (c)PdM, (d)PdM₃
 第二金属 M から Pd への電荷移動が起こるとき, PdM₃ 中の Pd が最も大きい δ⁻性を示す.

一方、合金形成の幾何的効果としては、アンサンブル効果が最も広く提唱されている。これは、活性金属の非活性金属での希釈によって、触媒表面上の複数の隣接した活性金属原子によって構成されるアンサンブルサイトが減少し、触媒特性が変化する効果であり、**site-isolation**とも呼ばれる。アンサンブルサイトの大きさおよび数は基質の吸着状態を決定するため、特に触媒の選択性に大きな影響を及ぼす。**Fig. 1.3** に Pd 系金属間化合物のアンサンブル効果の模式図を示す。基質の吸着サイトとして、3 つの隣接する原子によって構成される 3-fold サイト、2 つの隣接する原子によって構成される **bridge** サイト、1 つの原子上に吸着する **on-top** サイトが存在する。これらのサイトは第二金属 M の割合の増加に伴って減少し、特に Pd/M=1 以下の場合(**Fig. 1.3.c, d**)では 3-fold サイトは存在しないことが多い。固溶体合金上において、アンサンブル効果が触媒特性に与える影響は以下のように報告されている。

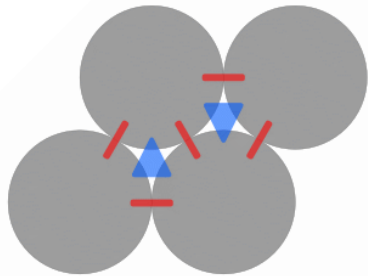
(a) Ni-Cu 合金; メタン水蒸気改質

Ni-Cu 合金は古くからアンサンブル効果が提唱されてきた触媒の 1 つである。Bernardo らはシリカ担持 Ni-Cu 合金について、組成および調製法による表面構造の変化とメタン水蒸気改質に対する触媒特性の変化を検討した。その結果、Cu 濃度の増加に伴って Ni アンサンブルサイトが減少し、特に Cu/Ni>0.1 の領域においてアンサンブルサイト数が顕著に変化し、反応経路が変化することを見いだした。Ni-Cu 合金に関しては合金化による電子状態の変化がほとんど無いことが知られており、このような触媒特性の変化はアンサンブル効果に起因することが示唆された。

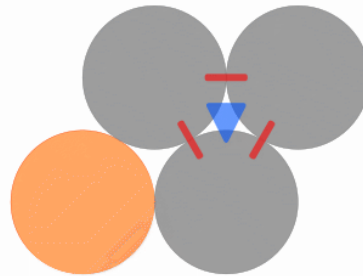
(b) AuPd; 酢酸ビニル合成

近年、Au-Pd 系合金触媒が酸化反応や水素化反応に高い性能を示すことが報告されており、Pd 濃度に対する触媒特性の変化が顕著に現れることから注目されている。Goodman らはサイト構造が異なる AuPd(100)単結晶表面において、隣接原子がエチレンと酢酸からの酢酸ビニル合成に与える影響を検討した⁸。その結果、Pd 単原子サイトの数と酢酸ビニル生成速度の間に相関が見られ、8 原子の Au によって周囲を囲まれた Pd 原子が最も活性であることを見いだした。これは CO 吸着および STM 像を用いたサイト構造の検証によっても支持され⁹、酢酸ビニル合成に対して Pd のアンサンブル効果が大きく影響することを明らかにした。

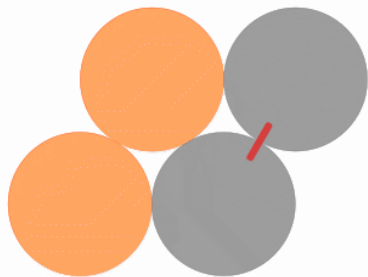
(a) 3-fold site $\times 2$
bridge site $\times 5$



(b) 3-fold site $\times 1$
bridge site $\times 3$



(c) bridge site $\times 1$



(d) no ensemble sites

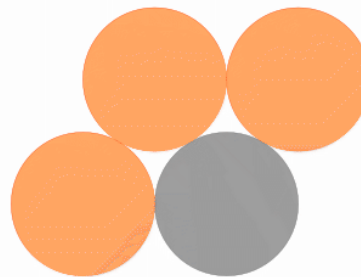


Fig. 1.3. Pd 系合金のアンサンブル効果の模式図(a)Pd₄, (b)Pd₃M₁, (c)Pd₂M₂, (d)Pd₁M₃

固溶体合金はランダムな元素分布を持つため、表面上に均一で規則的な原子配列を構築することが困難である。一方、金属間化合物は規則的な元素配列を有するため、均一な活性サイトを構築することができる。特に、bridge サイトや on-top サイトなどの小さいアンサンブルサイトでも反応が進行する水素化や脱水素反応において金属間化合物形成は触媒特性を大きく改善することが報告されている。また、金属間化合物は組成に応じて結晶構造が変化するため、多様なアンサンブルを示すと期待される。金属間化合物のアンサンブル効果についての研究例として、Prinz らによる PdGa 単結晶表面を用いた表面科学的な検討が挙げられる¹⁰。彼らは PdGa(111)と $\overline{(111)}$ がほとんど同じ電子構造を有しているが、Pd アンサンブルサイトの構造が異なることを利用し、アンサンブル効果と CO 吸着の関係を RAIRS と STM によって検討した。3-fold サイトを有する PdGa(111)上では 3-fold サイトに CO が吸着するが、 $\overline{(111)}$ 上では on-top サイトに吸着した CO のみが観測され、CO の吸着状態は表面構造に依存していることが明確に示された。特に、PdGa 表面上において bridge サイトに吸着した CO が見られなかったことは、金属間化合物形成によるアンサンブル効果を顕著に表している。

また、同等の組成を持つ金属間化合物と固溶体合金の触媒特性の比較は電気化学反応において多数報告されており¹¹、特にメタノールの電気化学的な酸化における Pt₃Ti, Pt₃Zn, ギ酸の電気化学的な酸化における PtNi, 酸素還元反応における Pt₃Co, PtCu₃, PtFe など Pt 系金属間化合物が合金よりも優れた触媒特性を示すことが知られている。これは規則的な原子配列によるリガンド効果、内部の金属間化合物構造によるストレイン効果の影響であると提唱されている。ストレイン効果とは内部の金属間化合物と表面の単金属の格子定数の差に起因した、表面の Pt-Pt 原子間距離の変化であり、コアシェル構造を持つ触媒で提唱されている。特に、ほとんどの反応系において金属間化合物の形成によって触媒の耐久性が改善されており、これは金属間化合物相の高い安定性に起因すると考えられる。

電子的要因および幾何構造的要因が触媒特性に及ぼす影響を定量的に評価し、触媒作用を決定している因子を明らかにすることは触媒化学において極めて重要である。例えば、触媒の活性が活性金属(第一金属)の電子状態のみに依存している場合、第二金属との電気陰性度の差が活性を支配し、第一金属と第二金属の組成比は活性に大きな影響を及ぼさないと考えられる。また、生成物の選択性がアンサンブル効果によって決定されている反応系の場合、第二金属の種類に無関係に同じ表面構造を持つ触媒は同等の選択性を示すはずである。このように触媒作用の発現因子を決定することができれば、反応機構が明らかとなり、更に優れた触媒を開発する指針が得られる。電子的要因と幾何的要因がそれぞれ触媒特性に与える影響について検討した研究例を次に示す。

(a) Pd, Rh, Pt 系合金; H, O 吸着エネルギー

Liらは PdAu, RhAu, PtAu 二元系合金について、1. サブサーフェスの組成、2. 元素配列の規則性が異なるスラブモデル、3. ランダム合金クラスターモデルをそれぞれ構築し、各サイト上での水素原子と酸素原子の吸着エネルギーを計算した¹²。これらのモデルを用いることにより、吸着エネルギーに対する格子定数の影響(ストレイン効果)、サブサーフェスの組成の影響(リガンド効果)、および原子配列の規則性の影響(アンサンブル効果)を検討することができる。これらの合金表面上において、リガンド効果およびストレイン効果と比較してアンサンブル効果の影響が大きいことを見だし、Auの代わりにAgまたはCuを用いた二元系合金においても同様の傾向が見られることを示した。

(b) AuPd; CO 吸着エネルギー

Linらは Au をドーブした Pd(111)上において、Fig. 1.3 に示したように、CO が吸着する 3-fold サイトを構成する Pd, Au 原子数を変更し、CO の吸着エネルギーに与える影響を検討した¹³。また、3-fold サイトに隣接している元素を変更することによってリガンド効果とアンサンブル効果の影響を定量的に評価した。その結果、アンサンブル効果が CO の吸着エネルギーに支配的に作用し、リガンド効果の影響は少ないことを報告した。

(c) Ptドーブ Al₁₃Fe₄; プロピン水素化

アンサンブル効果とリガンド効果を検証する手法として単原子触媒を用いた研究が報告されている。Yamadaらは Al₁₃Fe₄に微量の Pt を添加することによって単原子状に分散した Pt 触媒を調製し、プロピン水素化に対する触媒特性を検討した¹⁴。表面 Pt あたりの触媒の活性について Pt 単金属および Al₂Pt と比較したところ、活性は XPS スペクトルから求めた Pt の電子状態に依存し、Pt が電子不足になるほど活性が低下することを見だし、アルキンの水素化活性にアンサンブル効果はほとんど影響しないことを報告した。

金属間化合物の場合、第一金属と第二金属の組み合わせと組成比によって電子状態と結晶構造の両方が変化するため、これらの要因を独立して検討することは重要である。しかし、金属間化合物を触媒として用いた研究において、2 つの要因が触媒特性に与える影響を十分に検討したものはほとんど無い。多くの研究は活性金属の希釈によるアンサンブル効果についてのみ言及して

おり, リガンド効果については言及していない. これはごく最近の金属間化合物触媒の研究¹⁵⁻¹⁸においても同様であり, ある反応系に対して最も優れた触媒作用を示した触媒のみについてキャラクターゼーションを行い, 金属間化合物同士の系統的な比較を行っていないものが多い.

1.2. 電子的要因と幾何構造的要因の調節因子

触媒の電子的要因と幾何構造的要因の調節は 1. 第二金属の種類, 2. 活性金属との組成比, 3. 触媒中の元素分布を変化させることによって達成される. これらの調節因子がそれぞれ触媒特性に与える影響を系統的に検討することは触媒開発において重要であるが, ほとんどの研究では優れた触媒性能を示した触媒のみについて考察を行っている. これは金属間化合物において, 電子的要因と幾何構造的要因を独立して調節することが困難であることが原因である.

例えば第二金属の種類と組成比の変化が触媒特性に与える影響について, 当研究室ではいくつかの反応系に対する触媒作用を検討している. Pt 系合金を用いた CO 選択酸化反応(PROX)に対して, 種々の組成比の Pt-Co, Pt-Cu 合金が高い活性を示すことを報告した. これらの触媒は第二金属として Fe, Ge, Sn を含む合金よりも高い活性を示し, PROX における触媒活性は組成比よりも第二金属の種類に大きく依存すると考えられる. また, メタノールを水素源とした *p*-ニトロスチレンの水素移動反応に対して, Rh 系合金の中で RhPb, RhPb₂, Rh₃Pb₂ といった Rh-Pb 合金のみが高い活性を示し, 他の第二金属を含む合金はほとんど活性を示さなかった. 加えて, 第二金属の種類依存性は Ni 系合金を用いたメタンの CO₂ リフォーミングにおいても確認されている. この反応系においては第二金属として Hf を含む Ni-Hf 合金が組成比によらず最も高い CO₂ 転化率を示したことに加え, Ni-Ta, Ni-Nb 合金も活性を示し, 組成比の影響よりも第二金属の影響が大きいことが明らかとなった. これらの結果は反応に対する活性金属の配列の影響は小さく, 原子半径に起因した表面立体障害の増加, 活性金属との電気陰性度の差に起因した電子構造の変化が触媒特性に大きく影響することを示唆している. しかし, これらの反応系において, 幾何構造的要因と電子的要因のどちらの影響が大きいかは明らかになっていない.

また, 金属間化合物は組成に応じて電子構造だけでなく, 表面構造も変化する. 例として, 組成比が電子構造に与える影響について, DFT 計算から求めた Pd-Sn 系金属間化合物における d バンド中心は PdSn で -2.3 eV, Pd₃Sn では -1.8 eV であった¹⁷. このように第二金属との組成比が与える電子的な影響は無視できない. しかし, この研究では Pd-Sn 系金属間化合物において, PdSn では(101)面, Pd₃Sn では(111)面を用いて計算を行っている. これはそれぞれの金属間化合物の結晶構造と最安定表面が異なるためであり, 組成比は表面のアンサンブル構造に強く影響する. そのため, 組成比の影響の検討のみではアンサンブル効果が触媒特性に与える影響を除外し, 電子的な影響のみを検討することが困難である.

一方で固溶体合金においては結晶構造が母金属に依存するため, 電子的要因を優先的に調節できると期待される. しかし, 固溶体合金系は一般的に周期表上で近い元素, すなわち電気陰性度がほとんど変わらない元素同士によって構成されるため, 電子的要因は単金属と比較してあまり変化しないと考えられる. 電気陰性度の差が大きい典型元素を組み合わせた固溶体合金は先述したように固溶限が狭く, 第二金属が与える電子的な影響は小さくなる. よって, 第二金属の影響を明確にするためには, 金属間化合物を触媒として用いることが望ましいが, 表面構造が触媒特性に与える影響を明確にすることが前提として必要であると考えられる.

金属ナノ粒子中の元素分布を変化させた触媒としてコアシェル構造触媒が広く研究されており、主に酸素還元反応などの電気化学反応において触媒特性の改善が報告されている。コアシェル構造の構築による触媒特性の改善の原因としては、内部金属と表面金属の格子定数の差に起因した表面金属のストレイン効果、および電気陰性度の差に起因したリガンド効果が提唱されている。Pd 系金属触媒におけるコアシェル構造の内部金属と表面金属のそれぞれの電子的影響の大きさについて、Nørskov の研究グループでは表面モノレイヤーと内部構造を構成する元素が異なるコアシェル構造について、DFT 計算による d バンド中心の位置を求めた¹⁹。Table 1.1 に内部基板金属上の表面モノレイヤー金属における d バンド中心の位置を示す。Pd 表面モノレイヤーに対して内部の元素を変更すると、d バンド中心が-1.88 eV から-4.03 eV の領域で変化し、d バンド中心の変化量は 2.15 eV であった。一方、内部構造を Pd に固定し、表面モノレイヤーの元素を変更すると、d バンド中心の変化領域は-1.03 eV から-1.97 eV であり、内部の元素を変更した場合よりも d バンド中心の変化量が小さかった。よって、内部の金属種は d バンド中心に強く影響し、表面金属よりも電子的な影響が大きいと考えられる。しかし、ほとんどのコアシェル構造は表面上の第二金属が溶出あるいは内部拡散し、単一の金属によって表面が構成されるため、内部の活性金属の原子配列と表面の原子配列が異なる。そのため、電子的要因と幾何構造的要因が触媒特性に与える影響を区別することは困難である。

Table 1.1 DFT 計算により求めた内部基板金属(M_h)上の表面モノレイヤー金属(M_g)における d バンド中心(eV)

M_h	M_g										
	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
Fe	-0.92	-0.78	-0.96	-0.97	-1.65	-1.64	-2.24	-2.17	-1.87	-2.40	-3.11
Co	-1.18	-1.17	-1.37	-1.23	-1.87	-2.12	-2.82	-2.53	-2.26	-3.06	-3.56
Ni	-0.33	-1.18	-1.29	-1.17	-1.92	-2.03	-2.61	-2.43	-2.15	-2.82	-3.39
Cu	-2.42	-2.29	-2.49	-2.67	-2.89	-2.94	-3.71	-3.88	-2.99	-3.82	-4.63
Ru	-1.11	-1.04	-1.12	-1.11	-1.41	-1.53	-1.88	-1.81	-1.54	-2.02	-2.27
Rh	-1.42	-1.32	-1.39	-1.51	-1.70	-1.73	-2.12	-1.81	-1.70	-2.18	-2.30
Pd	-1.47	-1.29	-1.29	-1.03	-1.94	-1.58	-1.83	-1.68	-1.52	-1.79	-1.97
Ag	-3.75	-3.56	-3.62	-3.68	-3.80	-3.63	-4.03	-4.30	-3.50	-3.93	-4.51
Ir	-1.78	-1.71	-1.78	-1.55	-2.12	-2.14	-2.53	-2.20	-2.11	-2.60	-2.70
Pt	-1.90	-1.72	-1.71	-1.47	-2.13	-2.01	-2.23	-2.06	-1.96	-2.25	-2.33
Au	-3.03	-2.82	-2.85	-2.86	-3.09	-2.89	-3.21	-3.44	-2.77	-3.13	-3.56

1.3. 研究目的

二元金属系触媒の触媒特性を支配している因子を決定することは、反応機構を特定し、優れた触媒の開発することを可能にする。特に、金属間化合物は固溶体合金よりも電子構造と幾何構造の調節範囲が広いと期待される。また、電子的要因と幾何構造的要因を区別するためには、1. 第一金属と第二金属の組成比を固定し、電子的な要因のみを検証する、2. 金属間化合物の内部構造および表面活性金属の配列を維持しながら、表面に第三金属を導入し、導入した金属の原子半径、酸素親和性といった元素的性質を検証するという 2 通りの手法が考えられる。そこで金属間化合物の電子構造と幾何構造が触媒特性に与える影響を明らかにすることを目的とし、以下の検討を行った。

はじめに、 H_2-D_2 交換反応において、Pd 系金属間化合物の触媒特性を決定している因子を、幾何構造および電子状態の観点から検討した。Pd と第二金属の比が 3:1 である粉末状の Pd 系金属間化合物および合金について XPS 測定による触媒の電子状態の測定を行い、触媒特性との関係と金属間化合物形成が与える影響について検討した。また、DFT 計算を用いて電子状態と水素の吸着エネルギーを推定し、実験値と計算値の比較を行った。

次に、シリカ表面に担持した Pd 系金属間化合物に対してガルバニック置換法を用いた表面修飾を行い、内部構造と表面構造がフェニルアセチレン水素化の触媒特性に与える影響を検討した。ガルバニック置換法による表面修飾が触媒特性に与える影響の検討、および DFT 計算による触媒作用の発現因子の推定を行い、金属間化合物の表面修飾の有効性を検討した。

最後に、アミン酸化脱水素反応の触媒作用に対し、シリカ担持 Pd 系金属間化合物の表面修飾が及ぼす影響について検討した。速度論的検討から表面修飾が反応機構に与える影響について検討し、内部構造および表面構造が反応速度に与える影響を求めた。また、これらの触媒作用発現因子についてフェニルアセチレン水素化との比較を行い、金属間化合物を出発物質とした触媒設計の有効性について検討した。

2. Pd 系金属触媒の電子状態と H₂-D₂ 交換反応における

触媒特性の関係

2.1. 緒言

触媒作用に対して活性点の電子状態および幾何構造が与える影響を検討し、触媒特性を決定している因子を明らかにすることは不均一触媒研究において重要な目的である。遷移金属触媒の電子状態についての研究から、活性金属の d バンドの性質が触媒特性に影響を与えることが知られている。Nørskov らは遷移金属の d 電子がフェルミ準位近傍において、高い状態密度と狭いエネルギー分布を有していることに着目し、d バンドの中心位置と触媒特性の関係(d バンド理論)を提唱した²⁰⁻²²。すなわち、金属表面と吸着分子との相互作用によって生じる結合性軌道と反結合性軌道の占有の割合は、金属の d 電子がフェルミ準位からどの程度離れているかによって決定される。そのため、基質の吸着エネルギーは d バンドの中心位置に依存し、しばしば触媒特性を支配する。d バンド理論は DFT 計算を用いた研究によって検証されており、最も広く知られている例として酸素還元反応(ORR)が挙げられる。Pt 系合金において、それぞれの d バンド中心に対して ORR 活性をプロットすると、中央が凸になる火山型プロットが得られることが報告されている²³⁻²⁵。これは酸素の吸着エネルギーが d バンド中心の位置に応じて変化し、反応の律速段階が変化したことを示唆している。このように、d バンド理論は、合金化に伴う触媒の電子状態の変化が触媒特性に与える影響について、熱力学的・速度論的に説明することができる。また、d バンド中心は比較的 low cost で計算できるため、機械学習を用いた d バンド中心の推定、および触媒作用の予測などに応用が期待されている²⁶⁻²⁸。しかし、ORR などの触媒反応中において、触媒の構造変化に起因する電子状態の変化が生じるにもかかわらず^{29,30}、d バンド理論を用いた研究では、それらの影響は無視されることが多い。また、ほとんどの研究は固溶体合金系触媒を対象にしたものであり、また、d バンド中心を計算科学的手法のみによって推定している。金属間化合物を対象として、実験と計算の両面から d バンド理論を検証した研究は少ない。

先行研究において、当研究室では Ni 系金属間化合物について、H₂-D₂ 交換反応(H₂ + D₂ → 2HD)における活性化エネルギーと XPS から求めた d バンド中心の間に相関があることを報告した³¹。しかし、この研究では比較している金属間化合物の種類が少なく、また固溶体合金との比較を行っていないという問題点がある。実験と DFT 計算の両面から d バンド理論を実証し、実験値と理論値のギャップを低減することにより、計算化学主導の触媒開発に寄与できると期待される。

この章では水素化活性が高い貴金属触媒として Pd 系金属間化合物および合金について水素化反応における d バンド理論の検証を行った。担体の除外するため、触媒は担体を用いずにアーク溶融法によって調製し、最も単純な水素化反応である H₂-D₂ 交換反応に対する触媒特性を検討した。調製した触媒について、XPS および DFT 計算によって電子状態を求め、金属間化合物の電

子状態および d バンド中心が触媒特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2.2. 触媒調製, キャラクターゼーション, 反応条件

2.2.1. 触媒調製

Pd 系金属間化合物触媒は所定量の Pd(高純度化学, 99.9%)および第二金属(Co, Ge, Mn, Nb, Pb, Si, Sn, Ti, Zr; 添川化学, 99.9%)を用いてアーク熔解法(SANVAC SV-A434)によって調製した. 得られたインゴットを金属乳鉢で 25 μm 以下の粉末状に粉碎した.

3 章, 4 章との区別のため, 調製した触媒は図中で非担持 Pd 系金属間化合物および合金と表記する.

2.2.2. キャラクターゼーション

2.2.2.1. 粉末 X 線回折(XRD)

RIGAKU 製 SmartLab および Bruker 製 D8_ADVANCE を用いて触媒の XRD パターンを測定し, 触媒中の結晶相の同定を行った. X 線源には Cu K α 線を用い, 透過法で測定を行った. X 線の出力を 45 kV, 200 mA とし, 測定条件は走査速度 0.2 degree min⁻¹, ステップ角 0.01 degree および回折角 $2\theta = 30 - 50$ degree とした. 各ピークの同定は ICDD データベース(PDF-2 Release 2012)と比較することにより行った.

2.2.2.2. X 線光電子分光(XPS)

XPS 測定には PHI 5000 VersaProbe (ULVAC PHI)を用いた. 触媒約 0.05 g を 300 kg/cm² でディスク状(直径約 20 mm)に圧縮成型し, 5 mm² 程度の破片にカットした. これを U 字管反応管に入れ, 閉鎖循環系反応装置に接続した. 反応系中を真空排気した後, 前処理として水素を約 15 kPa 導入し, 873 K にて 30 分間還元処理を行った. U 字管入口を密封した状態で Ar 雰囲気グローブボックス内に移し, 試料片を XPS 測定用セルに移して密封した. このセルを XPS 装置に取り付けて高真空下で試料片を測定室に移動した後, スペクトル測定を行った. 測定は 10⁻⁸ Pa の超高真空中で, Al K α 線を用い, 出力 300 W で行った. なお, C 1s のピーク(285 eV)を Binding Energy の基準として補正を行った.

2.2.2.3. 第一原理計算(DFT)

DFT 計算は基底関数として Vanderbilt-type ultrasoft pseudopotentials³², 汎関数として revised version of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional (RPBE)^{33,34} を用いた CASTEP code によって行った. カットオフエネルギーは 400 eV, 金属元素のスミアリングは 0.1 eV とした. k 点メッシュは 0.04 \AA^{-1} となるように Monkhorst–Pack scheme によって作成した. 構造最適化と電子構造の計算は 20 \AA の真空層と 6 原子層のスラブ構造を持つスーパーセルを用いた. 状態密度(DOS)のプロットには 0.25 eV の Gaussian broadening を適用し, d バンド中心 ϵ_d は次の式によって計算した.

$$\varepsilon_d = \int_{-\infty}^0 E \rho_d(E) dE / \int_{-\infty}^0 \rho_d(E) dE$$

ここで ρ_d は d バンドの状態密度である。

2.2.3. 触媒反応

H₂-D₂ 交換反応は閉鎖循環型反応装置を用いて行った。U 字型石英反応管に活性炭(290 mg)で希釈した Pd 系金属間化合物触媒(10 mg)を充填し、15 kPa の H₂ を循環させ、873 K にて 30 min 還元前処理を行った。反応は 2.5 kPa の H₂ と 2.5 kPa の D₂ の混合気を所定の温度に設定した触媒層に導入することによって開始した。生成物の定量は四重極型質量分析計(MKS MicroVision2)を用いて行い、転化率は生成物 HD の割合(HD/(H₂ + HD + D₂))によって求めた。活性化エネルギーの導出には低転化率領域(<20%)における反応速度を用いた。

2.3. 結果と考察

2.3.1. Pd 系金属間化合物および合金のキャラクタリゼーション

調製した Pd 系金属間化合物の XRD パターンを Fig. 2.1 に示す. いずれの触媒においても目的の金属間化合物相($\text{Pd}_{25}\text{Ge}_9$, $\text{P}\bar{3}$; Pd_3Nb , $I4/mmm$; Pd_3Pb , $\text{Pm}\bar{3}m$; Pd_3Si , Pnma ; Pd_3Sn , $\text{Pm}\bar{3}m$; Pd_3Ti , $\text{P6}_3/mmc$; Pd_3Zr , $\text{P6}_3/mmc$)および合金相 ($\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$, $\text{Fm}\bar{3}m$; $\text{Pd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$, $\text{Fm}\bar{3}m$)が単一相で得られた.

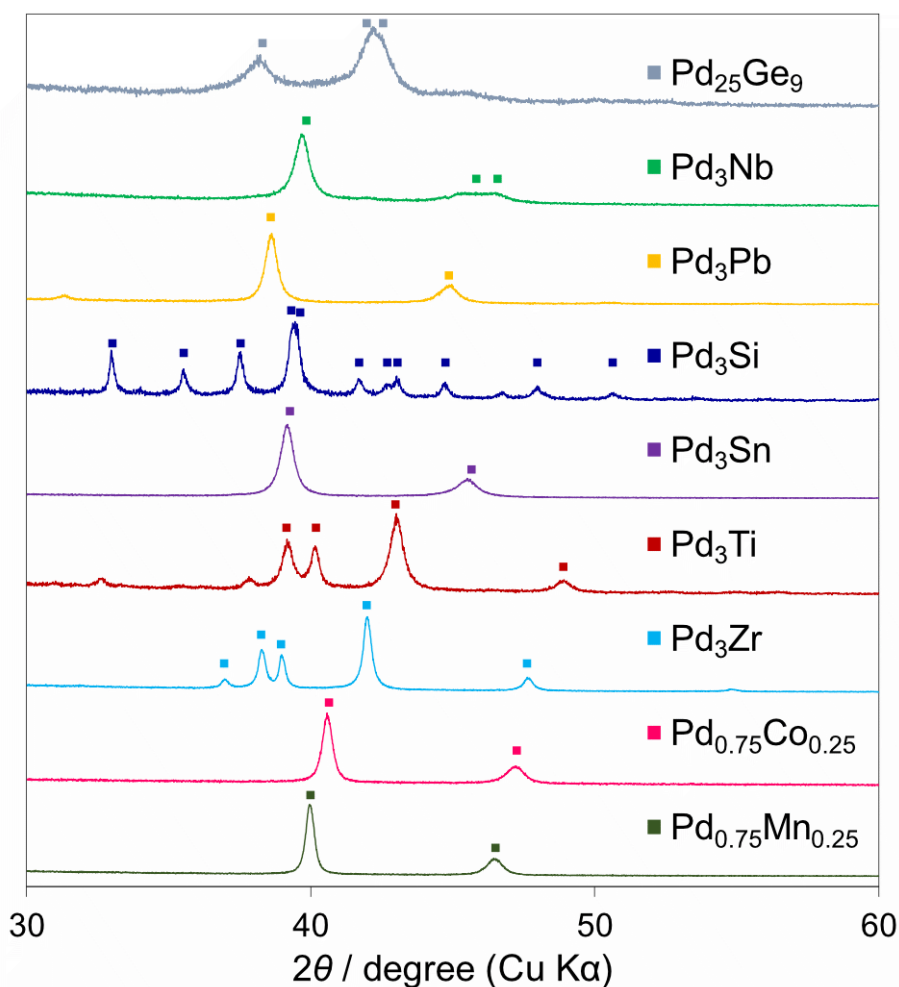


Fig. 2.1. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金の XRD パターン

次に触媒の電子状態について XPS を用いて測定した. それぞれの触媒での Pd 3d_{5/2} 領域の XPS スペクトルを Fig. 2.2 に, 第二金属の内殻準位の XPS スペクトルを Fig. 2.3 に示す. 調製した Pd 系金属間化合物の中で, Pd₃Nb と Pd₃Ti の第二金属である Nb と Ti はいずれも完全に酸化されていた. 先行研究において, 当研究室では Pd₃Nb と Pd₃Ti 中の Nb と Ti は ppb レベルの酸素によって容易に酸化され, 酸化物を形成することを報告している³⁵. よって本研究でも Pd₃Nb と Pd₃Ti は調製時に酸化されていると考えられる.

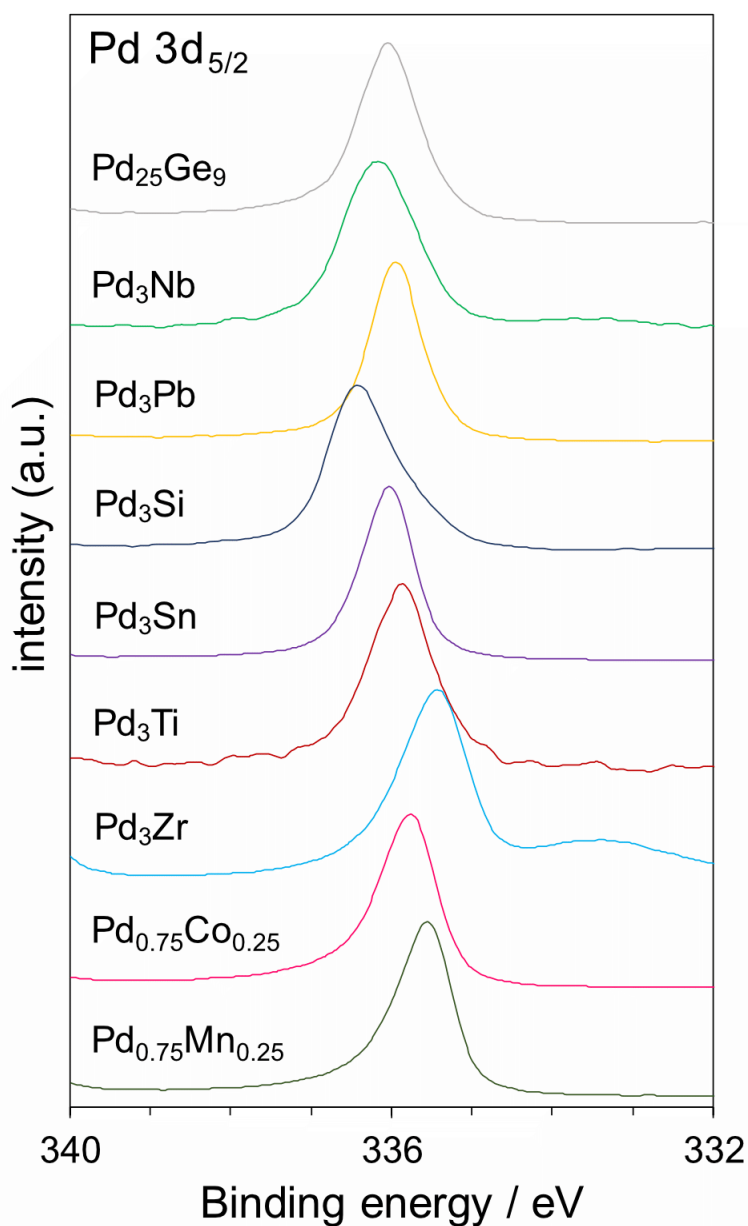


Fig. 2.2. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金の Pd 3d_{5/2} 領域の XPS スペクトル

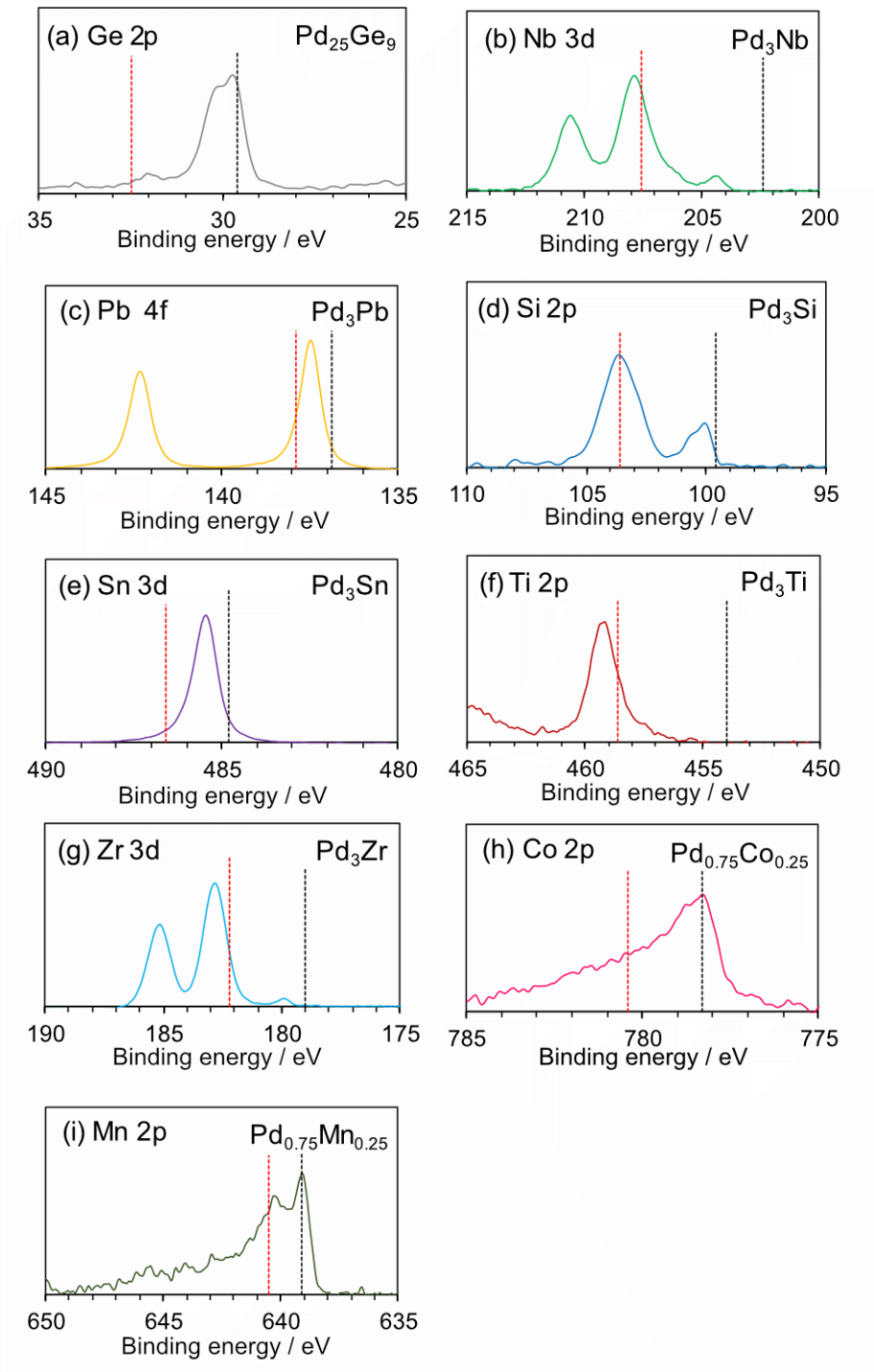


Fig. 2.3. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金の第二金属の XPS スペクトルとそれぞれの 0 価(黒点線), 酸化物(赤点線)のリファレンスピーク位置

それぞれの触媒の価電子帯領域の XPS スペクトルを Fig. 2.4 に示す. 0-6 eV 付近のピークは遷移金属の d 電子からの放出に帰属される. 調製した金属の中で, Pd₃Nb と Pd₃Ti は E>6 eV の領域にショルダーが存在する. これは O 2p 電子によるものであり^{36,37}, 第二金属が酸化されていること(Fig. 2.3)を支持している. その他の金属間化合物は合金(Pd_{0.75}Co_{0.25}, Pd_{0.75}Mn_{0.25})と比較して価電子帯バンドがフェルミ準位から遠ざかる方向にシフトしている. 典型金属元素との金属間化合物は Pd と第二金属の共有結合性が強いいため, 価電子帯バンド構造が変化したと考えられる. 一方, Pd_{0.75}Co_{0.25} および Pd_{0.75}Mn_{0.25} の価電子帯バンド構造は Pd 単金属のものと比較して顕著な違いは見られなかった. よって金属間化合物は合金よりも電子構造が多様性に富んでおり, 電子状態と触媒特性との相関を求めるための触媒材料として適している.

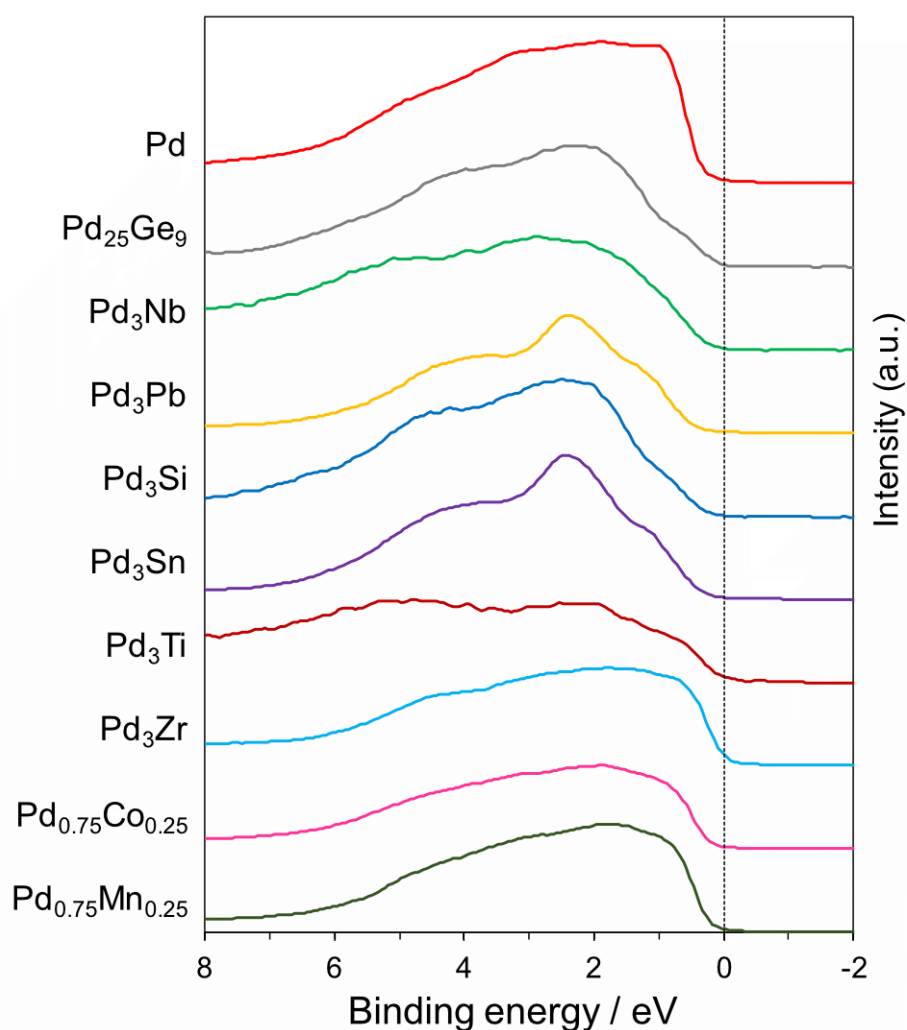


Fig. 2.4. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金の価電子帯の XPS スペクトル

2.3.2. 調製した触媒による H₂-D₂ 交換反応

Pdを用いたときの各温度におけるH₂-D₂交換反応中のHD割合の経時変化をFig. 2.5に示す. 各触媒における反応初期のHD生成速度のアレニウス型プロットをFig. 2.6に示し, 見かけの活性化エネルギーをTable 2.1にまとめる. 金属間化合物は多様な反応速度を示し, Pd単金属と比べて, Pd₃Zrは高い反応速度を示したが, それ以外の金属間化合物では反応速度が低下した. 反応速度の顕著な低下は合金触媒ではいずれも観察されなかったことから, 金属間化合物の活性低下の要因の一つは規則的な原子配列によるPd-Pdアンサンブルサイト数の減少(希釈)の影響であると考えられる. また, 同じ結晶構造(P6₃/mmc)を持つPd₃TiとPd₃Zr, およびPm $\bar{3}$ mのPd₃PbとPd₃Snの反応速度がそれぞれ大きく異なるため, H₂-D₂交換反応に対する活性は結晶構造ではなく電子状態に大きく影響されると考えられる.

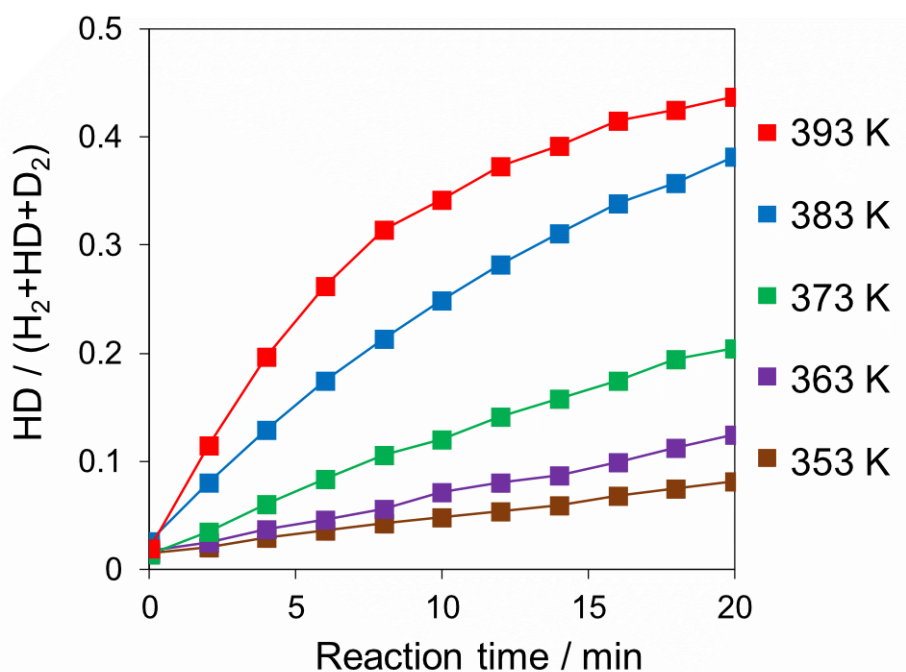


Fig. 2.5. 非担持 Pd 上での各反応温度における H₂-D₂ 交換反応の HD 割合の経時変化

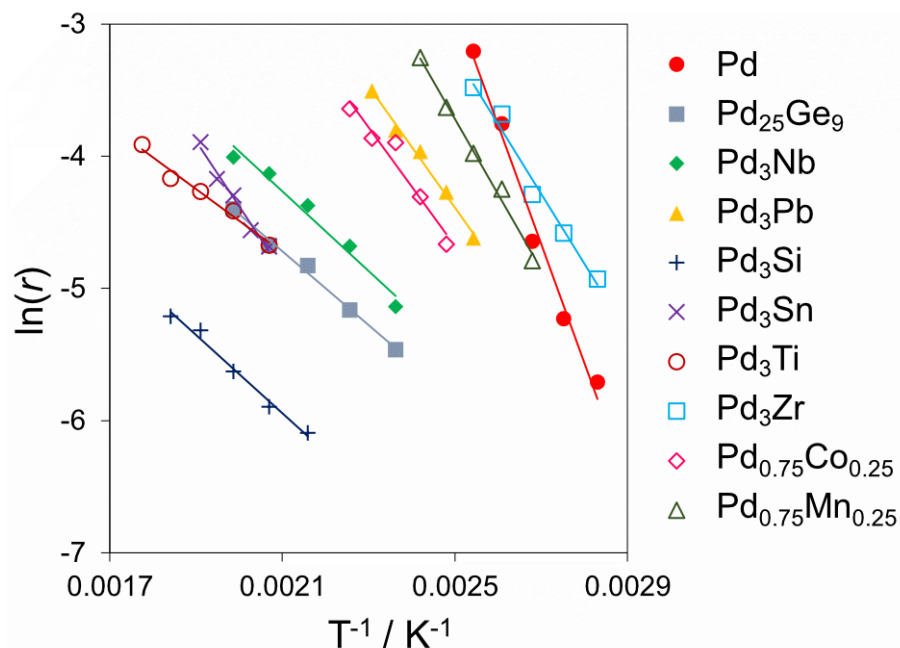


Fig. 2.6. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金上での H₂-D₂ 交換反応の初期転化速度のアレニウス型プロット

Table 2.1. Pd 系金属間化合物および合金の空間群, H₂-D₂ 交換反応のみかけの活性化エネルギー, d バンド中心, Pd 3d_{5/2} ピークトップ位置, 最近接 Pd-Pd 原子間距離

Catalyst	Space group	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\epsilon_d - E_{\text{fermi}}/\text{eV}$	Pd 3d _{5/2} /eV	Pd-Pd/Å
Pd	Fm $\bar{3}m$	74.7	-2.89	335.7	2.75
Pd ₂₅ Ge ₉	P $\bar{3}$	23.2	-3.12	336.1	2.64
Pd ₃ Nb	I4/mmm	25.1	-3.32	336.2	2.75
Pd ₃ Pb	Pm $\bar{3}m$	38.3	-3.03	335.9	2.85
Pd ₃ Si	Pnma	24.5	-3.26	336.4	2.74
Pd ₃ Sn	Pm $\bar{3}m$	41.3	-3.10	336.0	2.81
Pd ₃ Ti	P6 ₃ /mmc	20.0	-3.36	335.9	2.67
Pd ₃ Zr	P6 ₃ /mmc	43.9	-2.79	335.4	2.81
Pd _{0.75} Co _{0.25}	Fm $\bar{3}m$	37.3	-2.90	335.8	2.73
Pd _{0.75} Mn _{0.25}	Fm $\bar{3}m$	47.4	-2.79	335.6	2.76

2.3.3. H₂-D₂ 交換反応の活性化エネルギーと触媒作用発現因子

次に H₂-D₂ 交換反応の活性化エネルギーを決定している因子について検討する. それぞれの触媒における活性化エネルギー E_a と (a) Pd 3d_{5/2} ピークトップの値および (b) 最近接 Pd-Pd 原子間距離の関係を Fig. 2.7 に示す. いずれの指標も活性化エネルギーとの間に明確な相間を示さなかった. 一方, Fig. 2.8 に示すように, 価電子帯のバンド構造から求めた d バンド中心 ϵ_d と E_a の間に相関が見られた. よって, H₂-D₂ 交換反応の活性化エネルギーは d バンド構造によって支配されていることが示唆された.

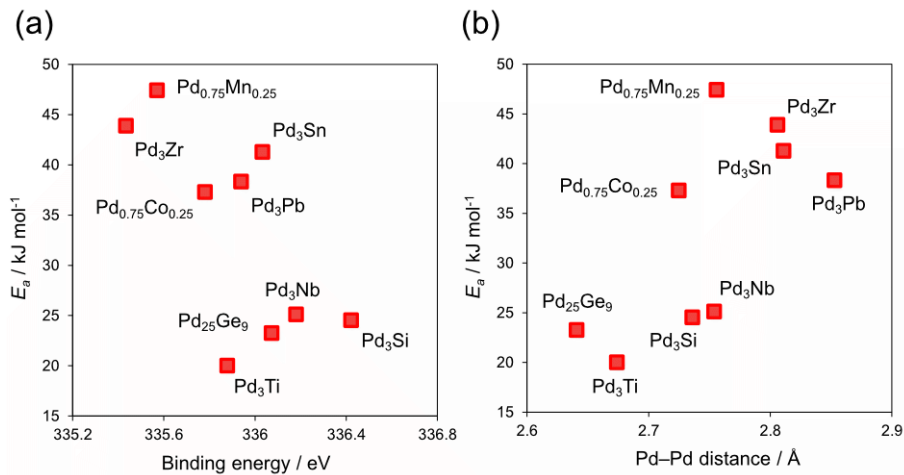


Fig. 2.7. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金上での H₂-D₂ 交換反応の活性化エネルギーと (a) Pd 3d_{5/2} ピークトップの値および (b) 最近接 Pd-Pd 原子間距離との関係

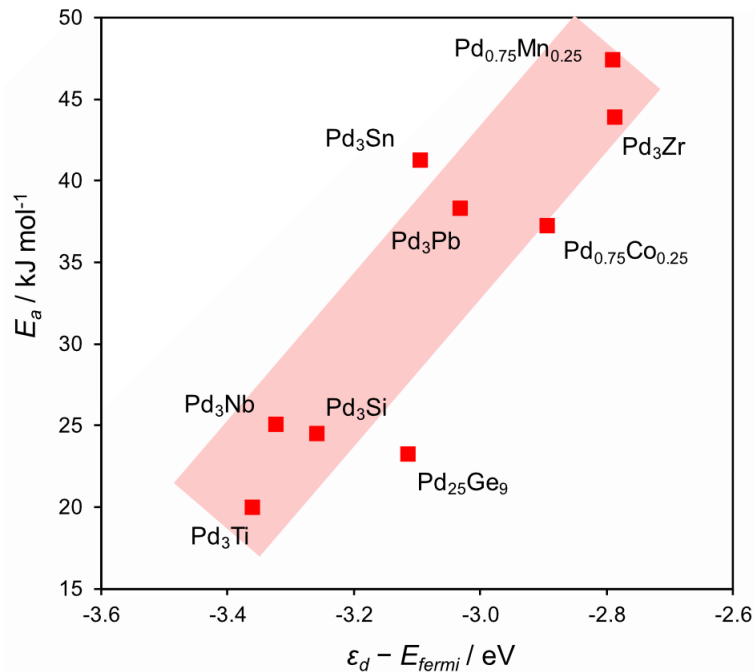
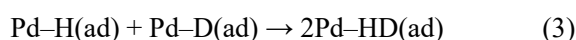
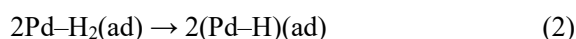
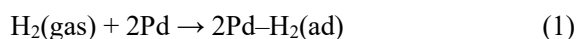


Fig. 2.8. 非担持 Pd 系金属間化合物および合金上での H₂-D₂ 交換反応の活性化エネルギーと d バンド中心の関係

一般的に、水素化反応条件において、Pd 触媒は水素のサブサーフェス領域への拡散によって Pd ヒドリドを形成するため、反応中に触媒特性が大きく変化することが知られている。しかし、Pd 系金属間化合物においては、水素のバルクへの拡散障壁が高いため、Pd ヒドリドの形成が抑制されることが知られている。そこで、本研究の反応条件においても Pd ヒドリド形成の影響は無視することができ、H₂-D₂ 交換反応は表面上の Pd サイトによってのみ進行すると考えられる。また、O'Brienらは PdCu を用いた H₂-D₂ 交換反応の速度論的検討について報告しており、PdCu 上において、水素分子の解離吸着の活性化エネルギーが 0 であることを示した³⁸。Fig. 2.9 に示したように、H₂-D₂ 交換反応の素過程は以下のように考えられる。



(1)および(2)の水素の解離吸着の活性化エネルギーはほぼ 0 である。同様に(4)の HD の脱離についても解離吸着の逆反応であり活性化エネルギーはほぼ 0 である。よって、反応全体の律速段階は(3)の水素原子の再結合であり、この段階の活性化エネルギー(E_a)は水素原子の吸着エネルギー(E_{ads})と等しいとみなせる。よって、d バンド中心のシフトに伴う活性化エネルギーの変化(Fig. 2.8)は、水素原子の吸着エネルギーが d バンド中心の位置によって支配されていることを示唆している。

d バンド中心のシフトが吸着エネルギーに影響を及ぼすメカニズムについて、概略図を Fig. 2.10 に示す。水素分子が Pd サイト上に解離吸着すると、結合性 σ 軌道と反結合性 σ^* 軌道を持つ Pd-H 結合が形成される。Pd 単金属と比較して、d バンド中心が低エネルギー側(フェルミ準位から遠ざかる方向)にシフトしている金属間化合物の場合、赤で示すように、フェルミ準位以下に存在している σ^* 反結合性軌道の占有率が増加する。そのため、Pd-H 結合エネルギーが低下し、水素原子の吸着エネルギーが低下すると考えられる。前述したように H₂-D₂ 交換反応の活性化エネルギーは水素原子の吸着エネルギーと等しいため、反応全体の活性化エネルギーが低下する。

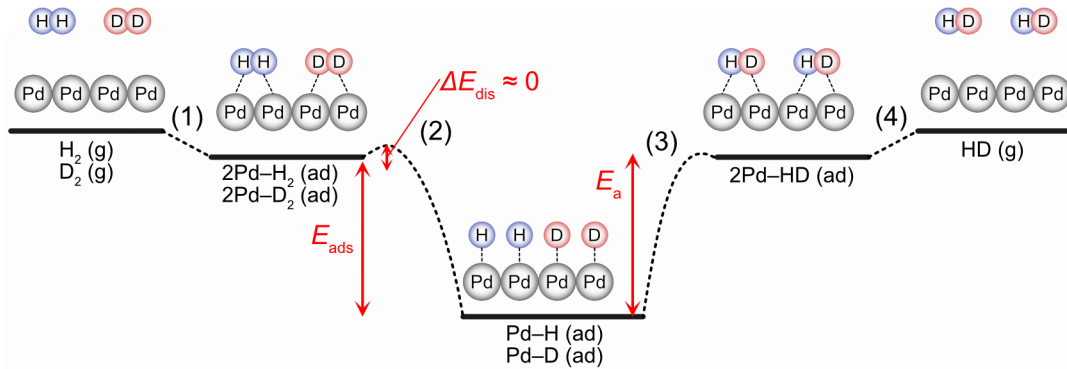


Fig. 2.9. Pd 上での $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応におけるエネルギーダイアグラム

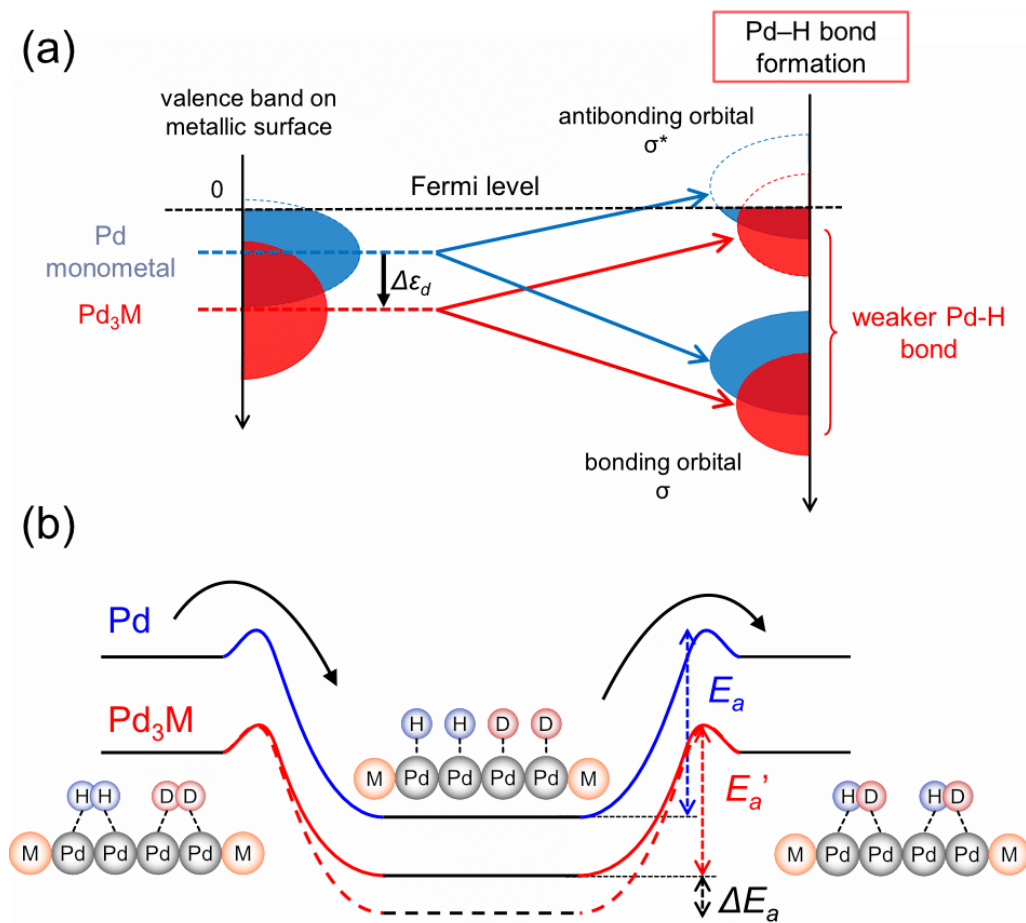


Fig. 2.10. (a)金属間化合物形成による d バンド中心のシフトが Pd-H 結合の σ 結合性軌道および σ^* 反結合性軌道の占有率に与える影響 (b) Pd モノメタルおよび Pd 系金属間化合物上での $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応におけるエネルギーダイアグラム. 図中黒点線は第二金属の影響を除いたと仮定した時の水素の吸着エネルギー

2.3.4. DFT 計算による触媒の電子状態と触媒作用発現因子の推定

次に DFT 計算を用いて Pd 系金属間化合物および合金の電子状態と水素の吸着状態について検討した。はじめに, Pd₃Sn を例として, 結晶面が電子状態に与える影響を Fig. 2.11 に示す。Pd₃Sn(110), (100), (111)の DOS 構造はほとんど変化しなかった。計算面として Pd₂₅Ge₉, (300); Pd₃Nb, (112); Pd₃Pb, (111); Pd₃Si, (110); Pd₃Sn, (111); Pd₃Ti, (001); Pd₃Zr, (001); Pd_{0.75}Co_{0.25}, (111); and Pd_{0.75}Mn_{0.25}, (111)をそれぞれ用いた。また, Pd₃Sn(111)について, 原子層が 4, 6, 8 レイヤーのスラブを用いて DOS 構造を計算した結果から, 6 原子層以上のスラブで DOS 構造がほぼ一定になることが示された。よって, 本研究では 6 原子層のスラブを用いて DOS 構造の計算を行った。

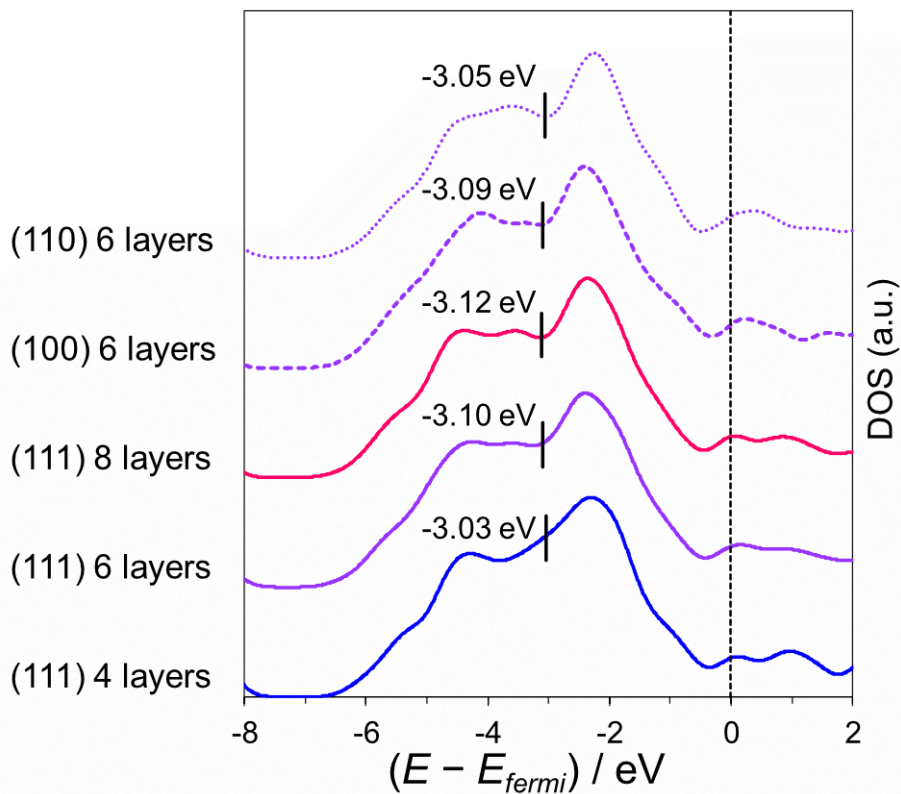


Fig. 2.11. Pd₃Sn の DOS 構造と d バンド中心に及ぼす結晶面((111), (100), (110))および (111)面の原子層数(4, 6, 8)の影響

それぞれの触媒表面上で計算により求めた DOS 構造と XPS スペクトルの価電子帯バンド構造の比較を Fig. 2.12 に示す. $\text{Pd}_{25}\text{Ge}_9$, Pd_3Pb , Pd_3Si , Pd_3Sn の DFT 計算による DOS 構造と XPS による価電子帯バンド構造はよく一致した. これは計算に用いたモデル表面と実際に得られた表面構造がよく一致していることを示唆しており, 金属間化合物に特徴的な均一で規則的な結晶構造に起因すると考えられる. 一方で第二金属が酸化されやすい Pd_3Nb , Pd_3Ti , Pd_3Zr では DOS 構造が XPS スペクトルと異なっており, この原因として O 2p の影響および酸化による表面構造の変化の影響が考えられる. また, 合金の DOS 構造に関して, フェルミ準位近傍のピークの強度が XPS スペクトルよりも強くなっており, これは Mn および Co の d 電子の寄与によるものである. すなわち, 計算値よりも実測値の強度が弱いことは, 実際に得られた表面では Mn および Co の濃度がバルクよりも小さいことを意味しており, 表面上に Pd が偏析していることを示唆している. これは先行研究から得られた結果と一致している. DFT 計算による DOS 構造より求めた d バンド中心の値と XPS スペクトルから求めた d バンド中心の関係を Fig. 2.13 に示す. Pd_3Zr を除いた触媒において, d バンド中心の計算値と実験値におおよそ 1 対 1 の相関関係が見られた. この結果は DFT 計算によって実触媒の電子構造が予測できることを示唆している.

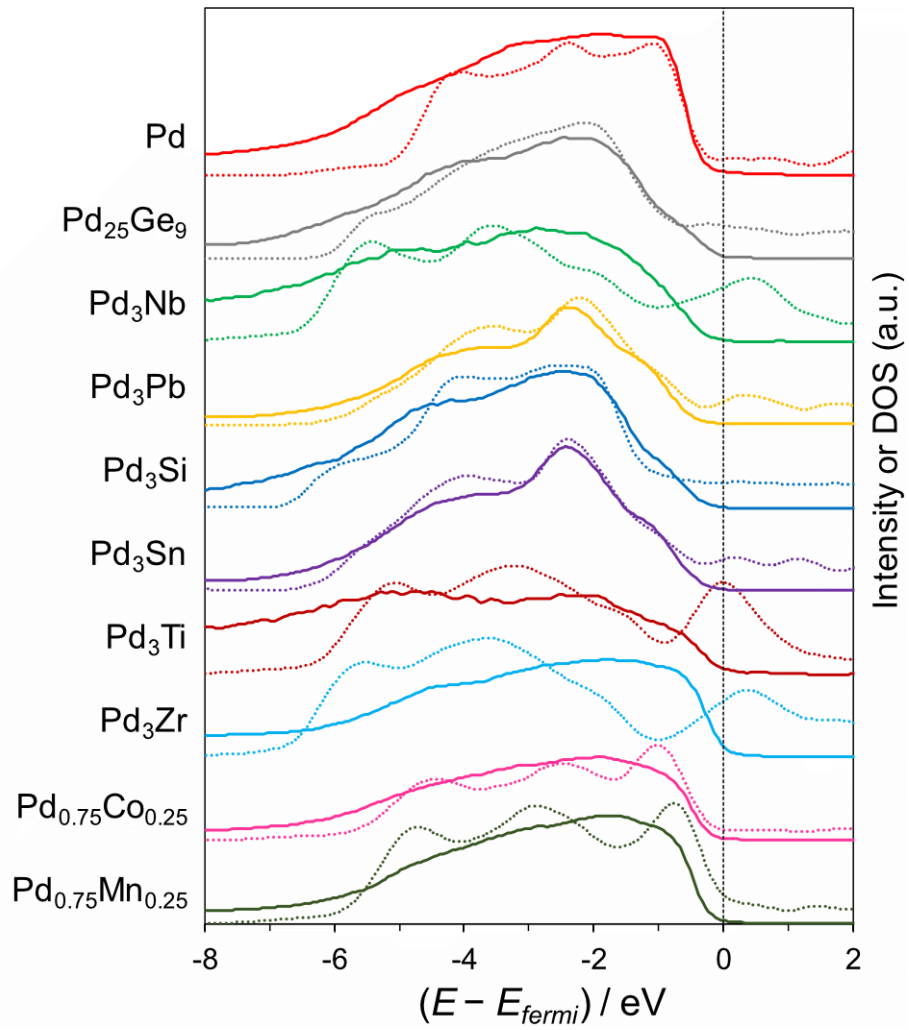


Fig. 2.12. DFT 計算から求めた Pd 系金属間化合物および合金の DOS 構造(点線)と XPS スペクトルから求めた価電子帯バンド構造(実線)の比較

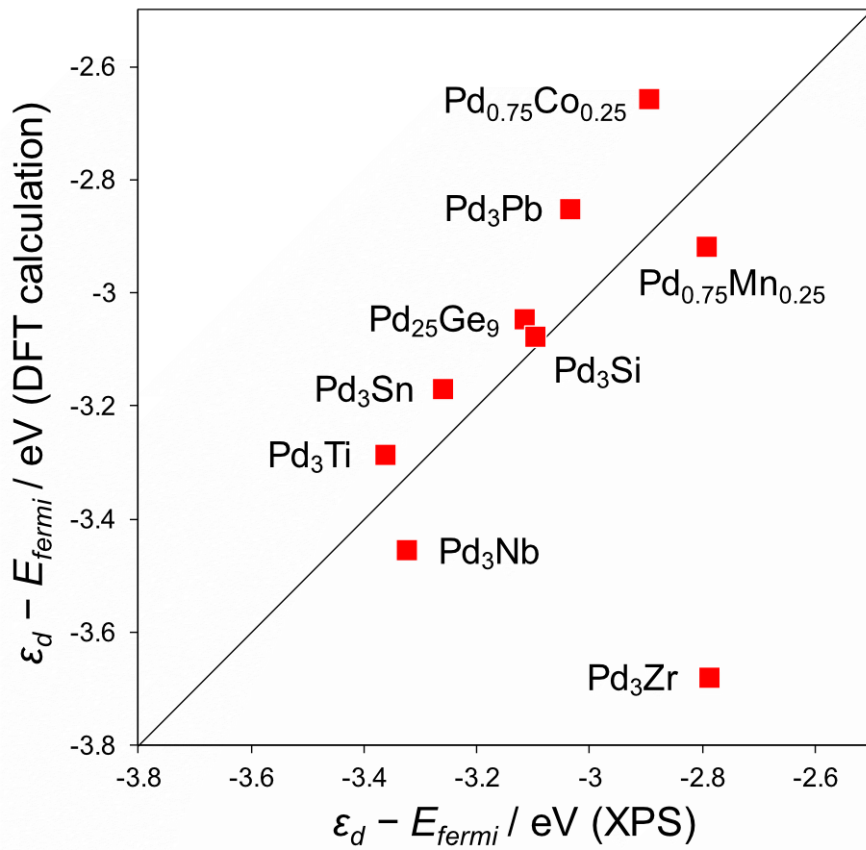


Fig. 2.13. Pd 系金属間化合物および合金の DFT 計算から求めた d バンド中心と XPS スペクトルから求めた d バンド中心の関係

また, Pd_3Zr の d バンド中心は計算値(-3.55 eV)と実測値(-2.79 eV)の差が大きく, DFT 計算によって d バンド構造を再現することができない. これは酸素による Zr の酸化, または Pd および Zr の偏析によるコアシェル構造の構築により, 金属間化合物構造が崩れていることが原因であると考えられる. そこで Pd_3Zr の表面上に露出している Zr を酸化させたモデル($\text{Pd}_3\text{Zr}+\text{O}$), 表面上に Pd が偏析した Pd シェル-Zr コアのコアシェル構造(surf Pd + core Zr), および表面上に Zr が偏析した Zr コア-Pd シェルのコアシェル構造(surf Zr + core Pd)を構築し, DOS 構造の計算を行った. それぞれの d バンド構造と d バンド中心の値を Fig. 2.14 に示す. Zr を酸化させた $\text{Pd}_3\text{Zr} + \text{O}$ のバンド構造は Pd_3Zr のものとほとんど変化がなく, 酸化による d バンド中心のシフトの影響は小さいと考えられる. 一方で表面上に Pd および Zr が偏析したコアシェル構造の d バンド中心はフェルミ準位に近づく方向にシフトし, 実測値の d バンド中心の値に近い. また, Pd_3Zr は $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応に対して Pd 単金属に匹敵する反応速度を示しており, Zr は水素解離能を示さないことを考慮すると, 実際の触媒の構造は Pd が表面上に露出していると推測され, Fig. 2.15 に示すように Pd シェル-Zr コアのコアシェル構造を有していると考えられる. このようなコアシェル構造形成は Pd と Zr の表面エネルギーの差, および Pd_3Zr の安定性に起因し, Pd の表面エネルギーが小さく, Pd_3Zr の安定性が低いときにコアシェル構造が形成される. そこでそれぞれの金属の表面エネルギーを考慮することによってコアシェル構造形成を予測し, 実験値と計算値の d バンド中心の相関関係の改善が期待される. しかし, コアシェル構造を用いて計算した d バンド中心の値は実測値と完全に一致せず, Pd_3Zr の d バンド中心の不一致はコアシェル構造だけでは説明することができない. これは XPS スペクトルから Zr が酸化されていることを考慮すると, 酸化ジルコニウムが電子状態に影響している可能性が考えられる.

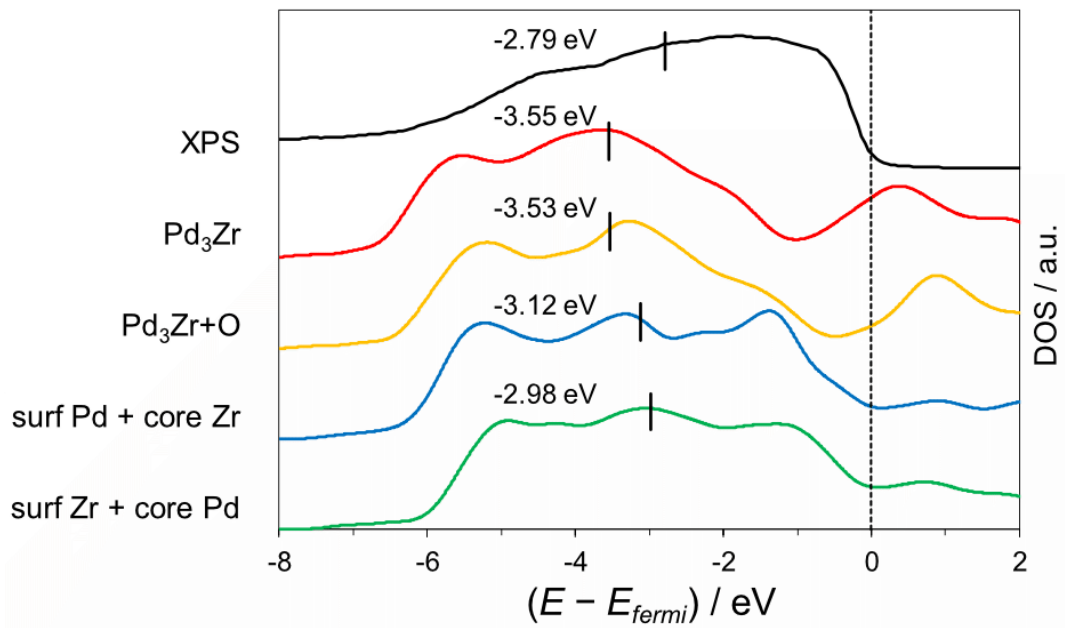


Fig. 2.14. Pd₃Zr における Zr の酸化とコアシェル構造の形成によるバンド構造と d バンド中心の影響

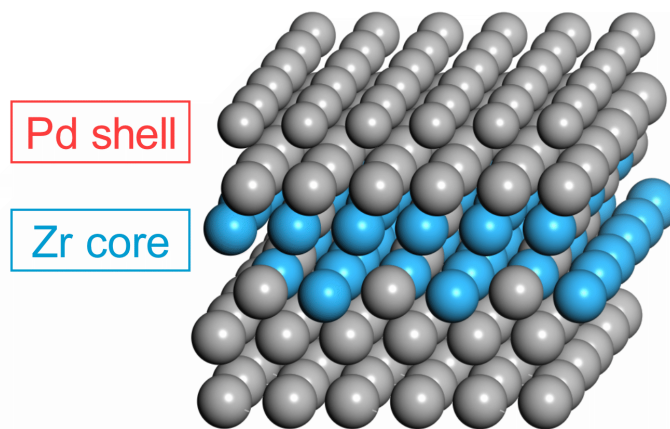


Fig. 2.15. Pd₃Zr における Pd シェル-Zr コアのコアシェル構造

Pd系金属間化合物および合金上での水素の吸着エネルギーをDFT計算により求め、 H_2 - D_2 交換反応における活性化エネルギーを推定した。それぞれの触媒表面上における水素原子の吸着構造をFig. 2.16に示し、水素の吸着エネルギーとDFT計算によるdバンド中心の値の関係をFig. 2.17に示す。実験による活性化エネルギーとdバンド中心の関係(Fig. 2.8)と同様に、DFT計算による水素の吸着エネルギーとdバンド中心にも相関が見られた。金属間化合物形成によるdバンド中心の低エネルギー側へのシフトは水素の吸着エネルギーを低下させ、 H_2 - D_2 交換反応の活性化エネルギーを支配していることが明らかになった。

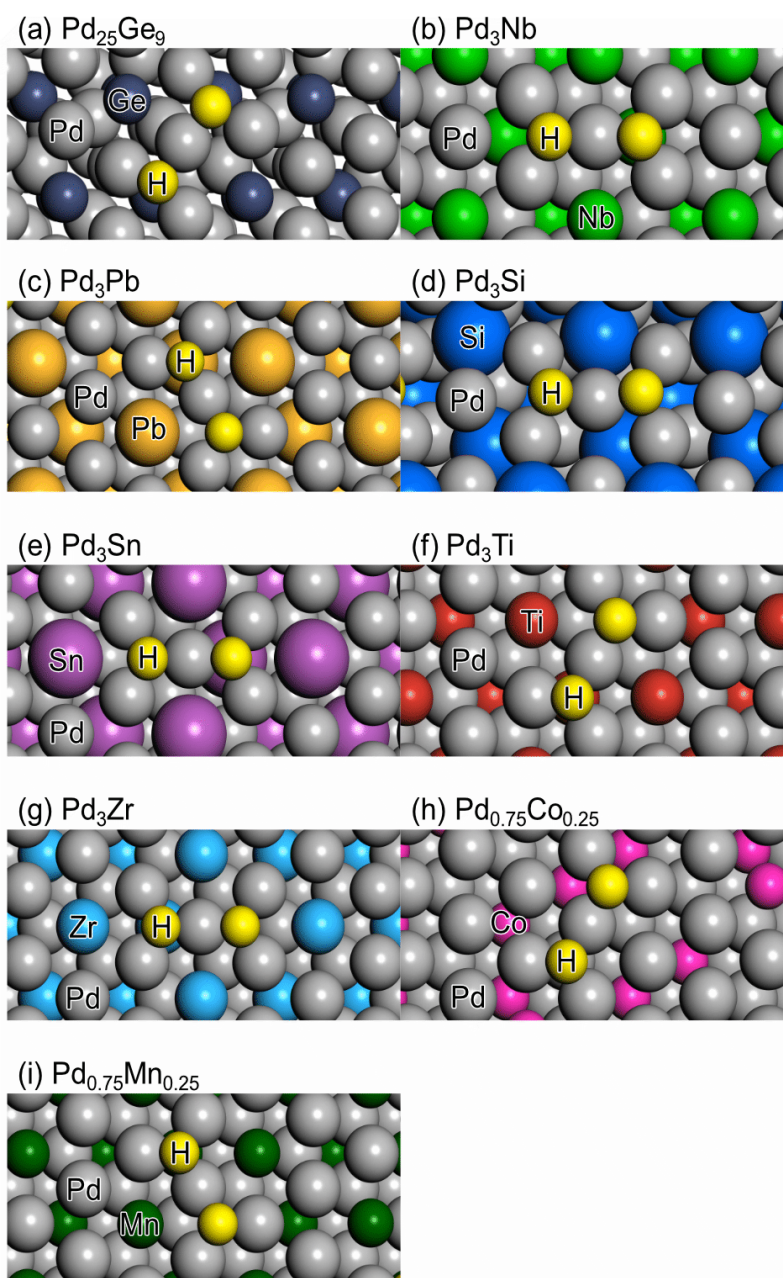


Fig. 2.16. DFT 計算による Pd 系金属間化合物および合金上での水素原子の吸着構造

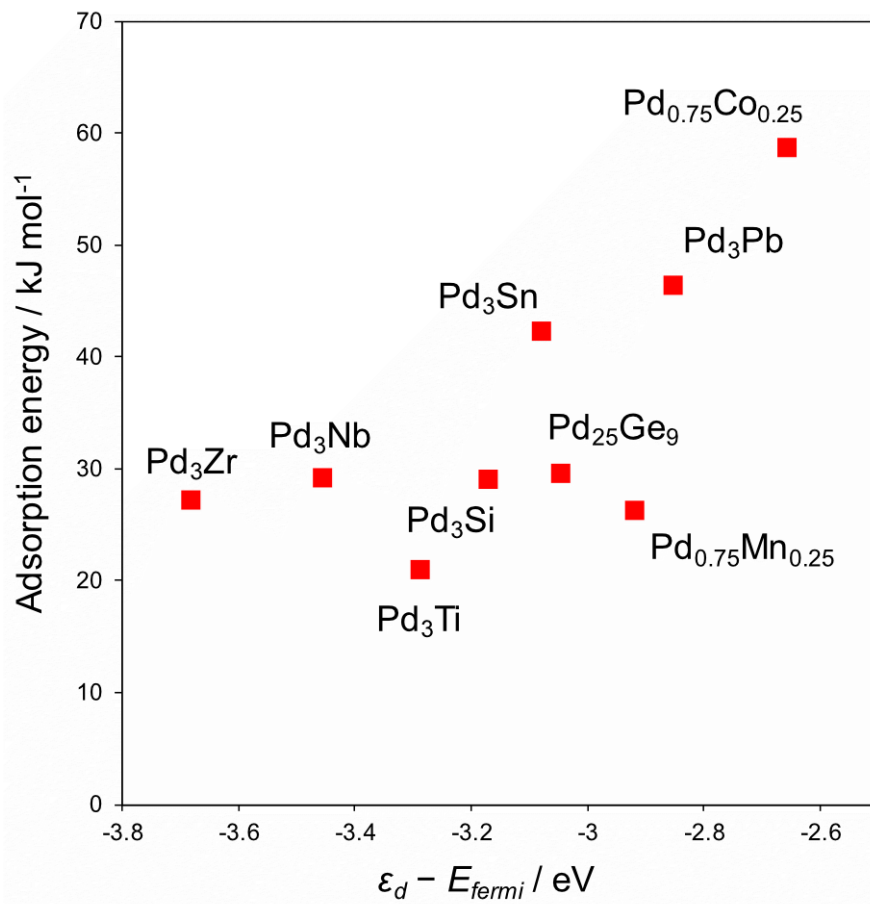


Fig. 2.17. DFT 計算による Pd 系金属間化合物および合金の d バンド中心の値と水素原子の吸着エネルギーの関係

また, d バンド中心のシフトが Pd-H 結合の σ^* 反結合性軌道に与える影響について, Pd-H 結合長の観点から検討を行った(Fig. 2.18). DFT 計算から求めた Pd-H 結合距離と d バンド中心の位置に相関が見られ, これは Pd-H 結合の σ^* 反結合性軌道の占有率が増加による Pd-H 結合距離が大きくなった結果であると考えられる. よって d バンド中心のシフトが Pd-H 結合強度に影響を及ぼし, 水素原子の吸着エネルギーを支配していることが支持された.

以上の結果から, 金属間化合物および合金形成による d バンド中心のシフトは Pd-H 吸着エネルギーに影響を及ぼし, H_2 - D_2 交換反応の活性化エネルギーを支配している.

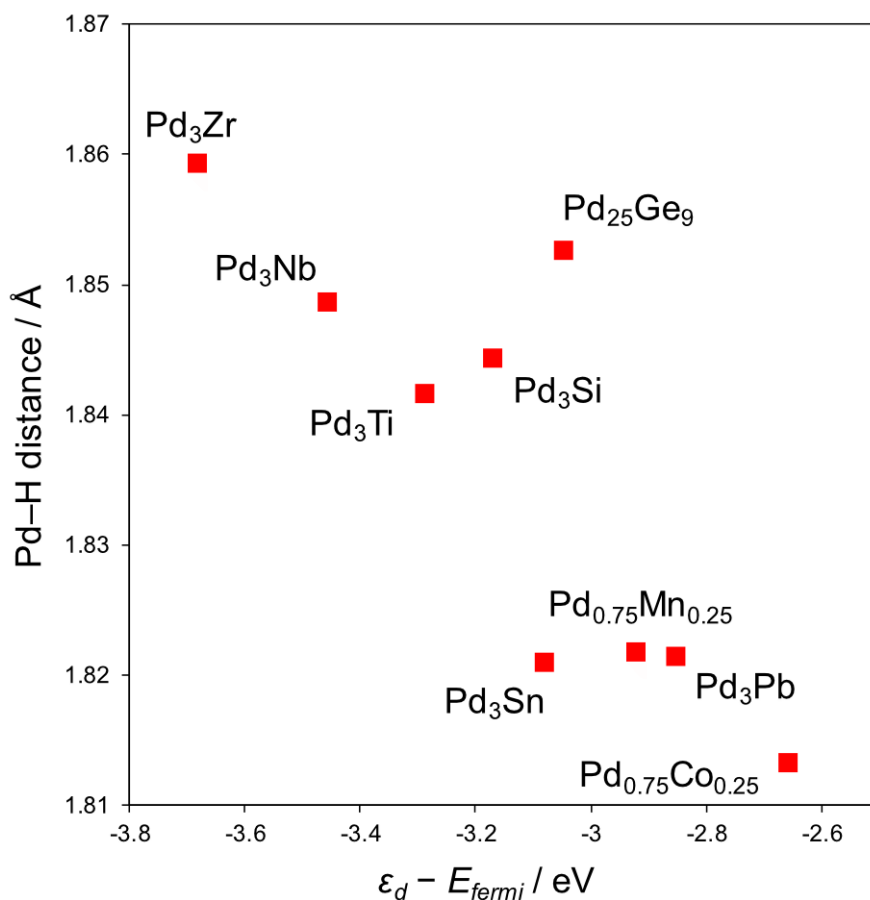


Fig. 2.18. DFT 計算による Pd 系金属間化合物および合金上での Pd-H 結合距離と d バンド中心の関係

2.4. 結言

Pd 系金属間化合物および合金上での $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応について、触媒特性を決定している因子を実験と計算の両面から検討し、d バンド理論の検証を行った。価電子帯領域の XPS スペクトルから求めた d バンド中心と反応の見かけの活性化エネルギーの間に相関が見られ、金属間化合物の形成によって d バンド中心が低エネルギー側にシフトすると、活性化エネルギーが低下した。すなわち、活性化エネルギーは構造的因子ではなく電子的因子が決定していることが明らかとなった。Pd 系金属間化合物上の d バンド中心と活性化エネルギーに相関が見られた原因は次のように推定される。金属間化合物の形成に伴う d バンド中心の低エネルギー側へのシフトにより、Pd-H 結合の反結合性軌道の占有率が増加し、水素の吸着エネルギーが減少する。 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応の活性化エネルギーは水素の吸着エネルギーに等しいため、見かけの活性化エネルギーが低下したと考えられる。また、DFT 計算によって金属間化合物のバンド構造をおおよそ再現することができ、実験的に求めた d バンド中心のシフトによる電子的因子の効果を DFT 計算によって証明できることを明らかにした。この研究は Pd 系金属間化合物の水素化反応について、d バンド理論を実証した最初の報告例であり、金属間化合物を用いた触媒研究において、得られた実験結果と理論計算のギャップをうめるための知見を与える。

3. ガルバニック置換法を用いた Pd 系金属触媒の表面修飾と フェニルアセチレン水素化の触媒特性に及ぼす影響

3.1. 緒言

アルキンやアルケンなどの炭素-炭素多重結合の選択的な水素化は石油化学工業において重要な反応である。例えばエチレン中のアセチレンの除去、ブタジエン中のビニルアセチレンの除去といった基礎原料の水素化精製や、ベンゼンの部分水素化によるシクロヘキセンの生成などが挙げられ、適用範囲は石油化学のバルクケミカルからファインケミカルの製造まで多岐にわたっている。これらの選択的な水素化反応に対して、Pd, Pt, Rh, Ru などの担持貴金属触媒が用いられている。また、第二金属の添加による合金化によって選択性を改善した例が多く報告されており、特に Pd を第一金属とした合金触媒が高い選択性を示すことが知られている。このような合金化による触媒特性の変化は幾何的要因と電子的要因によるものと説明され、それぞれアンサンブル効果とリガンド効果と呼ばれている。アセチレンのエチレンへの選択的水素化に関して、Pd-Ag³⁹, Pd-Cu⁴⁰, Pd-Zn⁴¹ などの合金触媒が有効であることが報告されているが、以下の例のように、これらの触媒系においてはアンサンブル効果の影響が比較的大きいことが知られている。González らは計算化学の手法を用いて、Pd-Ag 触媒上において水素被覆率が低い場合、触媒表面に Ag が偏析し、Pd ダイマーが形成されるが、水素被覆率が高い場合、表面は Pd リッチになり、Ag はサブサーフェスに位置することを示した⁴²。水素被覆率が低いとエチレン選択率が高いという実験結果から、Pd-Ag におけるアセチレンの水素化において、Pd リッチな表面上で完全水素化が進行し、部分水素化は Pd ダイマー上で進行することを示唆している。しかし、アンサンブル効果とリガンド効果がそれぞれ触媒特性に与える影響を明確に区別した研究はほとんど存在していない。一般的に、合金化は幾何構造だけでなく電子状態も変化させるため、アンサンブル効果とリガンド効果を独立して調整することは困難である。また、通常の固溶体合金は結晶構造が母体となる単金属と同じため、幾何構造の種類が少ない。加えて、固溶体合金は周期表において近接する元素同士で形成されることが多いため、電子状態の変化量もあまり大きくない。

金属間化合物は結晶構造が元の金属とは異なり、性質が大きく異なる元素によって形成されるため、合金よりも幾何構造および電子状態の可変性が大きく、特異的な触媒作用を示す。しかし、金属間化合物は構成する元素の組成に応じて結晶構造が一意的に決定される。すなわち、電子状態を修飾するために第三金属を添加した場合、結晶構造も変化するため、それぞれの独立した調整が困難であるという問題点がある。そこで我々は金属間化合物へのガルバニック置換法の適用に着目した。

ガルバニック置換法は金属の還元電位の差を利用した酸化還元反応であり、用いる金属の種類に応じた選択的な置換が可能である^{43,44}。先行研究において、Pt-Fe 合金ナノ粒子に対して Ru

をガルバニック置換すると, Fe と Ru が選択的に置換することが報告されている^{45,46}. しかし, ガルバニック置換は表面エネルギーが不安定である面から進行するため, 置換前後でナノ粒子の形態が変化した研究が多く報告されている⁴⁷⁻⁴⁹. このような粒子の形態変化は金属間化合物を母体として用いることによって抑制できると期待される. 例として PdZn と Pb イオンのガルバニック置換の模式図を Fig. 3.1 に示す. PdZn と Pb イオンを接触させると Zn が酸化されて表面から溶出し, Pb イオンが還元されて表面上に析出する. その際, Pd は Zn や Pb よりもイオン化しにくいいため, ガルバニック置換において Pd の表面配列は維持されると考えられる. さらに Pd がナノ粒子内部で支持体として作用することにより, 内部の金属間化合物構造が維持されると期待される. このような手法を用いることによって, 内部の PdZn 構造を維持しながら, 表面上に選択的に第三金属が導入できると考えられる.

この章ではシリカに担持した Pd 系金属間化合物を調製し, ガルバニック置換法を用いて種々の第三金属によって表面修飾した触媒を調製した. 調製した触媒をフェニルアセチレンの選択的水素化に適用し, 内部の金属間化合物構造と表面構造が触媒特性に与える影響について検討した.

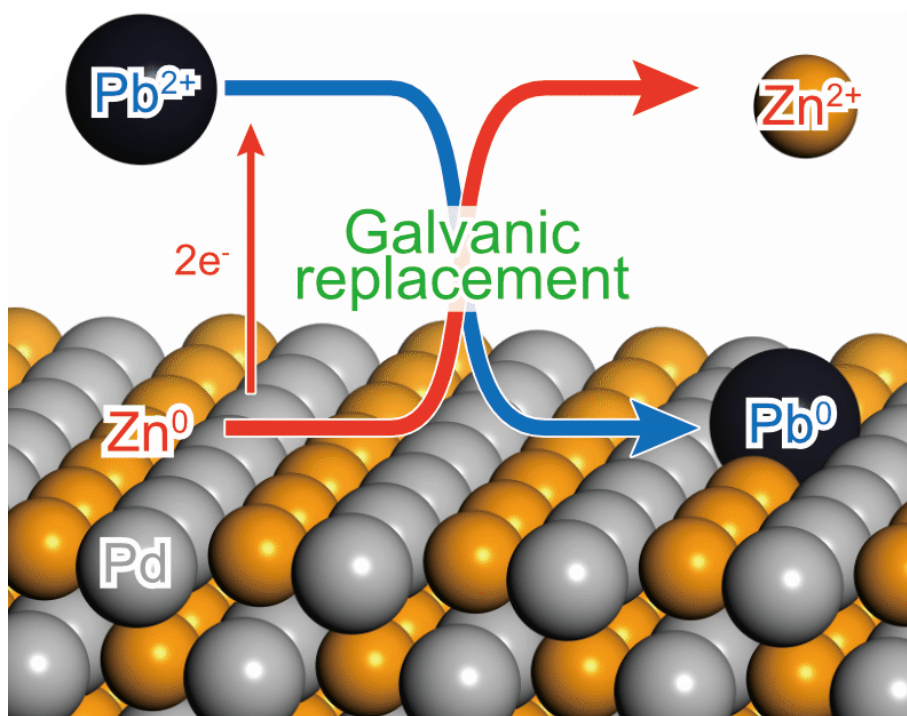


Fig. 3.1. PdZn と Pb イオンによるガルバニック置換の模式図

3.2. 触媒調製, キャラクターゼーション, 反応条件

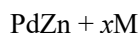
3.2.1. 触媒調製

3.2.1.1. シリカ担持 Pd 系金属間化合物の調製

Pd 系金属間化合物触媒は担体としてシリカ(CARiACT G-6, Fuji Silysia; SBET = 470 m² g⁻¹)を用い, 共浸法によって調製した. 金属前駆体として Pd(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂·9H₂O (Wako, 99%), Zn(NO₃)₂·6H₂O (Kanto, 99%), Ga(NO₃)₃·nH₂O (Wako, 99.9%), In(NO₃)₃·9H₂O (Kanto, 99.9%), SnCl₂ (Kanto, 97%), SbCl₃ (Kanto, 98%), Pb(NO₃)₂·3H₂O (Kanto, 99.5%), and Bi(NO₃)₃·5H₂O (Kanto, 99.5%)をそれぞれ用い, Pd 担持量は 3 wt%とした. 金属溶液をシリカに滴下後, 混合物を一晩密封した後にホットプレート上で乾燥させ, 水素気流下にて 800°C, 1 h 還元処理を行った.

3.2.1.2. ガルバニック置換

100 mg の PdZn/SiO₂ を三ツロフラスコに入れ, 水素気流下 400°C にて還元前処理を行い, 表面酸素を取り除いた. フラスコ内をアルゴンで置換し, 脱気した第三金属前駆体水溶液 10 mL を加え, 90°C, 18 h 攪拌し, ガルバニック置換を行った. 得られた触媒は遠心分離によって回収し, H₂O によって洗浄, 減圧乾燥を行った. 以降, 調製した触媒は次のように表記する



ここで M は置換した第三金属の種類を表しており, x は Pd の物質量を 1.0 としたときの添加した M の物質量を表している.

3.2.2. キャラクターゼーション

3.2.2.1. 粉末 X 線回折(XRD)

RIGAKU 製 SmartLab および Bruker 製 D8_ADVANCE を用いて触媒の XRD パターンを測定し, 触媒中の結晶相の同定を行った. X 線源には Cu K α 線を用い, 透過法で測定を行った. X 線の出力を 45 kV, 200 mA とし, 測定条件は走査速度 0.2 degree min⁻¹, ステップ角 0.01 degree および回折角 2 θ = 30 – 50 degree とした. 各ピークの同定は ICDD データベース(PDF-2 Release 2012)と比較することにより行った.

3.2.2.2. X 線光電子分光(XPS)

XPS 測定には PHI 5000 VersaProbe (ULVAC PHI)を用いた. 触媒約 0.05 g を 300 kg/cm² でディスク状(直径約 20 mm)に圧縮成型し, 5 mm² 程度の破片にカットした. これを U 字管反応管に詰め, 閉鎖循環系反応装置に接続した. 反応系中を真空排気した後, 前処理として水素を約 15 kPa 導入し, 873 K にて 30 分間還元処理を行った. U 字管出入口を密封した状態で Ar 雰囲気グローブボックス内に移し, 試料片を XPS 測定用セルに移して密封した. このセルを XPS 装置に取り付けて高真空下で試料片を測定室に移動した後, スペクトル測定を行った. 測定は 10⁻⁷ Pa の超高

真空中で、Al K α 線を用い、出力 300 W で行った。なお、C 1s のピーク(285 eV)を Binding Energy の基準として補正を行った。

3.2.2.3. 高角度散乱暗視野法-走査透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)

HAADF-STEM 測定は北海道大学触媒研究所に依頼し、JEOL JEM-ARM200M を用いてナノ粒子の形態の測定を行った。エネルギー分散型 X 線分析(EDX)は EX24221M1G5T を用いて行い、それぞれの元素について EDX 面分析を行った。

3.2.2.4. X 線吸収微細構造(XAFS)

XAFS 測定は Spring-8 BL01B1 にて行い、透過法によって Pd K, Zn K, Pb L₃, Bi L₃ の各吸収端について測定した。Pb のデバイワラー因子を低下させるため、測定は 10 K にて行った。直径 13 mm のペレットに成形した測定試料を水素気流下 400°C および 130°C にて還元処理を行った後、グローブボックス内で測定セルに取り付けた。酸素暴露を避けるため、グローブバックを用いて窒素ガス雰囲気下でクライオスタットに設置し、試料を 10 K に冷却して XAFS 測定を行った。

3.2.2.5. 吸着 CO の赤外吸収スペクトル(CO-FTIR)

日本分光製 FTIR-4200 を用いて触媒表面に吸着した CO の IR スペクトルを測定した。IR セルには真空ラインに接続可能で加熱操作のできる石英製のセルを用い、窓材には CaF₂ を用いた。70 mg 程度の試料を 300 – 400 kg cm⁻² で直径 20 mm 程度のディスク状に成型し、IR セル中に設置した。セル内部を真空排気した後、25 mL min⁻¹ の H₂ を流通させ、400°C まで昇温し、400°C で 1 h 保持することで還元前処理を行った。還元前処理後、400°C で 30 min 真空排気を行い、真空排気を続けながらセルの温度を室温まで冷却した。大気バックグラウンドスペクトルを透過法にて測定後、セル内部に 0.01 – 1 kPa の範囲で段階的に CO ガス(高千穂工業, 99.95%)を導入し、その都度スペクトルを測定した。スペクトルの測定条件は測定範囲 4000 – 1000 cm⁻¹, 分解能 1 cm⁻¹, 積算回数 16 回とした。

3.2.2.6. 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)

ICP 分析は Shimadzu ICPE-9000 によって行った。10 mg または 20 mg の測定試料を王水およびフッ酸溶液を用いて溶解し、メスフラスコを用いて 25 mL または 50 mL に希釈した。元素の定量は標準溶液を用いた検量線によって行った。

3.2.2.7. CO パルス吸着による分散度測定

触媒の分散度は Microtrac BEL BELCAT II による CO パルス吸着量測定から算出した。前処理として 40 mL min⁻¹ の 5% H₂/Ar を流通させ、130°C にて 0.5 h の還元処理を行った。還元後に He を流通させ、吸着水素を取り除き、室温まで冷却した。CO 吸着量は 10% CO/He パルスを触媒層に導入し、下流の CO を TCD によって定量することによって算出した。

3.2.2.8. 第一原理計算(DFT)

DFT 計算は基底関数として Vanderbilt-type ultrasoft pseudopotentials³², 汎関数として revised version of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional (RPBE)^{33,34} を用いた CASTEP code によって行った. カットオフエネルギーは 400 eV, 金属元素のスミアリングは 0.1 eV とした. k 点メッシュは 0.04 \AA^{-1} となるように Monkhorst–Pack scheme によって作成した. 構造最適化と電子構造の計算は 20 Å の真空層と 6 原子層のスラブ構造を持つスーパーセルを用いた. 遷移状態計算は Complete LST/QST 法によって行い, RMS convergence = 0.1 eV/Å とした.

3.2.3. 触媒反応

フェニルアセチレン水素化反応は 2 L のガスバルーンを備えた 50 mL 三ツロフラスコを用いて行った. 10 mg の触媒を水素気流下 130°C にて 45 min 前処理を行い, 室温まで冷却した. 反応は 1 気圧水素雰囲気にて行い, フェニルアセチレン 0.5 mmol, 溶媒として THF 5mL を用いた. 生成物の分析は GC-FID(GC-2025, Shimadzu)によって行い, カラムには Shimadzu GLC, SH-Rtx-1701, $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ を用いた.

3.3. 結果と考察

3.3.1. Pd 系金属間化合物のフェニルアセチレン水素化に対する触媒特性

はじめに、ガルバニック置換に用いる金属間化合物を決定するため、一連の Pd 系金属間化合物($\text{Pd}_m\text{M}_n/\text{SiO}_2$; $M = \text{Bi, Cu, Ga, In, Sb, Sn, Zn}$)を調製した。調製した触媒の XRD パターンを Fig. 3.2 に示す。いずれの触媒においても目的の金属間化合物相が単一相で得られた。

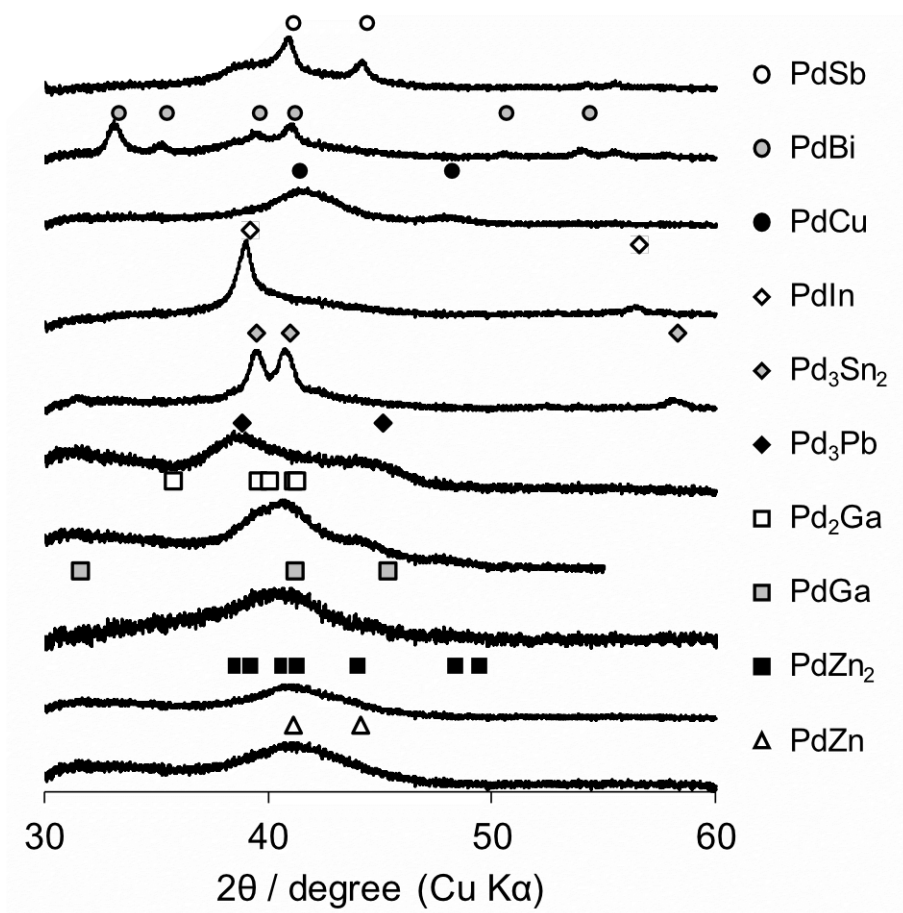


Fig. 3.2. シリカ担持 Pd 系金属間化合物の XRD パターン

Fig. 3.3 に Pd/SiO₂ によるフェニルアセチレン水素化の反応時間に対する転化率とスチレン選択率を示す。触媒特性を定量的に評価するため、反応初期のフェニルアセチレン水素化速度(R₁)、フェニルアセチレン転化率が 100%に達した直後のスチレン水素化速度(R₂)、フェニルアセチレン転化率が 99%以上の領域におけるスチレン収率(Max. ST yield)を求め、比較を行った。加えて、フェニルアセチレン水素化とスチレン水素化の速度比(R₁/R₂)を求め、逐次水素化がどの程度抑制されているかという指標として用いた。

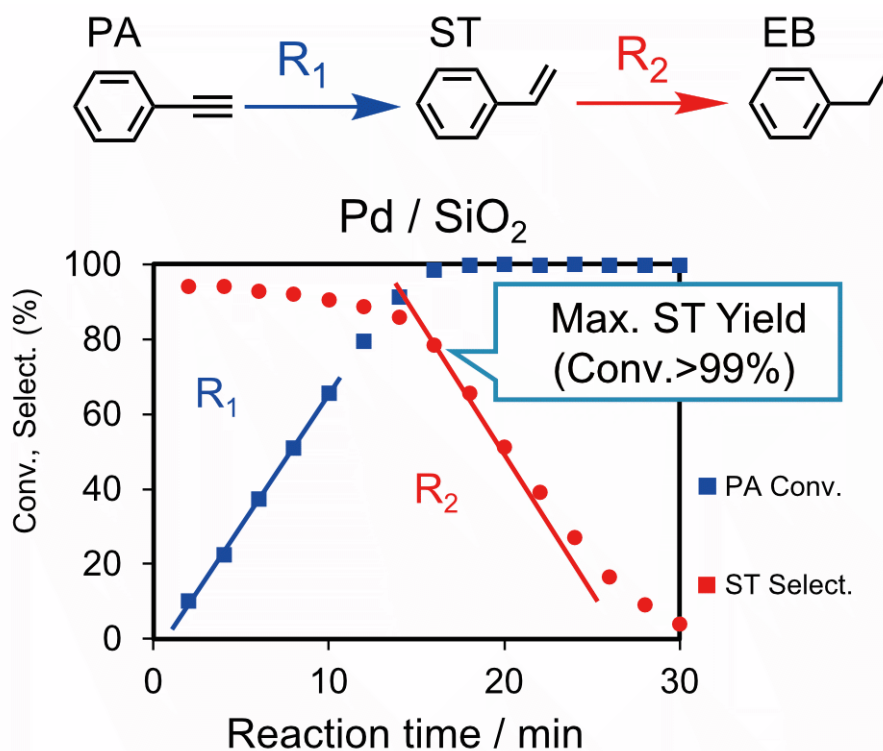


Fig. 3.3. Pd/SiO₂ 上でのフェニルアセチレン水素化におけるフェニルアセチレン転化率とスチレン選択率の経時変化および R₁, R₂ の導出方法

Fig. 3.4 に、Pd 系金属間化合物のフェニルアセチレン水素化に対する触媒特性を示す。調製した触媒の中で、PdIn, Pd₃Sn₂, PdSb, Pd₃Pb および PdBi はほとんど活性を示さなかった。一方、PdCu, PdZn, PdZn₂, PdGa, Pd₂Ga 触媒は高いフェニルアセチレン水素化速度 R₁を示した。これらの結果は、先行研究と一致している^{41,50-53}。しかし、ほとんどの触媒において R₁より R₂の方が高い値を示しており(R₁/R₂<1), スチレン水素化速度の方がフェニルアセチレン水素化速度よりも速くなっている。高い活性を示した触媒の中で、比較的単純な CsCl 型構造を持ち、第二金属である Zn がイオン化されやすい PdZn をガルバニック置換する金属間化合物として選び、第三金属による表面修飾が触媒特性に与える影響について検討する。

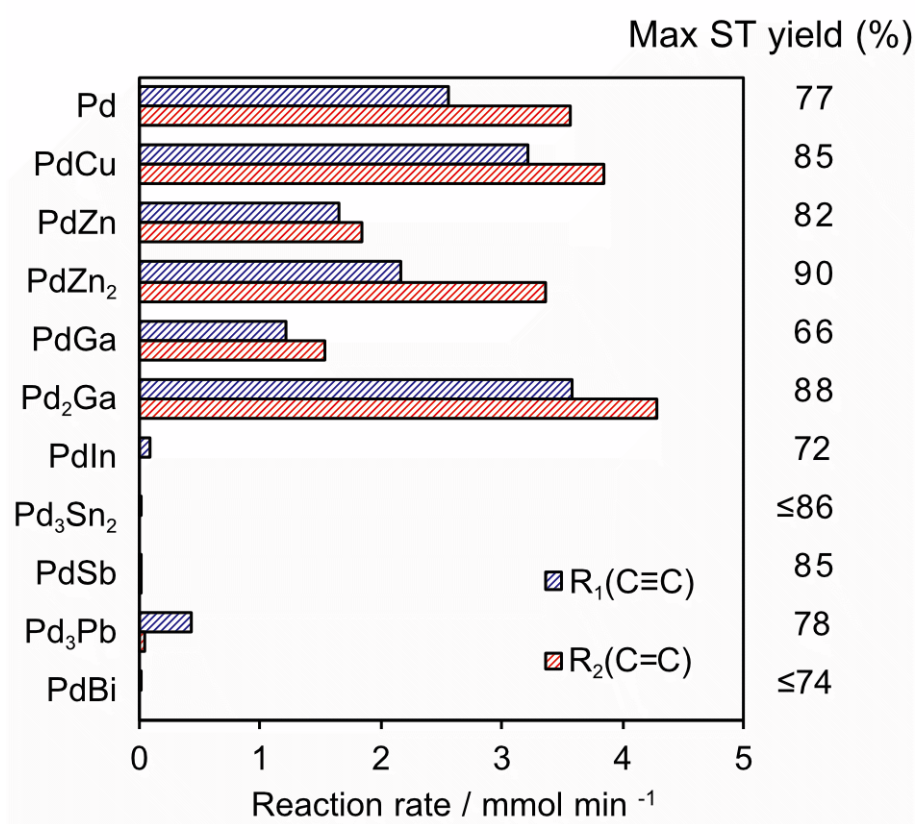


Fig. 3.4. Pd 系金属間化合物上でのフェニルアセチレン水素化におけるフェニルアセチレン水素化速度 R₁, スチレン水素化速度 R₂, 転化率 99%以上でのスチレン収率 Max. ST yield

3.3.2. 調製した触媒のキャラクタリゼーション

ガルバニック置換法を用いて調製した触媒の中で、代表として PdZn + Pb のキャラクタリゼーションを行った。はじめに、ガルバニック置換前後の触媒について ICP から求めた各元素の組成を **Table 3.1** に示す。置換前の PdZn/SiO₂ について、Pd と比較して Zn 量が少なくなっている。これは還元処理中に Zn が揮発したためであると考えられる。ガルバニック置換後の PdZn + 0.2Pb において、添加量とほぼ等しい Pb が担持されていた。さらに Pd 担持量はほとんど変化しなかった一方で、置換前後の Zn 溶出量と置換後の Pb 担持量がおおよそ一致した。また、Pb 添加量を増加させた PdZn + 0.4Pb については Pb 担持量と Zn 溶出量がさらに増加した。これらの結果から添加した Pb は Zn とほぼ量論的に置換したと考えられる。

Table 3.1. ICP によって求めた種々の Pb 添加量における元素組成

Catalyst	元素組成*			
	Pd	Zn	Δ Zn(溶出量)	Pb
PdZn/SiO ₂	1.0	0.91	-	-
PdZn + 0.2 Pb	0.98	0.72	0.19	0.16
PdZn + 0.4 Pb	0.93	0.47	0.44	0.33

*各金属の物質質量について Pd 仕込み量を 1 として表記

バルクの結晶構造を確認するため、ガルバニック置換前後の触媒についてXRD測定を行った。それぞれの触媒のXRDパターンをFig. 3.5に示す。いずれの触媒においてもPdZn金属間化合物固有の回折ピークが観察され、また、置換前後においてピークの形状はほとんど変化しなかった。よってバルクの金属間化合物構造は維持されており、ガルバニック置換によってPd同士やPb同士の凝集は生じていないと考えられる。

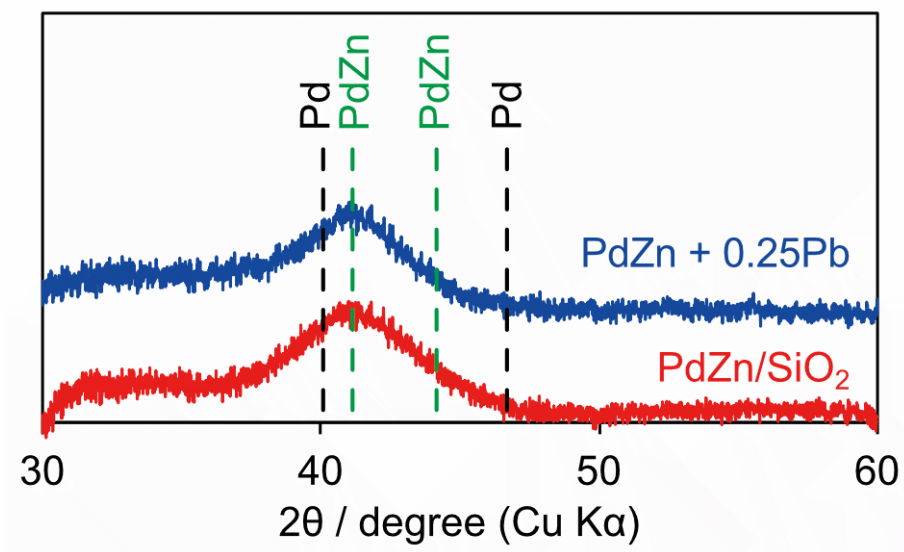


Fig. 3.5. PdZn/SiO₂ および PdZn + 0.25Pb の XRD パターン

次に置換前の PdZn/SiO₂ の TEM および HR-TEM 像を Fig. 3.6 に, Pb 置換を行った後の PdZn + 0.25Pb のものを Fig. 3.7 に示す. 置換前の PdZn/SiO₂ の平均粒子径は 3.0 nm であり, これは Fig. 3.5 の XRD パターンにシェラー式を適用することによって導出した結晶子径の値とおおよそ一致していた. また, HR-TEM 像中の単結晶ナノ粒子の格子縞から求めた面間隔は 0.217 nm であり, PdZn(101)の面間隔 0.219 nm とほぼ一致している. 置換後の PdZn + 0.25Pb の平均粒子径は 3.3 nm であり, ほぼ置換前と等しく, ナノ粒子の形態の顕著な変化も観察されなかったことから, ガルバニック置換中においてナノ粒子の形状は維持されていることが分かった. さらに面間隔(0.224 nm)および HR-TEM 像のフーリエ変換図が置換前の PdZn 金属間化合物構造とおおよそ一致したことから, ナノ粒子内部の構造は金属間化合物構造を維持していると考えられる. さらに, PdZn + 0.25Pb について STEM-EDX 解析を行った(Fig. 3.8). ナノ粒子中のそれぞれの元素のマッピングから, Pd は均一に分散している一方, Zn はナノ粒子中のコア部分に, Pb は表面上に優先的に分布していることが明らかとなった. これはガルバニック置換法によって表面の Zn⁰と Pb²⁺イオンが選択的に置換したことを示唆している.

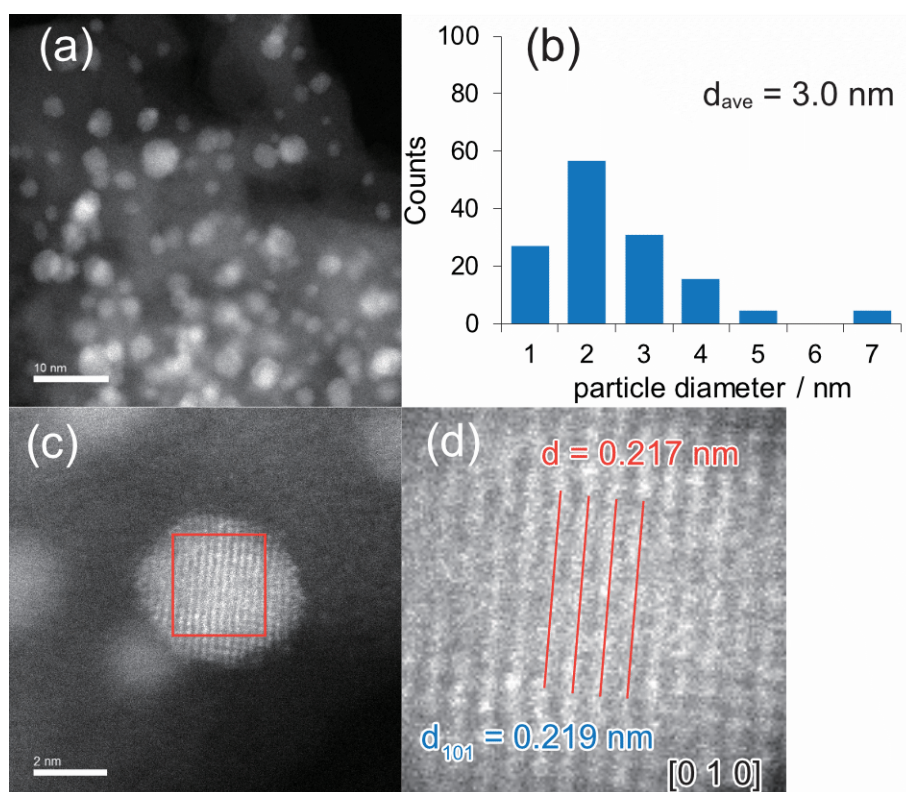


Fig. 3.6. (a)PdZn/SiO₂ の TEM 像(b)PdZn ナノ粒子の粒子径分布と平均粒子径(c)ナノ粒子の HR-TEM 像(d)ナノ粒子の拡大図中の格子面間隔

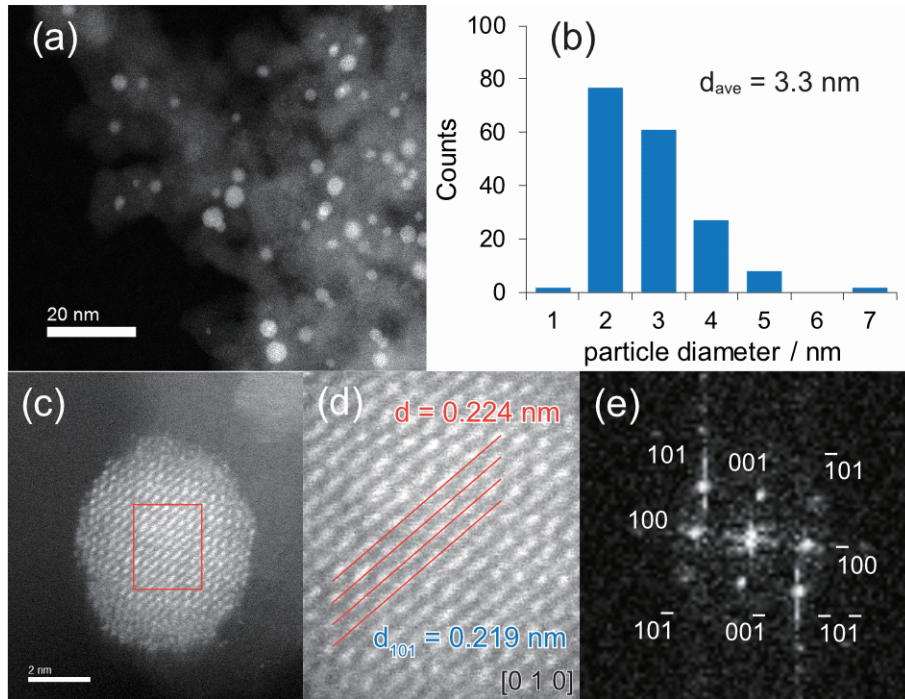


Fig. 3.7. (a)PdZn + 0.25Pb の TEM 像(b)ナノ粒子の粒子径分布と平均粒子径(c)ナノ粒子の HR-TEM 像(d)ナノ粒子の拡大図中の格子面間隔(e)ナノ粒子の高速フーリエ変換図

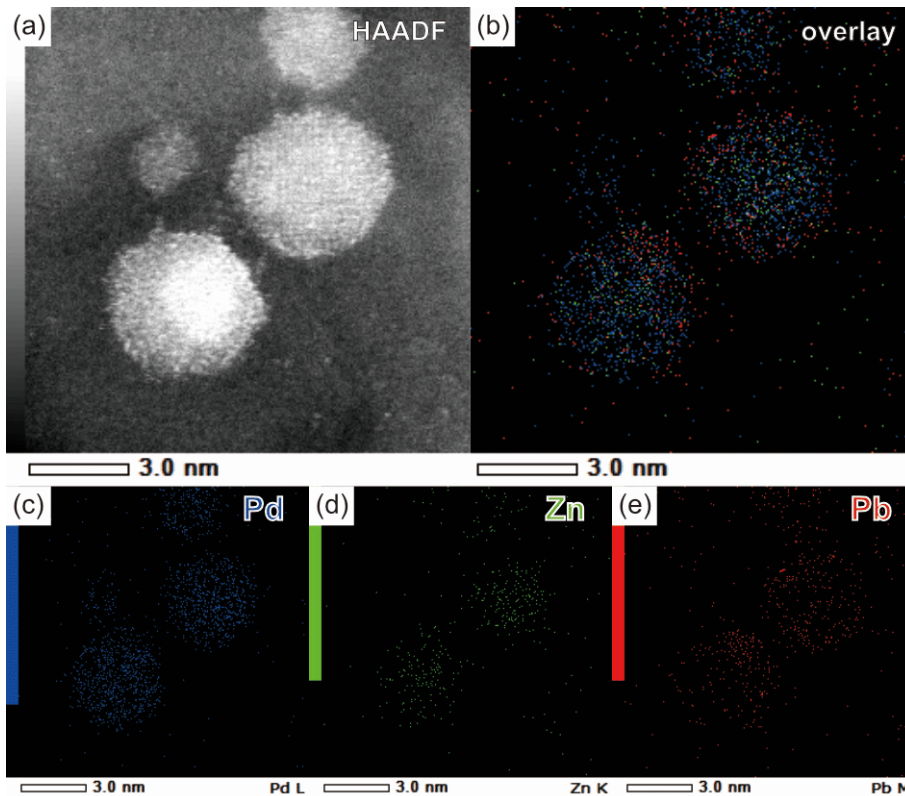


Fig. 3.8. (a)PdZn + 0.25Pb の HAADF-STEM 像, EDX 元素マッピング(c)Pd, (d)Zn, (e)Pb および(b)Pd+Zn+Pb

Pd の表面サイト構造を検証するため、CO を触媒に吸着させ、IR スペクトルの測定を行った。Pb 置換前後の触媒上での吸着 CO のスペクトルを Fig. 3.9 に示す。いずれの触媒においてもニア型吸着 CO に対応する $2080\text{--}2030\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが見られ、Pd アンサンブルサイトに起因する 1980 cm^{-1} 以下のブリッジ型吸着 CO のピーク⁵⁴ は観察されなかった。よってこれらの触媒上では Pd アンサンブルサイトはほとんど存在せず、ガルバニック置換による Pd 表面原子の配列の変化は生じていないものと考えられる。

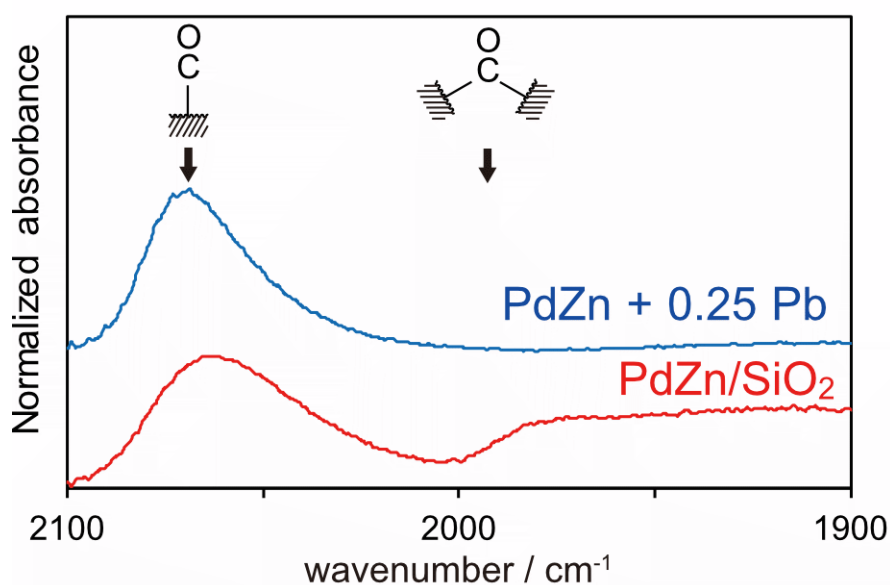


Fig. 3.9. PdZn および PdZn+Pb 上に吸着した CO の FT-IR スペクトル

また、XPS を用いて表面の電子状態、および元素組成について検討を行った。Pb 置換前後の PdZn に加えて、触媒の調製法の影響を明らかにするため、ガルバニック置換した触媒と同等の組成を持つ Pd($\text{Zn}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}$)合金触媒を共浸法によって調製し、Pd $3d_{5/2}$ 領域のピークについて比較を行った(Fig. 3.10)。その結果、ガルバニック置換前後、および合金触媒いずれのピーク位置 (335.0 eV) も変化しなかったことから、Pdの電子状態は顕著に変化していないと考えられる。また、PdZn + 0.25Pb と Pd($\text{Zn}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}$)合金について Ar スパッタリング(2 kV , 30 s)を行い、深さ方向の元素分布を Pb 4f について検討した(Fig. 3.11)。PdZn + 0.25Pb について、Pb に対応するピークがガルバニック置換後に新たに観察され、このピークは Ar スパッタリング後に消失した。一方、Pd($\text{Zn}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}$)合金の Pb ピークはスパッタリング後も変化がなかった。これらの結果から、合金触媒中の Pb はナノ粒子内部にも分布しているが、ガルバニック置換により導入したの Pb は表面上に選択的に存在していると考えられる。

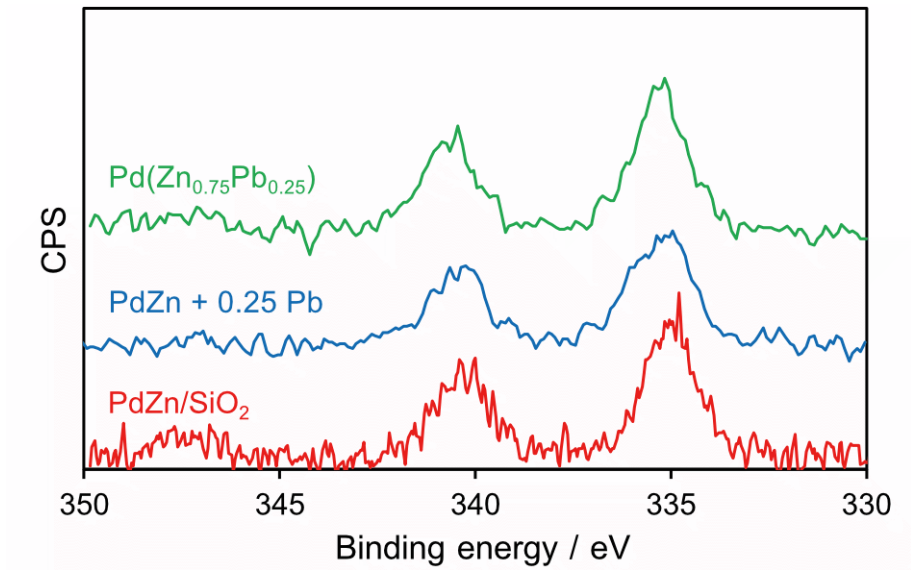


Fig. 3.10. PdZn, PdZn+Pb および Pd(Zn_{0.75}Pb_{0.25})合金の Pd 3d_{5/2} 領域における XPS スペクトル

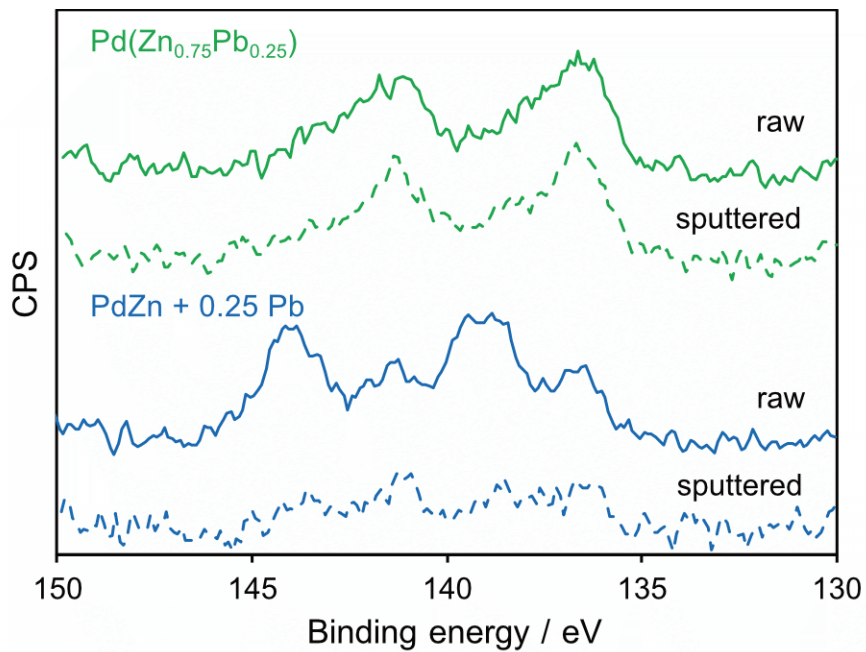


Fig. 3.11. Ar スパッタリング前後の PdZn+Pb および Pd(Zn_{0.75}Pb_{0.25})の Pb 4f におけるそれぞれの XPS スペクトル

さらにガルバニック置換前後のナノ粒子の構造について XAFS 測定によって解析した。PdZn/SiO₂ および PdZn + 0.25Pb について測定した、Pd K, Zn K および Pb L₃ 端における XANES スペクトルを Fig. 3.12 に示す。いずれのスペクトルも 0 価の foil とおおよそ一致しており、酸化物のスペクトルとは大きく異なっている。Zn に関してはガルバニック置換後に若干のピークシフトが確認できるが、これは PdZn 金属間化合物形成による Zn から Pd への電子移動による寄与であると考えられる。よってガルバニック置換中に固相中の金属は酸化されておらず、添加した Pb イオンは溶出した Zn によって 0 価に還元されていることが示唆され、ナノ粒子内部の Pd および Zn は 0 価の状態を維持していると考えられる。

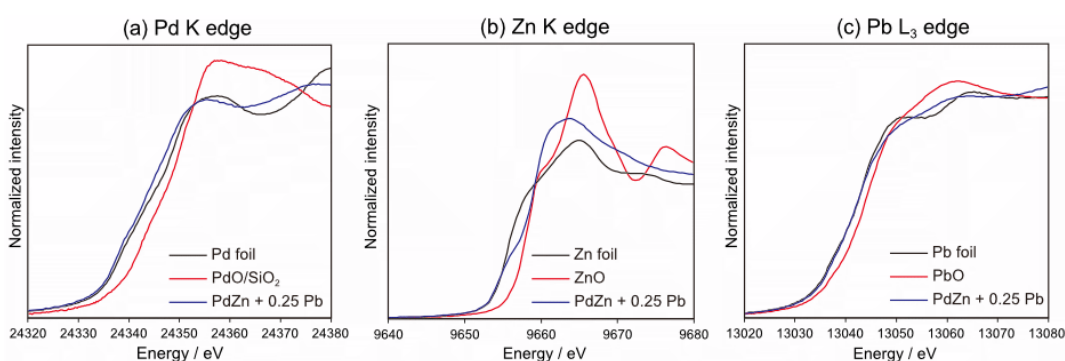


Fig. 3.12. PdZn+Pb および各元素の 0 価の foil, 酸化物の XANES スペクトル

はじめに、EXAFS スペクトルの温度依存性について検討する。ガルバニック置換後の触媒について、Pd K 殻における規格化した EXAFS スペクトルおよびフーリエ変換後のスペクトルの温度依存性を Fig. 3.13 に示す。低温に冷却することによってスペクトルの強度が増加し、シャープなピークが得られた。これは主にデバイワラー因子の変化に起因すると考えられる。デバイワラー因子は温度の低下に伴って低下し、20 K 以下において一定の値を示した。この結果から Pb 担持触媒の XAFS 測定に関して、20 K 以下の低温領域での測定が有効であり、特に 3 原子が隣接した触媒系においては室温でのフィッティングが困難である。いずれの元素においても 10 K では $k = 3 - 16$ の範囲で明確な EXAFS スペクトルが得られた。また、フーリエ変換後のスペクトルとフィッティング曲線は良く一致し、R factor は 10% 以下であった。

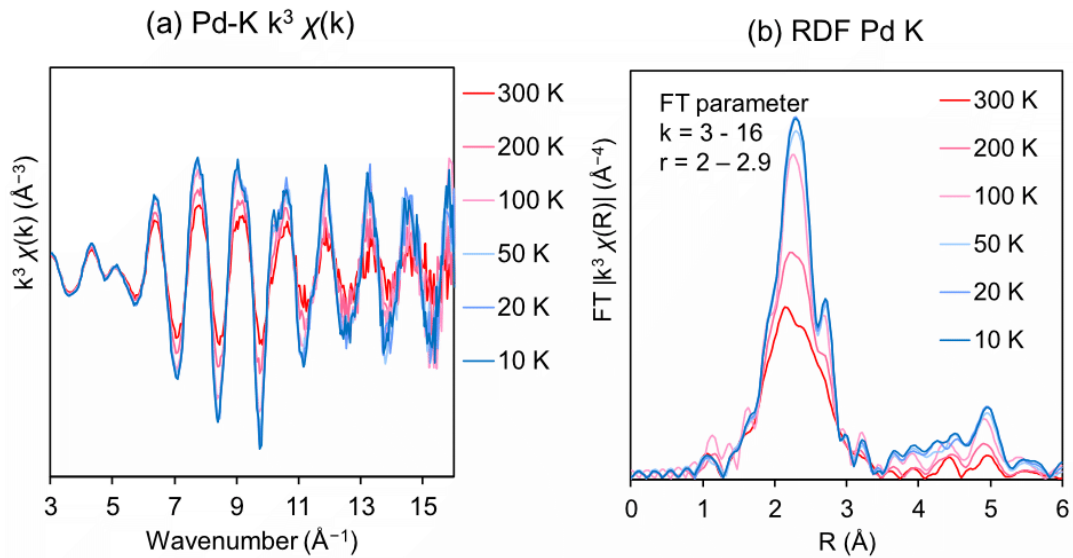


Fig. 3.13. PdZn + 0.25Pb の Pd K 端における(a)正規化した EXAFS スペクトル(b)フーリエ変換後の動径分布関数

これらの触媒について EXAFS フィッティングを行い、それぞれの元素の配位環境を検討した。Fig. 3.14 に得られた EXAFS スペクトルのフーリエ変換を示し、これらを用いてフィッティング解析を行った結果を Table 3.2 にまとめる。PdZn/SiO₂と置換後の PdZn + 0.25Pb について比較すると、Pd K 端における Pd-Pd と Zn K 端における Zn-Zn の配位数にほとんど変化は見られなかったことから、粒子内部の金属間化合物構造は維持されていることがわかる。一方で Pd K 端における Pd-Zn と Zn K 端における Zn-Pd の配位数は Pb 置換後に減少したため、Pd 量は不変であることを考慮すると、ガルバニック置換によって Zn が選択的に溶出していることが示唆される。さらに、PdZn + 0.25Pb において Pd-Pb および Pb-Pd 結合が確認され、Pb-Pb や Pb-Zn は見られなかった。これらの結果から、Pb は Zn と選択的に置換しており、Zn が溶出したサイトに単分散していると考えられる。また、Pb L₃ 端における Pb-Pd 配位数が 4.2 であるのに対し、Pd K 端における Pd-Pb 配位数が 1.8 であることから、Pb 原子はナノ粒子表面上に選択的に存在していると考えられる。加えて、置換した Pb の Pb-Pd 結合距離(2.77 Å)が Zn-Pd 結合距離(2.61 Å)より大きいことから、Pb がバルクではなく表面上に位置していることが支持される。

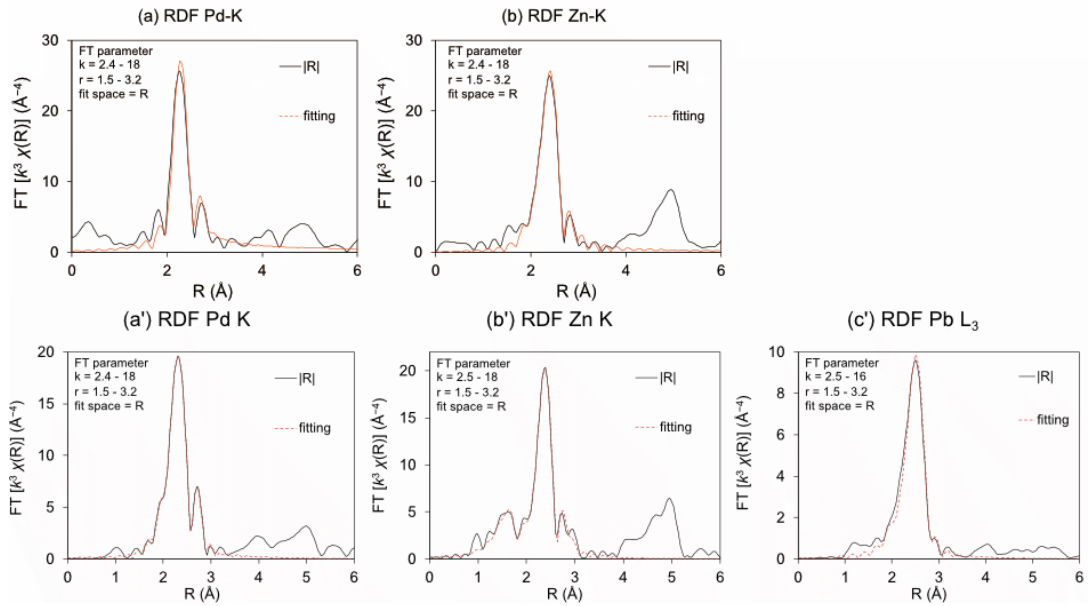


Fig. 3.14. (a), (b)PdZn の EXAFS スペクトルのフーリエ変換, (a'), (b'), (c')PdZn + 0.25Pb の EXAFS スペクトルのフーリエ変換

Table 3.2. PdZn/SiO₂, PdZn + 0.25 Pb, PdZn + 0.4 Pb における EXAFS フィッティング

sample	edge	Shell	CN	r (Å)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ²)	R -factor (%)
PdZn/SiO ₂	Pd K	Pd—Zn	4.5(±0.2)	2.61(±0.016)	2.7(±0.2)	9.1
		Pd—Pd	1.3(±0.2)	2.88(±0.028)	2.9(±0.6)	
	Zn K	Zn—Pd	5.1(±0.2)	2.61(±0.016)	5.2(±0.2)	5.3
		Zn—Zn	0.9(±0.2)	2.94(±0.053)	5.8(±1.8)	
PdZn + 0.25 Pb	Pd K	Pd—Zn	3.0(±0.1)	2.63(±0.018)	2.3(±0.3)	7.7
		Pd—Pd	1.4(±0.2)	2.88(±0.033)	4.2(±0.7)	
		Pd—Pb	1.8(±0.3)	2.79(±0.044)	6.4(±1.0)	
	Zn K	Zn—Pd	3.6(±0.2)	2.61(±0.019)	5.2(±0.2)	5.5
		Zn—Zn	0.9(±0.2)	2.94(±0.051)	5.5(±0.2)	
Pb L ₃	Pb—Pd	4.2(±0.2)	2.77(±0.025)	6.6(±0.4)	8.0	

以上のキャラクターゼーションから推測されるガルバニック置換前後の触媒表面の模式図を Fig. 3.15 に示す. ガルバニック置換前後において, 内部の金属間化合物構造と表面の Pd 原子配列は維持されている. また, 置換した Pb はナノ粒子表面上の Zn が溶出したサイトに位置しており, PbPd_4 ユニットを形成していると考えられる. また, Pb は Zn が抜けた箇所に埋め込まれるのではなく, ある程度表面上に突き出るような構造を持っている. 以上のことから, 金属間化合物に対しガルバニック置換法を適用することにより, 内部金属間化合物コアと表面第三金属修飾シェルを有する触媒の調製に成功した.

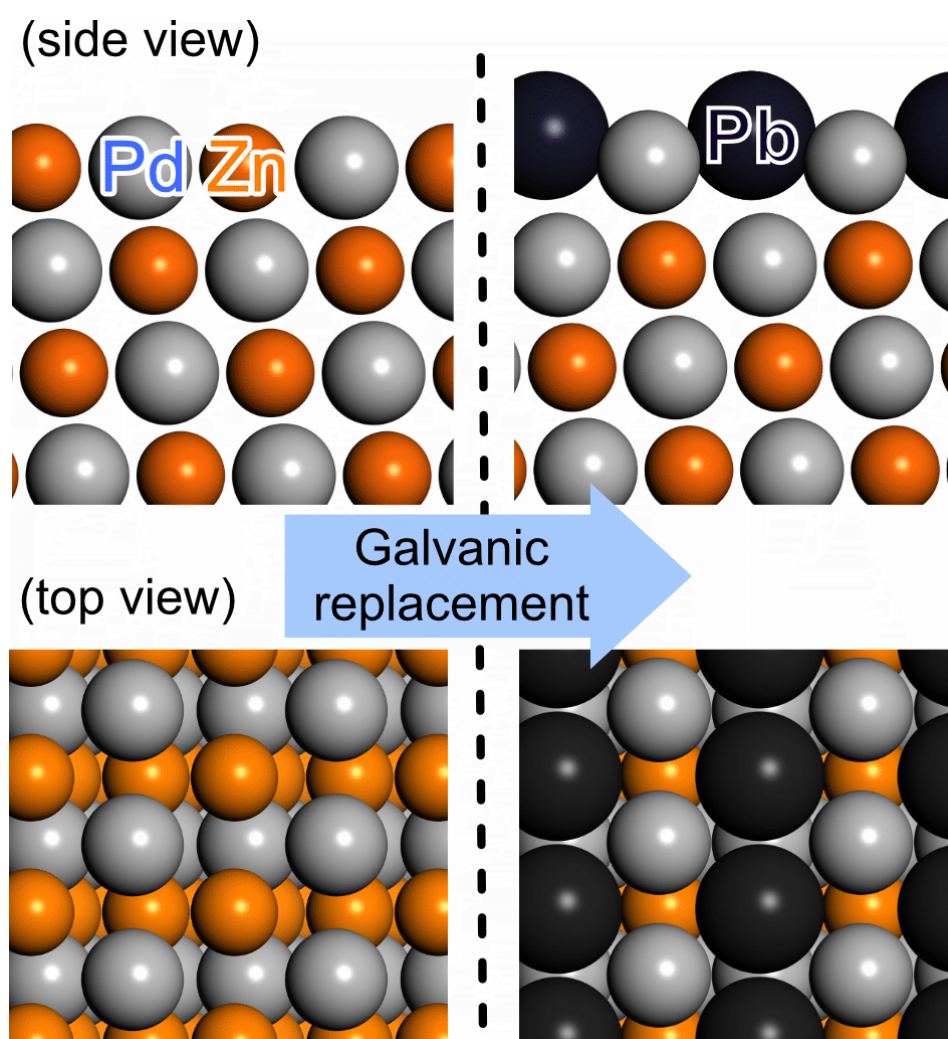


Fig. 3.15. ガルバニック置換による PdZn の表面構造の変化

3.3.3. 反応結果

ガルバニック置換法によって PdZn を種々の第三金属 M で置換した触媒(PdZn + 0.25M)について、フェニルアセチレン水素化に対する触媒特性を検討した。Fig. 3.16 にそれぞれの触媒による反応速度(R_1 , R_2)とスチレン収率(Max. ST yield)を示す。ほとんどの触媒においてスチレン収率が置換前の PdZn と比較して向上した。また、Cu, Rh, Sn, Au と置換した際には顕著に水素化速度が向上した。調製した触媒の中で PdZn + 0.25Pb を用いたとき、最も高いスチレン収率が得られ、さらにスチレン水素化速度がフェニルアセチレン水素化速度よりも低くなっており($R_1/R_2 > 1$)、逐次水素化が抑制されていた。このような逐次水素化の抑制は過去に報告された PdZn を用いたフェニルアセチレン水素化では報告されていない新規な触媒作用である^{52,55}。また、Bi 置換を行った触媒においても同様の逐次水素化の抑制が見いだされた。Pb と Bi はいずれも大きい原子半径(Pb; 1.75 Å, Bi; 1.82 Å, Zn; 1.37 Å)を持っていることから、スチレン水素化速度の抑制には置換した第三金属の原子半径が寄与していることが示唆される。炭素多重結合の選択的水素化に対する原子半径の影響は先行研究においても報告されている⁵⁶。Rh 系金属間化合物を用いた 1,4-ヘキサジエンの位置選択的水素化において、当研究室では第二金属の原子半径が大きいほど内部炭素二重結合の水素化が抑制されることを見だし、RhBi が最も高い末端水素化選択性を示すことを報告している。以上の結果から、ガルバニック置換を用いて表面に導入された第三金属原子による表面立体障害の変化(Fig. 3.15)が炭素多重結合の水素化に大きな影響を与えていると考えられる。

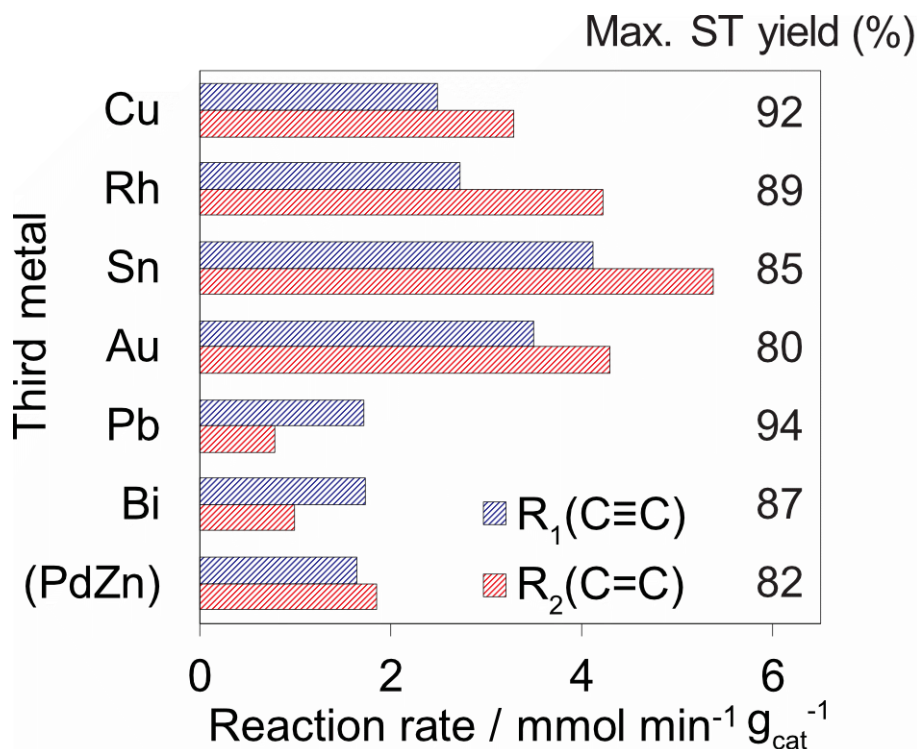


Fig. 3.16. 種々の金属置換により調製した PdZn + M 上でのフェニルアセチレン水素化

Pbの添加によってアルキン水素化の選択性を向上させた触媒の例として、Pbを触媒毒としてPdに添加したリンドライ触媒(Pd-Pb/CaCO₃)が知られている。ガルバニック置換法によるPb置換の効果を検証するため、リンドライ触媒との触媒特性の比較を行った。PdZn + 0.25Pbとリンドライ触媒を用いたフェニルアセチレン水素化について、反応時間に対する転化率とスチレン選択率をプロットしたものをFig. 3.17に示す。リンドライ触媒は転化率が100%に達するまで高い活性と優れたスチレン選択性を示した。しかしフェニルアセチレンがすべて消費されると速やかにスチレンの逐次水素化が進行し、その速度はフェニルアセチレン水素化速度よりも速かった。一方、PdZn + 0.25Pbでは転化率が100%に達した後もスチレン水素化が抑制されていた。これらの触媒の反応結果およびPdZn/SiO₂, Pd₃Pb/SiO₂での結果について、R₁, スチレン収率, R₁/R₂, およびCO吸着量から求めた表面Pd露出量とTOFをTable 3.3にまとめる。これらの触媒の中で、PdZn + 0.25Pbは最も高いTOFを示し、逐次水素化が抑制されていることがわかった(R₁/R₂>1)。このような高活性と逐次水素化の抑制の両立は従来のPd系金属間化合物および合金では達成されていない新規な触媒作用である。

一般的に、選択的なアルキンの水素化に対する触媒特性は基質の吸着エネルギーの差によって説明される。すなわち、アルケンよりもアルキンの吸着エネルギーが大きいとき、触媒表面上にアルキンが優先的に吸着するため、アルケン水素化が抑制される。このようなアルケン吸着エネルギーの低下はリンドライ触媒におけるPb被毒において顕著に観測され、高いアルケン選択性を与える⁵⁷⁻⁵⁹。しかし、Pbの表面被毒はアルキンおよびアルケンの吸着過程のエネルギーを変化させるものであり、炭素多重結合の水素化過程の活性化エネルギーにはあまり影響しない。そのため、アルキンがすべて消費され吸着サイトが空いた場合、速やかにアルケン水素化が進行する。対照的に、Pd₃Pb金属間化合物は逐次水素化速度が最も低く、R₁/R₂が最も大きい。よって炭素多重結合の水素化過程の活性化エネルギーはアルキンと比較してアルケンの方が大きくなっていると考えられる。しかし、Pd₃Pbのスチレン収率は最も低かった。これはアルキンとアルケンの吸着エネルギーの差が小さいため、アルキン共存下においてもアルケンが水素化されたことが原因であると考えられる。すなわち、高いアルキン水素化活性と逐次水素化の抑制を両立するためには水素化過程の活性化エネルギーと吸着エネルギーの両方を制御する必要があり、リンドライ触媒とPd₃Pbにおいて高活性と逐次水素化の抑制はトレードオフの関係にあると言える。これとは対照的に、PdZn + 0.25Pbは高いアルキン水素化活性(TOF = 450 min⁻¹)と逐次水素化の抑制(R₁/R₂ = 2.2)を両立している。この結果はガルバニック置換法による表面修飾が水素化過程の活性化エネルギーおよび基質の吸着エネルギーを変化させたことを示唆している。

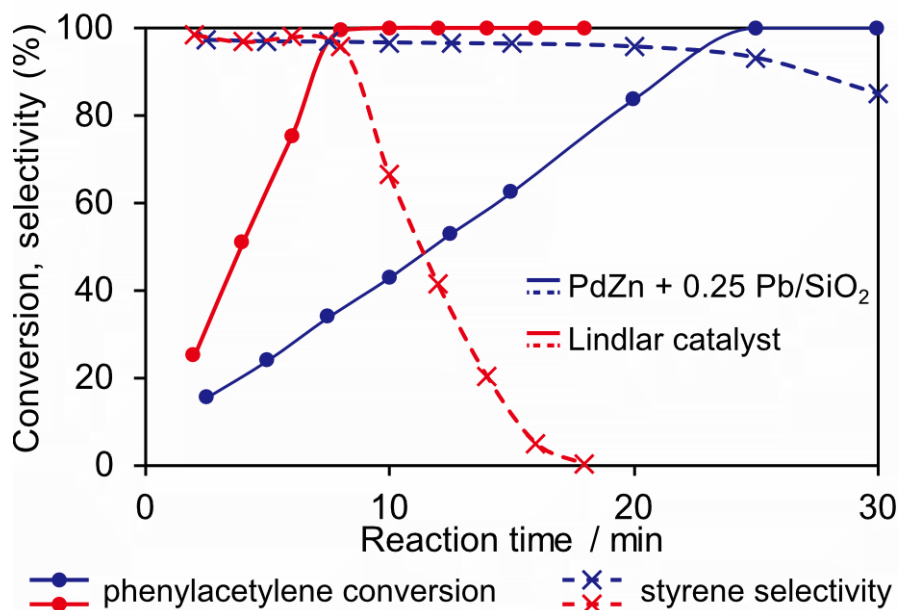


Fig. 3.17. PdZn + 0.25Pb と lindlar 触媒のフェニルアセチレン水素化における経時変化

Table 3.3. Pd-Pb 系触媒の触媒特性の比較

catalyst	reaction rate(R_1) ($\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Max. ST yield (%)	R_1/R_2	surface Pd ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	TOF (min^{-1})
PdZn	1.6	82	0.9	6.04	273
PdZn + 0.25 Pb	1.7	94	2.2	3.83	450
Pd ₃ Pb	0.4	78	9.1	2.63	157
Pd-Pb/CaCO ₃ (Lindlar catalyst)	6.2	96	0.9	14.6	429

次に、Pb 置換量を変化させた触媒(PdZn + xPb (x = 0.1–0.4))を調製し、フェニルアセチレン水素化を行った(Fig. 3.18). Pb の置換量の増加に伴って、逐次水素化が抑制され、R₁/R₂ が大きくなった. TEM による PdZn の粒子径(3.3 nm)に基づくと、ナノ粒子における Pd および Zn の表面分散度は 35%程度であると考えられる. よって PdZn+0.4Pb においては表面の Zn がほぼすべて Pb によって置換されていると考えられ、表面修飾による逐次水素化の抑制が最も顕著に現れている.

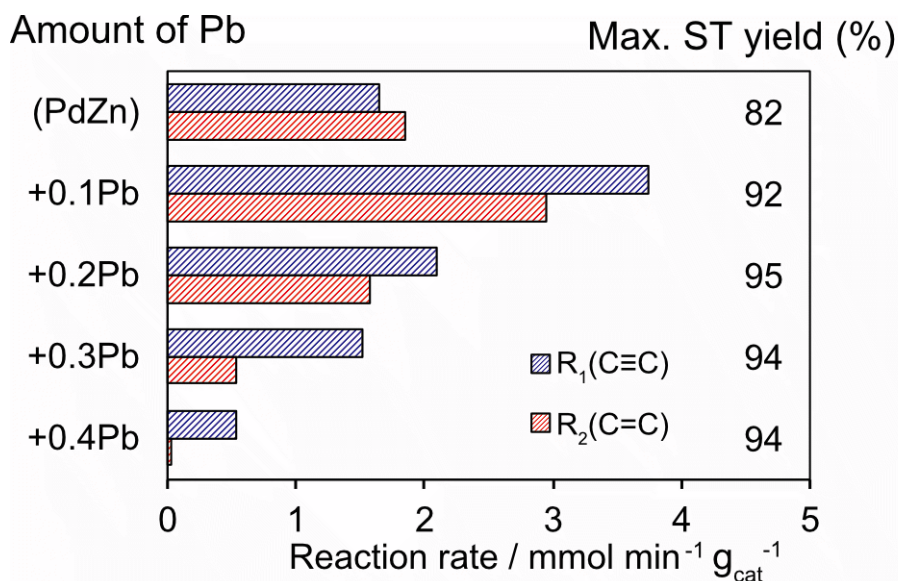


Fig. 3.18. PdZn + xPb のフェニルアセチレン水素化に対する Pb 置換量の影響

触媒調製法および表面構造の影響を検証するため、PdZn + 0.25Pb と同等の組成を持つ Pd(Zn_{0.75}Pb_{0.25})合金を用いてフェニルアセチレン水素化を行った. Fig. 3.19 にフェニルアセチレン転化率の経時変化、および初期転化速度を表面 Pd 露出量によって割り付けた TOF の値を示す. ガルバニック置換法によって調製した触媒は合金触媒よりも明らかに高い活性を示した. 両触媒の XRD パターン(Fig. 3.20)およびナノ粒子の結晶子径はほぼ同じであるため、このような活性の違いは活性点の数の差に起因するのではなく、ナノ粒子の表面構造に起因するものであると考えられる. また、PdZn + 0.25Pb を 400°C にてアニーリングした触媒(PdZn + 0.25Pb@400°C)上では活性が大きく減少した. これはガルバニック置換法によって表面に導入された Pb が熱処理によって粒子内部に拡散し、ナノ粒子の構造が固溶体合金のようになったためであると考えられる. よって PdZn + 0.25Pb の優れた触媒特性は PdZn の表面を修飾している Pb による効果であることが示唆される.

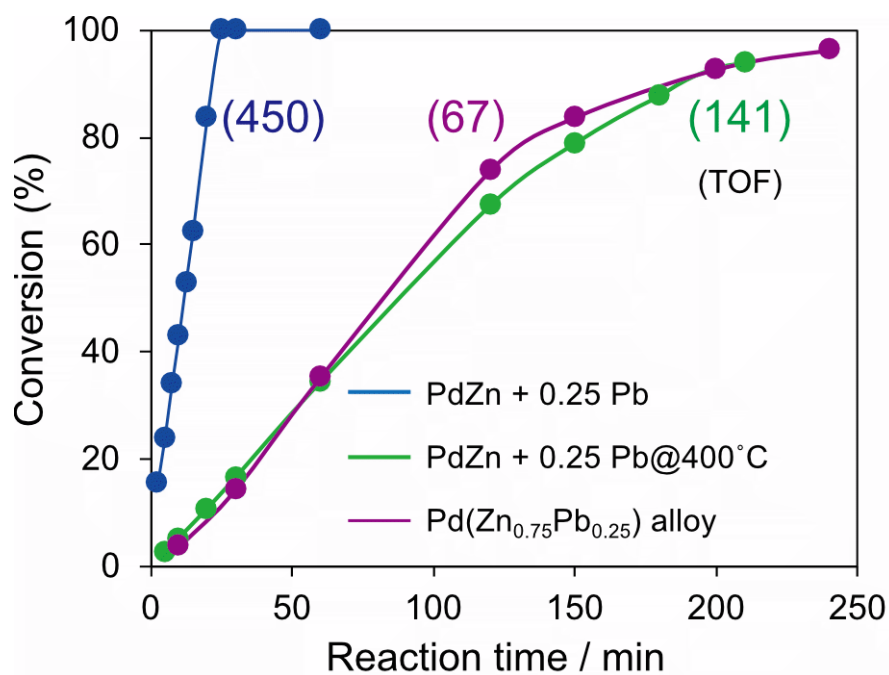


Fig. 3.19. PdZn + 0.25Pb, PdZn + 0.25Pb@400°C, Pd(Zn_{0.75}Pb_{0.25})合金上でのフェニルアセチレン転化率および TOF

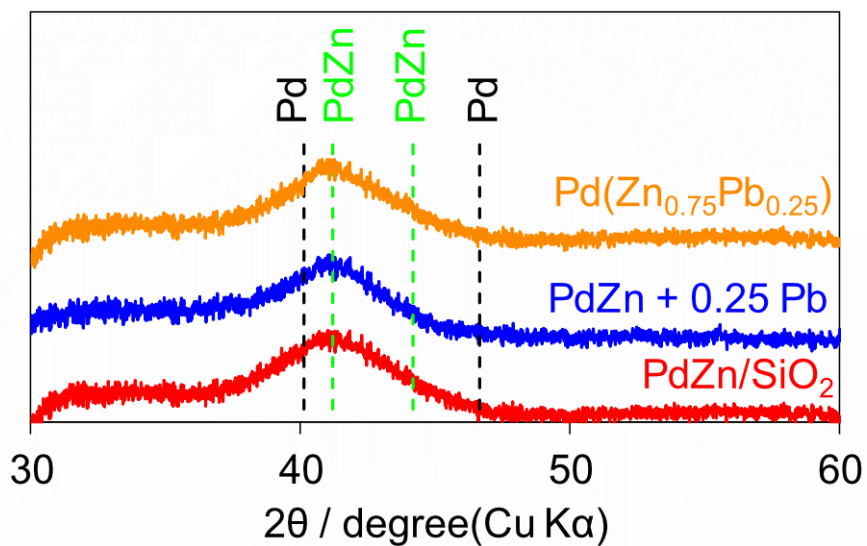


Fig. 3.20. PdZn, PdZn + 0.25Pb, Pd(Zn_{0.75}Pb_{0.25})合金の XRD パターン

3.3.4. DFT 計算による触媒作用発現因子の推定

DFT 計算によって、調製した触媒の表面構造と基質の吸着状態について検討した。表面に露出した Zn の半量を Pb で置換したモデル(PdZn+0.2Pb)および表面 Zn をすべて Pb によって置換したモデル(PdZn + 0.4Pb)を構築し、構造最適化を行った。それぞれのモデル構造における最適化後の構造を Fig. 3.21 に示す。最適化後の PdZn + 0.2Pb において、表面上に残っている Zn 原子には Pd 6 原子が配位している。Pb 原子は表面から突き出た構造を有している。また、Pb 原子には Pd 4 原子が配位しており、これは EXAFS の結果(Table 3.2)と一致している。また、PdZn + 0.4Pb において、Pb は異なる Pb-Pd 結合距離(2.78, および 3.01 Å)を持つ 2 種類の配位構造を有している。これは Pb 同士の反発によるものと考えられる。

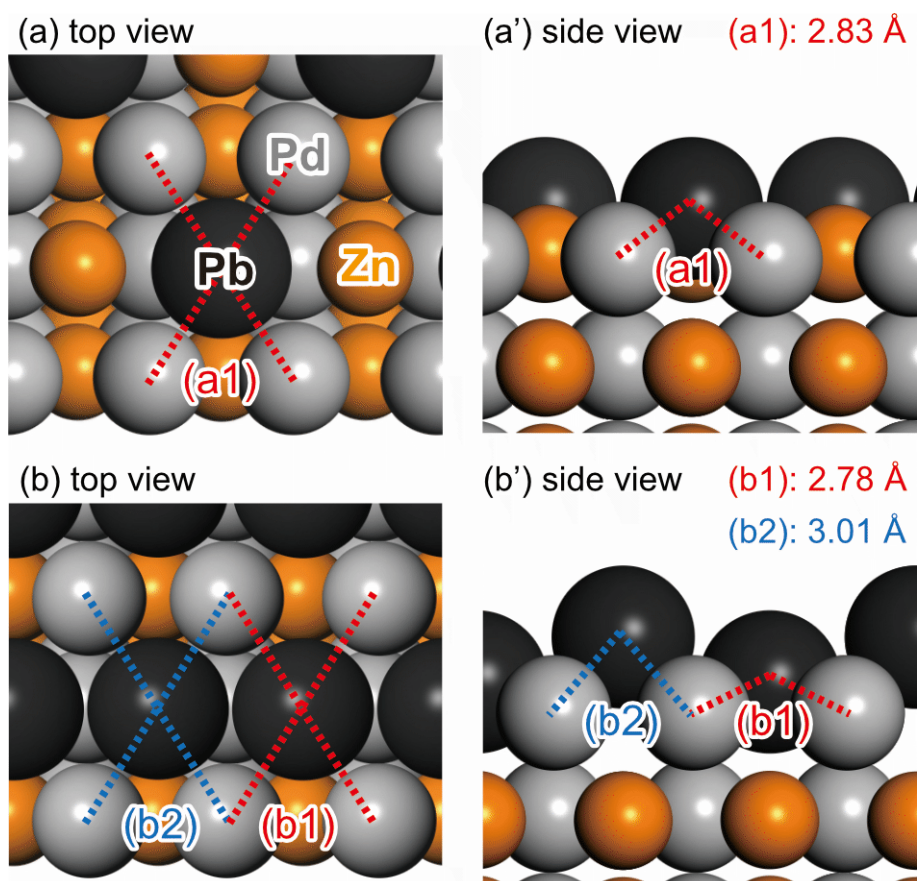


Fig. 3.21. DFT 計算によって求めた Pb 置換 PdZn の表面構造(a)PdZn + 0.2Pb, (b)PdZn + 0.4Pb

Pb 置換後の触媒について、アセチレンおよびエチレンの吸着構造を DFT 計算によって推定した。Fig. 3.22 にそれぞれの最適化後の吸着構造および Pd 原子からの距離を示す。アセチレンについて、 σ 吸着が最安定であり、Pd-C 間距離は 2.45 Å であった。一方でエチレンは表面上で σ 吸着構造をとることができず、Pd-C 間距離は 3.29 Å であり、アセチレンよりも結合距離が大きくなっている。これは Pb による立体反発の影響であると考えられ、Pb 置換表面上においてはアルキンは表面上に吸着することができるが、アルケンの吸着エネルギーはアルキンよりも小さいことが明らかになった。これらの結果から、Pb で金属間化合物表面の Zn を置換することによって、アルキンを優先的に吸着し、選択的に水素化することが示唆された。

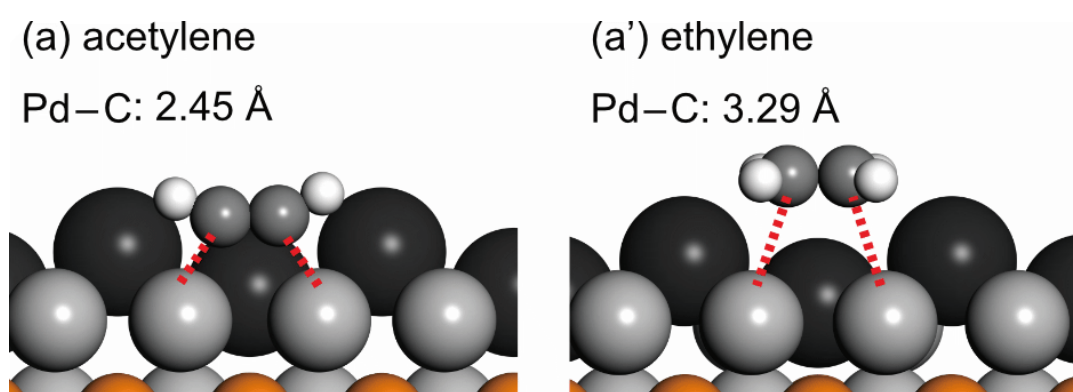


Fig. 3.22. DFT 計算による PdZn + Pb 表面上への基質の吸着構造(a)アセチレン, (b)エチレン

また, DFT 計算から求めた PdZn, PdZn + Pb, PdZn_{0.75}Pb_{0.25} 合金上におけるアセチレンとエチレンの吸着エネルギー差を Table 3.4 に示す. PdZn および合金触媒上ではおおよそ同じ吸着エネルギーの差を示した一方, PdZn + Pb 触媒は最も大きい吸着エネルギー差を示した. そのため, PdZn + Pb 触媒はフェニルアセチレンとスチレンが共存する転化率 100%以下の領域において, フェニルアセチレンが優先的に吸着し, 高い選択性を示したと考えられる.

Table 3.4. PdZn, PdZn + Pb, PdZn_{0.75}Pb_{0.25} 合金上におけるアセチレンとエチレンの吸着エネルギー差

触媒	アセチレンとエチレンの吸着エネルギー差
PdZn	63.1 kJ/mol
PdZn + Pb	77.2 kJ/mol
Pd-Zn-Pb alloy	63.2 kJ/mol

また, d バンド中心と逐次水素化速度の関係について, PdZn, PdZn + Pb, Pd₃Pb の d バンド中心と R₁/R₂を Table 3.5 に示す. PdZn + Pb は PdZn に近い d バンド中心位置を有しており, Pd₃Pb とは異なる電子構造を有している. これは表面上に存在している元素よりも内部構造による電子的な効果が大きいことを示唆している. また, 逐次水素化の抑制の度合いは Pd₃Pb>PdZn + Pb>PdZn の順で大きく, d バンド中心位置との間に相関は見られない. よって, 逐次水素化の抑制に対して電子的要因の影響は小さく, 幾何構造的要因の影響が大きいと考えられる.

Table. 3.5. PdZn, PdZn + Pb, Pd₃Pb の d バンド中心と逐次水素化速度の関係

触媒	d バンド中心	R ₁ /R ₂
PdZn	-3.20 eV	0.9
PdZn + Pb	-3.40 eV	2.2
Pd ₃ Pb	-2.87 eV	9.1

3.3.5. 内部構造および表面構造がフェニルアセチレン水素化の触媒特性に与える影響

内部の金属間化合物の影響について明らかにするため、異なる Pd 系金属間化合物に対してガルバニック置換法を用いた表面 Pb 修飾を行い、フェニルアセチレン水素化に対する触媒特性の変化を検討した。置換前後のフェニルアセチレン水素化速度を Fig. 3.23 に示す。フェニルアセチレン水素化について、ほとんど活性を示さなかった PdBi と PdSb では Pb 置換後においても水素化速度は低かった。一方、PdGa と PdZn は置換前後のいずれにおいても高い活性を示した。よって、Pb 置換後の触媒のフェニルアセチレン水素化速度は置換前の金属間化合物に依存していることが明らかになった。これらの金属間化合物はいずれも Pd と第二金属の比が 1:1 であり、活性と Pd 原子配列は無関係であると考えられる。また、Pd-Ga と Pd-Zn はそれぞれの組成比が異なる金属間化合物(PdGa, Pd₂Ga; PdZn, PdZn₂)でも活性を示したことから(Fig. 3.4), フェニルアセチレン水素化の活性は内部に存在している第二金属の種類によって決定されていると考えられる。すなわち、表面の幾何構造よりも、内部の第二金属による電子的要因が活性に大きく影響していることが示唆される。

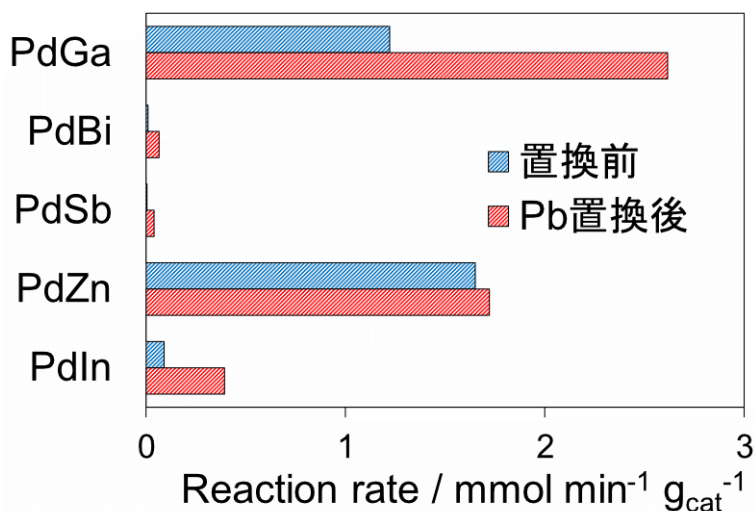


Fig. 3.23. フェニルアセチレン水素化速度に対する母体金属間化合物と Pb 置換の影響

また, Fig. 3.22 に示した各 Pd 系金属間化合物について, Pb 置換後の触媒上での R_1 , R_2 , スチレン収率をそれぞれ Fig. 3.24 に示す. PdGa のスチレン水素化速度は Pb 置換によって低下し, $R_1/R_2 > 1$ となった. これは PdZn と同様の傾向であり, Pb 置換はスチレンの逐次水素化を効果的に抑制することが示唆された. よって逐次水素化の抑制には内部の金属間化合物構造よりも, 表面の立体障害が大きく影響すると考えられる.

以上の結果から, フェニルアセチレンの部分水素化に対して, 高いフェニルアセチレン水素化速度を示す金属間化合物の内部構造, および立体障害が大きい第三金属によって置換した表面構造を併せ持つ触媒が有効であることが示唆された.

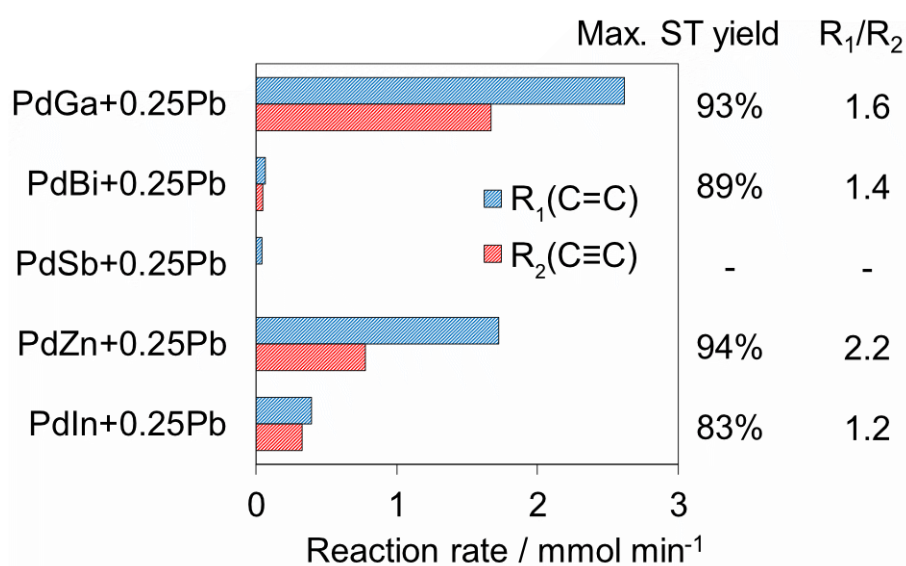


Fig. 3.24. Pb 置換後の各金属間化合物のフェニルアセチレン水素化に対する触媒特性

3.4. 結言

ガルバニック置換法によって PdZn 金属間化合物表面上の Zn を第三金属で置換した触媒を調製し、フェニルアセチレンの選択的水素化に対する触媒特性を検討した。XRD および STEM-EDX の結果から、Pb 置換 PdZn は内部の金属間化合物構造と第三金属(Pb)によって修飾された表面構造を有することが明らかになった。フェニルアセチレン水素化の触媒特性に対する置換金属種の影響を検討し、PdZn + 0.25Pb が最も高いスチレン収率を示した。この触媒は高い TOF と逐次水素化の抑制を両立しており、同等の組成を持つ合金触媒よりも高い活性を示した。また、DFT 計算の結果から、Pb 置換によってアルケンの C=C 結合の吸着距離が増加することが示され、Pb 置換 PdZn の逐次水素化の抑制は表面の Pb によるアルケンとの立体障害に起因することが示唆された。さらに、異なる金属間化合物に対して Pb 置換した触媒のフェニルアセチレン水素化速度は置換前の金属間化合物の水素化速度に依存しており、内部の第二金属による電子的要因が水素化活性を支配していることが示された。以上からフェニルアセチレンの選択的水素化に対して、内部の高活性金属間化合物と表面の大きな立体障害を併せ持つ触媒が有効である。

4. アミン酸化脱水素に対して Pd 系金属間化合物の表面修飾が及ぼす影響

4.1. 緒言

イミンは医薬品やファインケミカルの合成に重要な中間体であり、C=N 結合の反応性を利用した還元的付加、環化反応などの有機化合物変換に用いられている⁶⁰。一般的に、イミンはルイス酸触媒を利用したアミンとアルデヒドの縮合反応によって生成されているが、アルデヒドが不安定であり、禁水条件が必要である。イミン生成の代替反応として、(a)アルコールの酸化に続くアミンとのカップリング(b)アミンの自己カップリング(c)アミンの直接酸化などが検討されている⁶¹。その中でも分子状酸素を酸化剤としたアミンの酸化的脱水素反応が、酸化剤の入手の容易性と廃棄物の少なさから注目を集めている。アミン類においては触媒により N-H, C-H, C-N, C-C の各結合が活性化される可能性があり、MgO などの塩基性あるいは弱い塩基性と弱い酸点を併せ持つ酸化物は、C-H 結合の α 水素を引き抜き、第一級アミンからニトリルを生成する⁶²。同様に Zn, In, Ga などの低融点金属もニトリルへの脱水素触媒として知られている⁶³。一方、遷移金属錯体^{64,65}, Nb₂O₅⁶⁶, TiO₂⁶⁷ などの光触媒, Ir⁶⁸, Pd⁶⁹, Au⁷⁰, Ru⁷¹ などの不均一担持触媒がアミンからイミンへの酸化的脱水素反応に対して高い活性を示すことが報告されている。これらの触媒は基質の N-H 結合の反応性および近傍の立体障害に依存して触媒特性が大きく変化する。例えば Ru 触媒は 1 級アミンに対して高い活性を示すが、2 級アミンに対しては活性が低い。一方、分子状酸素を酸化剤としたアミンの直接酸化反応ではニトリルやアミドといった副生成物が生じる場合が多く、選択性が低いことが問題点である。Au 触媒は 2 級アミンに対しても優れた活性および選択性を示すが、担体の影響が非常に大きく^{72,73}、ナノ粒子表面構造の効果は詳細に検討されていない。また、Au はコストが高く、安価な第二金属との合金化によって触媒特性が改善した例がほとんど無いことから、Au を含まないよりコストの低い金属触媒の開発が望まれている。

合金化により触媒特性が改善された研究例として、Pt-Sn⁷⁴, Au-Pd⁷⁵, Pd-Pb⁶⁹ などが報告されている。特に Au-Pd 系触媒についての報告例が多く、合金化によって単金属の Au および Pd よりも高い活性を示した⁷⁶。この原因として、Pd の添加による Au ナノ粒子の粒子径の低下による効果、Au と Pd の電子的相互作用による Pd のルイス酸性の増加に伴う基質の吸着と C-H 結合開裂の促進など様々な効果が提唱されている。また、ベンジルアミンの酸化脱水素によるジベンジルイミンの生成に対して PdCu 固溶体合金よりも PdCu 金属間化合物の方が高い活性を示すことが報告されている⁷⁷。この研究では、活性向上について規則的な Pd-Cu サイトの構築によるものと提唱しているが、反応機構に対して具体的にどのような影響を及ぼすか言及していない。また、Cu は単独でアミン酸化脱水素に対して活性を持つため⁷⁸、Pd サイトの構造が触媒特性に与える影響を議論する材料として適切ではない。

アミンの酸化反応に対して第二金属がどのような影響を与えるか詳細に検討した研究はほとんど無い。一方、アルコールの酸化反応において、貴金属に第二金属を添加した研究が報告されており、Pb, Bi, Sn などの非活性金属の表面修飾によって触媒特性が改善した研究が報告されている⁷⁹。特に Pt および Pd に Bi を添加した触媒系において、Bi はナノ粒子のステップサイトの被覆による副反応の抑制、酸素の解離と触媒表面への拡散の促進、活性金属の酸化の抑制による活性の維持といった役割を持つことが報告されている^{80,81}。アルコール酸化の反応機構はアミン酸化反応と類似しており、第二金属はアミン酸化脱水素の触媒特性に影響を及ぼすと期待される。

当研究室ではアミンの酸化脱水素に対して Pd 系金属間化合物が高い活性を示し、特に Pd₃Pb が最も高いベンジルアミン転化率を示すことを報告している⁸²。反応速度論的検討から活性向上は、生成物であるイミンの脱離が、大きい原子半径を持つ Pb によって促進されたためであることを明らかにした。しかし、Pd₃Pb の触媒作用が表面における立体障害のみに依存しており、第二金属の電子的な効果が触媒作用に影響していないと断定することはできない。また、ナノ粒子の内部構造と表面構造がそれぞれ触媒特性に与える影響について検討していない。

前章で示したように、ガルバニック置換法を金属間化合物に適用することによって、内部の金属間化合物構造を維持しながら表面に第三金属を導入することができる。調製した触媒は従来の金属間化合物よりも優れた触媒作用を示すだけでなく、内部と表面の構造が異なるため、得られた反応結果から、触媒の構造が反応機構に及ぼす影響に関する知見が得られる。

この章では分子状酸素を酸化剤としたアミンの酸化脱水素に Pd 系触媒の構造が与える影響を検証し、更に従来の金属間化合物よりも優れた触媒を開発することを目的とした。Pd 系金属間化合物に対してガルバニック置換法により種々の金属を表面置換した触媒を調製し、ジベンジルアミン酸化脱水素に対する触媒特性を検討した。

4.2. 触媒調製, キャラクターゼーション, 反応条件

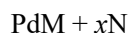
4.2.1. 触媒調製

4.2.1.1. シリカ担持 Pd 系金属間化合物の調製

Pd 系金属間化合物触媒は担体としてシリカ(CARiACT G-6, Fuji Silysia; SBET = 470 m² g⁻¹)を用い, 共含浸法によって調製した. 金属前駆体として Pd(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂·9H₂O (Wako, 99%), Zn(NO₃)₂·6H₂O (Kanto, 99%), Ga(NO₃)₃·nH₂O (Wako, 99.9%), In(NO₃)₃·9H₂O (Kanto, 99.9%), SnCl₂ (Kanto, 97%), SbCl₃ (Kanto, 98%), Pb(NO₃)₂·3H₂O (Kanto, 99.5%), and Bi(NO₃)₃·5H₂O (Kanto, 99.5%)をそれぞれ用い, Pd 担持量は 3 wt%とした. 金属溶液をシリカに滴下後, 混合物を一晩密封した後にホットプレート上で乾燥させ, 水素気流下にて 800°C, 1 h 還元処理を行った.

4.2.1.2. ガルバニック置換

100 mg の PdM/SiO₂ を三ツロフラスコに入れ, 水素気流下 400°C にて還元前処理を行い, 表面酸素を取り除いた. フラスコ内をアルゴンで置換し, 脱気した第三金属前駆体水溶液 10 mL を加え, 90°C, 18 h ガルバニック置換を行った. 得られた触媒は遠心分離によって回収し, H₂O によって洗浄, 減圧乾燥を行った. 以降, 調製した触媒は次のように表記する



ここで M は金属間化合物を形成する第二金属, N は置換した第三金属の種類を表しており, x は Pd のモル量を 1.0 としたときの Pd に対する添加した N のモル量を表している.

4.2.1.3. シリカ担持 Pd 系固溶体合金の調製

Pd 系固溶体合金触媒はシリカを担体として, 共含浸法によって調製した. 調製手順は 4.2.1.1. の Pd 系金属間化合物と同様の手法を用いた.

4.2.2. キャラクターゼーション

キャラクターゼーションは XRD, XAFS, ICP-OES を行った. 測定条件は 3.2.2. と同様である.

4.2.3. 触媒反応

アミン酸化反応は 2 L のガスバルーンを備えた 50 mL 三ツロフラスコを用いて行った. 50 mg の触媒を水素気流下 130°C にて 45 min 前処理を行い, 室温まで冷却した. 反応は O₂ (5 %)/Ar 下にて行い, ジベンジルアミン 1.0 mmol, 溶媒として *p*-キシレン 5mL を用いた. 生成物の分析は GC-FID(GC-2025, Shimadzu)によって行い, カラムには Shimadzu GLC, SH-Rtx-1701, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm を用いた.

4.3. 結果と考察

4.3.1. ガルバニック置換法により調製した Pd₃Pb + Bi 触媒のキャラクタリゼーション

ガルバニック置換法によって調製した触媒の中で、Pd₃Pb + Bi に対して、3 章で述べたフェニルアセチレン水素化触媒と同様にキャラクタリゼーションを行った。置換前後の触媒について ICP から求めた各元素の組成を Table 4.1 に示す。ここでは金属間化合物の表記に合わせるため、理論量の Pd と Pb をそれぞれ 3.0, 1.0 として表記する、すなわち、添加した Bi がすべて Pb と置換したとき、Pd₃Pb + 0.15Bi の Pd, Pb, Bi の組成はそれぞれ 3.0, 0.55, 0.45 となる。添加量を変化させた Pd₃Pb + 0.15Bi および Pd₃Pb + 0.25Bi について、Bi 担持量はいずれも添加量よりも低くなった。一方、置換前後の Pb の溶出量と Bi 担持量はおおよそ一致している。さらにガルバニック置換後の Pd 担持量は変化していないことから、添加した Bi は全量ではなく一部が Pb と選択的に置換していると考えられる。後述する XRD から求めた Pd₃Pb の結晶子径は約 4 nm であり、表面の金属露出率が 35%程度になることを考慮すると、表面に露出している Pb がすべて置換された場合、Pd, Pb, Bi それぞれの組成は 3.0, 0.65, 0.35 となる。よって Pd₃Pb + 0.25Bi では表面に露出しているほぼ全ての Pb が Bi に置換されていると考えられる。Pd₃Pb + 0.15Bi において全量の Bi が置換されなかった原因としては Pb と Bi の還元電位が近いため、ガルバニック置換の時間もしくは温度が不足していたためであると考えられる。

Table 4.1. ICP によって求めた種々の Bi 添加量における Pd₃Pb + Bi の元素組成

Catalyst	元素組成*				
	Pd	Pb	ΔPb(溶出量)	Bi	(Bi 添加量)
Pd ₃ Pb/SiO ₂	3.1	1.0	-	-	-
Pd ₃ Pb + 0.15Bi	3.1	0.70	0.30	0.22	(0.45)
Pd ₃ Pb + 0.25Bi	3.0	0.45	0.55	0.46	(0.75)

*各金属の物質質量について Pd 仕込み量を 3 として表記

ガルバニック置換法によって調製した $\text{Pd}_3\text{Pb} + 0.2\text{Bi}$ について、置換前後の触媒、 $\text{Pd}_3\text{Pb} + 0.2\text{Bi}$ と同等の組成を持つ $\text{Pd}_3\text{Pb}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}$ 合金、および Pd_3Pb に対して Bi を追加した $\text{Pd}_3\text{PbBi}_{0.45}$ 合金についての XRD パターンを Fig. 4.1 に示す。 $\text{PdZn} + 0.25\text{Pb}$ と同様に、置換前後においてピークの形状はほとんど変化しなかった。 よって、ガルバニック置換によってナノ粒子の結晶構造は変化していないと考えられる。 このようなガルバニック置換に対する結晶構造の安定性は、置換した金属種よりもイオン化しにくい第一金属が規則的に配列しているため、不規則な金属のエッチングが抑制されていることに起因すると考えられる。 また、合金触媒 $\text{Pd}_3\text{PbBi}_{0.45}$ および $\text{Pd}_3\text{Pb}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}$ について、いずれの触媒の回折ピークも Pd_3Pb のものとおおよそ一致していた。 これは Pb と Bi がほぼ同じ原子半径を持つためであると考えられる。 よって、合金触媒とガルバニック置換によって調製した触媒は、同じ結晶構造と元素組成を有しているが、ナノ粒子内部と表面における Pb および Bi の分布が異なると考えられる。

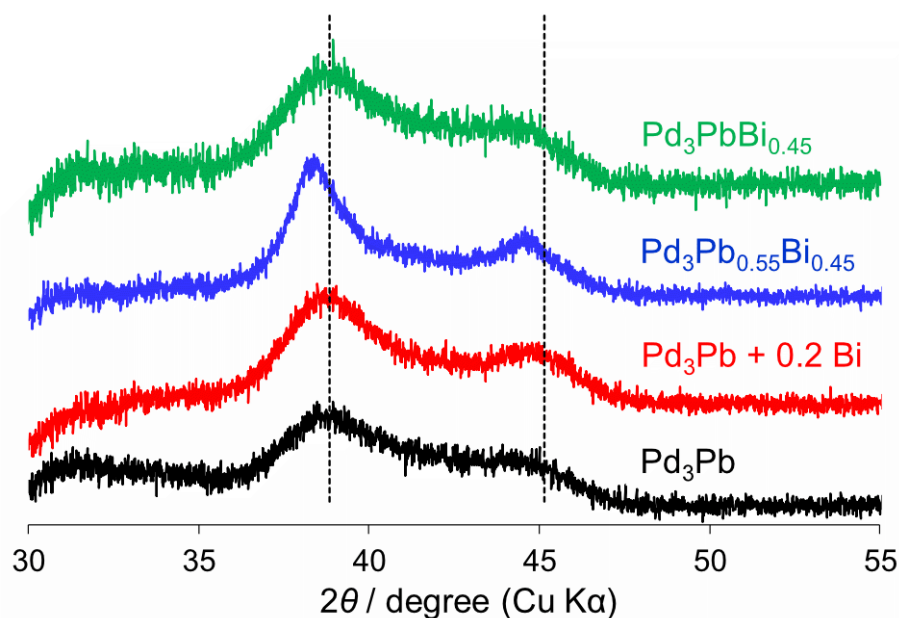


Fig. 4.1. $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{SiO}_2$ および $\text{Pd}_3\text{Pb} + 0.2\text{Bi}$, $\text{Pd}_3\text{Pb}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}$ および $\text{Pd}_3\text{PbBi}_{0.45}$ の XRD パターン

ガルバニック置換によるナノ粒子の構造の変化を XAFS 測定によって検討した。Pb L₃ 端と Bi L₃ 端のエネルギーが近いこと、Bi L₃ 端に対して Pb L₃ 端の EXAFS ピークが干渉する。よって調製した触媒について Pd K 端の XANES と EXAFS、および Pb L₃ 端の XANES 領域について測定を行った。各触媒における Pd K 端の XANES スペクトルを Fig. 4.2 に示す。Pd foil と比較して、Pd₃Pb と Pd₃Bi はピークが低エネルギー側にシフトしていることから、電子リッチになっていると考えられる。ガルバニック置換によって調製した Pd₃Pb+Bi について、Pd₃Pb と white-line がほぼ一致しており、活性点である Pd の電子状態は置換前後で変化していない。また、前処理温度を 130°C から 400°C に増加させた Pd₃Pb+Bi (Pd₃Pb+Bi@400°C) についてもほとんど同じ電子状態を示した。いずれの触媒においても Pd の電子状態は PdO のものと大きく異なっており、Pd は 0 価で存在しており、単金属と比較して電子リッチであることが明らかになった。

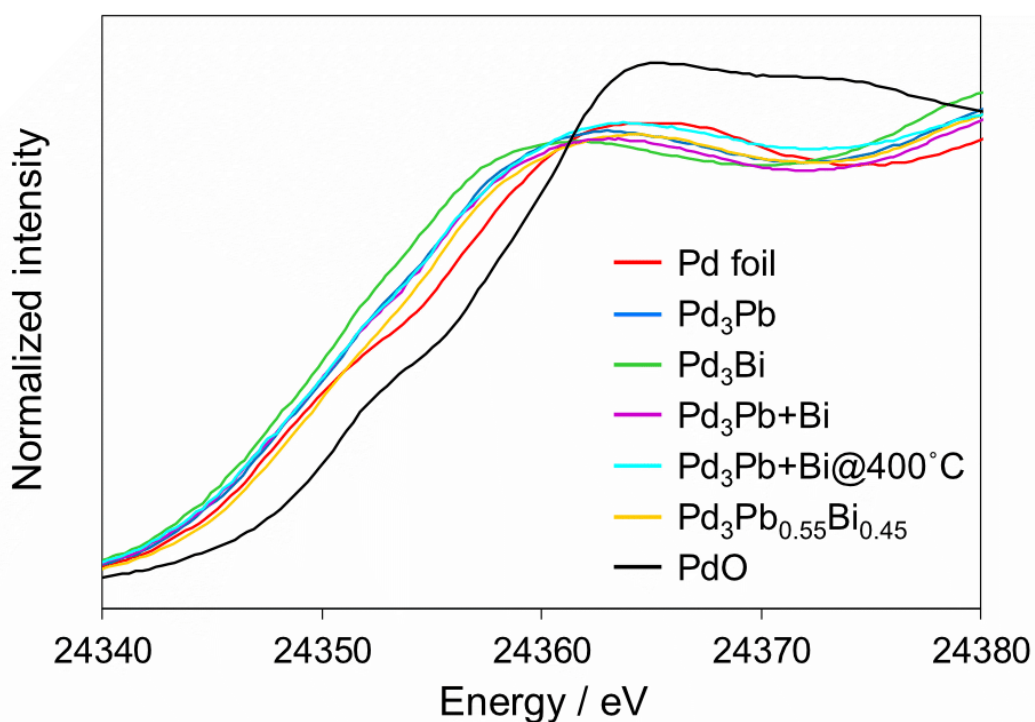


Fig. 4.2. Pd-Pb-Bi 系触媒における Pd K 端の XANES スペクトル

次に Pb L₃ 端の XANES スペクトルを Fig. 4.3 に示す. Pd₃Pb と比較して, ガルバニック置換後の触媒はピークが低エネルギー側にシフトしている. これはガルバニック置換によって酸化されやすい表面近傍の Pb が Bi によって置換され, 内部の比較的電子リッチな Pb が残存しているためであると考えられる. いずれの触媒のピークも PbSO₄ のものとは異なっていることから, Pb は 0 価の状態 で存在していると考えられる.

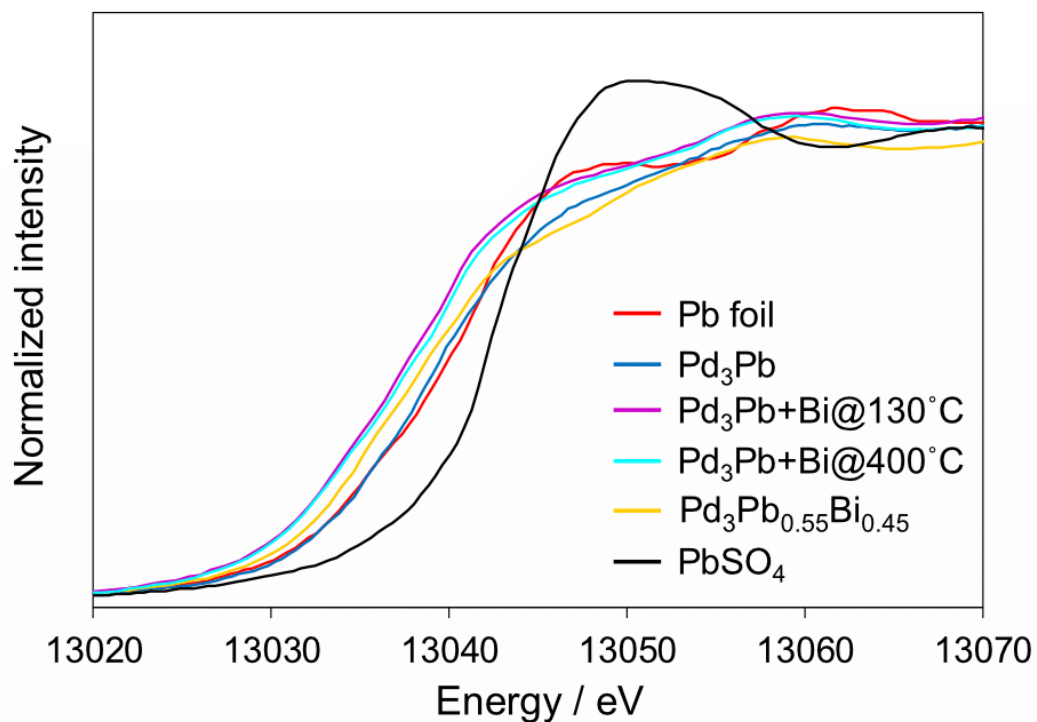


Fig. 4.3. Pd-Pb-Bi 系触媒における Pb L₃ 端の XANES スペクトル

各触媒の Pd K 端における EXAFS 領域についてフィッティングを行った結果を Table 4.2 にまとめる。はじめに、Pd-Pd 結合について述べる。Pd₃Pb における Pd-Pd 結合距離(2.77 Å)に対して Pd₃Bi では 2.82 Å と大きいことから、Pd₃Pb と Pd₃Bi の構造を区別することができる。ガルバニック置換した Pd₃Pb+Bi に関しては Pd-Pd 結合距離が 2.76 Å であり、Pd₃Pb と一致している。また、配位数に関しても置換前後でほとんど変化がないことから、Pd 原子配列は維持されていると考えられる。一方、Pd₃Pb_{0.55}Bi_{0.45} 合金に関しては結合距離が 2.80 Å となっており、Pd₃Pb と Pd₃Bi の中間の値を示したことから、合金相が形成されていると考えられる。

次に置換前後の第二金属との結合について述べる。Pd₃Pb+Bi では Pd₃Pb よりも Pd-Pb 配位数が減少し、新たに Pd-Bi 結合が生じている。さらに Pd-Bi 結合距離は Pd-Pb 結合距離よりも大きくなっており、Pb-Bi 結合は存在していない。以上の結果から、3 章での PdZn に置換した Pb と同様に、Pd₃Pb についても置換した Bi はナノ粒子表面上に単分散しており、表面から突き出た構造を持っていると考えられる。また、400°C で熱処理した触媒は Pd-Bi 結合距離が減少しており、Pd-Pb 結合距離が増加していることから、ナノ粒子の構造は合金のものに近づいていると考えられる。

Table 4.2. Pd-Pb-Bi 系触媒の Pd K 端における EXAFS フィッティング

Sample	edge	Shell	CN	r (Å)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ²)	R factor (%)
Pd foil	Pd-K	Pd-Pd	11.2(±0.2)	2.74(±0.01)	6.2(±0.1)	6.7
Pd ₃ Pb	Pd-K	Pd-Pd	5.5(±0.2)	2.77(±0.01)	3.1(±0.1)	6.8
		Pd-Pb	2.1(±0.2)	2.77(±0.04)	5.3(±0.7)	
Pd ₃ Bi	Pd-K	Pd-Pd	7.0(±0.2)	2.82(±0.01)	4.2(±0.1)	5.1
		Pd-Bi	3.0(±0.3)	2.81(±0.03)	5.6(±0.5)	
Pd ₃ Pb+Bi	Pd-K	Pd-Pd	6.3(±0.1)	2.76(±0.01)	2.9(±0.1)	5.8
		Pd-Pb	1.7(±0.2)	2.75(±0.03)	4.5(±0.5)	
		Pd-Bi	1.0(±0.3)	2.88(±0.06)	6.6(±1.9)	
Pd ₃ Pb+Bi@400°C	Pd-K	Pd-Pd	6.1(±0.2)	2.77(±0.01)	4.1(±0.1)	5.0
		Pd-Pb	1.8(±0.2)	2.81(±0.04)	5.5(±0.7)	
		Pd-Bi	1.0(±0.2)	2.77(±0.04)	4.4(±0.9)	
Pd ₃ Pb _{0.55} Bi _{0.45} alloy	Pd-K	Pd-Pd	5.1(±0.2)	2.80(±0.01)	3.2(±0.1)	5.5
		Pd-Pb	1.3(±0.3)	2.80(±0.06)	7.2(±1.5)	
		Pd-Bi	1.3(±0.3)	2.80(±0.06)	7.1(±1.5)	

4.3.2. 反応結果

ジベンジルアミンの酸化脱水素では生成物としてジベンジルイミンが生成し、副生成物としてベンズニトリル、ベンズアルデヒド、トルエンが得られる。Pd/SiO₂ および Pd₃Pb/SiO₂ を用いてジベンジルアミンの酸化脱水素を行ったときの転化率の経時変化を Fig. 4.4 に示す。Pd/SiO₂ は非常に低い転化率を示し、反応がほとんど進行しなかった。一方、Pd₃Pb/SiO₂ は高い活性を示し、副反応がほとんど進行せず、高い選択性を示した。この結果は先行研究と一致している。そこでガルバニック置換する金属間化合物として Pd₃Pb を選択し、第三金属による表面修飾が触媒特性に与える影響について検討する。

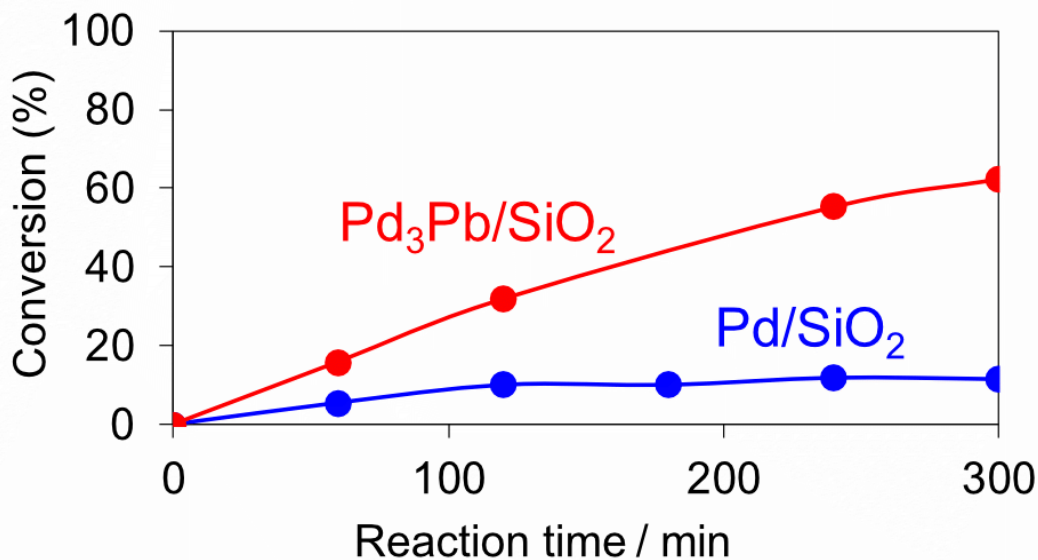
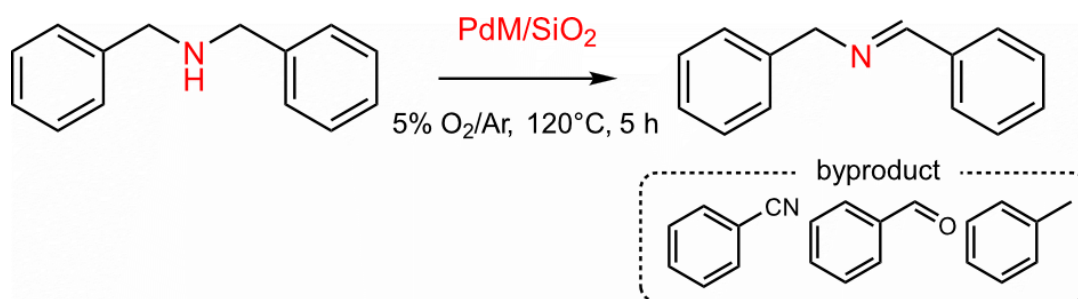


Fig. 4.4. Pd/SiO₂ と Pd₃Pb/SiO₂ 上でのジベンジルアミン酸化脱水素におけるジベンジルアミン転化率の経時変化

ガルバニック置換法を用いて Pd_3Pb に種々の金属を置換した触媒上でのジベンジルアミン酸化脱水素について、反応時間 1 時間後のジベンジルアミン転化率を Fig. 4.5 に示す。生成物の選択率はいずれの触媒でもほとんど同じであったため、ガルバニック置換が触媒の活性に与える影響について議論する。置換後の活性について、Rh, Ru を第三金属として用いた触媒は活性が置換前よりも低下した。一方、Au, Bi と置換したものに関しては活性が著しく向上した。しかし、 $\text{Pd}_3\text{Pb} + 0.15\text{Au}$ に関しては ICP による組成分析の結果から、Pb だけでなく Pd についても溶出していることを確認している。よって、表面構造が Pd_3Pb と大きく異なっていると考えられる。また、Pd だけでなく Au が活性点として作用することが報告されており、触媒特性に与える要因を明確にすることが困難である。よって、内部の金属間化合物構造が維持されており、表面置換の効果が明確な Bi 置換触媒について詳細な検討を行う。

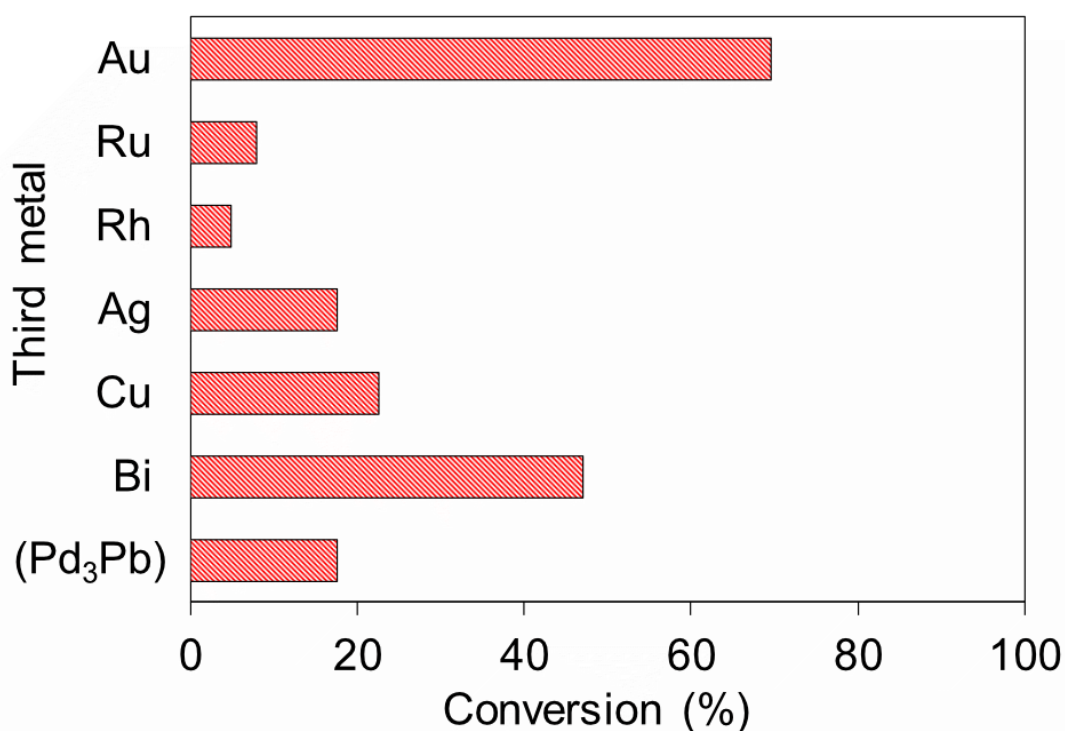


Fig. 4.5. 種々の金属によって置換した $\text{Pd}_3\text{Pb} + \text{M}$ 上でのジベンジルアミン酸化脱水素における反応開始 1 時間後のジベンジルアミン転化率

アミン酸化脱水素に対して $\text{Pd}_3\text{Pb} + \text{Bi}$ の Bi 置換量が及ぼす影響について、置換量が 0.1, 0.2 の触媒を調製し、ジベンジルアミン酸化脱水素の活性を比較した。Fig. 4.6 に反応時間 1 時間後のジベンジルアミン転化率を示す、触媒の活性は Bi 置換量の増加に伴って向上し、 $\text{Pd}_3\text{Pb} + 0.2\text{Bi}$ は置換前の Pd_3Pb と比較して 2 倍以上の転化率を示した。3 章で述べたフェニルアセチレン水素化と同様に金属の置換量に応じて触媒特性が改善し、ジベンジルアミン酸化脱水素の活性向上の要因は Bi 置換によるものと考えられる。

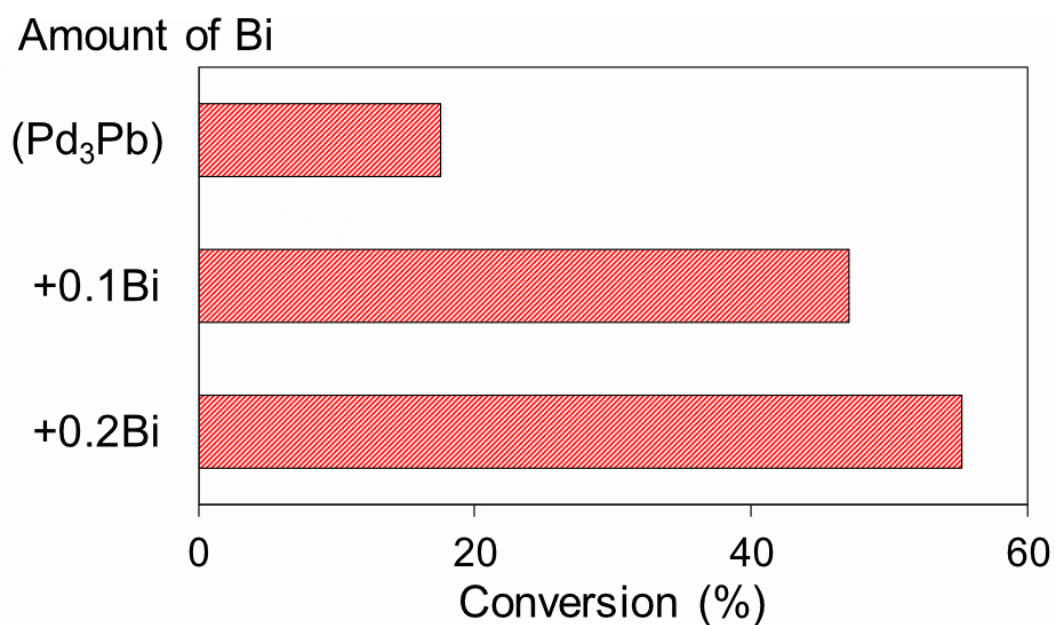


Fig. 4.6. ジベンジルアミン酸化脱水素に対する $\text{Pd}_3\text{Pb} + \text{Bi}$ の Bi 置換量の影響

また、アミン酸化脱水素の基質適用性について検討する。Pd₃PbとPd₃Pb+Bi上で種々のアミンの酸化脱水素を行い、得られた反応速度を Fig. 4.7 に示す。いずれの基質においても Bi 置換によって活性が向上した。特にジベンジルアミンと 1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリンでは活性が大きく向上した。よってガルバニック置換法によって調製した Pd₃Pb + Bi は種々のアミン酸化に対して有効な触媒であることが示された。

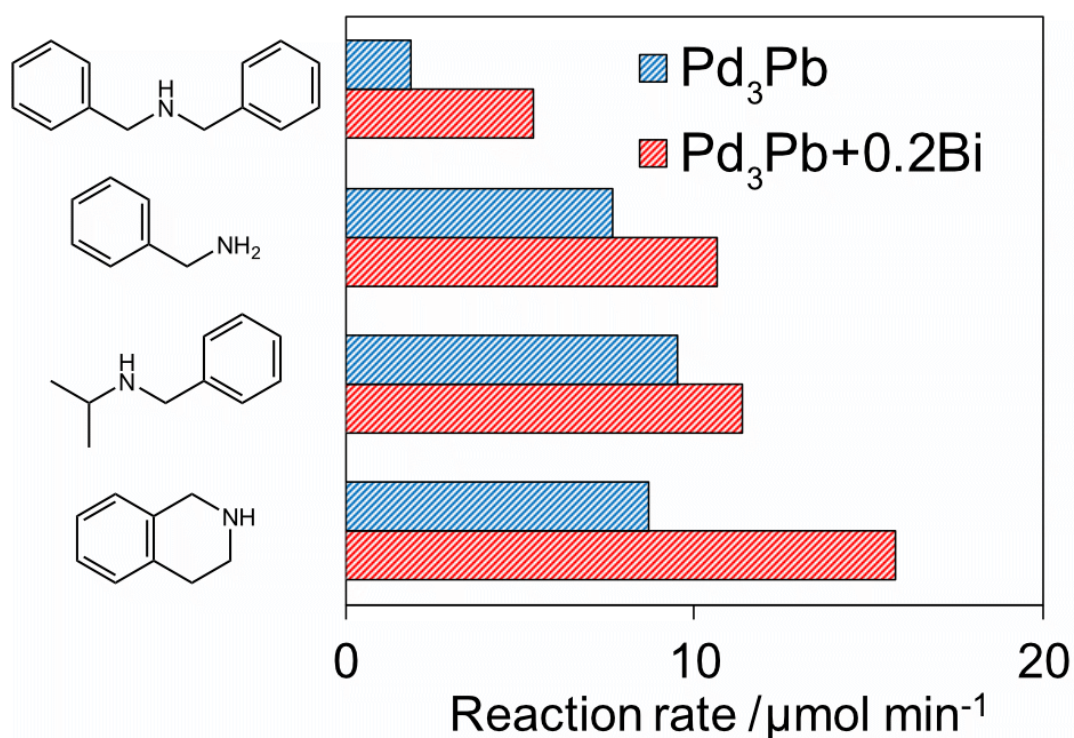


Fig. 4.7. ジベンジルアミン、ベンジルアミン、*N*-イソプロピルベンジルアミン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリンを基質としたアミン酸化脱水素における Pd₃Pb, Pd₃Pb + Bi 上での反応速度

次に調製法による触媒特性への影響を検討した。Pd₃Pb + 0.2Bi と同等の組成を持つ Pd₃(Pb_{0.55}Bi_{0.45})合金触媒, および Pd₃Pb に対して Bi を追加した Pd₃PbBi_{0.45} 合金触媒のジベンジルアミン酸化脱水素の活性について比較を行った(Fig. 4.8). その結果, どちらの合金触媒も Pd₃Pb と同程度の活性を示した. また, Pd₃Pb + Bi を 400°C でアニーリングした触媒 Pd₃Pb + Bi@400°C は活性が大幅に低下した. よって Pd₃Pb + Bi の高い活性は表面選択的に存在している Bi に起因しており, 通常の調製法では構築できない特異的なナノ粒子の構造がガルバニック置換法によって形成可能であることが示された.

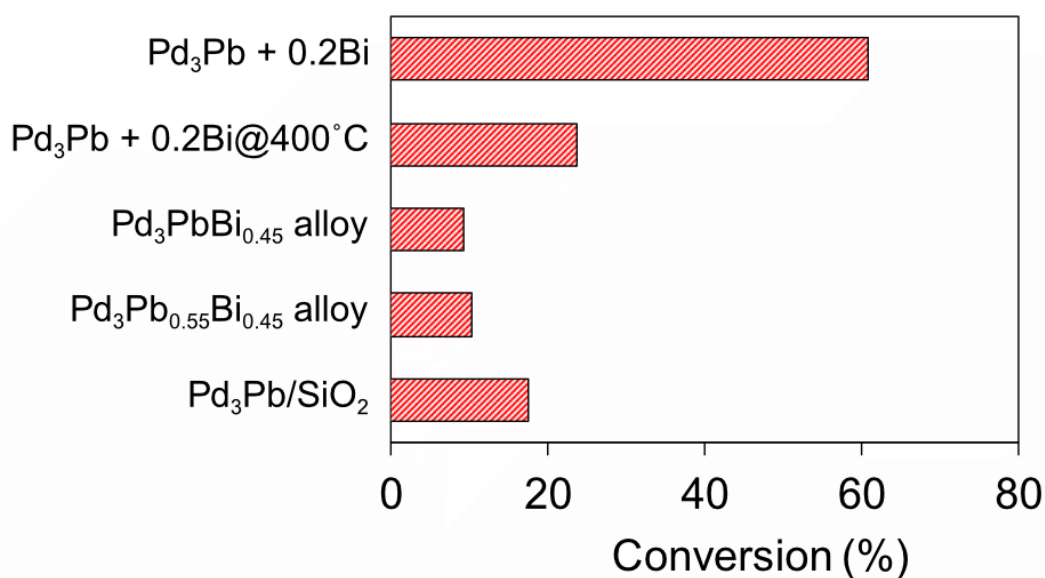


Fig. 4.8. Pd-Pb-Bi 系触媒上でのジベンジルアミン転化率

また、表面上の Pd アンサンブルの影響を検討するため、異なる Pd:Pb 組成比を持つ金属間化合物を調製し、触媒特性を求めた。また、それぞれの触媒に Bi 置換を行い、Bi 置換が与える影響について検討した。置換前後の触媒のジベンジルアミン転化率を Fig. 4.9 に示す。置換前の触媒について見ると、Pd₃Pb と比較して PdPb, PdPb₂ は低い活性を示した。この結果はアミン酸化反応に対して Pd によるアンサンブル効果を明確に示している。すなわち、Pd₃Pb 表面上に存在する 3 原子以上の Pd で構成される 3-fold サイトがアミン酸化脱水素に対して高い活性を示し、PdPb や PdPb₂ 表面上の bridge サイトおよび on-top サイトは低い活性を示すことを示唆している。この結果は、アミン酸化脱水素において酸素の解離吸着過程、あるいはアミンの吸着過程における吸着サイトとして Pd 3-fold サイトが必要であることを示唆している。酸素の吸着に関しては Pb 表面上における酸素原子の吸着エネルギーが非常に大きいことが報告されており⁸³、Pb と Pd によって構成されるサイト上にも酸素は吸着することができると考えられる。よって、アミンの吸着サイトとして Pd 3-fold サイトが必要であり、Pd₃Pb のみが高い活性を示したと考えられる。

次に Bi 置換が反応に及ぼす影響について検討する。Bi 原子上にアミンが吸着して脱水素が進行する場合、Bi 置換によって表面上の活性点の数が増加し、PdPb および PdPb₂ でも高い活性を示すと考えられる。Bi 置換後の触媒について、Bi 置換 Pd₃Pb は活性が大幅に向上した一方、PdPb および PdPb₂ では活性があまり向上しなかった。よって Bi はアミンの吸着点として作用するのではなく、Pd 3-fold サイトに吸着したアミンの脱水素および生成物であるイミンの脱離を促進していると考えられる。

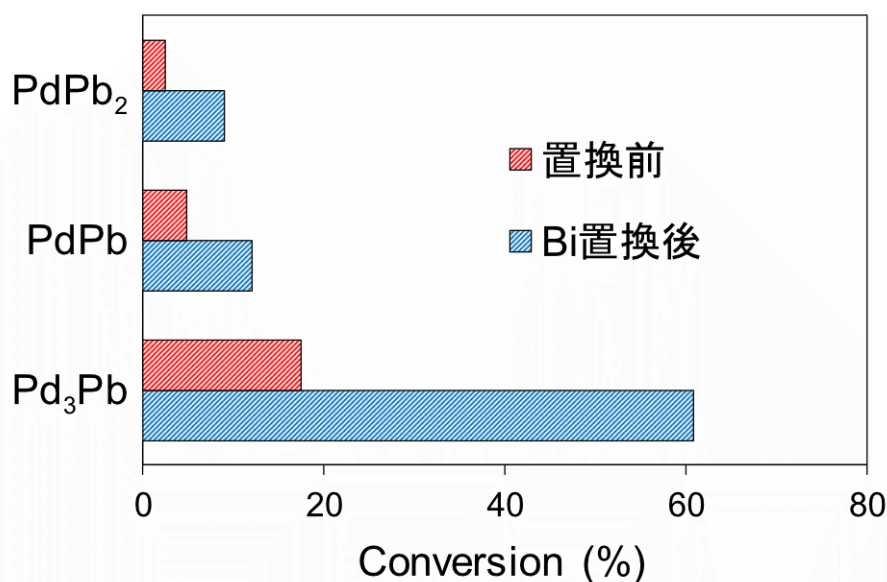


Fig. 4.9. Pd₃Pb, PdPb, PdPb₂ における Bi 置換がジベンジルアミン酸化脱水素活性に与える影響

4.3.3. 触媒の内部構造と表面構造が反応に与える影響

次に内部の金属間化合物構造の影響を検討するため、 Pd_3Pb と同様に Pd_3In , Pd_3Fe に対して Bi 置換を行い、ジベンジルアミン酸化脱水素の活性の比較を行った。Fig. 4.10 にそれぞれの触媒の置換前と Bi 置換後のジベンジルアミン転化率を示す。置換前の Pd_3In , Pd_3Fe は非常に低い活性を示した一方、Bi 置換後に活性が大幅に向上し、特に Pd_3In は $\text{Pd}_3\text{Pb} + \text{Bi}$ とほぼ同等の活性を示した。よって、アミン酸化脱水素において触媒の活性は内部の金属間化合物構造ではなく、表面構造に強く依存していることが示唆された。この結果はフェニルアセチレン水素化における内部金属間化合物構造の影響とは対照的である。

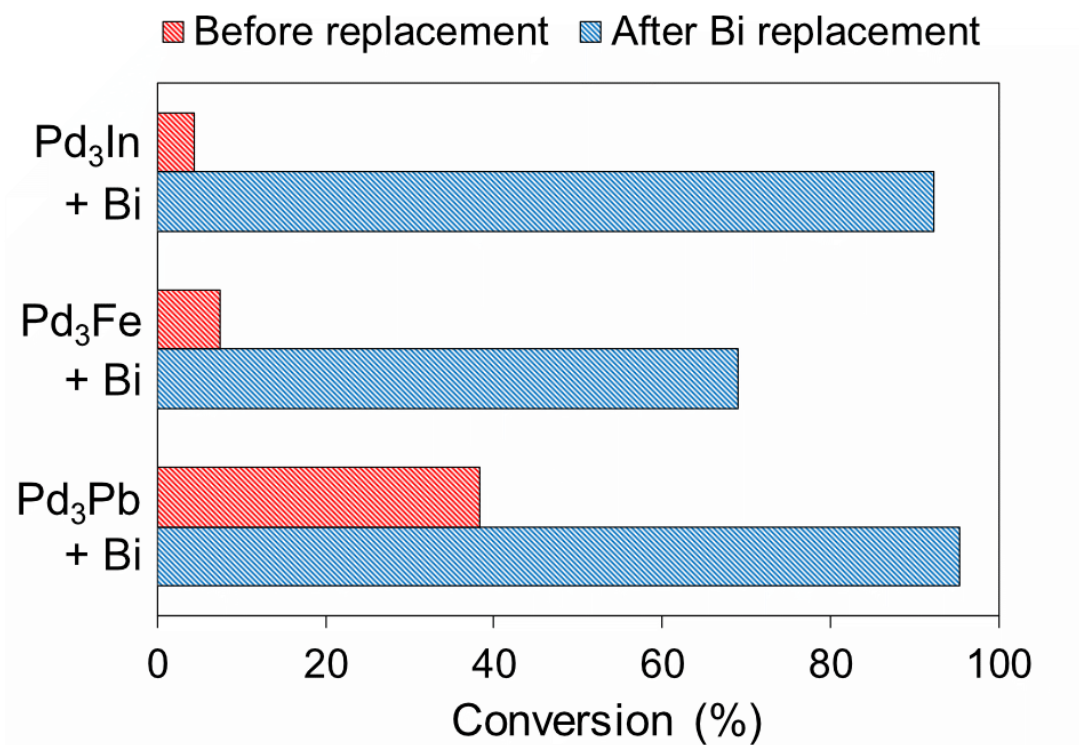


Fig. 4.10. Pd_3Pb , Pd_3Fe , Pd_3In における Bi 置換前後のジベンジルアミン転化率

当研究室の先行研究において以下のことを見いだしている。Pd/SiO₂ 上でのジベンジルアミンの酸化脱水素において、反応速度が基質濃度に対して 0 次の依存性を示し、触媒表面上に基質あるいは生成物が飽和吸着していること、Pd₃Pb/SiO₂ 上においては基質濃度に対して 1 次の依存性を示し、基質が飽和吸着していないことを報告している。速度論的検討と同位体反応の結果から、Pd 単金属上では生成物であるイミンの脱離が律速段階であり、Pd₃Pb 上ではイミンの脱離が促進されるため、N-H 結合の開裂が律速段階となると提唱している。(Fig. 4.11)

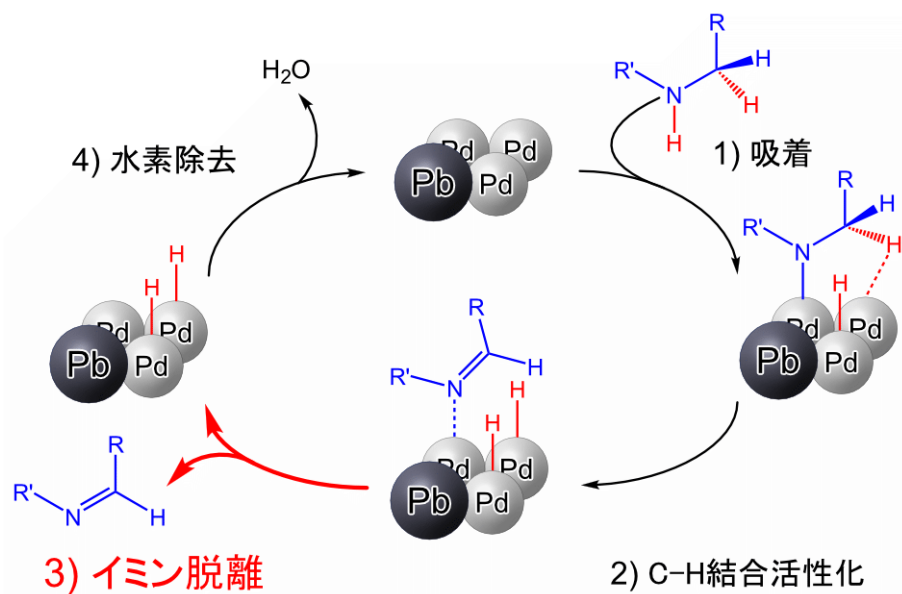


Fig. 4.11. Pd₃Pb 上でのアミンの酸化脱水素の反応機構

先行研究の結果を踏まえ、Bi 置換による活性向上の要因を明らかにすることを目的とし、基質濃度依存性の検討を行った(Fig. 4.12). 置換前の Pd₃In において、ジベンジルアミンの濃度変化に対してほとんど反応速度は変化せず、0.1 次の依存性を示した. 一方、Bi 置換 Pd₃In では基質濃度の増加に伴って反応速度が大きくなり、0.9 次の依存性を示した. これは Bi の表面置換によって律速段階が変化していることを示唆しており、生成物であるイミンの吸着エネルギーが弱くなっていることを示唆している. また、Pd₃Pb + Bi についても同様の基質濃度依存性が見られたことから、表面に原子半径の大きい原子が存在することによって、イミンの脱離が促進されていることが明らかになった.

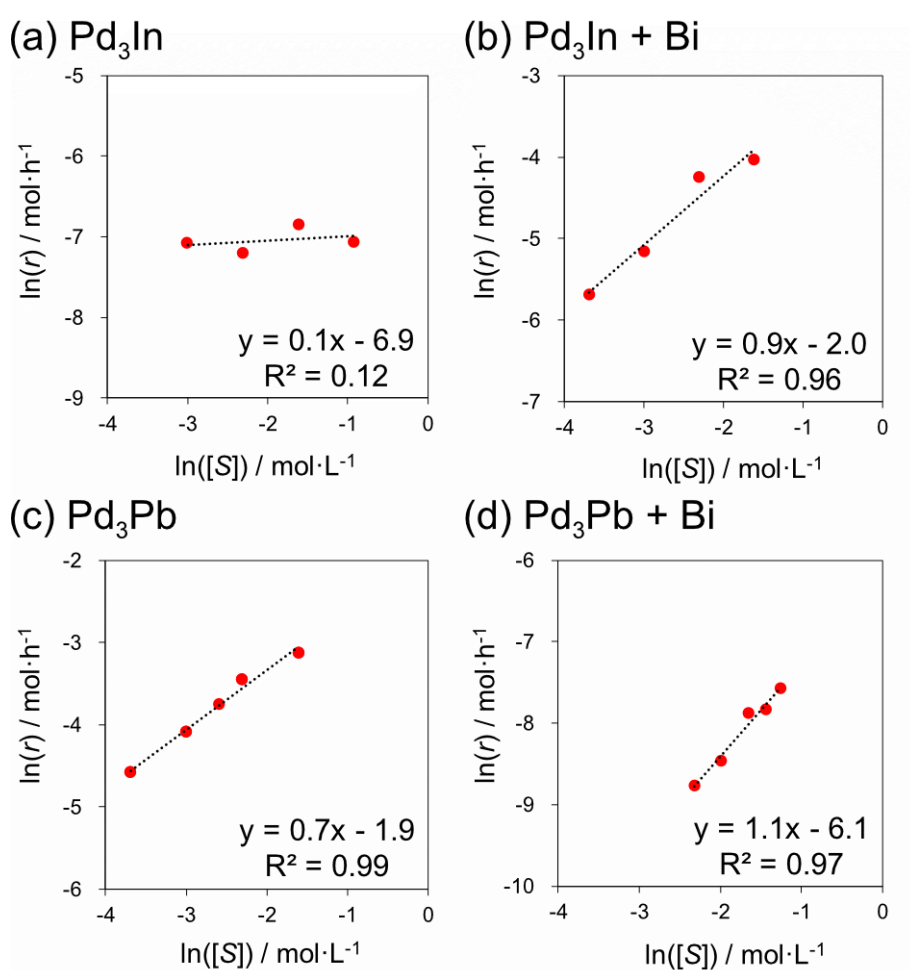


Fig. 4.12. Pd₃In および Pd₃Pb における Bi 置換前後のジベンジルアミン濃度と反応速度の関係

得られた結果からアミンの酸化脱水素の反応過程に Bi 置換が与える影響を検討する。

Bi によるアミンの吸着の促進については、Pd:Pb 組成比が異なる Pd-Pb 金属間化合物の結果 (Fig. 4.8) から、置換した Bi はアミンの吸着点として作用していないことが示された。よって、アミンの吸着は置換前後で変化していないと考えられる。

次に、酸素の吸着の変化が活性に与える影響について考える。酸素原子の吸着エネルギーは表面の電子状態、特に d バンド中心によって支配されていることが知られている。活性に対して酸素の吸着エネルギーが影響する場合、内部金属間化合物による電子的な影響が活性を変化させると期待される。しかし、アミンの酸化脱水素の触媒活性に対して表面構造の影響が大きいことから、酸素の吸着エネルギーの変化は活性にほとんど影響していないと考えられる。

また、Pd 上において律速段階であったイミンの脱離は、表面に存在している Bi または Pb の持つ大きい原子半径に起因した立体障害によって促進されると考えられる。このような原子半径の大きい元素による生成物の吸着の抑制は先述した RhBi 上でのジエン選択的水素化と PdZn + Pb 上でのフェニルアセチレン選択的水素化においても見出され、金属間化合物上での非活性金属による立体効果を明確に示している。さらに、ガルバニック置換した触媒は置換原子 (Bi) が表面から突き出た構造を有しているため、表面の立体効果が通常の金属間化合物よりも顕著に表れると考えられる。

アミンの N-H, C-H 結合開裂段階に Bi 置換が与える影響について検討する。これは吸着したアミンへの電子供与による反結合性軌道への電子移動、もしくは脱水素の中間体である OH の表面上の吸着が安定になっていると考えられる。OH 吸着に対して Bi 修飾が与える影響について、先行研究において、0.1 M HClO₄ 中での Pt-Bi 触媒による H₂ と CO の酸化反応に対し、Bi 修飾量の増加に伴って Pt-Bi サイト上の OH 基の吸着量が増加し、反応性が向上することが報告されている。そのため、本研究においても Bi と OH との高い親和性から、アミンの酸化脱水素における N-H 結合および C-H 結合の結合解離が促進されたと考えられる。

よって Pd₃Pb + Bi がアミン酸化脱水素に対して高い活性を示した要因は金属間化合物構造に起因した Pd 3-fold サイトと Bi の立体障害によるイミン脱離の促進、および N-H 結合および C-H 結合の結合解離の促進であると考えられる。

4.4. 結言

アミンの酸化脱水素に対して Pd 系金属間化合物の表面構造と内部構造が与える影響をガルバニック置換法により調製した触媒を用いて検討した. Pb 置換 PdZn と同様に, Bi 置換 Pd₃Pb は内部の金属間化合物構造と, 置換金属(Bi)によって修飾された表面構造を有していた. 種々の第三金属で置換した Pd₃Pb + M 触媒の中では Bi 置換 Pd₃Pb が置換前と比較して 2 倍以上の高い活性を示し, Pd-Pb-Bi 合金触媒よりも高い活性を示した. Pd/Pb 組成比が異なる Pd-Pb 金属間化合物を用いたときの反応結果から, アミンの酸化脱水素には表面上に Pd 3-fold サイトが必要であり, Pd 以外の金属はアミンの吸着サイトとして作用しないことが示唆された. また, Pd₃Pb 以外の金属間化合物について Bi 置換の影響を検討したところ, 触媒の活性は表面構造に支配され, 内部構造はほとんど影響しないことが示唆された. よって Bi 置換 Pd₃Pb が高い活性を示した要因は 1. 表面の Pd 3-fold サイトの存在, 2. 表面上の Bi の立体障害によるイミンの脱離の促進, 3. Bi による N-H, C-H 結合の解離の促進の 3 点であると考えられる.

5. 結論

金属間化合物は水素化や酸化反応に対して特異的な触媒作用を示し、それぞれの触媒で得られた結果を系統的に比較することによって、触媒作用を決定している因子を判別することができる。本研究では触媒として非担持 Pd 系金属間化合物、担持 Pd 系金属間化合物、およびガルバニック置換法によって表面に第三金属を導入した担持 Pd 系金属間化合物を調製した。Pd 系金属間化合物の電子構造と幾何構造が触媒特性に与える影響について、1. $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応、2. フェニルアセチレン選択的水素化、3. アミン酸化脱水素の 3 つの反応について検討し、以下の結論を得た。

電子構造は $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応の活性化エネルギー、およびフェニルアセチレン水素化に対する活性に強く影響する。これらの水素化反応は Pd bridge サイトや Pd on-top サイトなどの小さい Pd アンサンブルサイト上で進行するため、表面の幾何構造の影響は小さく、内部金属間化合物の第二金属による電子的影響が触媒特性を支配している。

幾何構造はフェニルアセチレン水素化における逐次水素化の抑制、およびアミン酸化脱水素に対する活性を決定している。これらの反応では Pd 3-fold サイトなどの広い Pd アンサンブルが基質の吸着および反応に必要である。非活性な第三金属をそのアンサンブルに隣接させることで、Pd 上に吸着した分子が立体障害を受けると触媒特性に大きな影響を及ぼす。

このように Pd 系金属間化合物触媒について電子状態と幾何構造の詳細なキャラクターゼーションの結果と、反応に用いたときの触媒特性との比較を行うことによって、水素化反応および酸化反応における触媒作用発現因子を明らかにすることができる。Pd 系に限らず金属間化合物を母体とした触媒設計は、均一で規則的なサイトを構築することができ、従来の金属触媒よりも優れた触媒作用を示す新規な触媒の開発を可能にする。

5. 参考文献

- 1 T. Egami and Y. Waseda, *J. Non. Cryst. Solids*, 1984, **64**, 113–134.
- 2 A. Zunger, *Systematization of the stable crystal structure of all AB-type binary compounds: A pseudopotential orbital-radii approach*, 1980, vol. 22.
- 3 Y. Harada, M. Morinaga, J. I. Saito and Y. Takagi, *New crystal structure maps for intermetallic compounds*, 1997, vol. 9.
- 4 A. Bahia, I. R. Harris, C. E. King and J. M. Winterbottom, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1994, **60**, 337–345.
- 5 F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen and J. K. Nørskov, *Science (80-.)*, 2008, **320**, 1320–1322.
- 6 C. Li, Y. Chen, S. Zhang, S. Xu, J. Zhou, F. Wang, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3888–3896.
- 7 X. Kong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu and Z. Fang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 11280–11289.
- 8 M. Chen, D. Kumar, C. W. Yi and D. W. Goodman, *Science (80-.)*, 2005, **310**, 291–293.
- 9 P. Han, S. Axnanda, I. Lyubinetsky and D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14355–14361.
- 10 J. Prinz, R. Gaspari, Q. S. Stöckl, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, C. A. Pignedoli, D. Passerone and R. Widmer, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 12260–12265.
- 11 J. T. L. Gamler, H. M. Ashberry, S. E. Skrabalak and K. M. Koczkur, *Advanced Materials*, 2018, **30**, 1801563.
- 12 H. Li, K. Shin and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 174705.
- 13 P. Liu and J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 3814–3818.
- 14 T. Yamada, T. Kojima, E. Abe, S. Kameoka, Y. Murakami, P. Gille and A. P. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3838–3841.
- 15 H. Zhou, X. Yang, L. Li, X. Liu, Y. Huang, X. Pan, A. Wang, J. Li and T. Zhang, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1054–1061.
- 16 Q. Feng, S. Zhao, Y. Wang, J. Dong, W. Chen, D. He, D. Wang, J. Yang, Y. Zhu, H. Zhu, L. Gu, Z. Li, Y. Liu, R. Yu, J. Li and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7294–7301.
- 17 J. Zhao, S. Zha, R. Mu, Z. J. Zhao and J. Gong, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 6005–6013.
- 18 L. G. Cesar, C. Yang, Z. Lu, Y. Ren, G. Zhang and J. T. Miller, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 5231–5244.
- 19 A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver and J. K. Nørskov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, **115**, 421–429.
- 20 B. Hammer, Y. Morikawa and J. K. Nørskov, *Physical review letters*, 1996, **76(12)**, 2141
- 21 A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, B. Hammer, T. Bligaard, C. H. Christensen and J. K. Nørskov,

- Catal. Letters*, 2005, **100**, 111–114.
- 22 J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt and T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, **108**, 937–43.
- 23 V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and J. K. Nørskov, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2006, **45**, 2897–2901.
- 24 V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross and N. M. Markovic, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 241–7.
- 25 R. Jinnouchi, K. Kodama, A. Nagoya and Y. Morimoto, *Electrochim. Acta*, 2017, **230**, 470–478.
- 26 I. Takigawa, K. I. Shimizu, K. Tsuda and S. Takakusagi, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 52587–52595.
- 27 M. K. Sabbe, L. Lain, M. F. Reyniers and G. B. Marin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 12197–12214.
- 28 E. Nikolla, J. Schwank and S. Linic, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2747–2754.
- 29 J. Wu, S. Shan, V. Petkov, B. Prasai, H. Cronk, P. Joseph, J. Luo and C. J. Zhong, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 5317–5327.
- 30 P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney and A. Nilsson, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 454–460.
- 31 S. Furukawa, K. Ehara, K. Ozawa and T. Komatsu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19828–19831.
- 32 K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost and S. Cottenier, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2014, **39**, 1–24.
- 33 B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 7413–7421.
- 34 M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5029–5036.
- 35 S. Furukawa, G. Nishimura and T. Komatsu, *J. Japan Pet. Inst.*, 2016, **59**, 160–163.
- 36 T. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner and S. Hüfner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, **9(19)**, 3987
- 37 M. Peuckert, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 2481–2486.
- 38 C. P. O'Brien, J. B. Miller, B. D. Morreale and A. J. Gellman, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 24221–24230.
- 39 Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj and J. Blacksony, *J. Catal.*, 2001, **203**, 292–306.
- 40 S. Leviness, V. Nair, A. H. Weiss, Z. Schay and L. Guzzi, *J. Mol. Catal.*, 1984, **25**, 131–140.
- 41 M. W. Tew, H. Emerich and J. A. Van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8457–8465.
- 42 S. González, K. M. Neyman, S. Shaikhtudinov, H. J. Freund and F. Illas, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 6852–6856.
- 43 D. J. You, S. A. Jin, K. H. Lee, C. Pak, K. H. Choi and H. Chang, *Catal. Today*, 2012, **185**, 138–

- 142.
- 44 J. Yang, W. Zhou, C. H. Cheng, J. Y. Lee and Z. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 119–126.
- 45 D. Y. Wang, C. H. Chen, H. C. Yen, Y. L. Lin, P. Y. Huang, B. J. Hwang and C. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1538–1540.
- 46 D. Y. Wang, H. L. Chou, Y. C. Lin, F. J. Lai, C. H. Chen, J. F. Lee, B. J. Hwang and C. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10011–10020.
- 47 A. Sarkar and A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4725–4732.
- 48 X. Lu, J. Chen, S. E. Skrabalak and Y. Xia, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part N J. Nanoeng. Nanosyst.*, 2007, **221**, 1–16.
- 49 Y. Wu, D. Wang, G. Zhou, R. Yu, C. Chen and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11594–11597.
- 50 V. Engels, A. E. H. Wheatley, A. Berenguer-Murcia, D. A. Jefferson and B. F. G. Johnson, *Mater. Sci. Forum*, 2009, **604–605**, 13–17.
- 51 Z. Wang, L. Yang, R. Zhang, L. Li, Z. Cheng and Z. Zhou, *Catal. Today*, 2016, **264**, 37–43.
- 52 I. S. Mashkovsky, P. V. Markov, G. O. Bragina, G. N. Baeva, A. V. Rassolov, A. V. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov and A. Y. Stakheev, *Mendeleev Commun.*, 2018, **28**, 152–154.
- 53 H. Zhou, X. Yang, L. Li, X. Liu, Y. Huang, X. Pan, A. Wang, J. Li and T. Zhang, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1054–1061.
- 54 M. Primet, M. V. Mathieu and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 1976, **44**, 324–327.
- 55 H. Yoshida, T. Zama, S. I. Fujita, J. Panpranot and M. Arai, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 24922–24928.
- 56 M. Miyazaki, S. Furukawa and T. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 18231–18239.
- 57 M. García-Mota, J. Gómez-Díaz, G. Novell-Leruth, C. Vargas-Fuentes, L. Bellarosa, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez and N. López, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **128**, 663–673.
- 58 J. A. Anderson, J. Mellor and R. P. K. Wells, *J. Catal.*, 2009, **261**, 208–216.
- 59 S. Furukawa and T. Komatsu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 2121–2125.
- 60 S. -I Murahashi, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1995, **34**, 2443–2465.
- 61 B. Chen, L. Wang and S. Gao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 5851–5876.
- 62 B.-Q. Xu, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *Chemistry Letters*, 1988, **17(2)**, 281–284..
- 63 K. Okano, Y. Saito and Y. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, **45**, 69–73.
- 64 Z. Hu and F. M. Kerton, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 1618–1624.
- 65 J. R. Wang, Y. Fu, B. B. Zhang, X. Cui, L. Liu and Q. X. Guo, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 8293–8297.
- 66 S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura and T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1150–1153.
- 67 X. Lang, H. Ji, C. Chen, W. Ma and J. Zhao, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011, **50**, 3934–3937.

- 68 C. Hammond, M. T. Schümperli and I. Hermans, *Chem. - A Eur. J.*, 2013, **19**, 13193–13198.
- 69 S. Furukawa, A. Suga and T. Komatsu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3277–3280.
- 70 B. Zhu and R. J. Angelici, *Chem. Commun.*, 2007, 2157–2159.
- 71 K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2003, **42**, 1480–1483.
- 72 A. Grirrane, A. Corma and H. Garcia, *J. Catal.*, 2009, **264**, 138–144.
- 73 P. Sudarsanam, P. R. Selvakannan, S. K. Soni, S. K. Bhargava and B. M. Reddy, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 43460–43469.
- 74 W. He, L. Wang, C. Sun, K. Wu, S. He, J. Chen, P. Wu and Z. Yu, *Chem. - A Eur. J.*, 2011, **17**, 13308–13317.
- 75 W. Deng, J. Chen, J. Kang, Q. Zhang and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 6805–6808.
- 76 H. Guo, M. Kemell, A. Al-Hunaiti, S. Rautiainen, M. Leskelä and T. Repo, *Catal. Commun.*, 2011, **12**, 1260–1264.
- 77 V. S. Marakatti, S. C. Sarma, B. Joseph, D. Banerjee and S. C. Peter, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 3602–3615.
- 78 R. D. Patil and S. Adimurthy, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 5119–5122.
- 79 H. H. C. M. Pinxt, B. F. M. Kuster and G. B. Marin, *Appl. Catal. A Gen.*, 2000, **191**, 45–54.
- 80 C. Mondelli, J. D. Grunwaldt, D. Ferri and A. Baiker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 5307–5316.
- 81 C. Mondelli, D. Ferri, J. D. Grunwaldt, F. Krumeich, S. Mangold, R. Psaro and A. Baiker, *J. Catal.*, 2007, **252**, 77–87.
- 82 S. Furukawa, A. Suga and T. Komatsu, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1214–1222.
- 83 B. Sun, P. Zhang, Z. Wang, S. Duan, X. G. Zhao, X. Ma and Q. K. Xue, *Phys. Rev. B*, **78**, 035421.