

単一サイズパラジウムナノクラスター担持触媒による 鈴木宮浦反応のサイズ特異性：高活性の起源の解明

¹慶大理工, ²KiPAS, ³東北大院理

○伊東春親¹, 小森将史¹, 渋田昌弘², 江口豊明³, 角山寛規¹, 中嶋敦^{1,2}

Size Specificity of Single-Size Palladium Nanocluster Catalysts for Suzuki-Miyaura Reaction: Investigation of the High Activity

○Haruchika Ito¹, Masafumi Komori¹, Masahiro Shibuta², Toyoaki Eguchi³,
Hironori Tsunoyama¹, Atsushi Nakajima^{1,2}

¹ Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

² Keio Institute of Pure and Applied Sciences, Keio University, Japan

³ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 It is revealed from the gas-phase studies of metal nanoclusters (NCs) on elemental reactions that their chemical properties depend on the NC size. We report herein fabrications of size-selected palladium NC catalysts supported on SrTiO₃(100) and catalytic application. NC catalysts were fabricated with soft-landing method, in which single-size NCs were successfully immobilized free from aggregations and fragmentations. The NC catalysts show size-dependent activity for Suzuki-Miyaura reaction, where Pd₁₃ NC shows superior activity. The origin of size-effect is discussed in terms of electronic and geometric structures.

【序】 金属ナノクラスター (NC) の化学的性質はサイズ (構成原子数) によって大きく変化することが知られている。気相分子線実験から、多くの反応素過程に関する情報が得られているにもかかわらず、サイズを制御した NC の触媒応用、特に有機変換反応に関する研究例は未だに数少ない。我々は、新規な触媒設計の基盤につながる NC 触媒反応のサイズ特異性を見出すことと、その反応機構の解明を念頭に、サイズを峻別した精密金属 NC 触媒を創製し、その触媒作用の解明を進めている。本研究では、単一サイズ Pd NC 担持触媒をソフトランディング法によって作製し、液相中の炭素-炭素結合形成反応に対する触媒活性のサイズ依存性を定量的に評価した。原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた構造評価の結果及び、反応の速度論的な視点からサイズ依存性の起源について考察した。

【実験手法】 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、チタン酸ストロンチウム (100) 表面 (STO) 上にソフトランディングさせ、担持触媒 (Pd_n/STO) を作製した。固定化した NC の密度は、2.6 ~ 3.2 pmol/cm² とした。鈴木宮浦反応は、図 1 に示す条件で行い、生成物 **3** をガスクロマトグラフィー質量分析により定量した。AFM 測定は搬送による大気暴露を 10 分程度に抑え、高真空下で測定を行っ

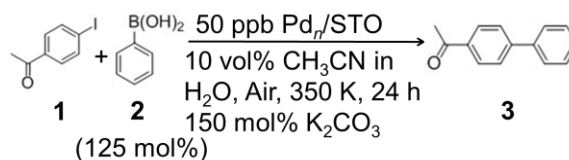


Fig. 1 Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by Pd_n/STO.

た。XPS 測定 ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) では、真空中で試料を測定装置に搬送した。

【結果・考察】反応前の $\text{Pd}_{55}/\text{STO}$ の AFM 像 (図 2) には 1.0 nm 程度の均一な高さのドットが観測された。従ってこの蒸着密度においては、55 量体以下のすべてのサイズにおいて、NC は表面上で凝集せず、 STO 基板の上に固定化されていると考えられる。

作製した担持触媒について、溶媒の混合比や反応温度の最適化および、検出法の検討を行った結果、 3 pmol 程度の蒸着量の Pd_n/STO 触媒の液相反応における触媒活性の定量に成功した。

図 3 に単位時間・クラスターあたり (棒グラフ・左軸) および、単位時間・Pd 原子あたり (青点・右軸) の触媒活性のサイズ依存性をそれぞれ示す。NC サイズの増加に伴って、Pd 原子当たりの触媒活性が減少する傾向にある中で、13 量体は近傍のサイズに対して特異的な触媒活性を有することがわかった。

図 4 に $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 内殻準位近傍の XPS スペクトルを示す。13 量体のピーク (336.2 eV) は、バルク (334.8 eV) に比べて 1.4 eV ほど高結合エネルギー (BE) 側にシフトした。このピーク値は、同サイズ程度の Pd_n/TiO_2 (335.5 eV) [2] と比較しても 0.7 eV 程度高 BE 側である。終状態効果によるピークシフト ($+0.3 \text{ eV}$ 程度) を考慮しても、13 量体のピーク位置はバルクに対して有意にシフトしており、13 量体は正電荷を帯びていると考えられる。4 から 55 量体についても、バルクに対する高 BE 側へのピークシフトがみられ、Pd NC が正電荷を帯びていると考えられる。シフト幅は、サイズが大きくなるにつれて減少しており、大きなサイズほど一原子あたりの電荷量は小さいことがわかった。この傾向は、全体的な触媒活性のサイズ依存性と定性的に相関しており、正電荷を帯びた Pd が活性サイトとなっていることが示唆される。一方、電子状態の観点では、13 量体の特異性は説明できない。従ってこの特異性は、サイズによる Pd NC の特異的幾何構造の発現やそれに伴う局所的な電荷状態が関与することを示唆している。

【参考文献】

- [1] H. Tsunoyama *et al.*, *Chem. Lett.* **42**, 857 (2013).
 [2] W. E. Kaden *et al.*, *Science* **326**, 826 (2009).

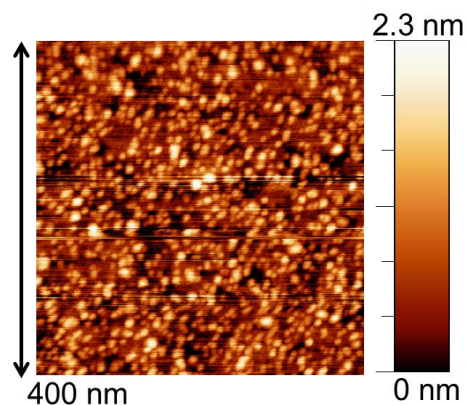


Fig. 2 AFM image of $\text{Pd}_{55}/\text{STO}$.

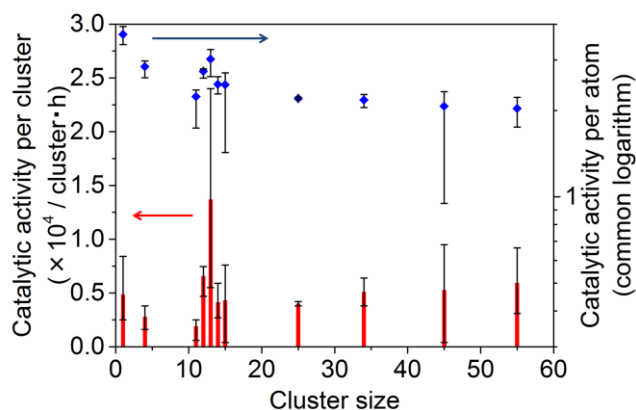


Fig. 3 Catalytic turn-over number for the coupling reaction per nanocluster (red bar) and per atom (blue dot).

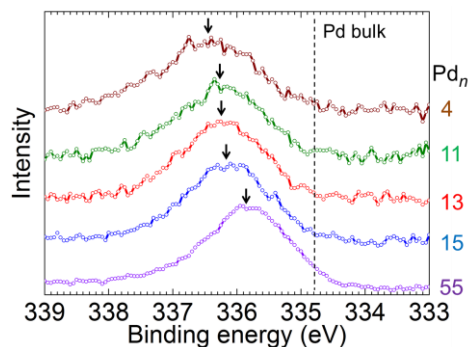


Fig. 4 XPS of the $\text{Pd } 3d_{5/2}$ core level for as-deposited Pd_n/STO ($n = 4, 11, 13, 15$ and 55).