

SrTiO₃(100) に担持した単一サイズパラジウムナノクラスター触媒による 鈴木宮浦カップリング触媒作用：サイズ特異性の起源の解明

(¹慶大理工, ²JST-ERATO, ³KiPAS) ○伊東 春親¹、小森 将史¹、渋谷 昌弘³、江口 豊明^{1,2}、
角山 寛規^{1,2}、中嶋 敦^{1,2,3}

Catalysis of Suzuki-Miyaura coupling reaction by size-selected palladium nanoclusters soft-landed on SrTiO₃ (100): Origin of size-specific activity

(¹Keio Univ., ²JST-ERATO, ³KiPAS) ○Haruchika Ito¹, Masafumi Komori¹, Masahiro Shibuta³,
Toyoaki Eguchi^{1,2}, Hironori Tsunoyama^{1,2}, Atsushi Nakajima^{1,2,3}

【序】気相での金属ナノクラスター (NC) の反応性研究から、NC のサイズ (構成原子数) の違いによってその化学的性質が大きく変化することが明らかにされてきた。この特徴を活かして NC 触媒を創製し、その反応機構の解明や新規な触媒設計の基盤につなげるためには、原子レベルでサイズを峻別した金属 NC の触媒活性のサイズ依存性を解明することが重要である。そこで本研究では、SrTiO₃(100) (STO) 基板上にサイズ選別したパラジウム (Pd) NC をソフトランディングさせることで、単一サイズの NC を固定化した触媒を作製し、溶液中で鈴木-宮浦反応における活性のサイズ依存性を定量的に評価した。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて構造および電子状態の評価を行い、Pd NC の持つ触媒活性のサイズ特異性の起源について考察した。

【実験】高強度 NC 源 (Nanojima®) [1] を用いて、マグネトロンスパッタリング法により Pd NC 負イオン (Pd_n⁻) を生成した。四重極質量分析器を用いて特定サイズの Pd_n⁻ を選別した後、大きさ 1 cm² の STO (100) 表面上にソフトランディングさせ、触媒基板 (Pd_n/STO) を作製した。衝突時の解離を抑えるために [2]、NC イオンの入射エネルギーを 1 eV/atom 以下とした。NC の固定化密度は、サイズによらず 2.8 pmol/cm² とした。本系において鈴木-宮浦反応が最も進みやすい H₂O/CH₃CN = 9/1 の混合溶媒中で、350 K にて 24 h 反応を行い、図 1 に示す生成物 **3** をガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) により定量し、時間およびナノクラスターあたりの触媒活性を評価した。XPS 測定 (Mg Kα (hν = 1253.6 eV)) では、固定化密度を 3.1 pmol/cm² とし、嫌気下で試料を測定装置に搬送した。

【触媒の評価】作製した Pd₁₃ (13 量体) /STO の AFM 観察 (図 2) から、NC が表面上で凝集していないことを確認した。NC イオンビームの中心からの距離によって、観測される数 (ドット) 密度は変化するものの、いずれ

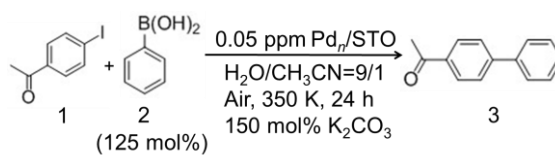


図 1. 反応スキーム

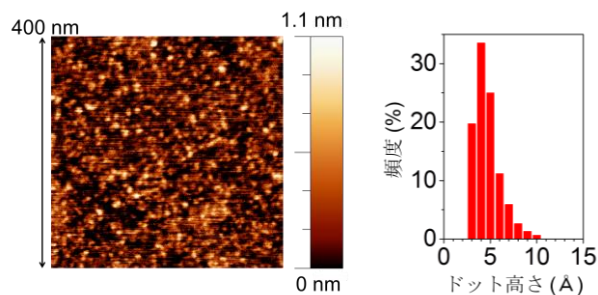


図 2. Pd₁₃/STO 触媒の AFM 観察結果像 (左) と高さ分布 (右)

の箇所においても均一な分散状態を示していた。最も密度の高いビームの中心付近でも、ドットの平均高さは0.4~0.5 nmであり、この値はPd原子約2層分に相当することから、13量体が島状の構造をとり固定化されていると考えられる。また、55量体以下の他のサイズにおいても、凝集の兆候は観測されなかった。

【サイズ依存性の評価】溶媒の混合比や反応温度の最適化および、GC-MSによる高感度定量を可能にした結果、作製したPd_n/STO触媒が鈴木—宮浦反応に対して高い活性を示すことを明らかにし、サイズ毎の活性の定量に成功した。図3に単位時間、単位NCあたりの触媒活性のサイズ依存性(赤棒)を示す。13量体は特に活性が高く、近傍の11、12、14、15量体を含めたそれ以外のサイズでは活性は大きく変化しないことが明らかになった。

しかし、24 h反応後のNCでは50%程度の触媒活性しか現れなかったため、図3に示した結果は、Pd NCの触媒活性のサイズ特異性を半定量的に反映したものである。反応後の失活はNCの凝集や脱離などによると考えられ、耐久性の向上が今後の課題である。

【サイズ特異性の起源】13量体を除く活性は、サイズに対してほぼ一定であり、NCの表面積(図3青点)や特定サイトの数と活性の相関がみられないことから、13量体が示す特異的な活性の増大は、幾何的な因子では説明できない。そこで、担持Pd NCの電子状態を明らかにするために、XPS測定を行った(図4)。13量体のPd 3d_{5/2}ピークは、336.3 eVに観測され、ほぼ単一の化学状態を示した。このピーク値は、バルクのPd(335.1 eV)に比べて1.5 eVほど高結合エネルギー側にシフトしており、同程度のサイズのPd_n/TiO₂[3](335.5 eV)に比べても0.8 eVほど高結合エネルギー側にシフトしていることから、13量体は正電荷を帯びていると考えられる。

一方、活性の低い15量体のPdのXPSピークは、13量体に対して同程度の幅のまま0.1 eV低結合エネルギー側にシフトしており、より中性に近いことがわかった。さらに、紫外光電子分光測定により4d価電子準位の観測を行ったところ、13量体では、フェルミ準位近傍の4d価電子準位の状態密度が、15量体に比べて低下していることがわかった。

本研究では、基板担持した特定サイズのNCの触媒活性を評価する方法論を構築し、13量体の活性が高いことを反応生成物の定量解析から明らかにするとともに、その価電子構造の観測からNCサイズに依存した4d軌道の占有数の違いが触媒活性のサイズ特異性と相関することを明らかにした。

【参考文献】

- 1) H. Tsunoyama, C. Zhang, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, A. Nakajima, *Chem. Lett.*, **42**, 857 (2013).
- 2) U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W. D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1986 (1997).
- 3) W. E. Kaden, T. Wu, W. A. Kunkel, S. L. Anderson, *Science*, **326**, 826-829 (2009).

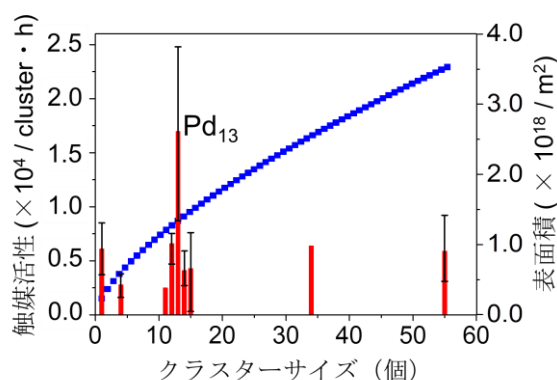


図3. 鈴木—宮浦反応に対する単位時間、単位NCあたりの触媒活性(赤)と半球モデルの表面積(青)

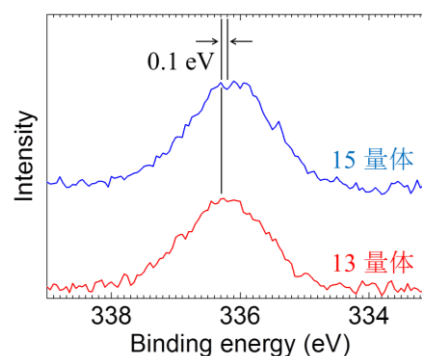


図4. Pd 13量体(赤)および15量体(青)のPd 3d_{5/2} XPS