

ゼオライト酸性質およびその担持金属への効果

2013年 7月

真田 貴志

目次

第 1 章 序論	1
1. はじめに.....	2
2. Y 型ゼオライト	3
3. ゼオライトの固体酸性.....	4
4. 骨格外アルミニウムとの相互作用.....	6
5. 担体効果.....	7
6. 金属ナノ粒子.....	9
7. 研究目的および研究項目	9
Reference	11
第 2 章 強酸点を有する USY 上に形成する原子状 Pd によるカップリング反応 ...	15
1. 要約.....	17
2. はじめに	17
3. 実験.....	18
4. 結果および考察	21
5. 結論	33
Reference.....	34
第 3 章 強酸点を有する USY 上の Au ナノ粒子の形成および熱安定性.....	35
1. 要約.....	37
2. はじめに	37
3. 実験.....	38

4. 結果および考察	41
5. 結論	58
Reference	59
第 4 章 アンモニウム塩処理による USY ゼオライト強酸点発現機構の解明	60
1. 要約	62
2. はじめに	62
3. 実験	63
4. 結果および考察	65
5. 結論	82
Reference	83
第 5 章 結論および今後の研究課題	84
各章の結論	86
結論	87
今後の課題	87
List of Publication.....	89
謝辞	90
付録 In situ quick XAFS studies of reduction process of Pd loaded on USY zeolites with hydrazine.	91

第1章 序論

1. はじめに

SiO_2 と Al_2O_3 からなる（アルミノシリケート）規則的な三次元構造を有し、その種類として100を超えるゼオライトは、カチオン交換能を持ち、プロトン型は著しい酸性を示す。また、規則的なÅオーダーの細孔構造を有し、分子ふるい効果が見られるという特徴がある。ゼオライト骨格構造と酸強度には関係があるとされていて、酸強度は酸化物としては最も高い部類となる。酸点の発現機構と構造はFigure1-1の通りであるが、この機構ではゼオライト骨格構造と酸強度の関係は説明できない。ゼオライトの触媒作用を説明するためには、細孔の分子ふるい効果の他に、基質との相互作用、酸性質・強度の理解が必要となる。酸性質・強度は細孔を構成する原子間の結合角の歪みなど局所構造に起因するとされるが、明確となっていないのが現状である。

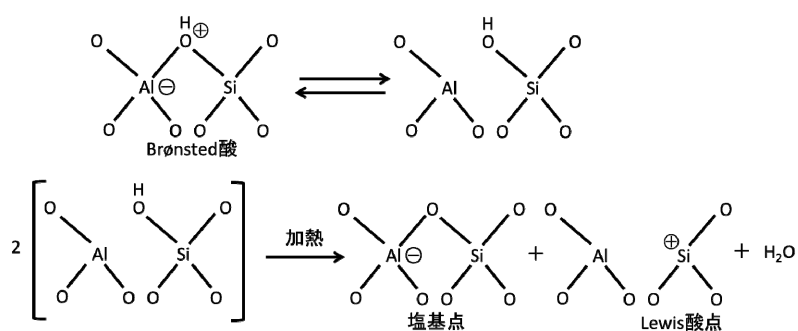


Figure1-1 酸点発現機構

2. Y型ゼオライト

Y型ゼオライトはフォージャサイト型（FAU）構造を有し、ソーダライトケージの6員環同士が連結した形で構成され、スーパーケージと呼ばれる直径約1.3 nmの広い空洞を持つ。そのため、ZSM-5など細孔の小さなゼオライトとは異なり、ゼオライト細孔内で比較的大きな分子の反応・拡散も可能である。スーパーケージの入り口は円形の12員環（直径0.74 nm）であり、1ケージあたり4つの窓で隣のスーパーケージと連結し、3次元細孔を形成する。

Y型ゼオライトは改質触媒として最も広く使用されているゼオライトである[1]。しかしながら、Y型ゼオライトの温度および熱水安定性は限られる。室温において、水分に曝されることで酸型のYゼオライトの構造は部分的に壊れることが知られている[2-7]。また、高いSi/Al比はより安定な構造であることが知られている。それゆえ、熱安定性を向上させるための超安定化Y（USY）型ゼオライトは、水蒸気処理（スチーミング）コントロールにより骨格からの脱アルミニウムを施し改良された。USYゼオライトのイオン交換能減少や単位格子サイズの減少は、骨格からアルミニウムを除去したことに起因する[8]。同時に骨格外相が形成される[8-11]。H-USYは、熱に対し高

い安定性を示すことに加えて、未処理に比べ高い触媒活性を示す[12-19]。触媒活性の向上は、骨格外Al種の位置や微細構造が変化したことによる酸性質の変化が影響すると考えられている。

また、一般にゼオライトは SiO_4 四面体の Si^{4+} の位置に Al^{3+} が同型置換し導入され、Al 原子につき 1 個のイオン交換サイトが形成される。電気的中性を保つためのカチオンがプロトンである試料は固体酸として機能するが、このカチオンは遷移金属、貴金属、アルカリ土類金属カチオンなどとも交換が可能である。従って、金属触媒の担体としての役割も可能である。Y 型ゼオライトに貴金属である Pt を担持した触媒は、直鎖アルカンの水素化異性化反応において、酸機能を有するゼオライト担体がカルベニウムイオンの転移反応を促進し、Pt が水素添加/脱水素機能を持つという二元機能性を発揮する。これより、理想的に反応が進行することが知られている。ゼオライト担体に貴金属などを担持して得られる触媒は、均一系触媒に比べ一般的に低活性であるが、調製が容易であり、生成物からの分離・回収、再利用も容易であることなど、プロセス上の利点が多い。従って、医薬・農業や電子材料などの精密化学分野において、高活性なゼオライト担持金属触媒などの不均一系触媒利用による経済的メリットが期待されている。

3. ゼオライトの固体酸性

固体酸性を示す OH 基は、ゼオライト骨格の部分構造に起因している。酸性プロトンは、ゼオライト中では Al と Si に架橋した酸素に結合し、OH 基として存在する。室温で測定した IR スペクトルで観察される OH 基の吸収は、ピリジンを吸着させると消失し、かわりにピリジニウムイオンの吸収が現れる[20]。このことは、OH 基が塩基分子であるピリジンに H^+ を与える能力があることを示しており、架橋 OH 基は Brønsted 酸性を示す。

高い温度で加熱をすると、酸性 OH 基は H_2O となって脱離する。その結果 Lewis 酸が発現する。3 配位の Al が格子から外れて、 AlO^+ のような化学種が細孔内に存在すると考えられている[21]。よって Lewis 酸の発現は、骨格外のアルミニウムによると考えられている。Al の抜けた箇所は水酸基（シラノール基）となり、シラノールネスト（ヒドロキシルネスト）の形で残る。シラノールネストは格子欠損であり、焼成中に比較的結晶性が低い部分から Si が供給されて修復されることもある。ゼオライトからの脱アルミニウムは、通常の焼成処理においても生じる。

Brønsted 酸性は Na^+ を Ca^{2+} や La^{3+} などの多価イオンと交換することでも発現する。多価カチオンは価数に応じた数の Na^+ と置換するので Al 近傍の負電荷のみが残るサイトが出現する。加熱などにより金属イオンに配位した水分子が解離すると、生じたプロトンが Al 近傍のサイトへ移動して Brønsted 酸点として機能する。たとえば、 Ca^{2+}

イオンの場合、加熱により配位していた水の一部が解離して酸性 OH 基が発現する [22]。酸性 OH 基の生成は IR スペクトルにより確認されており、Ca(OH)⁺の OH 基の存在は、IR スペクトルおよび ¹H MAS NMR 測定により明らかとされている。

水の解離の程度はカチオンの種類に依存する。多価金属カチオンでは価数が高いほど水を解離しやすい。実際、1価である Na⁺や K⁺でイオン交換したゼオライトは固体酸を示さない。また、2価よりも3価の金属カチオンでイオン交換したゼオライトのプロトンの方が酸強度が強い。そのため接触分解反応には、希土類イオンで交換した Y ゼオライトが工業用触媒として用いられている。

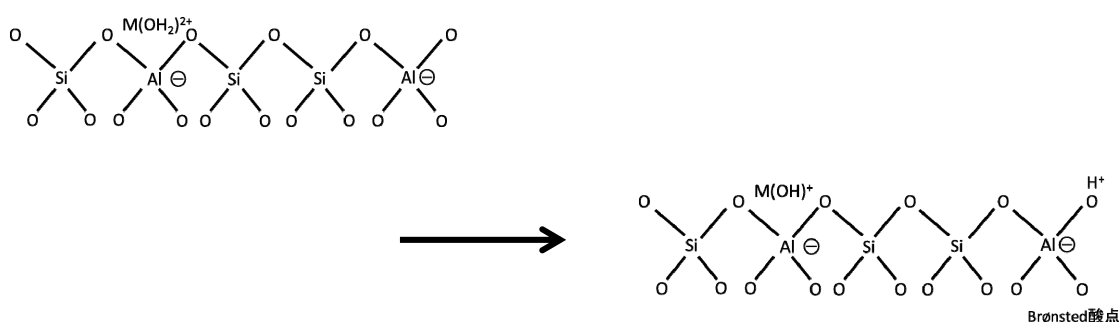


Figure1-2 多価カチオンにより発現する Brønsted 酸点

先に述べたように、Y型ゼオライトの脱アルミニウム処理を施したH-USYは未処理の触媒に比べ、改質触媒としての高い触媒活性を示すことが知られている。これは、強いBrønsted酸性を起源とすることが知られている。強いBrønsted酸性発現のメカニズムについては多くの仮説が提唱されている。1つは、格子内のアルミニウム原子が最近接同士で存在しせず、孤立された酸サイトとして存在する場合、next-nearest neighbor効果 [23-26]による強いBrønsted酸を示すとされる。また、新たな活性点の形成 [27]、さらに、骨格外Alとすぐ隣のBrønsted酸とのシナジー効果のため [27-28] に強まることなどが提案されている。また、増強されたサイトはIRにより3600 cm⁻¹にOHバンドとして観察される [12,29-31]。

Beaumontらは、FAU類似ゼオライトを用いてBrønsted酸の強度とSi/Al比の関係を調査し、Si/Al比が6でBrønsted酸強度が最大であることを示した [32]。アルミニウムが骨格内にあるとすれば、Si/Al比が6というのは、ユニットセルあたり約27個骨格に存在することになる。Brønsted酸の強さはアルミニウムの環境構造に強く依存すると理解されている [33]。

また、ゼオライト骨格中のアルミニウム位置は原理上酸点の位置を制御しており、触媒活性や選択性に影響すると考えられる。アルミニウム原子の規則的な分布は高磁場の ²⁷Al および ²⁹Si MAS NMR により明らかにされている [34-36]。しかし、これら

は、不規則的な分布の評価は困難であり、Si と Al 原子の分布を正確に決定することができない[37]。また、Si と Al は X 線回折や他の手法で区別できないうえ、ゼオライト骨格内での Al 位置の決定は実験的手法では不確実性が残る。近年では、酸強度の研究において DFT 計算が適用されている。DFT 計算は酸点に起因するアルミニウム位置を制御して考察することができるうえ、さらに実験的手法に比べ以下の点で優位性を持つ。酸性質の評価に用いられる吸着分子プローブは一部ゼオライトのチャンネルに入ることができない可能性があり、酸強度の測定に不確実性を生じるといった問題点がある。しかし、計算ではこのような実験方法の欠点を補うことができる[38-41]。また、Brønsted 酸サイトの酸強度を脱プロトン化エネルギーにより直接評価することができる[42-43]。そのうえで、Katada らは、ゼオライト内の Brønsted 酸の強度は、Al-O 距離や Si-O(H)-Al の結合角に依存するとしている。Sierka らは[44]、Y 型ゼオライトの Brønsted 酸強度は Al-O(H)-Si ブリッジに隣接する Al の数で決められることを示している。Beaumont らの研究は、孤立したアルミニウムは強い酸を生み出すが、2つのアルミニウムの間で量子化学相互作用を引き起こすため next-nearest neighbor 位置のアルミニウムペアは弱い酸を有すること示唆した[32, 45]。計算と実験的な手法によるゼオライトの固体酸性質の評価が現在主流と成りつつも、現状では計算能力が律速となり、小型クラスターモデルによる計算が主となっている。今後は大規模計算による大型クラスターモデルを用いた計算により、より精度の高い計算が望まれる。

4. 骨格外アルミニウムとの相互作用

ゼオライトは水熱処理により骨格から部分的なアルミニウムの溶出が生じ、骨格外 Al 種が生成する。AlO⁺、Al(OH)²⁺やAlOH₂⁺などのオキソアルミニウムカチオン、あるいはAlOOHやAl(OH)₃のような中性種が骨格外Al種として提案されているが、詳細な構造は明らかとなっていない[46]。また、²⁷Al MAS NMR スペクトルは骨格外Al種の性質を評価するために広く用いられているが[47-50]、構造は十分に理解されておらず、骨格外Al種はオキソアルミニウムイオンなどはっきりしない種と仮定されている。

ゼオライトの触媒活性に関する脱アルミニウムの効果は、長年研究されている。ゼオライトの酸強度の増加は骨格Alの数の減少のうえ、骨格外Al種の存在が効果に寄与するとされている。しかしながら、触媒活性に関して骨格外Alの効果は複雑であり、十分に理解されていない。これまで、骨格外Alの効果および骨格外Alについていくつかの報告がある。

- (1) 骨格外Al自体はLewis酸サイトとして存在する[51]。
- (2) 骨格外Alの存在は酸性質プロトンの解離後における格子の負電荷を安定化させる[52]。

(3) 骨格外AlとBrønsted酸サイト近くの間で相互作用が存在する[53-59]。

特に、Brønsted/Lewis酸の相乗効果の存在は、いまだ活発に議論されている。実験的な証明は欠けているが、Wangらは、ゼオライトのプロトンサイトに関するLewis酸の影響は、脱アルミニウムしたHYによる異性化、クラッキング、水素転移のレートを高める効果を引き起こすことを提案した[54]。Cormaらは、骨格外Alの陽イオン種は架橋OH基の電荷欠損を補償し、酸強度を増加させると提案した[56]。一方、Biaglowらは、スチーミングにより脱アルミニウムされたFAUにおいて、特別なサイトが存在する証拠はなく、クラッキング活性が増加されるのは、OHサイトの酸性が増加するためではないと説明している[60]。

ゼオライトにおけるBrønsted酸と骨格外Lewis酸の相互作用からの酸強度の向上機構は、Mirodatosらにより提案されている[53]。相互作用はOH結合からオキソアルミニウムイオン種 (AlO^+ や AlOOH) への部分電子遷移をともなうとした。これより、OH結合強度の減少によりサイトの酸強度が増加する。これらの提案が正しいければ、Brønsted酸サイトの ^1H ケミカルシフトは低磁場へシフトするとされるが、実際、骨格外Alの有無で ^1H のケミカルシフトの変化は確認されていない[61]。しかし、LiらはDFT計算より、Brønsted酸サイトの酸素へのルイス酸 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ もしくは $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) の配位は、下記に示すように直接結合せずに酸強度の向上を可能にすることを示している[62]。

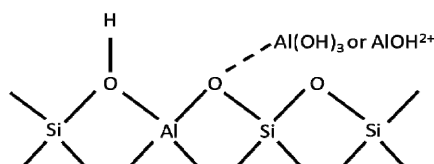


Figure1-3 Brønsted酸と骨格外Lewis酸の相互作用モデル

骨格外AlがBrønsted酸サイトの酸素へ直接結合しない配位をした場合、ゼオライトのOH結合長は0.003-0.004 Åほど増加した。計算の結果、脱アルミニウムされたHYのプロトン親和力はBrønsted/Lewis酸相乗効果のために10-30 kcal/mol下がったとした。また、Lewis酸サイトに直接吸着したアセトンの ^{13}C NMRの化学シフトは超強酸である AlCl_3 に吸着されたアセトンの化学シフトの245 ppmに近く、骨格外Al種とされる $\text{Al}(\text{OH})_3$ および $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ は非常に強いLewis酸であるとされる。

5. 担体効果

担体は活性成分をその表面に担持して触媒性能を十分に発揮するために必要な触媒成分の一つで、実用触媒に用いられている。触媒全体の熱的・機械的性質、表面積、細孔構造などをコントロールするために必要とされる。また、触媒反応の一部に直接

関与して反応を促進したり、あるいは望まない副反応を抑制したりする場合もある。担体とするゼオライトの結晶内部に活性点を担持する場合、結晶内に存在するミクロ細孔内の拡散速度の違いに起因する分子形状選択制が発現する。

触媒調製時と活性化時の活性成分の物理的・化学状態の制御が重要となる。たとえば、調製時の担体表面への活性成分前駆体の担持状態は完成した触媒の分散性（比表面積）に影響する。担持触媒は、多くの場合、含浸法やイオン交換法によって、水溶液中から活性成分の前駆体を担体表面に担持するが、水溶液の pH と担体表面の等電点の関係、表面水酸基の数が担持状態や担持量に大きな影響を与える。担体表面と前駆体の電荷が逆の場合に担持しやすくなり、活性成分の高い微粒子が得られる。熱処理あるいは酸化還元処理による活性化の際の担体と活性成分の固相反応、触媒使用時の活性成分の安定性、担体自身の固相反応による変化、焼結反応、さらに活性成分と担体との界面における新しい活性化合物の生成に影響がある。

また、触媒作用が表面反応であることを考慮すれば、金属を高分散させ表面に露出する金属の割合を大きくし、有効利用することが望まれる。しかしながら微粒子化することでシンタリングが起りやすくなる。そこで、金属触媒は、シンタリングを抑制し、安定性を高めるために担体に担持して用いる。この際、金属と担体との相互作用は、組み合わせや調製方法により大きく変化する。特に、Pt などのⅧ族貴金属と酸化チタン担体のように金属の構造や電子状態を変化させ触媒特性に大きく影響を与える現象は、SMSI 効果（Strong Metal-Support Interaction）と呼ばれている[63]。ゼオライトを担体とした場合についても、担体の性質により担持貴金属に影響することが報告されている。Kubička らは、Pt の電子的性質は担体の酸強度に依存し、Pt 特性の変化は担体の酸強度の増加にともない増加することを示した。また同時に、Pt の存在は担体の酸性質に影響を与えたとした[64]。また、芳香族への水素付加において、還元された Pt の活性はゼオライト担体の酸性質に影響することが報告されている[65]。同様の効果について、ネオペンタンの水素化分解反応においても言及されている[66-68]。これら活性の向上は、酸性質を持つゼオライト担体上の貴金属粒子がより電子欠損を有するためとされている。また、Pt の電子構造の変化については、XAFS により説明されている[69]。担持金属の影響として、担体の酸強度のみで説明はできず、担体の電気陰性度に影響することが提案されている[70-71]。担体の電気陰性度が高まれば高まるほど、担持 Pt 粒子の電気陰性度が高まり、ネオペンタンの水素化分解に高い活性を示すとされる[72]。

金属粒子径の変化や担体との相互作用の変化のもと、金属触媒の表面構造や電子状態に影響する。さらに、金属触媒の表面構造や電子状態を反応に適した状態に修正するため、助触媒の添加や合金化する場合もある。触媒作用に大きく影響する表面構造は、触媒の調製方法や条件に依存して大きく変化するため、最適手法と条件の探索が

極めて重要となる。

6. 金属ナノ粒子

ナノサイズの金属微粒子は、量子サイズ効果や特異な表面効果に由来する独特な結晶構造、物理・化学的性質を示すことが知られている。これら現象を利用することで、材料の高機能化や全く新しい機能を付加することが可能となる。Au 粒子の場合、ナノメートルサイズになると表面エネルギーが増加することで融点が大きく低下することや磁性を持つことが報告されている[73]。このような金属ナノ粒子は、触媒材料として有望視されている。特に、Pd や Pt などの貴金属は精密化学分野である医薬や農薬などの合成、自動車排気ガス処理など産業的にも重要な反応に極めて有効な触媒元素であり、希少金属でありながらも多用されている。高活性かつ均一な高分散金属ナノ粒子触媒合成は、希少金属の使用量を低減することができるため、様々な工夫がなされている。Okumura らは、USY ゼオライトにイオン交換法にて導入した Pd は、室温において H₂ ガスにて容易に還元され、スーパーケージ内に Pd 結合配位数が約 5 程度の極微小な高分散金属クラスターが生成することを XAFS 法により示した。また、この Pd クラスターは酸素、水素ガスを連続的に曝すことで、段階的にクラスターサイズを増加させることに成功し、ゼオライト内にサブナノメートルオーダーの金属微粒子サイズをコントロールすることができることを示した[74]。Yamashita らは、ゼオライトやメソポーラスシリカの骨格に組み込んだ孤立四配位 Ti 種を担体に用いて、紫外光による Ti サイトの活性化をすることで、相互作用した金属前駆体を Ti サイトに固定化することができる新規ナノ粒子調製法を見出した（光析出法（PAD-SP））。Ti 含有メソポーラスシリカ担体に、PAD-SP 法を用いて固定化した Pt は、極めて高分散状態で均一な Pt 粒子として固定化される。同様に、MFI 構造を持つ Ti 含有ゼオライトを担体とした Pd ナノ粒子の合成においても PAD-SP 法は有用であるとされる。これらの Pt および Pd ナノ粒子は従来法で担持した金属ナノ粒子に比べサイズが制御され高い触媒性能を発揮することができ、これらは紫外線の照射時間、波長を変えることで、形状・粒子径のナノメートルオーダーでの精密制御ができると期待されている[75-76]。

7. 研究目的および研究項目

本研究の目的は、ゼオライトの特性であるイオン交換能と規則的な微細孔のうち、イオン交換能により発現する酸性質を利用し、担持貴金属の固定化を検討することで、触媒性能の向上をはかるとともに、担持状態に影響する酸性質、特に Brønsted 酸との相関を明らかにすることである。

第 2 章では、酸性質や結晶構造の異なる担体に Pd を導入し、様々な溶媒中で生成

する金属 Pd の状態について XAFS 法を用いて検討を行った。硝酸アンモニウム水溶液で処理することにより強酸点を発現する USY ゼオライトへ担持した Pd は、*o*-キシレン中で水素によるバブリングをすることにより、原子状にまで高分散した状態で形成されることを明らかにした。USY ゼオライト上の原子状 Pd は、鈴木・宮浦カップリング反応に対して非常に高活性を示した。

第 3 章では、Au 活性種と担体効果を明らかにするために、酸強度の異なるゼオライトを用いて担持された Au の状態との相関について検討した。強い Brønsted 酸点を有するアンモニウム型の USY ゼオライト上では Au が固定化され、ナノメートルサイズで均一に分散し、医薬品等の原料物質として利用価値の高いベンズアルデヒドを得ることに有効であることを明らかにした。

第 4 章では、USY ゼオライトをアンモニウム塩水溶液で後処理を行うことで強い Brønsted 酸性と高いクラッキング活性が発現することを見出されているが、硝酸アンモニウム水溶液処理による強い Brønsted 酸性が発現する機構について、²⁷Al および ¹⁷O 核の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルを用いて検討した。²⁷Al MQMAS NMR スペクトルにてアンモニウム塩水溶液処理にのみ、歪んだ IV_b サイトの化学シフトが観察された。これより、IV_b サイトの結合状態または、電子分布の対称性の変化が示され、NH₄⁺による電子分布の局在化を助長する効果が Brønsted 酸を強めていると結論づけた。また、¹⁷O NMR により直接 Brønsted 酸の観測に成功し、クラッキング能との相関が明らかとなった。

第 5 章では、本研究で明らかにされた研究成果の結論と今後の研究課題について述べる。

Reference

- [1] R.P. Silvy, *Oil Gas J.* 100, 48 (2002).
- [2] G.T. Kerr, *J. Catal.*, 15, 2000 (1969).
- [3] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, *Appl. Catal.*, 72, 139 (1991).
- [4] J.A. van Bokhoven, A.M.J. van der Eerden, D.C. Koningsberger, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142, 1885 (2002).
- [5] A. Omegna, J.A. van Bokhoven, R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8854 (2003).
- [6] B. Xu, F. Rodunno, S. Bordiga, R. Prins, J.A. van Bokhoven, *J. Catal.*, 241, 66 (2006).
- [7] J. Jiao, W. Wang, B. Sulikowski, J. Weitkamp, M. Hunger, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90, 246 (2006).
- [8] D.P. Siantar, W.S. Millman, J.J. Fripiat, *Zeolites*, 15, 556 (1995).
- [9] J.A. van Bokhoven, A.L. Roest, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B*, 104, 6743 (2000).
- [10] A.L. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *Top. Catal.*, 4, 119 (1997).
- [11] M.J. Remy, D. Stanica, G. Poncelet, E.J.P. Feijen, P.J. Grobet, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, 100, 12440 (1996).
- [12] S.J. DeCanio, J.R. Sohn, P.O. Fritz, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 101, 132 (1986).
- [13] R.A. Beyerlein, G.B. McVicker, L.N. Yacullo, J.J. Ziemiak, *J. Phys. Chem.*, 92, 1967 (1988).
- [14] F. Lonyi, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 136, 566 (1992).
- [15] P.V. Shertukde, W.K. Hall, J.-M. Dereppe, G. Marcelin, *J. Catal.*, 139, 468 (1993).
- [16] Y. Hong, V. Gruver, J.J. Fripiat, *J. Catal.*, 150, 421 (1994).
- [17] R.A. Beyerlein, C. Choi-Feng, J.B. Hall, B.J. Huggins, G.J. Ray, *Top. Catal.*, 4, 27 (1997).
- [18] J. R. Sohn, S. J. DeCanio, P. O. Fritz, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 90, 4847 (1986).
- [19] R. A. Beyerlein, G. B. McVicker, L. N. Yacullo, J. Ziemiak, *J. Phys. Chem.*, 92, 1967 (1988).
- [20] J. Ward, *J. Catal.*, 9, 225 (1967).
- [21] H. Hong *et al.*, *Proc. 10th Int. Conger. Catal. Budapest 1992*, 1158 (1993.)
- [22] J. Ward, *J. Phys. Chem.*, 72, 4211 (1968).
- [23] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, 83, 249 (1979).

- [24] B. Beagley, J. Dwyer, F.R. Fitch, R. Mann, J. Walters, *J. Phys. Chem.*, 88, 1744 (1984).
- [25] U. Lohse, B. Parlitz, V. Patzelova, *J. Phys. Chem.*, 93, 3677 (1989).
- [26] B. Hunger, M. Heuchel, L.A. Clark, R.Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B*, 106, 3882 (2002).
- [27] R. Carvajal, P.J. Chu, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 125, 123 (1990).
- [28] A.I. Biaglow, D.J. Parrillo, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, *J. Catal.*, 148, 213 (1994).
- [29] P.O. Fritz, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 118, 85 (1989).
- [30] G. Garralon, A. Corma, V. Fornes, *Zeolites* 9, 84 (1989).
- [31] U. Lohse, E. Loffler, M. Hunger, J. Stockner, V. Patzelova, *Zeolites* 7, 11 (1987).
- [32] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 26, 218 (1972).
- [33] E. Dempsey, *J. Catal.* 33, 497 (1974).
- [34] S. Sklenak, J. Ddec'ek, C.B. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 1237 (2009).
- [35] J.K. Gorden, A. Mobae, S.B. Hong, *Microporous Mesoporous Mater.* 52, 55 (2002).
- [36] J. Dedecek, J.L. Melissa, C.B. Li, F. Gao, P. Klein, M. Urbanova, Z. Tvaruzkova, P. Sazama, S.J. Sklenak, *Phys. Chem. C*, 115, 11056 (2011).
- [37] S. German, K. Naonobu, K.J. Suzuki, *Phys. Chem. C*, 112, 19293 (2008).
- [38] P.S. Niphadkar, K.R. Patil, P.N. Joshi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 141, 236 (2011).
- [39] E. Dolores, J.C.C. Aurora, J.S. Cesar, J.R.S. Francisco, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142, 672 (2011).
- [40] B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon, A. Auroux, *Microporous Mesoporous Mater.*, 121, 7 (2009).
- [41] G.M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, R.K.S. Rama, D.G. Murali, *Microporous Mesoporous Mater.*, 114, 103 (2008).
- [42] N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, 113, 19208 (2009).
- [43] D.L. Yi, H.L. Zhang, Z.W.J. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 326, 88 (2010).
- [44] S. Marek, E. Uwe, D.J. Jerzy, *Phys. Chem. B*, 102, 6397 (1998).
- [45] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.*, 30, 288 (1973).
- [46] R. D. Shannon, K. H. Gardner, R. H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezot, A. Auroux, *J. Phys. Chem.*, 89, 4778 (1985).

- [47] F. Deng, Y. Yue, C. Ye, *J. Phys. Chem. B*, 102, 5252 (1998).
- [48] J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12842 (2000).
- [49] C. A. Fyfe, J. L. Bretherton, L. Y. Lam, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 5285 (2001).
- [50] J. A. van Bokhoven, A. L. Roest, D. C. Koningsberger, J. T. Miller, G. H. Nachttegaal, A. P. M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B*, 104, 6743 (2000).
- [51] R. Carvajal, P. Chu, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 125, 123 (1990).
- [52] J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 72, 4163 (1968).
- [53] C. Mirodatos, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2, 39 (1981).
- [54] Q. L. Wang, G. Giannetto, M. Guisnet, *J. Catal.*, 130, 471 (1991).
- [55] P. O. Fritz, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 118, 85 (1989).
- [56] A. Corma, V. Forne's, F. Rey, *Appl. Catal.*, 59, 267 (1990).
- [57] R. A. Beyerlein, G. B. McVicker, L. N. Yacullo, J. J. Ziemiak, *J. Phys. Chem.*, 92, 1967 (1988).
- [58] F. Lo'nyi, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 136, 566 (1992).
- [59] P. Batamack, C. D. Morin, R. Vincent, J. Fraissard, *Micropor. Mater.*, 2, 525 (1994).
- [60] A. I. Biaglow, D. J. Parrillo, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, *J. Catal.*, 148, 213 (1994).
- [61] D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87, 657 (1991).
- [62] Li S, Zheng A, Su Y, Zhang H, Chen L, Yang J, Ye C, Deng F, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11161 (2007).
- [63] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978).
- [64] D. Kubička, N. Kumar, T. Venäläinen, H. Karhu, I. Kubičkova, H. Österholm, D. Yu. Murzin, *J. Phys. Chem. B*, 110, 4937 (2006).
- [65] S. D. Lin, M. A. Vanice, *J. Catal.*, 143, 539 (1993).
- [66] S. T. Hoymeyer, Z. Karpinski, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 123, 60 (1990).
- [67] Z. Karpinski, S. N. Gandhi, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 141, 337 (1993).
- [68] G. Larsen, G. L. Haller, *Catal. Today*, 15, 431 (1992).
- [69] B. L. Mojet, D. E. Ramaker, J. T. Miller, D. C. Koningsberger, *Catal. Lett.*, 62, 15 (1999).
- [70] M. F. Williams, B. Fonfé, C. Sievers, A. Abraham, J. A. Van Bokhoven, A. Jentys, J. A. R. Van Veen, J. A. Lercher, *J. Catal.*, 251, 485 (2007).
- [71] A. E. Coumans, D. G. Poduval, J. A. R. Van Veen, E. J. M. Hensen, *Appl. Catal.*

A, 411–412, 51 (2012).

[72] Emiel J.M. Hensen, Dilip G. Poduval, Volkan Degirmenci , D.A J. Michel Ligthart , Wenbin Chen, Françoise Maugé, Marcello S. Rigutto, J.A. Rob van Veen, *J. Phys. Chem. C*, 116, 21416 (2012).

[73] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, *Phy. Rev. Lett.*, 93, 116801 (2004),

[74] Kazu Okumura, Tetsuo Honma, Sayaka Hirayama, Takashi Sanada, Miki Niwa, *J. Phys. Chem. C*, 112 , 16740 (2008).

[75] H. Yamashita, K. Mori, *Chem. Lett.*, 36, 1348 (2007).

[76] H. Yamashita, K. Mori, S. Shirotani, Y. Horiuchi, *Catal. Surv. Asia*, 12, 88 (2008).

第2章 強酸点を有する USY 上に形成する
原子状 Pd によるカップリング反応

1. 要約

o-キシレンを溶媒として、溶媒中で 6%水素をバブリングしながら反応することで Pd/USY 触媒が鈴木・宮浦カップリング反応に高い活性を示すことを見出した。XAFS 法および IRMS-TPD 法の検討により、USY ゼオライトに存在する骨格外アルミニウムにより強められた Brønsted 酸点が原子状に単分散した Pd を安定化するために、Pd/USY 触媒が高活性を発現したと考えられる。また、溶媒として用いた *o*-キシレンは、NMR による H/D 交換速度の検討により、USY ゼオライトとの親和性が高いことがわかった。つまり、*o*-キシレンを溶媒として用いることで、より効率的に反応が促進するものと考えられる。

2. はじめに

カップリング反応として鈴木・宮浦カップリング反応、溝呂木・ヘック反応、根岸カップリング反応、右田・小杉・スティルカップリング反応、菌頭カップリング反応などさまざまな反応が知られており、どの反応も工業的に重要な反応である[1-4]。2010 年、鈴木 章北海道大学名誉教授がノーベル化学賞を受賞した理由となった鈴木・宮浦カップリング反応は、パラジウムを触媒としてハロゲン化アリールと有機ホウ素化合物をクロスカップリングさせビフェニル誘導体を得る反応である。反応生成物のビフェニル誘導体は液晶や医薬品の原料として利用されている。また、反応基質の有機ホウ素化合物や副生成物は水溶性のため生成物からの分離が容易であり、低毒性であり扱いやすい。さらに、官能基許容性が高く、立体障害に強い。これらの利点があるため鈴木・宮浦カップリング反応は実験室から工業スケールまで幅広く利用されている。溝呂木・ヘック反応もパラジウムを触媒としてハロゲン化アリールでアルケンの水素を置換するような反応である。この反応も官能基許容性が高く非常に有用である。

これらの反応にさまざまな Pd 触媒が開発されている。酢酸パラジウムや嵩高いホスフィン配位子とした均一系 Pd 触媒は一般的に高活性である[5-8]が、配位子の合成が困難であり、生成物からの Pd の分離が困難であるためコストが高い問題がある。一方で、Pd/活性炭や Pd/ゼオライト触媒のような不均一系 Pd 触媒は調製が容易であり、生成物からの Pd の分離も容易であるが、一般的には活性が低い。その大きな要因としては、均一系に比べ Pd の分散性が低く、構造が不均一であることが考えられる。しかし、担体や溶媒の選択で、活性点の構造および電子状態を精密に制御することができれば、Pd 触媒として高い活性を発現できることが期待される。Pd のサイズを究極な分散状態である原子状にまで単分散化することができれば、量子サイズ効果によりバルク状の Pd とはことなる触媒作用が発現するとともに、Pd 使用量の大幅な削減が可能になる。本研究に用いた USY ゼオライトは、骨格外アルミニウムに起因

する強酸点を有しており、調製時のスチーミング条件やその後の処理により、酸性質をコントロールすることが可能である。本研究では USY ゼオライトの酸性質と Pd の構造の相関性および溶媒の影響に関する機構を調べた。

3. 実験

3. 1 試料調製

3. 1. 1 使用した触媒

NH ₄ -USY(HSZ-341NHA)	東ソー(株)
Na-Y(HSZ-320NAA)	東ソー(株)
Mordenite(JRC-Z-M-15)	参照触媒
ZSM-5(HSZ-820NAA)	東ソー(株)
Na-X(ゼオラム F-9)	東ソー(株)
Al ₂ O ₃ (JRC-ALO-3)	参照触媒
活性炭素, 顆粒状(034-02125)	和光純薬工業(株)

3. 1. 2 担体の調製

[0.4 wt% Pd/USY(HSZ-341NHA)の調製]

- NH₄-USY(東ソー HSZ-341NHA, SiO₂/Al₂O₃=7.7)をマッフル炉で 5 K min⁻¹, 573 K、3 h 焼成した。
- Pd(NH₃)₄Cl₂ 水溶液を用いて、室温で 4 h イオン交換を行った。
- 洗浄後 323 K で乾燥させ、0.4 wt% Pd/USY(HSZ-341NHA)を得た。

[0.4 wt% Pd/Na-Y、Na-MOR、H-ZSM5、H-MOR、H-Y の調製]

- Pd(NH₃)₄Cl₂ 水溶液を用いて、Na-Y、Na-MOR、H-ZSM5、H-MOR、H-Y それぞれを室温で 4 h イオン交換を行った。
- 洗浄後 323 K で乾燥させ、0.4 wt% Pd/Na-Y、Na-MOR、H-ZSM5、H-MOR、H-Y をそれぞれ調製した。

[0.4 wt% Pd/Active Carbon、Al₂O₃ の調製]

- Pd(NH₃)₄Cl₂ 水溶液に Active Carbon または Al₂O₃ を加え、383 K に設定したホットプレート上で蒸発乾固させた。

[NH₄-Y(HSZ-320NAA)の調製]

- イオン交換する Na-Y(東ソー HSZ-320NAA, SiO₂/Al₂O₃=5.5)に含まれる Al 量の 10 倍の物質質量に相当する硝酸アンモニウムを加えて 0.5 M の水溶液とし、Na-Y

を加え、353 Kにて4 h イオン交換を行った。

- 洗浄後 323 K で乾燥させ、NH₄-Y(HSZ-320NAA)を得た。

[水蒸気処理：USY の調製]

- 触媒を入れた反応管を装置にセットし、所定量の窒素ガスおよび水蒸気(水蒸気と合わせて 50 mL min⁻¹)を導入し、昇温速度を 5 K min⁻¹で加熱し、所定の温度になったときを水蒸気処理の開始時間とし、所定の時間処理を行った。
- 所定の時間が経過した後、電気炉の温度を下げ始め、触媒層の温度が 473 K になったら水蒸気導入を止めた。
- 373 K になった後に窒素の供給を止め、反応管から触媒を取り出し H-USY を得た。

[H-USY の NH₄型へのイオン交換]

- H-USY に含まれる Al 量の 10 倍の物質に相当する硝酸アンモニウムを加え 0.5 M の水溶液とした。
- 溶液の温度が 353 K になるように加熱し、4 h イオン交換を行った。
- 洗浄後 323 K で乾燥させ、NH₄-USY を得た。

3. 2 XAFS 測定

Pd K 吸収端の測定は SPring-8 にて実施した。 σ キシレン中で Ar により希釈した 6% H₂ を用いて還元した試料をプラスチック製セルに入れ、室温にて測定を行った。

3. 3 アンモニア IRMS-TPD 測定

測定条件を以下に示す。

IR 装置：PerkinElmer Spectrum One

MS 装置：PFEIFFER VACUUM QMG220M2

サンプル重量：約 5 mg

前処理：773 K、1 h (真空)

アンモニア吸着：373 K、30 min (100 Torr)

キャリアーガス：He、110 mL min⁻¹

昇温：10 K min⁻¹、373-773 K

IR 測定条件：分解能 4 cm⁻¹、積算回数 4 回、10 K 毎に測定

3. 4 核磁気共鳴による H/D 交換測定

¹H MAS NMR は Agilent NMR system 400WB (400 MHz) で行った。試料の回転

速度は 8 kHz とした。計測は 90° パルス励起後、10s の待ち時間とした。標準試薬として、アダマンタン (ADM) を用いた。測定前に USY ゼオライトを 473 K、0.3mbar 以下で 12 時間以上乾燥を行い、試料を Ar 雰囲気下のグローブボックス内でサンプル管につめ、全てのプロトンに重水素置換したトルエンおよび *o*-キシレンを注液した試料を測定に用いた。

3. 5 触媒反応

鈴木・宮浦カップリング反応は、触媒 0.5 mg、ブロモベンゼン (0.2 mol)、フェニルボロン酸 (0.32 mol)、炭酸カリウム (0.4 mol)、*o*-キシレン (640 ml)、内標準としてトリデカンを用いた。1 L の三頭フラスコに入れ、383K で行った。反応前および反応中に Ar で希釈した 6% H₂ をガラス管により導入し、バブリングを行いながら反応を行った。反応物の分析については、一定時間毎に少量の溶液を採取し、FID 検出器を備えたキャピラリーGC (Shimadzu 2010) で行った。

4. 結果および考察

4. 1 様々な担体における Pd 触媒を用いた鈴木・宮浦カップリング反応

さまざまな担体の Pd 触媒を用いてブロモベンゼンとフェニルボロン酸の鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を Table 2-1 に示す。

含浸法により調製した Al₂O₃、活性炭での TON は最大 200,000 であった。HZSM-5、H-MOR、H-Y の TON は数万であり、ほとんど活性を示さなかった。Na-Y は比較的高活性であり、TON が 1,500,000 であった。一方、硝酸アンモニウム水溶液で処理した USY ゼオライトを担体とした際、最も高活性を示すことが分かった。

Table 2-1 Various catalysts in the reaction between bromobenzene and phenylboronic acid.

Support	試薬量	Yield of Biphenyl / %	Time / h	TON
Active Carbon	×5	4	3	2,700
Al ₂ O ₃	×5	27	3	200,000
Na-Y	×20	50	3	1,500,000
Na-Mordenite	×5	0.4	3	3,000
HZSM-5	×1	33	3	45,000
H-Mordenite	×1	34	3	52,000
H-Y	×1	26	3	40,000
USY	×40	92	3	5,400,000

触媒：1 mg、反応温度：383 K、試薬量×1：ブロモベンゼン 5 mmol、フェニルボロン酸 8 mmol、炭酸カリウム 10 mmol、*o*-キシレン 14 mL、トリデカン 0.8 g

4. 2 様々な担体の Pd 触媒を還元したサンプルの Pd K-edge EXAFS

担体の影響を調べるために、さまざまな担体上の活性種となる Pd 触媒について、*o*-キシレン中にて 6% H₂/Ar を用いてバブリングし、383 K で 1h の還元処理を行い、Pd K-edge EXAFS 測定を行った。

それぞれのサンプルの Pd K-edge EXAFS 測定より得られた動径構造関数を Figure 2-1 に示した。Pd/Active Carbon, Al₂O₃, Na-Y, Na-MOR は Pd-Pd 結合に由来する大きなピークが観測され、Pd が凝集していることが分かる。HZSM-5 や H-MOR でも Pd-Pd 結合に由来するピークが観測されたが、そのピークは小さく Pd が高分散な状態であることが分かった。H-Y と USY ゼオライトは非常に類似したスペクトルが得られた。カーブフィッティングによる解析結果から Pd は原子状に分散していると

考えられる。

4. 1の結果より、担体としては USY ゼオライトを用いたときに非常に高活性を示した。また、Pd K-edge EXAFS の結果から、比較的酸強度の高い担体である MOR や ZSM-5 ゼオライトなどに担持することで、高分散な Pd クラスターを形成することが出来た。FAU 型構造のゼオライトである H-Y、USY ゼオライトを担体とした際、原子状 Pd 種を形成することが出来た。しかし、非常に高い活性を示したのは USY ゼオライトを担体としたときのみであった。これは、H-Y ゼオライトを担体としたとき触媒反応前の調製時においては原子状 Pd 種を形成するが、反応時においては凝集してしまうためではないかと考えられる。反応に用いる触媒量が非常に少量であることから、実際にこれらを XAFS 法で確認するのは非常に困難である。酸強度が強いゼオライトを担体として用いた際には、傾向として担持した Pd は非常に高分散した状態になることがわかった。これは、強い酸点上でイオン交換された Pd は固定化され、凝集を抑える効果があるためと考えられる。

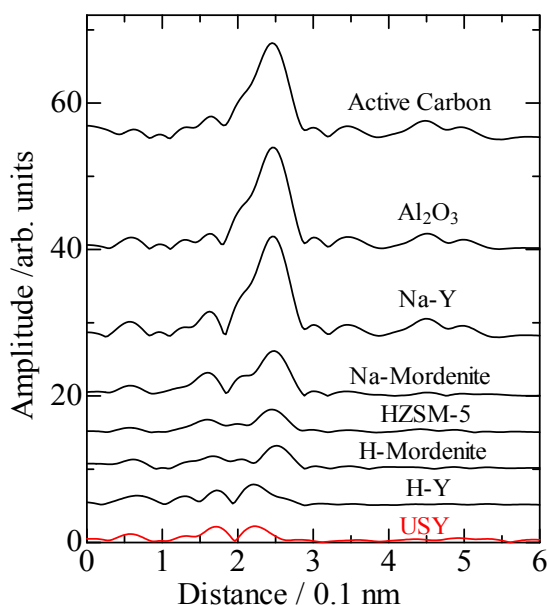


Figure 2-1 Pd K-edge EXAFS fourier transform of Pd loaded on various catalysts treated with 6% H₂ bubbling.

一旦還元した Pd/USY の TEM 観察を行ったところ、Figure 2-2 に示すようにゼオライトの格子縞は見られるものの、Pd 粒子は確認されなかった。EXAFS の結果より Pd は原子状に分散していると考えられ、TEM 観察における分解能では Pd 粒子が観測されなかったものと考えられる。

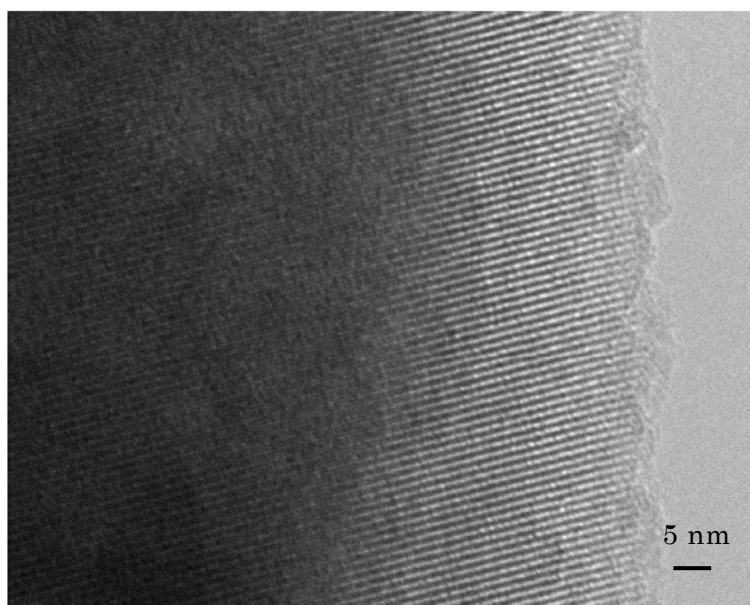


Figure 2-2 TEM image of Pd/USY treated with 6% H₂/Ar bubbling.

4. 3 USY ゼオライトの硝酸アンモニウム水溶液処理の影響

スチーミングによって調製した直後の USY を Pd の担体として鈴木・宮浦カップリング反応を実施したところ、Pd は活性を示さなかった。しかし、USY ゼオライトを 353 K で硝酸アンモニウム水溶液中にて攪拌したのちに 573 K で焼成し、Pd を担持したところ、高活性が得られた。この結果はアンモニウム塩水溶液中での処理により、USY の酸性質が変化していることを示していると予想し、NH₃ IRMS-TPD 法により、USY の酸性質を詳細に解析した。Figure 2-3 に各サンプルのアンモニア IR 昇温差スペクトルを示す。スチーミング前の H-Y の OH 伸縮振動領域はスーパーケージ (: 3630 cm⁻¹)、ソーダライトケージ (: 3550 cm⁻¹)、ヘキサゴナルプリズム (: 3520 cm⁻¹) に存在する OH 基に由来する吸収が見られる (Figure 2-3(a))。しかし、スチーミングした試料では明確な OH の吸収が見られなかった (Figure 2-3(b))。恐らく、脱アルミニウムにより生成した骨格外 Al 種により酸点が被覆されたためと考えられる。スチーミングして得られた USY ゼオライトを硝酸アンモニウム水溶液で処理したところ、再び酸点が発現したが、H-Y のスペクトルと比較すると、その強度は全体的に強くなっていた (Figure 2-3(c))。硝酸アンモニウム水溶液で処理した試料では、強酸点による新たな吸収が 3600 cm⁻¹ に現れた [9]。スペクトルの解析により、アンモニウム塩の水溶液で処理した USY ゼオライトにはモルデナイトの酸強度に匹敵する約 150 kJ/mol の強酸点が発現することが分かった。また、酢酸アンモニウムや塩化アンモニウム水溶液で処理することでも、同様な強酸点が発現することから、アンモニウム塩の水溶液で処理することが重要であると考えられる。さらに、スチーミングの条件を

変えて USY ゼオライトを調製し、硝酸アンモニウム処理をしたゼオライトの酸性質を解析したところ、Table 2-2 の結果が得られた。得られた酸量のうち強酸点の酸量のみ触媒活性との間に正の相関性が認められた。結果を Figure 2-4 に示す。従って、強酸点が Pd/USY 触媒の高活性の発現に寄与していると考えられる。

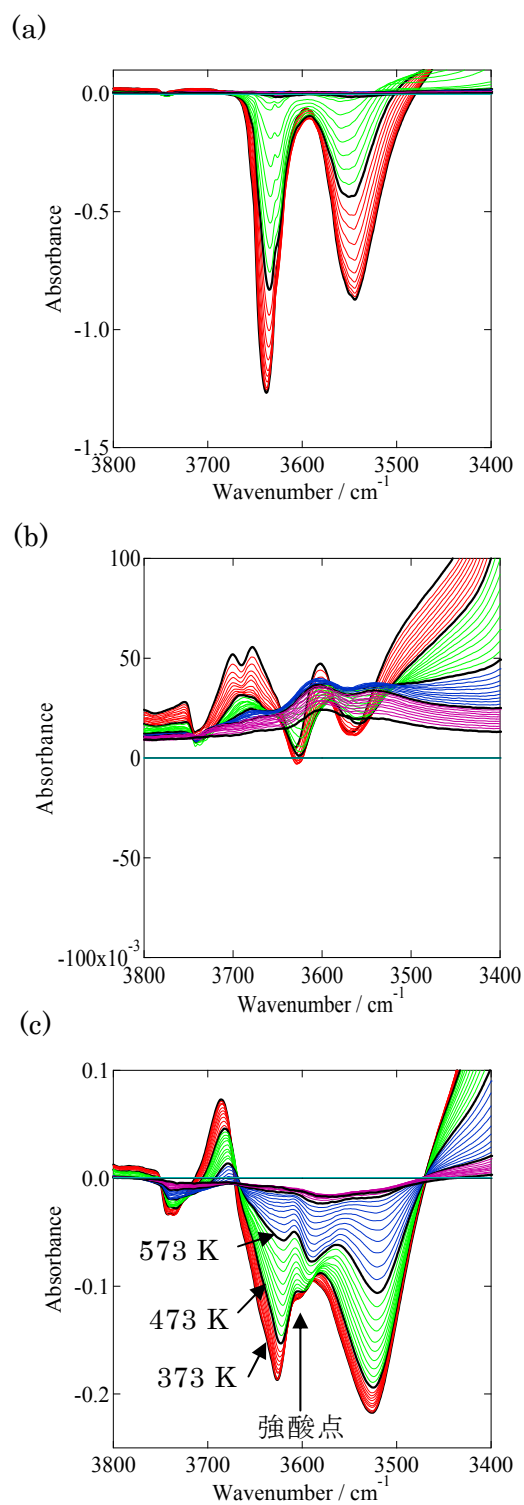


Figure 2-3 Difference IR spectra with adsorbed ammonia during the elevation of temperature from 373 K to 773 K. Spectra were taken every 10 K. measured on (a) H-Y, (b) USY, (c) USY treated with an ammonium nitrate solution.

Table 2-2 The acid amount of Pd/USY zeolite treated with various steaming condition.

Steaming temp. / K	Steaming time / h	H ₂ O conc. / %	OH _{total} ^[a] / mol kg ⁻¹	OH _{super} ^[b] / mol kg ⁻¹	OH _{unknown} ^[c] / mol kg ⁻¹	OH _{strong} ^[d] / mol kg ⁻¹	OH _{sodalite} ^[e] / mol kg ⁻¹	OH _{hexagonal} ^[f] / mol kg ⁻¹
773	1	18	0.86	0.37	0.11	0.14	0.12	0.12
823	0.2	18	0.85	0.37	0.14	0.12	0.12	0.10
823	1	40	0.82	0.23	0.03	0.13	0.08	0.10
823	5	18	0.59	0.21	0.06	0.16	0.08	0.08
823	10	18	0.56	0.19	0.03	0.21	0.07	0.06
873	1	18	0.34	0.11	0.04	0.10	0.05	0.04

^a Total Brønsted acids, ^b supercage, ^c unknown species, ^d strong acid sites, ^e sodalite cage, ^f hexagonal prism

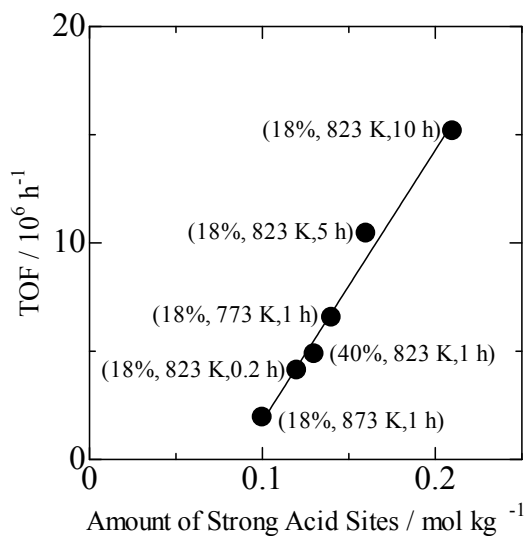


Figure 2-4 Turnover frequencies plotted as a function of acid amount in Strong acid site.

4. 4 様々な溶媒中で還元した Pd/USY の Pd K-edge EXAFS 測定

さまざまな溶媒中で 6% H_2 /Ar ガスを用いたバブリング処理による (383 K、1h)還元処理を行い、Pd K-edge EXAFS 測定を行った。水は 373 K で還元処理を行った。

これらの試料の Pd K-edge EXAFS をフーリエ変換することで得られる動径構造関数を Figure 2-5 に示した。水、DMAc、DMF、トリメチルベンゼン、エチルベンゼンでは、0.25 nm に Pd-Pd 結合に由来するピークが明瞭に観測され、Pd が凝集していることが分かる。トリデカンを溶媒としたときは、0.16 nm に Pd-N に由来するピークが観測され Pd が完全に還元されていないと考えられる。*o*-キシレンを溶媒としたときは原子状 Pd が形成していると考えられる。トルエンを溶媒としたときは、*o*-キシレンを溶媒としたときと類似した動径構造関数を示し、Pd-Pd 結合に帰属されるピークがわずかに観測された。これより、*o*-キシレンと同様に非常に高分散された状態であることが示されるが、Pd-Pd 結合距離がわずかに異なる結果となった。

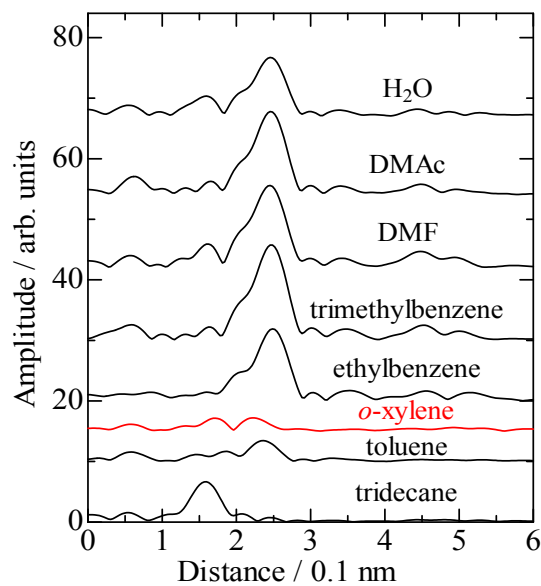


Figure 2-5 Pd K-edge EXAFS fourier transform of Pd/USY treated with 6% H_2 bubbling in various kinds of solvent.

4. 5 様々な溶媒中での鈴木・宮浦カップリング反応

さまざまな溶媒中でブロモベンゼンとフェニルボロン酸の鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を Table 2-3 に示す。

Pd K-edge EXAFS 測定結果より凝集していると考えられる、水、DMAc、DMF、トリメチルベンゼンおよびエチルベンゼンでは、ほとんど活性を示さなかった。また、完全に Pd が還元されていないトリデカンについても、ほとんど活性を示さなかった。小さな Pd-Pd 結合の相関ピークが観測されていたトルエンは上記溶媒よりは高活性であった。一方、原子状 Pd 種が形成している *o*-キシレンは非常に高活性であった。

Table 2-3 TON obtained with Pd/USY in the reaction between bromobenzene and phenylboronic acid in various kinds of solvents.

solvent	試薬量	Yield of Biphenyl / %	Temp. / K	Time / h	TON
H ₂ O	×1	8	373	3	12,000
DMAc	×1	11	383	3	17,000
DMF	×1	22	383	3	36,000
trimethylbenzene	×1	32	383	3	49,000
ethylbenzene	×1	12	383	3	19,000
<i>o</i> -xylene	×40	92	383	3	5,400,000
toluene	×1	59	383	3	89,900
tridecane	×1	5	383	3	8,000

触媒: 1 mg、試薬量×1: ブロモベンゼン 5 mmol、フェニルボロン酸 8 mmol、炭酸カリウム 10 mmol、溶媒 14 mL、トリデカン 0.8 g

4. 6 In-situ ^1H NMR による USY ゼオライトと溶媒による H/D 交換測定

4. 4に示す XAFS 測定の結果や分子サイズの観点から、*o*-キシレンとトルエンの間に大きな差異は確認されない。しかし、触媒活性は大きくことなることから、ゼオライトへの両溶媒と影響を評価すべく、 ^1H NMR による H/D 交換反応を用いて調べた。

Huang らは、Brønsted 酸の異なる Y 型ゼオライトおよび ZSM-5 に対して、重水素置換したアルキル芳香族を用いて、昇温時における芳香族環水素とゼオライト中の Brønsted 酸のプロトンとの交換反応を調べた[10] (Figure 2-6)。得られた活性化エネルギーは、Brønsted 酸強度に対し減少し、また、アルキルからの芳香族環への電子供与効果 (I 効果) の差異で、活性化エネルギーが異なることを見出した。同様に、USY ゼオライトに対し、重水素置換したトルエンおよび *o*-キシレンを用いて、H/D 交換反応を実施した。

トルエンを用いた重水素置換反応の結果を Figure 2-7 に示す。反応時間とともに、芳香環位置を示す ^1H のスペクトル強度が増加する様子が確認される。重水素は ^1H との共鳴周波数が異なることから、時間とともに観測されるピーク強度の増加は、USY ゼオライト中のプロトンとの交換反応が進行したことを意味する。

続いて、*o*-キシレンを用いたゼオライトとの H/D 交換反応にともなう、芳香環の ^1H ピーク強度を各温度に対してプロットした結果を Figure 2-8 に示す。また、トルエンを用いた同様の結果を Figure 2-9 に示す。このプロットについて、下記式を用いてフィッティングを行った。

$$I(t)=I(\infty)[1-b\exp\{-kt\}]$$

$I(t)$ および $I(\infty)$ は NMR から得られた信号強度、 k は交換速度となる。得られた k をもとにアレニウスプロット作成した。結果を Figure 2-10 に示す。また、アレニウスプロットより求めた H/D 交換の活性化エネルギーは、トルエンが 57.5 kJ/mol、*o*-キシレンが 45.6 kJ/mol であった。活性化エネルギーの大小については、Huang らが報告しているように I 効果などに起因していると考えられるが、ここで注目すべきは、反応速度がトルエンとキシレンで大きくことなる点にある。キシレンの方が同温度で 3-4 倍交換速度が速い。トルエンに比べ、キシレンと USY ゼオライトとの接触が非常に多いことが示された。つまり、キシレンは溶媒として USY ゼオライトとの親和性が高いことが示唆される。

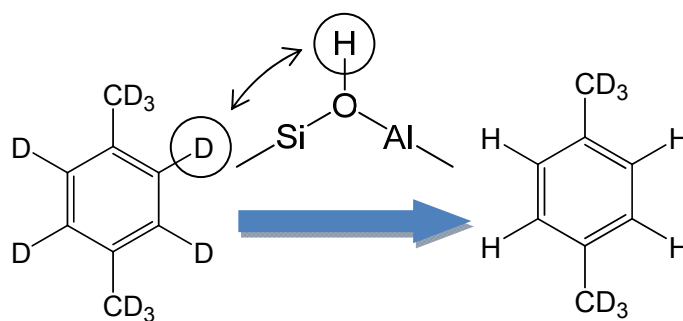


Figure 2-6 Scheme of H/D exchange between deuterium of aromatic rings and bridging OH.

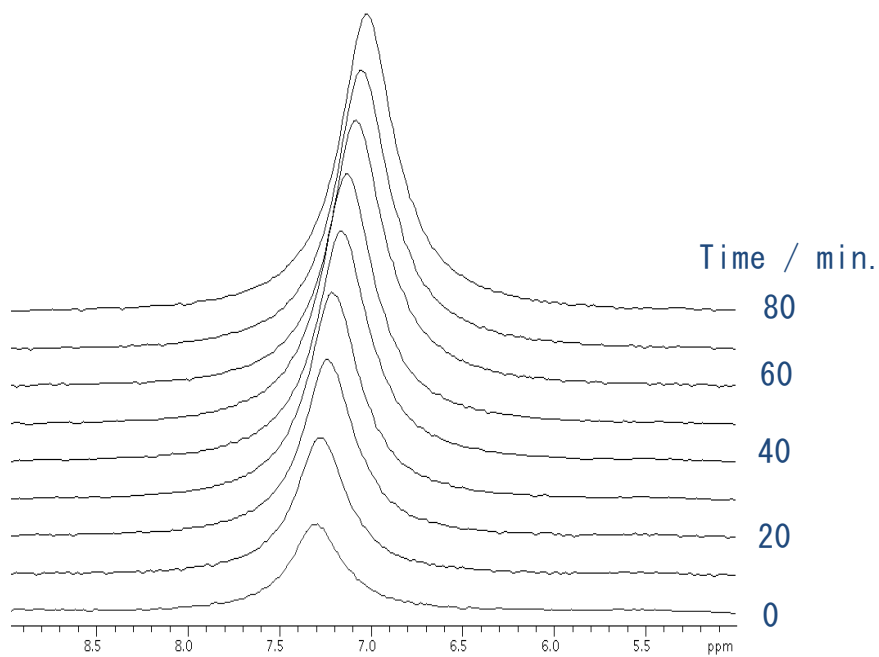


Figure 2-7 Stack plot of the ^1H MAS NMR spectra recorded at the temperature of 358 K during H/D exchange of deuterated toluene loaded on dehydrated USY zeolite.

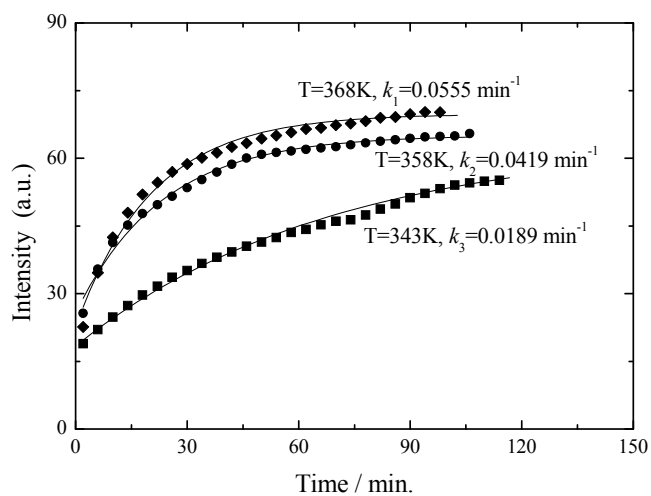


Figure 2-8 Kinetics and rates of the H/D exchange between acidic bridging OH groups in dehydrated USY zeolite and deuterons bound to the aromatic rings of deuterated *o*-xylene molecules at temperatures of 368, 358, and 343 K.

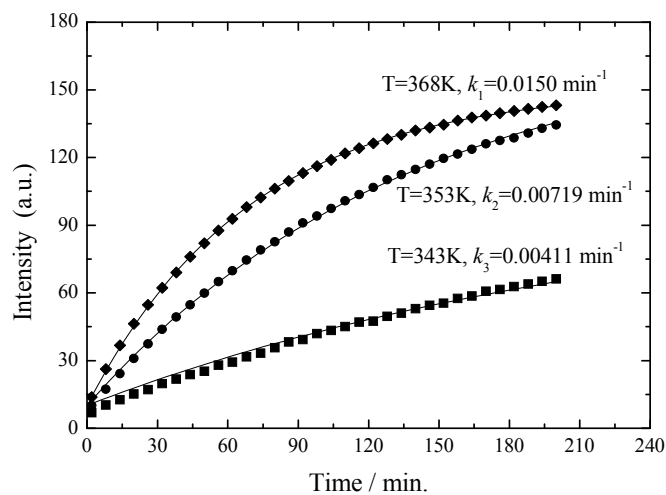


Figure 2-9 Kinetics and rates of the H/D exchange between acidic bridging OH groups in dehydrated USY zeolite and deuterons bound to the aromatic rings of deuterated toluene molecules at temperatures of 368, 353, and 343 K.

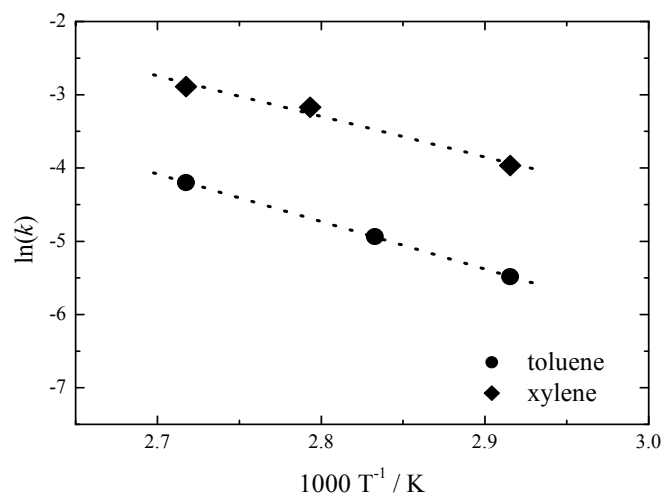


Figure 2-10 Arrhenius plots of the H/D exchange rates for deuterated toluene and *o*-xylene on dehydrated USY zeolite.

5. 結論

強酸点を有する USY ゼオライトにイオン交換により担持した Pd は、*o*-キシレン溶媒中にて水素でバブリングすることにより原子上に単分散した Pd の状態で形成される。この原子状 Pd は、鈴木・宮浦カップリング反応に対して高い活性を示した。

スチーミングした後にアンモニウム塩水溶液で処理した USY ゼオライトを担体とした場合に Pd が高活性を発現することが分かった。また、NMR を用いた H/D プロトン交換速度の評価より、USY ゼオライトに対し溶媒として *o*-キシレンが優れていることが示された。酸性質の評価により USY ゼオライト中に存在する骨格外 Al 種に起因する強酸点の量と触媒活性に相関が見られることから、この酸点が原子状 Pd の安定化に寄与し、高活性を発現すると考えられる。

Reference

1. Suzuki, A. *A Modern Arene Chemistry: In the Suzuki Reaction with Arylboron Compounds in Arene Chemistry*; Wiley: Weinheim, (2002).
2. Suzuki, A. *Journal of Organometallic Chemistry* 576, 147 (1999).
3. Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 581, (1971).
4. Heck, R. F.; Nolley, J., J. P. *J. Org. Chem.*, 37, (1972).
5. F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis-Stuttgart*, 2419 (2004).
6. E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2239 (2004)
7. I. P. Beleskyaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, 689, 4055 (2004).
8. E. Negishi, A. de Meijere, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, 2002.
9. M Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto, N. katada, *J. Phys. Chem. B*, 110, 264 (2006).
10. J. Huang, Y. Jiang, V.R. Reddy Marthala, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 86 (2007).

第3章 強酸点を有する USY 上の Au ナノ粒子の形成
および熱安定性

1. 要約

イオン交換法により強い Brønsted 酸点を有する NH₄ 置換型 USY ゼオライトに最大 5.5 wt%まで Au を担持することができた。一方、Na や H 置換型の Y 型ゼオライトや NH₄ 置換型のモルデナイトや ZSM-5 では、担持量が少なく、高い濃度で担持することが困難であった。また、Brønsted 酸強度の異なる Y 型ゼオライトに対して、担持した Au 粒子サイズは相関性を示し、強い Brønsted 酸サイトが存在することにより、狭いサイズ分布を持ち、かつナノメートルサイズの Au 粒子を形成することが示された。特に強い Brønsted 酸を有する NH₄-USY ゼオライトに導入された Au は、水素還元処理により均一かつ微細な Au 金属ナノ粒子が形成された。USY ゼオライト上の Au ナノ粒子は 973 K の焼成温度でさえ平均 3.7 nm 径のサイズを保ち、高い熱的安定性を示した。一方、低温で還元させた Au 粒子は、大気中の水分の影響にて 1 か月程度で凝集する様子が観察された。673-973 K で熱還元処理された Au/USY ゼオライトは、ベンジルアルコールの酸化触媒として活性を示し、少なくとも 12 回の再利用が可能であった。

2. はじめに

春田らによる先駆的な研究により、Au 担持触媒に多くの関心が集められている[1, 2]。Au 粒子の触媒活性は、Au 粒子のサイズや形状に強く依存することが知られており、それらは調製方法や担体の種類によって敏感に変化する[3]。特に高い触媒活性を示すのは、数 nm サイズの粒径を有する Au 粒子である。近年、Au の担体としてメソポーラスシリカやゼオライトの使用が注目されている。例えば、Veith らは、シリカ上に物理蒸着により Au を担持し、773 K まで安定することを報告している[4]。今日まで、析出沈殿法[5]、化学蒸着析出法[6]やカチオン吸着[7]などいくつかの方法が Au/TiO₂ の調製方法として適応されてきた。Au の前駆体として H₂AuCl₄ を用いた析出沈殿法は、最もよく Au を担持させる方法として使用されている。この方法は、アンモニア水溶液などで H₂AuCl₄ 溶液の pH を調節する必要がある。アンモニア水溶液を加える過程において、担体上に NH₄Cl の形成とともに Au(OH)₃ が析出する。ゼオライトにはイオン交換サイトがあるため、担体として有望である。それは、NH₄ 型ゼオライトと H₂AuCl₄ 溶液を単純に混ぜるだけで、NH₄Cl を形成し、ゼオライトに Au を導入することができると期待される。また、ゼオライトは高い熱安定性および大きな表面積を持ち、そして細孔を有することから細孔内にできた Au の凝集を抑制できるという可能性があげられる。

本研究は、ゼオライト担体上に Au ナノクラスターを生成させる新たな方法を確立するとともに、既報にある 773 K の焼成温度以上においても、ナノメートルサイズの Au 金属粒子を凝集なく安定的に維持することを目的とする。硝酸アンモニウム水溶

液による後処理で発現する強い Brønsted 酸点を持つ USY ゼオライト[9]に、 HAuCl_4 溶液を用いて、イオン交換サイトを利用した新規手法で Au を担持した。これら Au/USY ゼオライトについて、水素雰囲気下において 1073 K まで熱還元処理を行った。処理後の Au/USY ゼオライトの状態は、XAFS 法、X 線回折法、透過型電子顕微鏡観察および赤外分光法により評価した。また、処理された触媒を用いて、ベンジルアルコールの部分酸化反応を実施した。

3. 実験

3. 1 試料調製

3. 1. 1 使用した触媒

NH_4 -USY(HSZ-341NHA Si/Al ₂ =7.7)	東ソー(株)
Na-Y(HSZ-320NAA Si/Al ₂ =5.5)	東ソー(株)
Mordenite(JRC-Z-M-15)	参照触媒
ZSM-5(JRC-Z5-90H(1))	参照触媒
beta(JRC-NA-B25)	参照触媒
TiO ₂ (JRC-TIO-11)	参照触媒

3. 1. 2 Au前駆体

$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 gに脱イオン水を加え250 mlとした。以下、金溶液と示す。

3. 1. 3 担体の調製

NH_4 -USYの調製

[NH_4 -Yの調製]

- Na-Y(東ソー HSZ-320NAA SiO₂ / Al₂O₃ = 5.5)25 gとNH₄NO₃ 95 g、イオン交換水1000 mlを三角フラスコに入れ、353 Kにて4hイオン交換を行った。
- このイオン交換の操作を全部で3回行い、洗浄・吸引ろ過を行った試料を323 Kで乾燥させた。

[NH_4 -Yの水蒸気処理]

- 反応管に上記で調製した NH_4 -Yをつめ、混合ガス(H₂O : 18%, N₂ : 82%)下にて、昇温速度は5 K/minで823 Kまで昇温し、10h処理を行った。
- 反応管の温度が200°Cになった時点で水蒸気導入をやめ、100°C以下になるまで窒素ガスは流し続けた。この水蒸気処理により得られたゼオライトをH-USYとした。

[NH₄-USYの調製]

- 0.5 MのNH₄NO₃水溶液にH-USYを入れ、353 Kにて4hイオン交換を行った。その後洗浄・吸引ろ過をした。この操作を全部で3回行い、323 Kで乾燥させた。これをNH₄-USYとした。

3. 1. 4 Auの担持

3. 1. 4-1 3wt% Au/NH₄USY, 3wt% Au/NH₄Yの調製

- 脱イオン水200 mlに金溶液を15.6 ml加え、さらにNH₄-USYまたはNH₄-Yを1 g加え、343 Kに保ち1h攪拌した。乾燥して得られた触媒を3wt% Au/NH₄USY、3wt% Au/NH₄Yとした。

3. 1. 4-2 3wt% Au/NH₄CaYの調製

- 脱イオン水100 mlにCa(NO₃)₂・4H₂Oを0.25 g加え、さらにNH₄-Yを1 g加えた。これを353 Kに保ち、4h攪拌した。
- 攪拌が終了後、323 Kにて乾燥させた。これをNH₄CaYとした。
- 脱イオン水200 mlに金溶液を15.6 ml加え、さらにNH₄CaYを1 g加え、343 Kに保ち1h攪拌した。乾燥して得られた触媒を3wt% Au/NH₄CaYとした。

3. 1. 4-3 3wt% Au/NH₄ZSM-5、3wt% Au/NH₄MOR、3wt% Au/NH₄β、3wt% Au/TiO₂の調製

析出沈殿法

- 脱イオン水200 mlに金溶液を15.6 ml加え、さらに343 KでNH₄-ZSM-5またはNH₄-Mordenite(MOR)を1g加えた。
- 2.8% NH₃水を加え、pH=6となるようにした。
- 乾燥して得られた触媒を3wt% Au/NH₄ZSM-5、3wt% Au/NH₄MOR、3wt% Au/NH₄β、3wt% Au/TiO₂とした。

3. 1. 4-4 3wt% Au/NaYの調製

含浸法

脱イオン水200 mlに金溶液を15.6 ml加え、さらにNa-Y (320NAA)を1 g入れ、353 Kで攪拌し、含浸した。得られた粉末を3wt% Au/NaYとした。

3. 1. 5 熱処理

反応管に調製後の触媒を入れ、H₂(6%)/Ar ガス、温度は353~1073 K、時間は10min~10hで熱処理を行った。流通速度は30 ml/minとした。

3. 2 X線回折測定および透過電子顕微鏡観察

TEM 観察には HITACHI H-9000UHR を用いた。試料は銅グリッドに固定し、加速電圧 300 kV で観察を行った。X 線回折測定には、Rigaku UltimaIV を用いた。線源として Cu K α 線を用いて、集中光学系にて測定を行った。

3. 3 赤外吸収測定および分析

3 wt% の Au/USY ゼオライトをディスク形成し、IR セル内で 770 K で 1h 真空引きした。その後、CO (Linde Gas Poland 99.95%) を用いて、還元させた Au に CO 吸着させた。測定後、KMnO₄ の熱分解酸素を用いて、773 K および 473 K にて 1h 酸化させた後、再び測定を行った。両測定とも、CO 吸着は 173 K にて全ての Au に対し飽和吸着されるまで実施した (約 2130 および 2090 cm⁻¹ の吸収バンドが最大強度を示す)。IR スペクトル測定には、Bruker Tensor 27 (MCT 検出器搭載) を用いた。

3. 4 触媒反応

大気下で Au/USY ゼオライトを用いたベンジルアルコールの部分酸化を行った。試料は、触媒反応前に 6% の H₂ で所定の温度で還元させた試料を用いた。調製された試料は暗所で保管した。Chemist Plaza 用のサンプル瓶にベンジルアルコール (1 mmol; 和光純薬工業)、炭酸カリウム (1 mmol; 和光純薬工業)、トリデカン (0.02 g; 和光純薬工業)、触媒 0.01 g を秤取り、トルエン (5ml; 和光純薬工業) を溶媒として入れた。反応温度を 50°C に保ち、1000 rpm で攪拌した。8h 後、少量反応液を取り、アセトンで希釈しサンプルとした。サンプルを SHIMADZU-GC2010 (カラム: InertCap Pure Wax (30 m)) を用いて、反応溶液を分析した。トリデカンは定量分析用の内標準として用いた。触媒反応後、上澄み液を取り除き、新たに反応物を加えることで、再利用の検討実験を行った。

4. 結果および考察

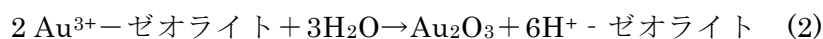
4. 1 ゼオライト上への Au の担持

様々な種類のゼオライト上にイオン交換により、Au (3 wt%) を担持した。Table 3-1 に ICP により定量した Au の担持量の結果を示す。NH₄-Y、CaNH₄-Y および NH₄-USY ゼオライトについては、仕込み量に対応した Au 量が確認された。一方、NH₄-ZSM-5、NH₄-Mordenite および Na-Y については、ほとんど担持していなかった。β型ゼオライトについては一部担持していることが確認された。恐らく、Y 型ゼオライトに見られるスーパーケージのような大きな空間 (1.3 nm) においては、NH₄⁺と H₂AuCl₄ の間でイオン交換が可能であったと考えられる。

Figure 3-1 に NH₄-USY ゼオライトの焼成温度に対する Au 担持量とゼオライト中の NH₄⁺量を示す。(▲) は、USY ゼオライト上の Au 担持量を示す。N₂ 流通下での焼成温度に対して、523 K 以下では USY ゼオライト上に約 3 wt% 担持されていることがわかる。しかし、523 K よりも高い焼成温度では、Au 担持量が減少することが確認できる。673 K に至っては、わずか 0.1 wt% のみの担持量であった。一方、NH₃-TPD を用いて NH₄⁺の量を焼成温度に対して測定した結果を Figure 3-1 の (○) に示す。USY ゼオライト中の NH₄⁺量は焼成にともない、NH₃ と H⁺に分解され減少することが確認される。つまり、Au 担持量の減少は USY ゼオライト中の NH₄⁺量に対応し、H 型となる 723 K の焼成においてはイオン交換されず、ほとんど担持できないことがわかった。Au の担持には NH₄⁺が重要な役割を示すことが強く示唆される。IR、XRD および TG により、NH₄-USY 上に Au が 1 mol 担持されるのに対し、NH₄Cl が 4 mol 形成されることがわかった。事実 NH₄Cl の形成には、H₂AuCl₄ と NH₄⁺のイオン交換によると考えられる。また、Au L₃ 吸収端における EXAFS 測定の結果より、未焼成試料では、Au₂O₃ の状態で存在していることが示された。以上より、ゼオライト上への金の担持には下記の反応式が考えられる[10]。



また、Au³⁺ - ゼオライトは加水分解により、同時に下記反応が生じると考えられる。



NH₄-USY への最大担持量は 5.5 wt% であった。5.5 wt% の Au が NH₄-USY に担持された際、1.1 mol/kg の NH₄⁺が NH₄Cl として NH₄-USY から取り除かれる。上記(1)式より、NH₄⁺/Au の比は 4 であると考えられる。1.1 mol/kg の NH₄⁺は、NH₄-USY 中に存在する NH₄⁺の全体量に対して、約 70% となる。Y 型ゼオライト上の Au 担持効率の高さは、高い NH₄⁺濃度と H₂AuCl₄ が円滑に反応できるスーパーケージのような大きな細孔が存在するためだと考えられる。

Table 3-1 Au loading of Au/zeolites.

Support	Loading / wt%	Support	Loading / wt%
NH ₄ -ZSM-5	0.1	NH ₄ -Y	3.1
NH ₄ -MOR	0.1	NH ₄ -CaY	3.3
NH ₄ -beta	1.8	NH ₄ -USY	3.1
Na-Y	0.1		

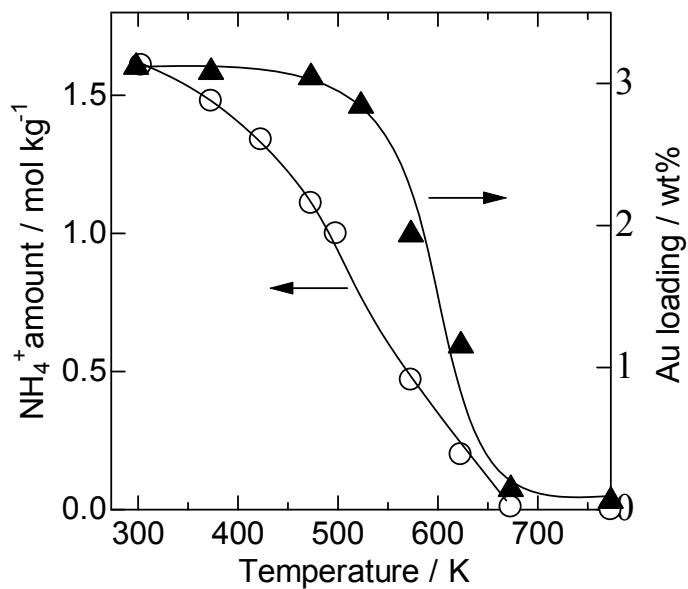


Figure 3-1 Dependence of amount of NH₄⁺ in USY zeolite and Au loading on the thermal treatment temperature of NH₄-USY zeolite.

4. 2 X線回折 (XRD) パターン

NH₄-USY ゼオライトを用いてイオン交換により 3wt%の Au を担持した Au/NH₄USY ゼオライトについて、H₂(6%)/Ar ガスを用いて種々の温度で還元させた試料の XRD パターンを Figure 3-2 に示す。試料は焼成後に暗所で 1 か月間保持した。2θ = 38.2° および 44.4° に金属 Au の(111)および(200)反射に対応する回折ピークが確認された。38.1° と 44.2° に上記回折ピークと重なる弱い回折ピークが確認されるが、これは FAU 構造を示すゼオライト担体の回折ピークである。金属 Au の(111)と(200)反射の回折ピーク強度は、523 K までは還元処理温度上昇とともに強くなり、回折ピークの半値幅が狭まることが確認される。これらの現象として、還元温度にともない金属 Au 粒子が凝集され粗大化したと理解される。しかし、573 K 以上の温度では一転して、金属 Au の回折ピークはブロードな状態を示している。従って、573 K 以上では金属 Au 粒子は高分散された状態を維持していると考えられる。

続いて、H₂(6%)/Ar ガスを用いて 473 K にて還元処理させた Au/USY ゼオライトを室温・大気下で保存した際、2 か月間における状態の変化を XRD によって調べた。結果を Figure 3-3(a)に示す。還元処理をした後、数日間においては、金属 Au の(111)および(200)反射の回折ピークはブロードな状態を維持していることが確認される。これら金属 Au の回折ピークは保存期間にともない徐々に先鋭化していき、28 日以降では 2θ = 38.1° と 44.3° にはっきりとしたピークが確認される。一方、Figure 3-3(b)に示すように 773 K にて還元処理した Au/USY ゼオライトに関しては、保存期間中 XRD パターンにほとんど変化しないことが確認できる。これより、473 K と 773 K で還元処理した試料で生成した Au 粒子の安定性に大きな差があることがわかる。473 K と低温で処理した Au 粒子は、大気下で徐々に凝集し、粗大な Au 粒子へと成長してしまう。従って、Figure 3-2 に見られた 523 K 以下でのピーク強度の増加については、1 か月間の保存期間中に Au 粒子が成長してしまったためと考えられる。

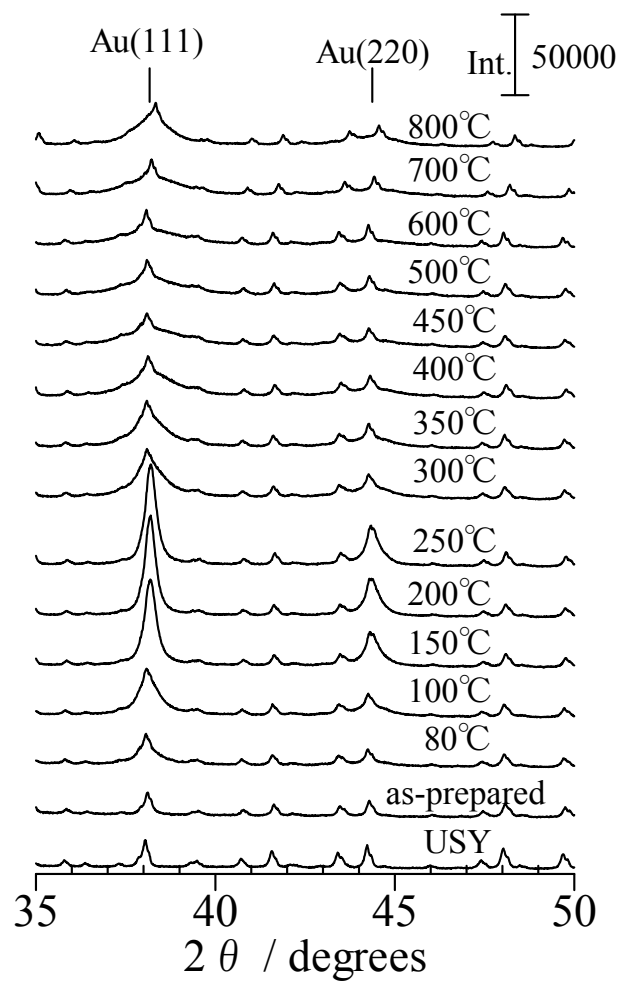


Figure 3-2 XRD patterns of Au/ NH₄USY treated at different temperatures under a 6% H₂ atmosphere.

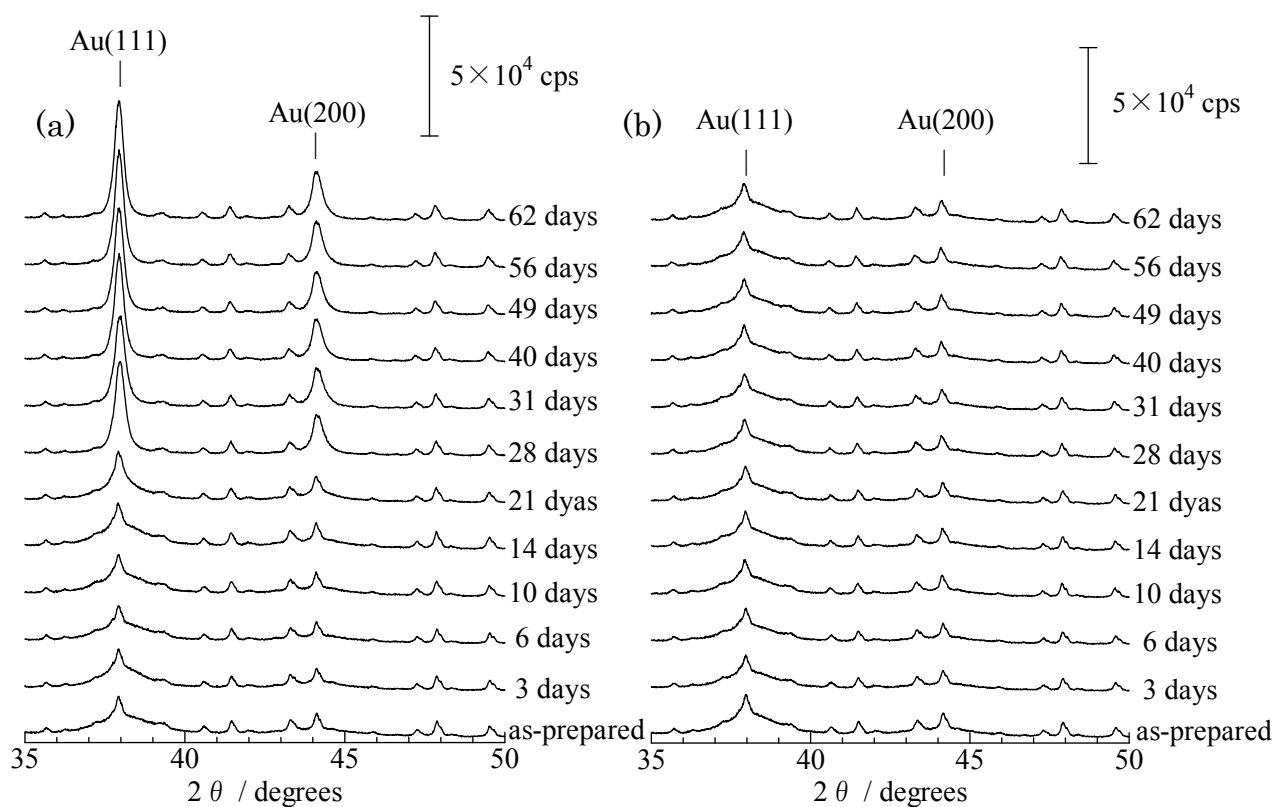


Figure 3-3 XRD patterns of Au/NH₄USY zeolites treated at (a) 473 K, and (b) 773 K in the stream of 6% H₂, followed by storing in the atmospheric condition at room temperature.

4. 3 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察

TEM 観察はゼオライト上の Au 粒子を直接評価することが可能である。Figure 3-4(a)に 3wt%担持した Au/USY ゼオライトの還元処理前の状態を観察した結果を示す。数ナノメートルサイズの小さな粒子が高い密度でゼオライト上に分散している様子がわかる。また、Figure 3-4(b)に示すサイズ分布解析によると、平均 1.7 nm 程度で非常に狭い分布を示した。

続いて、Au 分散状態について、担体の酸強度の影響を評価した。評価には H-Y、CaH-Y、H-USY ゼオライトおよび硝酸アンモニウム溶液で後処理した USY ゼオライト(NH₄-USY)の 4 つの Y 型ゼオライトを用いた。H-Y、CaH-Y、H-USY および NH₄-USY ゼオライトそれぞれの Brønsted 酸強度をアンモニア-TPD で評価した結果、109、122、140 および 157 kJ/mol であった。酸強度の順位として、H-Y<CaH-Y<H-USY<NH₄-USY の順となる。Figure 3-5 に異なった Y 型ゼオライト上に担持した Au について TEM 観察した結果を示す。また、TEM 像の結果より得られたサイズ分布を Figure 3-6 に示す。H-Y ゼオライト担体では不均一かつ粗大な粒子が確認される。CaH-Y ゼオライトにおいては、比較的均一で分布は狭いが、平均粒径サイズは 10 nm 以上であり、粗大な粒子もいくつか確認される。H-USY および NH₄-USY ゼオライトの平均粒径サイズはともに 1.8 nm であった。しかし、わずかに NH₄-USY ゼオライトの方が H-USY ゼオライトに比べて、サイズ分布が狭かった。これより、Y 型ゼオライトにおいて、Brønsted 酸強度と Au 粒子サイズに相関があり、強い Brønsted 酸サイトが存在することで、狭いサイズ分布を持ち、かつナノメートルサイズの Au 粒子が形成することが示された。

Figure 3-7 に 6%H₂ ガスを用いて 473 K から 1073 K の温度で還元処理させた NH₄-USY ゼオライトを担体とした Au/NH₄USY ゼオライトの TEM 像を示す。473 K で還元処理した試料では、粗大な Au 粒子が多様な大きさで存在している様子が確認された。また、Au 粒子の形状は不定形である。これらの結果は、XRD によって確認された先鋭化された金属 Au の回折ピークと一致する。それに対して、773 K から 1073 K で処理された Au/NH₄USY ゼオライト中の Au 粒子はかなり小さく、均一なサイズで分布していることが確認できる。Figure 3-8 のサイズ分布で見られるように、773 K で還元処理した Au 粒子のサイズ分布は、Figure 3-7(b)に示す未焼成のサイズ分布と近い。これより、還元処理前における NH₄-USY 上に存在する Au₂O₃粒子は、大きな移動や核成長なく H₂ ガスにより金属 Au へと還元すると考えられる。また、Figure 3-8 の結果より、熱処理温度にともない Au 粒子サイズはわずかに大きくなることを確認できる。973 K では平均粒径は 3.7 nm であるが、サイズの分布はまだ狭い。1073 K まで加熱すると、Au 粒子の平均粒径は 6.3 nm まで成長し、ややサイズ分布があるようになる。恐らく、USY ゼオライトの空孔が一部破壊され、ゼオライトの空孔サイズ

よりも大きな Au 粒子の成長が生じたと考えられる。一方、これまでの結果から、473 K で処理した Au/NH₄USY ゼオライト上の Au 粒子凝集メカニズムについては明らかではない。一つの仮説として、大気中の水分の存在が Au の成長と移動を促したと推測される。実際、473 K で処理した Au/NH₄USY ゼオライトについて乾燥した状態で保存した際には、Au 粒子の成長は確認されなかった。Veith らは、Au クラスターの核成長は、SiO₂ の欠陥でのアンカー効果により抑えられることができると DFT 計算に基づき提案している。同様に、水分のある環境下では欠陥サイト上に生成する OH が USY 上の Au の固定化を弱らせるということが示唆される。

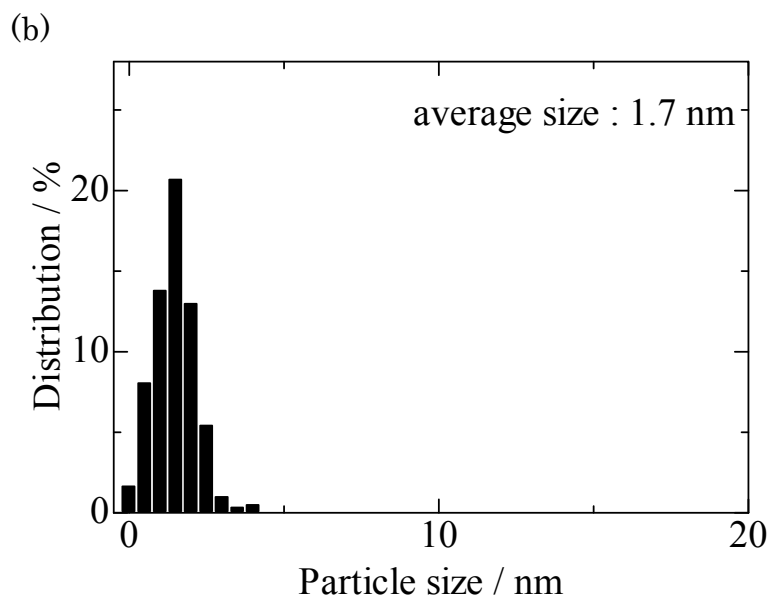
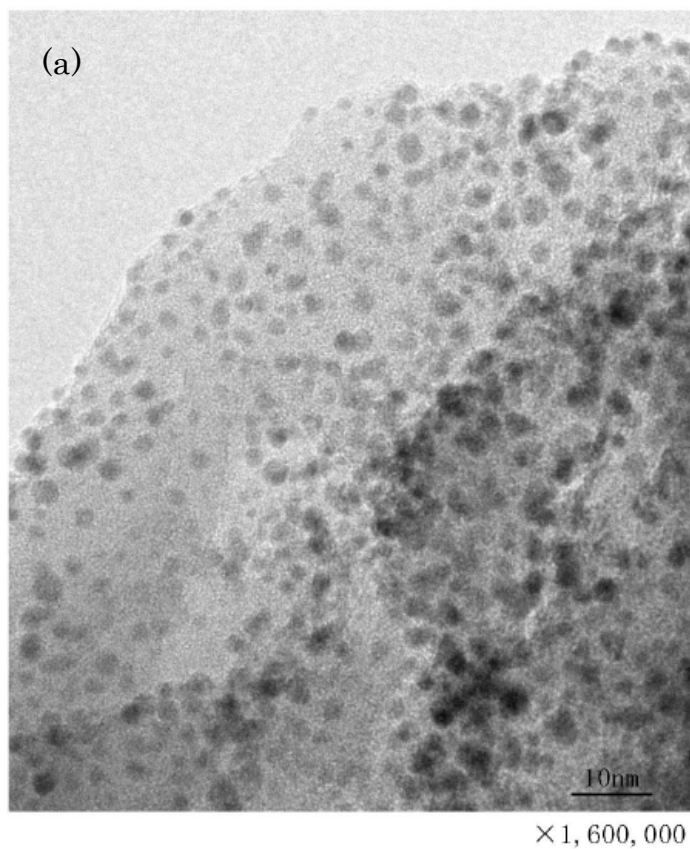


Figure 3-4 (a) TEM image and (b) particle size distribution of the as-prepared 3 wt% Au/NH₄USY.

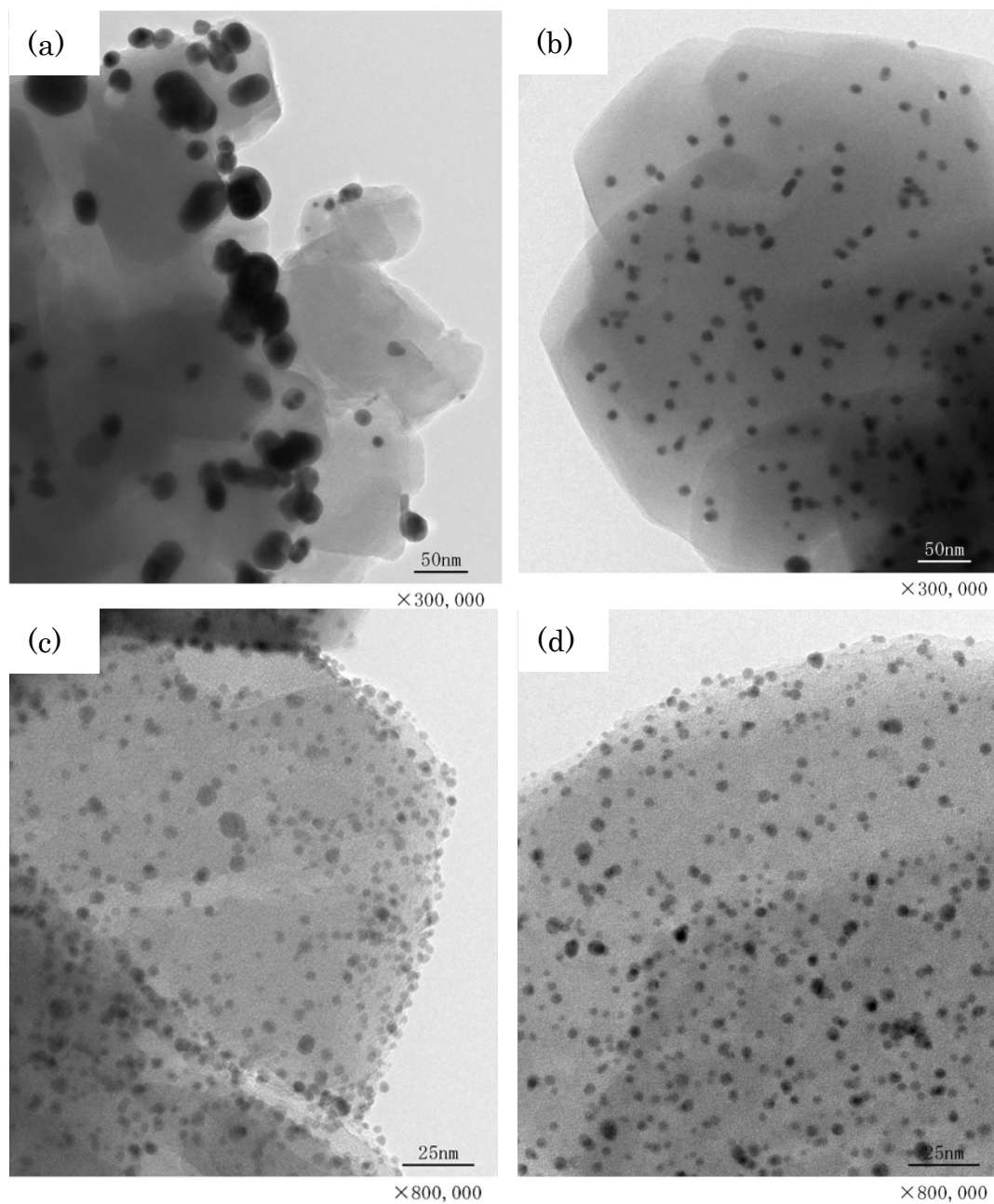


Figure 3-5 TEM image of 3 wt% Au loaded on (a) H-Y, (b) CaH-Y, (c) H-USY, (d) NH_4 -USY.

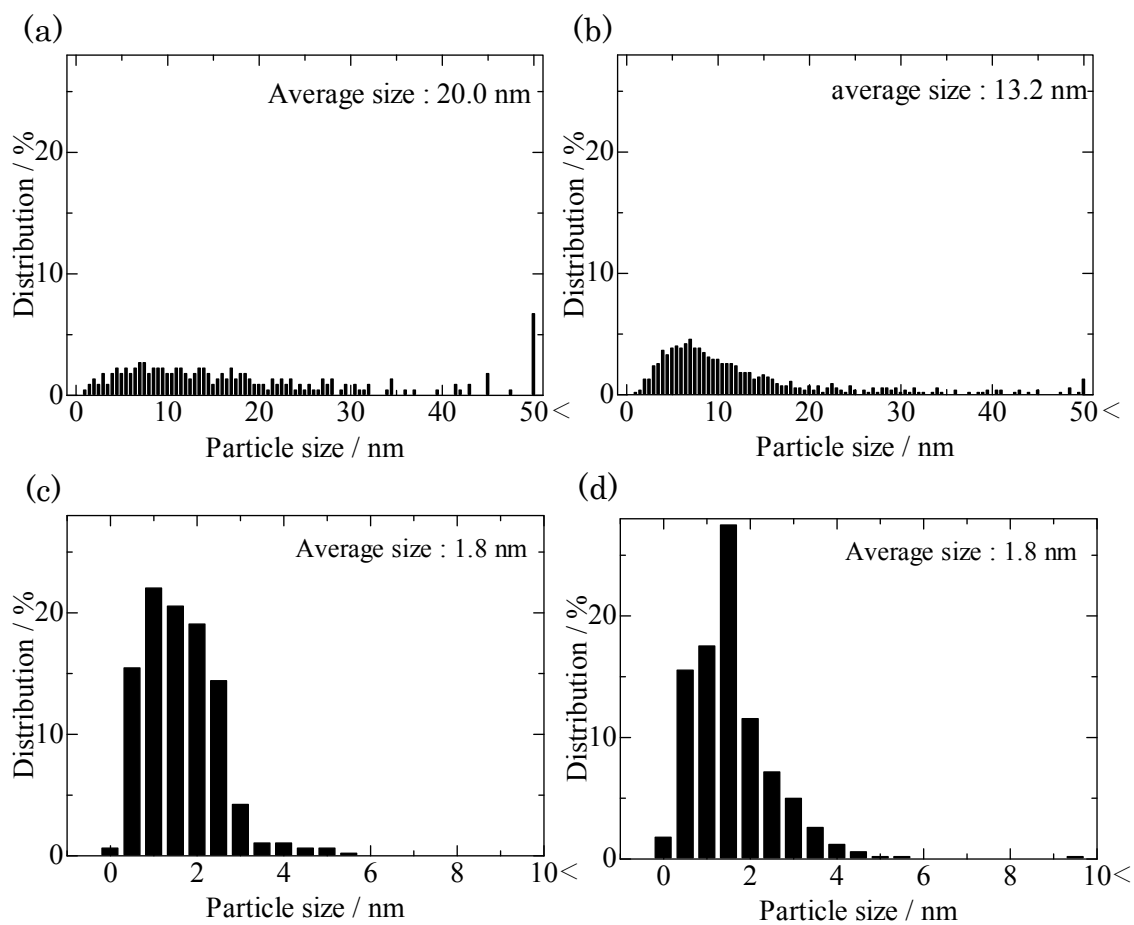


Figure 3-6 Distribution of Au particles in 3 wt% Au loaded on (a) H-Y, (b) CaH-Y, (c) H-USY, (d) NH₄-USY.

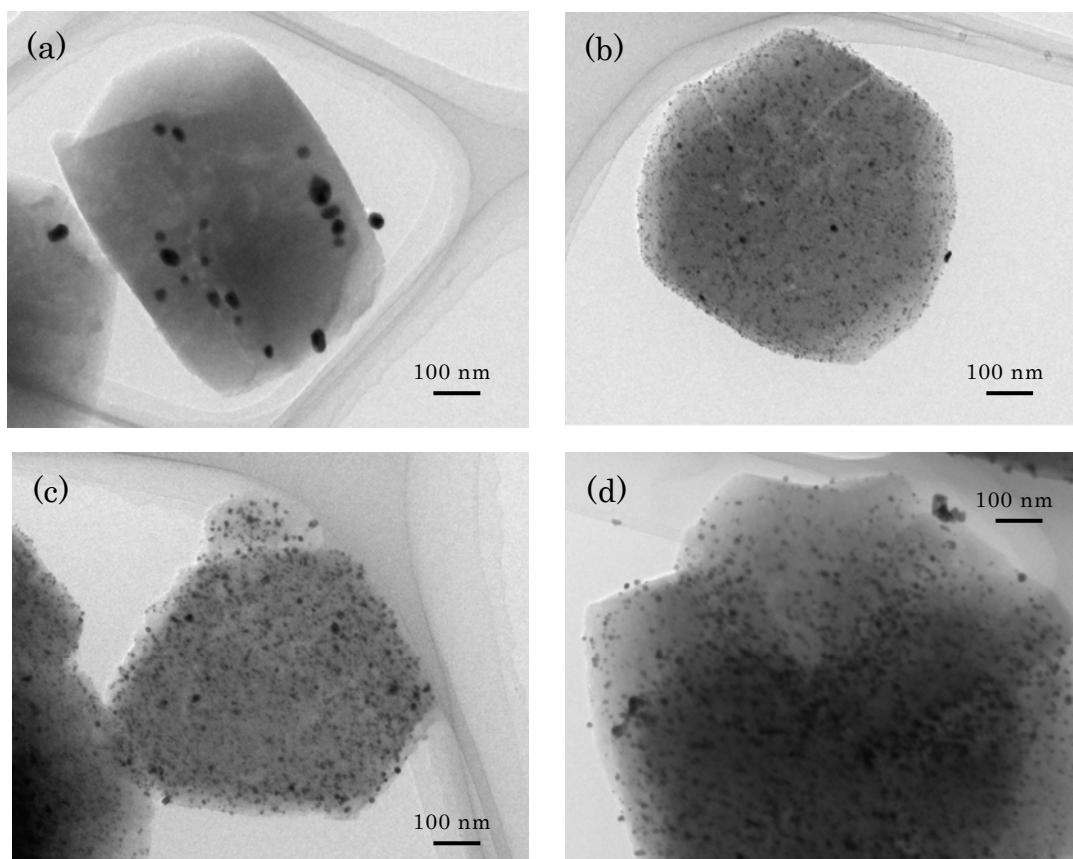


Figure 3-7 TEM images of Au/NH₄USY thermally treated in 6% H₂ at (a) 773 K, (b) 873 K, (c) 973 K and (d) 1073 K. The sample were stored in the dark for more than 1 month.

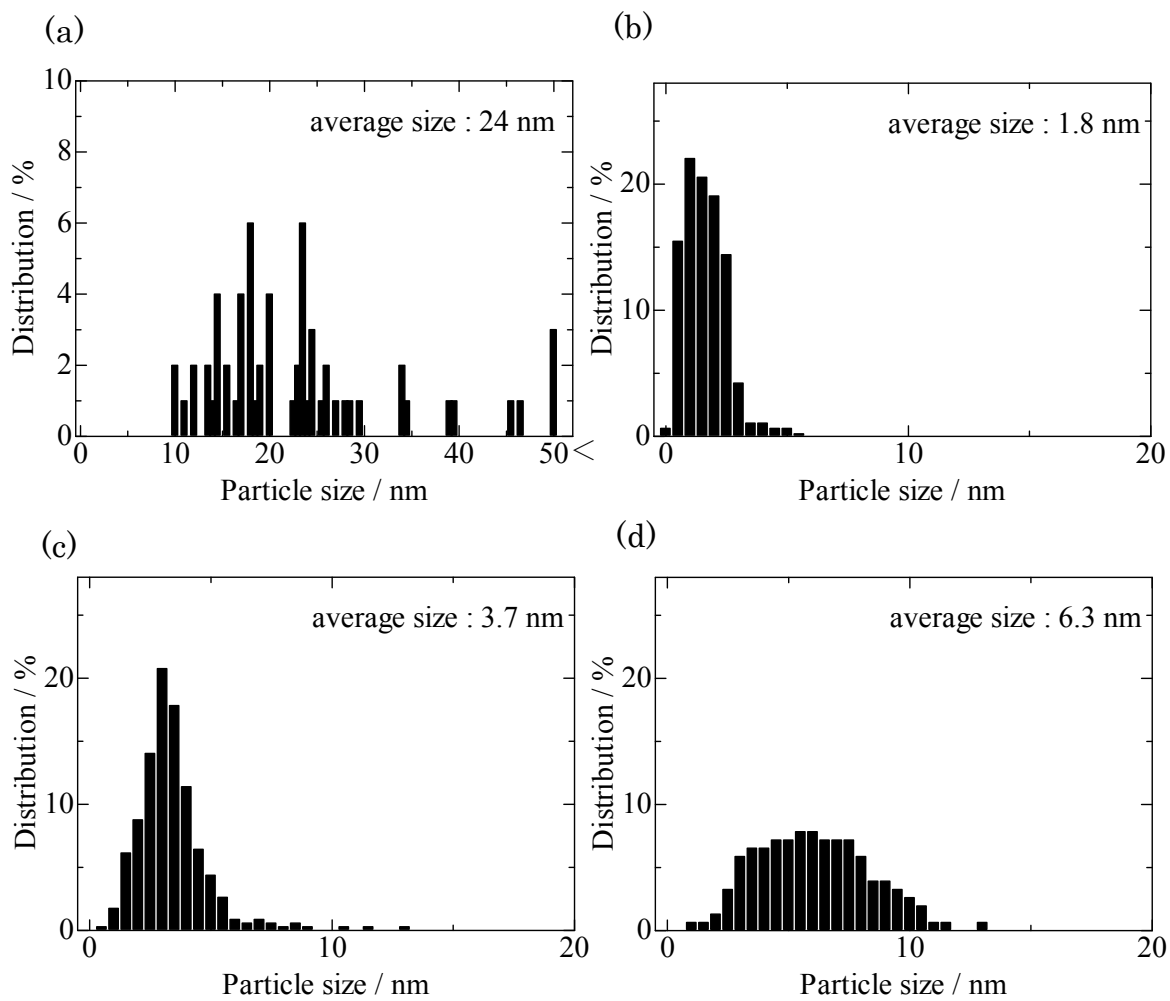


Figure 3-8 Distribution of Au particles in 3 wt% Au loaded on $\text{NH}_4\text{-USY}$ zeolite thermally treated in 6% H_2 at (a) 473 K, (b) 773 K, (c) 973 K and (d) 1073 K.

4. 4 CO 吸着の赤外分光 (IR) スペクトル

還元処理温度による Au 活性サイトの分散の変化を観察するために、低温 CO 吸着による IR スペクトル測定を用いた。CO はルイス酸サイトを表すプローブ分子として知られており、 $2250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ の領域に CO 吸着にともなう振動ピークが見られる。

Figure 3-9 に USY ゼオライト (a) および 773 K にて 6% の H_2 で還元処理を行った Au/ NH_4 USY ゼオライト (b) それぞれに CO 吸着させた FT-IR スペクトルを示す。また、(b) を 773 K にて 6% の O_2 で酸化した Au/ NH_4 USY ゼオライトを (c) に示す。USY ゼオライトと CO との相互作用による 2178 cm^{-1} の吸収バンドは Brønsted 酸サイト ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ グループ) に吸着する CO ボンドに帰属される[11]。 773 K にて H_2 還元処理され、高分散担持された Au と結合した CO により、 2092 および 2128 cm^{-1} に 2 つの吸収バンドが確認される。 2092 cm^{-1} の吸収バンドは、金属である Au 種に帰属され、 2128 cm^{-1} はカチオニックな酸化物種に帰属される[12-15]。CO 吸着後に、 773 K にて酸素を加え Au を酸化させることで、 2092 cm^{-1} のバンドは消失し、 2128 cm^{-1} のバンドの強度が増加することからも明らかである。加えて、酸素を加えることでゼオライト上の Au によって CO の酸化が生じ、 2340 cm^{-1} の CO_2 のバンドが現れた。

Figure 3-10 に USY ゼオライト (a)、 473 K にて 6% の H_2 で還元処理を行った Au/ NH_4 USY ゼオライト (b) に CO 吸着させた FT-IR スペクトルを示す。また、(b) を 473 K にて 6% の O_2 で酸化した Au/ NH_4 USY ゼオライトを (c) に示す。試料は、IR 測定前に 1 か月以上暗所で保管したものである。還元処理した Au/ NH_4 USY ゼオライト (b) では、金属 Au および酸化物が CO 吸着により検出される。しかし、金属を示す約 2097 cm^{-1} の CO 吸収バンドの強度は、 773 K で処理した Au/ NH_4 USY ゼオライトよりもかなり小さい。同様に、(c) の酸化後の Au/ NH_4 USY ゼオライトでの 2131 cm^{-1} および 2123 cm^{-1} のカチオニックな Au の酸化物種に帰属される吸収バンドについても強度が弱いことが確認された。このことから、 773 K で還元した Au/ NH_4 USY ゼオライトに比べて 473 K で還元した Au/ NH_4 USY ゼオライトの Au 種 (金属および酸化状態) の分散が低いことが明確に示される。Au 種の低活性具合は、スペクトル (c) の 2340 cm^{-1} に見られる CO_2 バンドの強度の弱さからも明らかである。

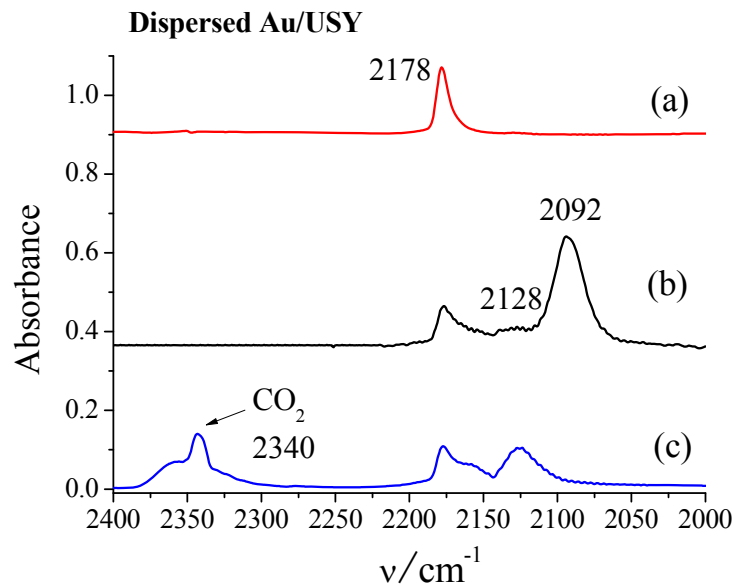


Figure 3-9 FT-IR of adsorption CO on (a) parent H-USY, (b) Au/ NH_4 USY treated in 6% H_2 at 773 K and (c) Au/ NH_4 USY treated in 6% O_2 at 773 K.

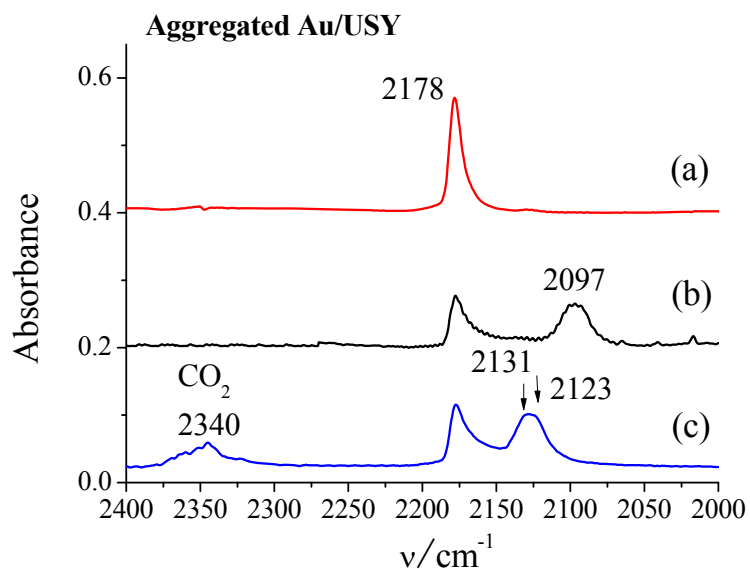


Figure 3-9 FT-IR of adsorption CO on (a) parent H-USY, (b) Au/ NH_4 USY treated in 6% H_2 at 473 K and (c) Au/ NH_4 USY treated in 6% O_2 at 473 K.

4. 5 ベンジルアルコールの空気酸化反応

Au/NH₄USY ゼオライトを用いて、Au/Y 型ゼオライトで行われている[16]ベンジルアルコールの部分酸化反応を行った。この反応では、ベンズアルデヒドが主な生成物となり、副生成物としてわずかに安息香酸ベンジルが生成する。Au が担持されていない USY ゼオライトでは、ベンズアルデヒドの生成は極わずかであった。ベンジルアルコールの転化率とベンズアルデヒドの収率を Figure 3-11(a)に示す。還元処理温度の増加にともない、転化率および収率は増加することが確認できる。最も高い活性を示すのは、673 K から 973 K で処理した触媒であった。同様にフェニルボロン酸のホモカップリング反応において、熱処理温度に依存した結果が得られている[10]。Au 粒子サイズの変化は、触媒活性と相関があるとされる。特に、Au 粒子サイズが小さいほど、活性が高い。Figure 3-12 に H₂ (6%) ガスを用いて 773 K にて還元した Au/NH₄USY ゼオライトを用いて、繰り返し反応を行った結果を示す。10 回以上の繰り返し利用においても、失活はわずかであった。この結果からは、少なくとも 12 回は大きな失活なく繰り返し再利用することが可能であることが示された。

Figure 3-11(b)に析出沈殿法により調製した Au/TiO₂のベンジルアルコールの転化率およびベンズアルデヒドの収率の結果を示す。Au/TiO₂触媒で最も高い活性を示したのは、573 K で還元させた状態であった。ベンジルアルコールの転化率は 71%、ベンズアルデヒドの収率は 54%であり、673 K から 1073 K で還元処理された Au/NH₄USY ゼオライトを用いた結果を下回る結果となった。ベンジルアルコールの空気酸化反応において、Au/NH₄USY ゼオライトの高い触媒活性が示された。最も高いベンジルアルコールの収率が得られたのは 773 K よりも高温で処理した触媒であり、USY 担体上でナノメートルサイズの均一な Au 粒子が生成している状態であった。

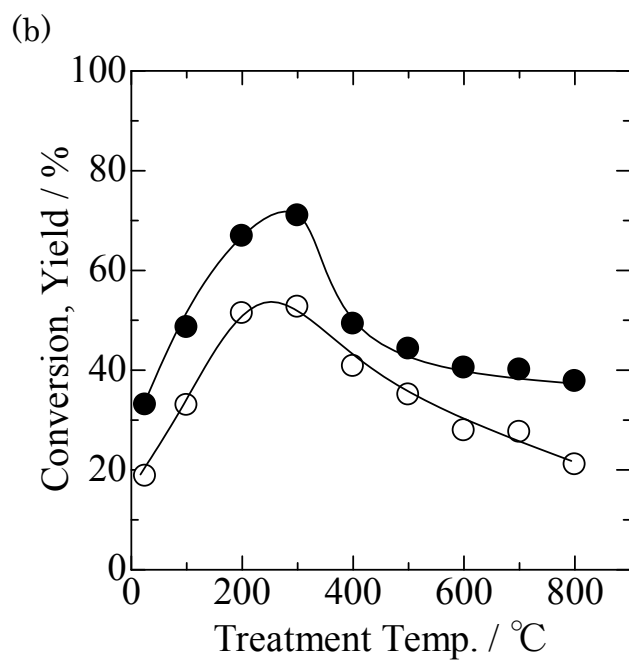
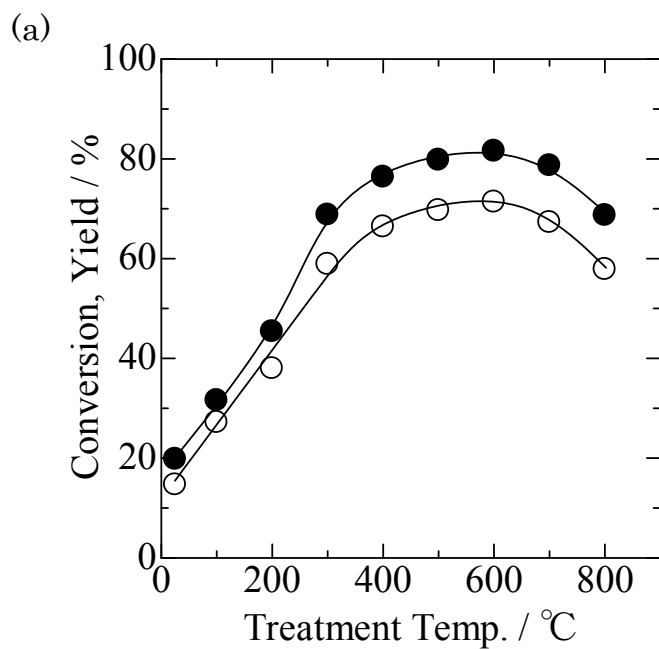


Figure 3-11 Dependence of the conversion and yield of benzaldehyde on the calcination temperature of (a) 3 wt% Au/NH₄USY and (b) Au/TiO₂ treated in a stream of 6% H₂. Closed symbol: benzyl alcohol conversion; Open symbol: benzaldehyde yield.

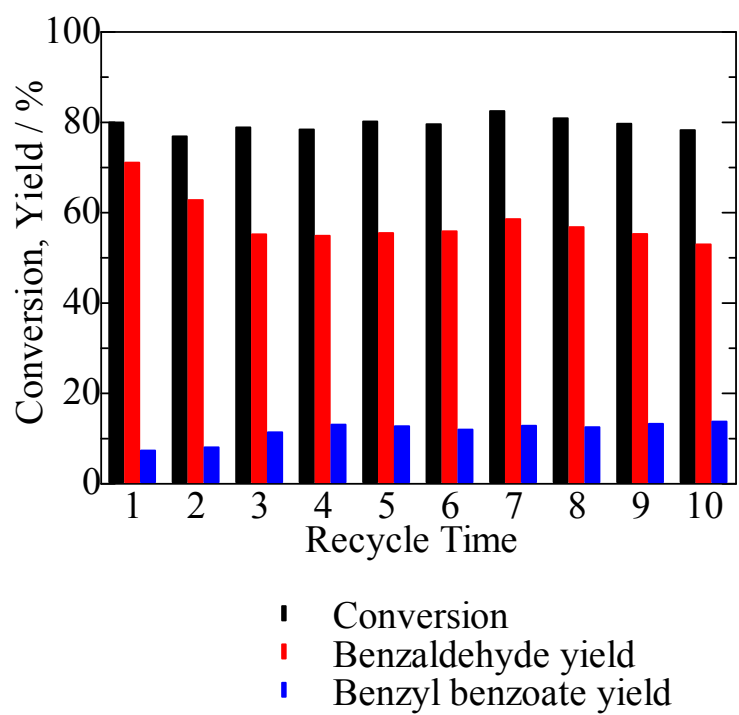


Figure 3-12 Catalytic performance of Au/NH₄USY treated at 773 K in 6% hydrogen in the repeated reaction for aerobic oxidation of benzyl alcohol.

5 結論

H₂AuCl₄水溶液を用いた Au は、NH₄-USY ゼオライト上で、平均 1.7 nm サイズの Au₂O₃として担持される。6%の H₂/Ar ガスを用いて得られる金属 Au 粒子サイズは、還元温度に強く依存した。473 K にて還元焼成した Au/NH₄USY ゼオライトを大気下で 1 か月保存した際、TEM 観察の結果平均 25 nm サイズまで凝集していた。一方、773 K から 973 K で還元処理を行ったものは、平均 1.8 nm から 3.7 nm の粒子サイズを形成し、大気下での保存に対しても安定していた。この結果は、XRD および CO 吸着による IR 測定の結果と一致した。さらに、Au/NH₄USY ゼオライトを用いたベンジルアルコールの空気酸化における触媒活性は、Au 粒子の分散状態と良い一致がみられた。高い活性を示す条件は、773 K から 973 K で還元処理された Au/NH₄USY ゼオライトであった。本新規触媒調製手法は、H₂AuCl₄水溶液と NH₄型の USY ゼオライトを 343 K で攪拌するのみの単純なものである。本研究は、強酸点を有する USY ゼオライトを用いることにより Au 粒子サイズを調整できる可能性を示した。

Reference

1. Haruta, M., *Catal. Today*, 36, 153 (1997)
2. Daniel, M.C., Astruc, D., *Chem. Rev.* 104, 293 (2004).
3. Haruta, M., Date, M., *Appl. Catal. A*, 222, 427 (2001).
4. Veith, G.M., Lupini, A.R., Rashkeev, S., Pennycook, S.J., Mullins, D.R., Schwartz, V., Bridges, C.A., Dudney, N.J., *J. Catal.*, 262, 92 (2009).
5. Hayashi, T., Tanaka, K., Haruta, M., *J. Catal.*, 178, 566 (1998).
6. Okumura, M., Nakamura, S., Tsubota, S., Nakamura, T., Azuma, M., Haruta, M., *Catal. Lett.*, 51, 53 (1998).
7. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C.R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, 106, 7634 (2002).
8. Haruta, M., *Gold Bull.*, 37, 27 (2004).
9. Okumura, K., Tomiyama, T., Morishita, N., Sanada, T., Kamiguchi, K., Katada, N., Niwa, M., *Appl. Catal. A*, 405 8 (2011).
10. Okumura, K., Murakami, C., Oyama, T., Sanada, T., Isoda, A., Katada, N., *Gold Bull.* 45, 83 (2012).
11. Sadowska, K., Gora-Marek, K., Datka, J., *Vib. Spectrosc.*, 63, 418 (2012).
12. Grunwaldt, J.-D., Maciejewski, M., Becker, O.S., Fabrizioli, P., Baiker, A., *J. Catal.*, 186, 458 (1999).
13. Venkov, T., Fajerweg, K., Delannoy, L., Klimev, H., Hadjiivanov, K., Louis, C., *Appl. Catal. A*, 301, 106 (2006).
14. Lee, J.Y., Schwank, *J. Catal.*, 102, 207 (1986).
15. Debeila, M.A., Coville, N.J., Scurrrell, M.S., Hearne, G.R., *Catal. Today*, 72, 79 (2002).
16. Zahmakiran, M., Ozkar, S., *Mater. Chem. Phys.*, 121, 359 (2010).

第4章 アンモニウム塩処理による

USYゼオライト強酸点発現機構の解明

1. 要約

USYゼオライトをアンモニウム塩水溶液処理することにより、強酸点が発現するとともに Brønsted 酸強度が強まることを確認した。これら強い Brønsted 酸により高いクラッキング反応活性を示した。アンモニウム塩水溶液処理による強い酸性質を発現する機構について ^{27}Al および ^{17}O MAS NMR によるゼオライトの局所構造解析を用いて評価した。 ^{27}Al MQMAS NMR スペクトルにてスチーミング処理による歪んだ IV_b サイトの存在を確認したが、アンモニウム塩水溶液処理にのみ、 IV_b サイトの化学シフトが観察された。これは、アンモニウム塩水溶液処理により、 IV_b サイトの結合状態または、電子分布の対称性が変化したことを示す。 NH_4^+ により site I'位置の $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ の結合状態を変化させることで電子分布の局在化を助長し、隣接するスーパーケージの Brønsted 酸を強めていると結論づけた。また、 ^{17}O MAS NMR スペクトルにより、Brønsted 酸点の O を観測し、酸点の評価手法としての有効性を確認した。

2. はじめに

USYゼオライトは流動接触分解 (FCC) 触媒として広く利用されており、工業的観点からもっとも重要なゼオライトの一つであると考えられる。従来、USYゼオライトは触媒活性を高めるために、クエン酸やシュウ酸、EDTA などの酸による後処理により、骨格外Al種の除去・再挿入、あるいは新たな酸点を形成させる試みがなされている[1]。水蒸気処理や後処理の際にゼオライト骨格内のAlが骨格外に移動(脱アルミニウム)し、さらに骨格外Al種の位置や微細構造が変化する[2]。また、メソ細孔が形成するとも言われている。これら処理は熱的安定性に加えて酸性質も大きく変化させる。これら特性を利用し、流動接触分解で起きているようなアルカン分解反応を進行させている。水蒸気処理や後処理の条件が異なれば酸性質も大きく異なることが考えられ、このことを利用すれば、狙った酸性質に調節することも可能である。一般的には、ゼオライトの硝酸アンモニウム水溶液処理は、 H^+ や Na^+ と NH_4^+ をイオン交換することで、ゼオライトを NH_4^+ 型に転換する目的で行われているが、USYゼオライトを硝酸アンモニウム水溶液で処理することで非常に強い酸性質が発現し、オクタンクラッキング活性が飛躍的に向上することを見出した[3]。これは、硝酸アンモニウムが単なるイオン交換ではなく、USYゼオライトの酸性質に大きな影響を与えていることを示している。

硝酸アンモニウム水溶液のようなアンモニウム塩水溶液にて Al の再挿入が起きることが既に報告されているが[4]、本研究では酸性質が大きく変化することを見出した。アンモニウム塩の濃度や、塩の種類が処理後の USY の酸性質に及ぼす影響について調査し、USYゼオライトの後処理が酸性質に及ぼす影響を構造の観点から明らかにすることを目的とした。

3. 実験

3. 1 試料調製

[水蒸気処理：USY の調製]

- 触媒を入れた反応管を装置にセットし、所定量の窒素ガスおよび水蒸気(水蒸気と合わせて 50 mL min^{-1})を導入し、昇温速度を 5 K min^{-1} で加熱し、所定の温度になったときを水蒸気処理の開始時間とし、所定の時間処理を行った。
- 所定の時間が経過した後、電気炉の温度を下げ始め、触媒層の温度が 473 K になることで水蒸気導入を止めた。
- 373 K に達した後に窒素の供給を止め、反応管から触媒を取り出し H-USY を得た。

[硝酸アンモニウム水溶液処理 NH_4 -USY の調製]

- 所定の濃度の硝酸アンモニウム水溶液を調製し、 353 K にて H-USY を加え 4h 攪拌した後、脱イオン水で洗浄した。
- 上記操作をさらに 2 回繰り返す、最後に 323 K で乾燥させた。

[アンモニアガス吸着 USY の調製]

- H-USY を真空に引き、真空脱気を行いながら 473 K まで加熱した。
- 室温まで冷却し、アンモニアを 100 Torr 導入し 30 min 維持した。

[塩化アンモニウム塩 0.5 M 水溶液処理 NH_4 -USY の調製]

- 0.5 M の塩化アンモニウム水溶液 100 ml に H-USY 1 g を加え、 353 K にて 4 h 攪拌した。攪拌後、濾過し、脱イオン水で 3 回洗浄した。
- 上記操作をさらに 2 回繰り返す、 323 K で乾燥させた。

[シュウ酸水溶液(0.36 M)処理 USY の調製]

- シュウ酸二水和物(2.25 g)に脱イオン水 50 mL を加え 0.36 M シュウ酸水溶液とした。
- 353 K にてシュウ酸水溶液に H-USY を 0.5 g 加え、 4 h 攪拌し、脱イオン水で 3 回洗浄した。
- 上記操作をさらに 2 回繰り返す、 323 K で乾燥させた。

3. 2 ^{27}Al および ^{29}Si 1D MAS NMR 測定

^{27}Al および ^{29}Si の 1D MAS NMR 測定は JNM-ECP300 を用いた。 ^{27}Al MAS NMR の測定では、回転速度は 5 kHz 、 90° パルスは $2 \mu\text{s}$ とし、積算回数は $20,000$ 回と

した。また、 ^{29}Si MAS NMR の測定では、回転速度は 5kHz、 90° パルスは 5 μs とし、積算回数は 10,000 回とした。化学シフト基準として、硫酸アルミニウム水溶液 (0 ppm) およびポリジメチルシラン (-34.1 ppm) をそれぞれ用いた。

3. 3 ^{27}Al および ^{17}O MQ-MAS NMR 測定

^{27}Al および ^{17}O MQ-MAS NMR 測定は、Varian NMR System 600WB (14.1 T)、Bruker AVANCEIII 600 (14.1 T) を用いた。 ^{27}Al MQ-MAS NMR 測定では、z フィルター付 3Q 系列を用いた。試料回転速度は 22 kHz とした。化学シフト基準として、硝酸アンモニウム水溶液 (0 ppm) を用いた。 ^{17}O MQ-MAS NMR 測定では、z フィルター付 3Q 系列を用いた。試料回転数は 15 kHz とした。化学シフト基準として、 ^{17}O ラベルした H_2O (0 ppm) を用いた。

3. 4 触媒反応および評価

[オクタンクラッキング反応]

分析装置 : GC-2014

カラム : CP-PoraBOND Q 25m 0.32mm 5 μm #CP7351

触媒量 : 5 mg(DRY)

キャリアーガス : N_2 , 40 mL min^{-1}

前処理 : 773 K, 1 h

オクタン分圧 : 14 Torr(298 K の水の入ったデュワー瓶につけた)

反応温度 : 773 K

GC 分析条件

昇温 : 373 K で 1 min 保持, その後 20 K min^{-1} で 533 K まで昇温し 5 min 保持

入口圧 : 100 kPa、全流量 : 40 mL min^{-1} 、制御モード : 圧力

気化室温度 : 553 K、検出器温度 : 573 K

4. 結果および考察

4. 1 濃度の異なる硝酸アンモニウム水溶液で処理した USY ゼオライトを用いたオクタンクラッキング反応

硝酸アンモニウム水溶液による処理を行った USY ゼオライトのオクタンクラッキング反応活性を調べた結果を Figure 4-1 に示す。

水蒸気処理（スチーミング）後の未処理 USY ゼオライト（as-prepared USY）は活性を示さず、転化率が 0.5%程度あった。気相中でアンモニアガスを吸着させた USY も転化率 1.7%程度あり非常に低活性であった（USY-NH₃）。スチーミング後 0.5 M の硝酸アンモニウム水溶液で処理を行うと反応活性が著しく向上し、初期の転化率が 9.4%となった（USY-0.5 M）。硝酸アンモニウム水溶液の濃度を上げるとともに反応活性が向上し、7.5 M で処理をすることで、初期の転化率が 22.3%まで上昇した。比較のため pH4.5 のシュウ酸水溶液で処理した USY ゼオライト（USY-(COOH)₂）は初期の転化率が 9.3%となり、未処理の USY ゼオライトと比べ反応活性が向上した。スチーミング後硝酸アンモニウムで処理をすることによりクラッキング反応活性が大きく変化し、向上した。

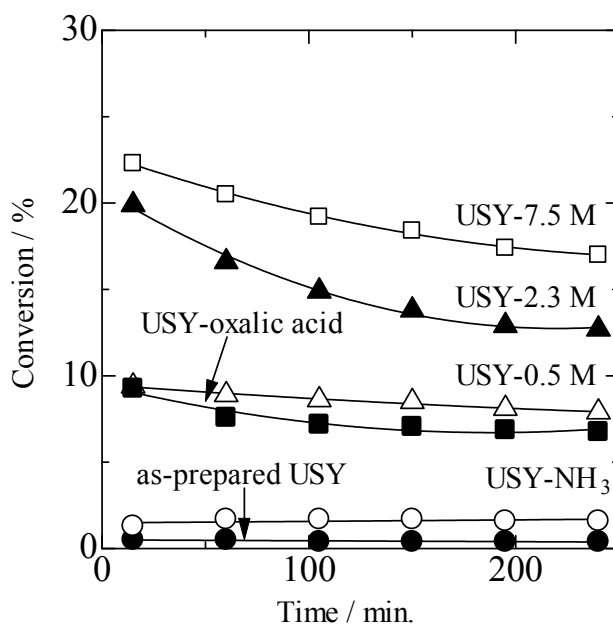


Figure 4-1 Time-course changes in the conversion of octane catalyzed by as-prepared zeolite, and by USY zeolite treated with NH₃, aqueous solutions of NH₄NO₃, and oxalic acid.

4. 2 アンモニウム塩や酸で処理した USY ゼオライトのアンモニア IRMS-TPD 測定

硝酸アンモニウム水溶液処理を中心にさまざまな処理を行った USY ゼオライトの酸性質の変化をみるために、アンモニア IRMS-TPD 測定を行った。測定はアンモニウム塩処理を行うサンプルは NH_4 型のサンプルを装置内で H 型とし、測定を行った。酸性 OH 領域に関しては、4 つの Brønsted 酸に分離し定量した。帰属は、 3630 cm^{-1} を O1H(Supercage)、 3597 cm^{-1} を O1H(Strong)、 3552 cm^{-1} を O2H(Sodalitecage)、 3520 cm^{-1} を O3H(Hexagonalprism) とした。O1H(Strong) は USY 特有の強酸点である。Figure 4-2 に各処理を行った USY ゼオライトの差スペクトル (OH 領域拡大図) を示す。

各 Brønsted 酸量および酸強度を定量したものを Table 4-1 および Table 4-2 にまとめる。スチーミング後に $0.5\text{-}7.5 \text{ M}$ の硝酸アンモニウム水溶液で処理した USY を比較すると、Brønsted 酸量は高濃度で処理をするほど増加した。Brønsted 酸強度は高濃度で処理をするほど減少した。Figure 4-3 に示す塩化アンモニウム塩水溶液で処理した USY ゼオライトをみると、アンモニウム塩の種類によらず同様な結果が得られた。硝酸アンモニウム以外のアンモニウム塩で処理しても酸性質が変わる効果が確認された。

0.1 M の硝酸アンモニウム水溶液を用いて処理を行った際は、酸強度は 0.5 M の硝酸アンモニウム水溶液で処理した USY と同程度であるが、酸量はどのサイトについても半分程度であった。従って、 0.1 M 濃度では十分に処理が行われていないと考えられる。USY- NH_3 および USY- $(\text{COOH})_2$ ($\text{pH}=4.5$) では酸性 OH バンドはほとんど変化が見られなかった。

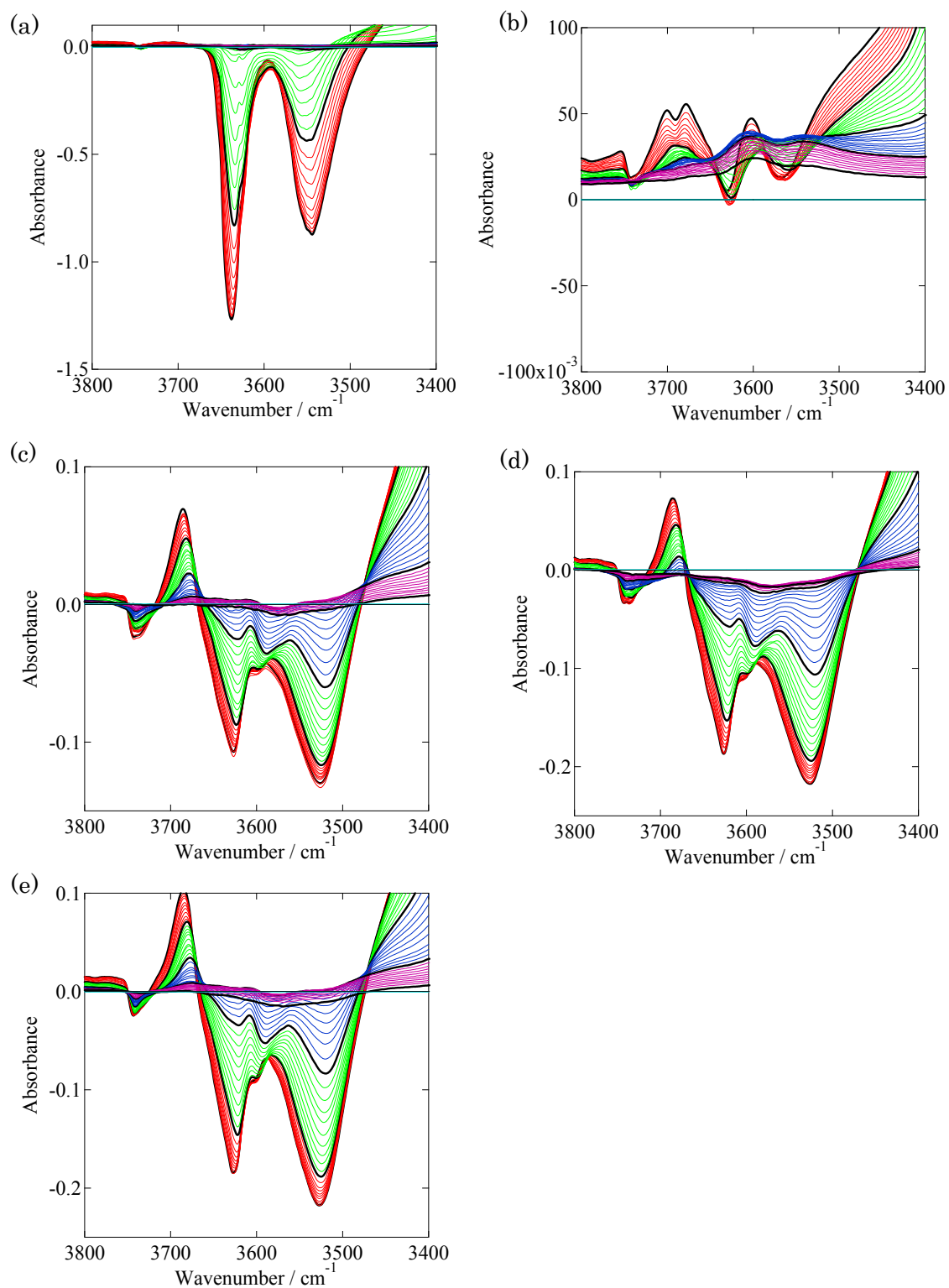


Figure 4-2 IR spectra of (a) H-Y zeolite, (b) as-prepared USY zeolite, (c) USY-0.5M, (d) USY-2.3M and (e) USY-7.5M zeolite with adsorbed NH_3 , as the temperature was increased 373 to 773 K.

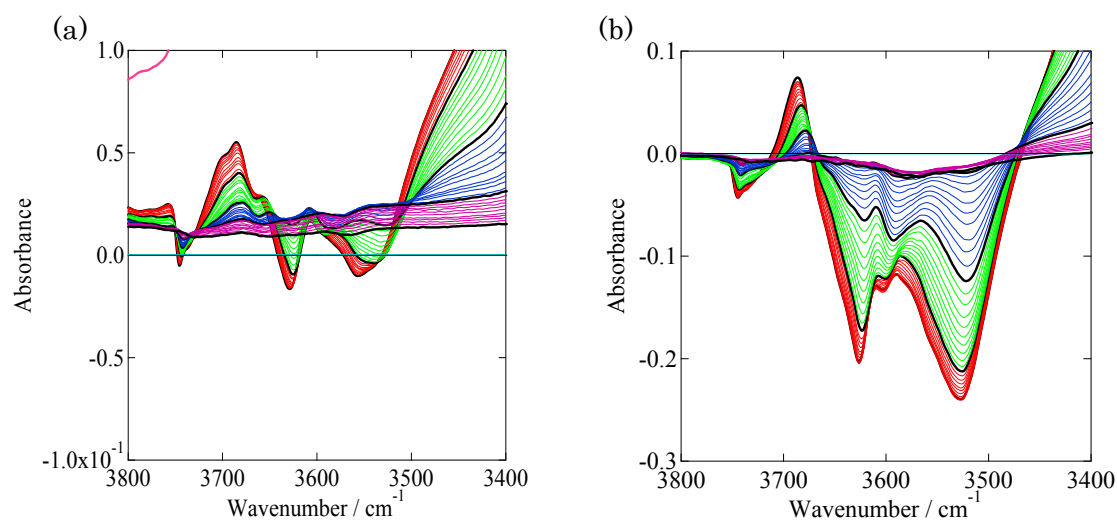


Figure 4-3 IR spectra of zeolites treated with(a) oxalic acid (pH=4.5) and 0.5M NH_4Cl . NH_3 was adsorbed, followed by an increased temperature from 373 to 773 K.

Table 4-1 Amount of Brønsted acid sites in USY zeolite determined by NH_3 IRMS-TPD method.

試料	$\text{OH}_{\text{total}}^{\text{[a]}}$ / mol kg^{-1}	$\text{OH}_{\text{super}}^{\text{[b]}}$ / mol kg^{-1}	$\text{OH}_{\text{strong}}^{\text{[c]}}$ / mol kg^{-1}	$\text{OH}_{\text{sodalite}}^{\text{[d]}}$ / mol kg^{-1}	$\text{OH}_{\text{hexagonal}}^{\text{[e]}}$ / mol kg^{-1}
H-Y(HSZ-320NAA)	1.89	1.20	-	0.38	0.31
USY-0.5 M(18% H_2O , 823 K, 10 h)	0.43	0.16	0.15	0.05	0.07
USY-2.3 M(18% H_2O , 823 K, 10 h)	0.60	0.22	0.22	0.07	0.09
USY-7.5 M(18% H_2O , 823 K, 10 h)	0.71	0.27	0.25	0.09	0.10
USY- NH_4Cl (0.5 M) (18% H_2O , 823 K, 10 h)	0.64	0.23	0.23	0.09	0.09
USY-0.1 M(18% H_2O , 823 K, 10 h)	0.38	0.13	0.15	0.05	0.05

^a Total Brønsted acids, ^b supercage, ^c strong acid sites, ^d sodalite cage, ^e hexagonal prism

Table 4-2 Strength of Brønsted acid sites in USY zeolite determined by NH₃ IRMS-TPD method.

試料	OH _{super} ^[a] / kJmol ⁻¹	OH _{strong} ^[b] / kJmol ⁻¹	OH _{sodalite} ^[c] / kJmol ⁻¹	OH _{hexagonal} ^[d] / kJmol ⁻¹
H-Y(HSZ-320NAA)	112	-	117	107
USY-0.5 M(18% H ₂ O, 823 K, 10 h)	136	157	152	151
USY-2.3 M(18% H ₂ O, 823 K, 10 h)	135	153	148	147
USY-7.5 M(18% H ₂ O, 823 K, 10 h)	130	146	142	141
USY-NH ₄ Cl(0.5 M)(18% H ₂ O, 823 K, 10 h)	135	153	145	147
USY-0.1 M(18% H ₂ O, 823 K, 10 h)	138	155	151	154

^a supercage, ^b strong acid sites, ^c sodalite cage, ^d hexagonal prism

4. 3 アンモニウム塩で処理した USY ゼオライトを用いたオクタンクラッキング反応の活性化エネルギー

アンモニウム塩で処理した USY ゼオライトを用いたオクタンクラッキング反応の活性化エネルギーの結果を他の Y 型ゼオライトと一緒に Table 4-3 に示す。アンモニウム塩で処理した USY ゼオライトは活性化エネルギーが低く、特に USY-0.5 M は活性化エネルギーが 43 kJ mol^{-1} と非常に低かった。

Brønsted 酸強度とオクタンクラッキング反応における活性化エネルギーとの関係を Figure 3-4 に示す。Brønsted 酸強度と活性化エネルギーの間には負の相関性が認められた。

これより Brønsted 酸強度によりクラッキング反応の活性化エネルギーが決まるといふことが強く示唆される。

Table 4-3 E_a and $\Delta H(\text{NH}_3)$ on H-Y zeolite, modified Y zeolite, and USY zeolite treated with solutions of ammonium salts in octane cracking.

試料	Brønsted 酸強度 / kJ mol^{-1}	活性化エネルギー / kJ mol^{-1}
HY ^[a]	109	122
CaHY ^[a]	122	98
LaHY ^[a]	116	100
BaHY ^[a]	118	120
EDTA-USY ^[a]	137	83
USY-0.1M(18% H_2O , 823 K, 10 h) ^[b]	155	53
USY-0.5M(18% H_2O , 823 K, 10 h) ^[b]	157	43
USY-2.3M(18% H_2O , 823 K, 10 h) ^[b]	153	51
USY-7.5M(18% H_2O , 823 K, 10 h) ^[b]	146	55
USY-NH ₄ Cl (0.5M) (18% H_2O , 823 K, 10 h) ^[b]	153	52

a: 参考文献[5], b: OH_{strong}

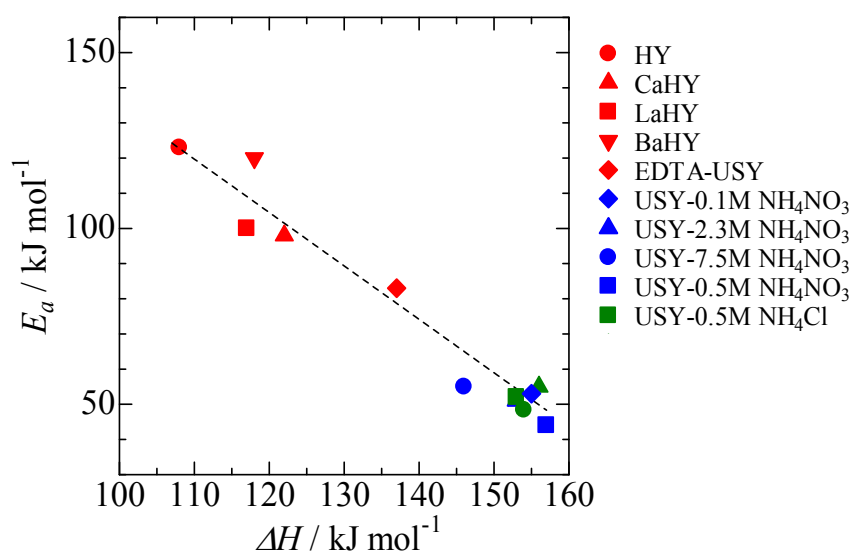


Figure 3-4 Correlation between E_a and $\Delta H(\text{NH}_3)$ on H-Y zeolite, modified Y zeolite, and USY zeolite treated with solutions of ammonium salts in octane cracking.

4. 4 硝酸アンモニウム水溶液処理を中心とした USY ゼオライトの構造評価

高いオクタンクラッキング活性を示す強い Brønsted 酸を有する USY ゼオライトの起源を明らかにするために、固体 NMR を中心とした構造解析を行った。

4. 4. 1 ^{29}Si MAS NMR 測定

異なる濃度の硝酸アンモニウム水溶液で処理を行った USY ゼオライトの ^{29}Si MAS NMR 測定を行った。その結果を Figure 4-5、Table 4-4 にまとめる。

各スペクトルにそれぞれ -106 ppm に $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 、-102 ppm に $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$ 、-96 ppm に $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ 、-89 ppm に $\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OAl})_3$ に帰属されるピークが観測された。未処理 USY ゼオライトは、スチーミング処理にともなう脱アルミニウム化により $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ が大幅に減少し、 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ が増加した。その後、硝酸アンモニウム水溶液で処理してもスペクトルはほとんど変化しない。つまり、硝酸アンモニウム水溶液処理をしても基本骨格を形成する Si 周りの構造は大きく変わらないことが示唆される。

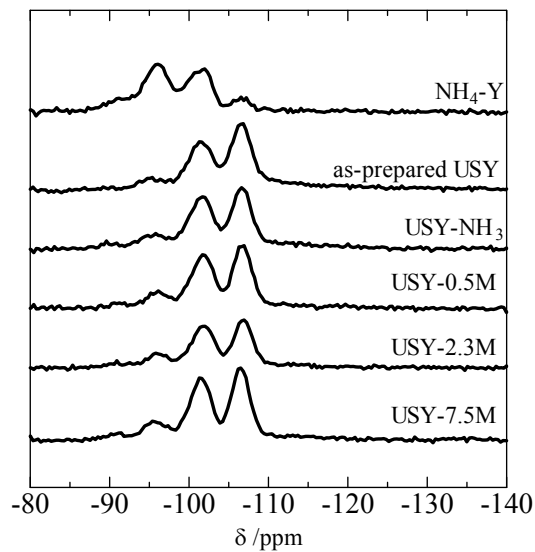


Figure 4-5 ^{29}Si MAS NMR spectra of $\text{NH}_4\text{-Y}$ zeolite, as-prepared USY zeolite, and USY zeolite treated with NH_3 and ammonium nitrate solutions.

Table 4-4 硝酸アンモニウム水溶液処理 USY ゼオライトの ^{29}Si MAS NMR ピーク面積

試料	ピーク面積 / %			
	$\text{Si}(\text{OSi})_4$	$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$	$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$	$\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OAl})_3$
$\text{NH}_4\text{-Y}$	10.0	36.2	43.0	10.8
as-prepared USY	51.0	38.5	10.4	0
USY-NH_3	45.0	39.7	12.1	3.2
USY-0.5M	46.1	38.7	12.7	2.5
USY-2.3M	43.8	38.4	14.7	3.1
USY-7.5M	46.2	38.5	12.0	3.3

4. 4. 2 ^{27}Al MAS NMR 測定

異なる濃度の硝酸アンモニウム水溶液で処理を行った USY ゼオライト の ^{27}Al MAS NMR 測定を行った。その結果を Figure 4-6 に示す。

各スペクトルにおいて 60 ppm 付近に四配位 Al 種、0 ppm 付近に六配位 Al 種、35ppm 付近に五配位に帰属されるピークが観測された。 $\text{NH}_4\text{-Y}$ は五および六配位 Al 種のピークがほとんど観測されなかった。スチーミングすることで六配位 Al 種が大きく増加した。また、硝酸アンモニウム水溶液処理を行うことにより六配位 Al 種が減少した。また、アンモニアガス吸着処理によっても、六配位 Al 種が大きく減少した。

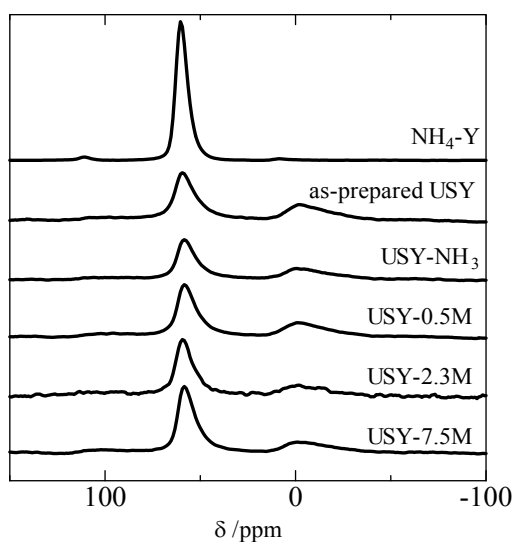


Figure 4-6 ^{27}Al MAS NMR spectra of $\text{NH}_4\text{-Y}$ zeolite, as-prepared USY zeolite, and USY zeolite treated with NH_3 and ammonium nitrate solutions.

4. 4. 3 XRD および XRF 測定

硝酸アンモニウム水溶液処理を中心にさまざまな処理を行った USY ゼオライトの X 線回折 (XRD) 測定を行った。その結果を Figure 4-7 に示す。また、XRD より得られた格子定数、蛍光 X 線測定 (XRF) により得られた Si/Al₂ 比および 4. 4. 2 から得られた四配位 Al 種の割合を Table 4-5 に示す。スチーミング処理することにより、格子定数が小さくなることが認められた。これは、骨格外への脱アルミニウムに起因する[6]。また後処理として、アンモニアガス吸着処理では格子定数の変化は確認されず、アンモニウム塩水溶液処理ではわずかに減少した。しかし、シュウ酸での処理では、大きく格子定数の減少が確認された。つまり、アンモニウム塩水溶液による処理において、脱アルミニウムはわずかであると考えられる。しかし、シュウ酸処理では、スチーミング後より格子定数がかなり小さくなることから、更に脱アルミニウムが生じると考えられる。実際、XRF より求めた Si/Al₂ 比からは、アルミニウムの減少が確認された。また、0.1M 濃度の硝酸アンモニウム水溶液処理では Si/Al₂ 比の変化は確認されなかったが、塩化アンモニウムおよび 2.3M の硝酸アンモニウム水溶液では、Si/Al₂ 比の増加が確認された。これら処理では格子定数の変化が小さい、つまり、骨格からの脱 Al 量は小さいが、Si/Al₂ 比の増加が認められることは、骨格外 Al の一部が除去されたことを意味する。従って、0.1 M 濃度の硝酸塩では多くの骨格外 Al が残存しているものと考えられる。骨格内 Al とされる四配位 Al 種の割合について着目すると、シュウ酸処理および 0.1 M 硝酸アンモニウム水溶液処理後では、スチーミング後とで割合の大きな変化は認められなかった。しかし、塩化アンモニウムおよび 2.3M 硝酸アンモニウム水溶液処理では、四配位 Al 種の割合がスチーミング後に比べ増えることが確認された。格子定数および Si/Al₂ 比の変化を考慮すると、五配位や六配位の骨格外 Al 種が除去されたために相対的に四配位 Al 種の割合が増加したものと考えられる。一方、アンモニアガス吸着では、四配位 Al 種の割合が大きく増加することが確認できる。格子定数および Si/Al₂ 比の変化がないことから、骨格外と考えられている五配位や六配位の Al 種の一部は骨格につながっており、アンモニア吸着処理時の脱水の際に Al 周りに配位していたヒドロキシル基が外れ、4 配位に変化したものと考えられる[7]。ここまでの結果より、骨格構造や Al 周りの配位数とオクタンクラッキング活性と相関を示す酸強度との間で関係性は低いと考えられる。

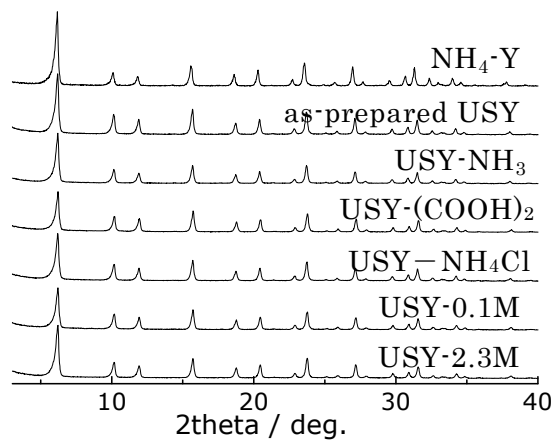


Figure 4-7 XRD patterns of NH₄-Y and USY zeolite treated with NH₄NO₃ solutions, NH₄Cl and oxalic acid.

Table 4-5 Characteristic of the samples.

試料	Td Al (%) ^a	Si/Al ₂ ratio ^b	Lattice parameter / <i>a</i> (nm)
NH ₄ -Y	100	5.5	2.471
as-prepared USY	61	5.6	2.457
USY-NH ₃	96	5.6	2.456
USY-(COOH) ₂	62	6	2.445
USY-NH ₄ Cl	77	5.9	2.455
USY-0.1M	65	5.6	2.453
USY-2.3M	85	6.8	2.453

a: Determined from ²⁷Al MAS NMR, b: Determined from XRF analysis.

4. 4. 5 ^{27}Al MQMAS NMR 測定

^{27}Al など絶対値が $1/2$ よりも大きい半整数のスピン ($|I| > 1/2$) を持つ核種の場合、四極子相互作用によりスペクトルの線幅が増加する問題がある。1995年に Frydman らにより、多量子遷移を用いた四極子相互作用を平均化する手法 (MQMAS 法) が開発された [8]。これにより、 $|I| > 1/2$ 核の高分解能 NMR 測定が可能となった。この MQMAS 法を用いて、詳細に Al 周りの構造を評価すべく、硝酸アンモニウム水溶液処理を中心にさまざまな処理を行った USY ゼオライトの測定を行った。結果を Figure 4-8 に示す。

横 (F2) 軸は、通常の MAS スペクトルに対応し、縦 (F1) 軸は等方軸を示し、高分解能スペクトルに対応する。Figure 4-8(a) に示す $\text{NH}_4\text{-Y}$ ゼオライトは 4. 4. 2 の MAS スペクトルと同様に四配位 Al 種のみが観測される。続いて、スチーミング処理により得られた USY ゼオライト (Figure 4-8(b)) においては、新たに五配位および六配位のピークが確認できる。また、等方軸上では四配位のピークとして、62.8 ppm の他に 68.4 ppm にピークが確認される。六配位においても 8.2 と 4.4 ppm にピークがあり、少なくともそれぞれ 2 サイト以上の存在が確認される。68.4 ppm の四配位ピークは QIS 軸上に広がることから低い対称性を有する歪んだ四配位 (IV_b) とされる。

スチーミング後の後処理としてアンモニアガスを吸着した結果を Figure 4-8(c) に示す。1次元 MAS スペクトルで見られたように、四配位種が主となり、五配位および六配位のピークが消失している。また、六配位のピークのうち 4 ppm 付近のピークのみが消失しているのが確認される。これより五配位および 4 ppm 付近の六配位は骨格につながった Al 種であると推測される。また、四配位の等方化学シフト (δ_1) は、スチーミング処理の USY ゼオライトとほぼ一致した。続いて、シュウ酸処理した結果を Figure 4-8(d) に示す。シュウ酸処理では、五配位のピークは消失するが、六配位として新たなサイト (0 ppm 付近) が確認された。4. 4. 4 の結果からシュウ酸処理により脱 Al が顕著に生じることが確認された。0 ppm 付近の六配位 Al 種は、この脱 Al にともなって形成されたものと考えられる。また、アンモニアガス吸収と同様に、シュウ酸処理後の 4 配位の化学シフトはスチーミング後とほぼ一致した。0.1M 濃度の硝酸アンモニウム水溶液処理後の結果を Figure 4-8(e) に示す。0.1M 硝酸アンモニウム水溶液処理では一見、スチーミング処理した USY ゼオライトの結果と大きな変化が見られない。しかし、歪んだ四配位 (IV_b) サイトの化学シフト位置が低磁場側へシフトしていることが確認できる。2.3 M 硝酸アンモニウムおよび塩化アンモニウム水溶液処理についても、同様に IV_b サイトの化学シフト位置が低磁場側へ大きくシフトしていることが確認できる。一般に、NMR における化学シフトは、注目する核の周りの電子状態 (遮蔽定数) に依存して変わることが知られている。最も単純であ

る ^1H 核の場合には、s 電子の影響しか受けないが、これよりも質量数の大きい例えば ^{27}Al 核では、s 電子のほかに p 電子の影響を受けるので、両者の化学シフトの様相は異なるとされる。重元素の場合、常磁性項 (σ_p) の影響が大きい。この常磁性項は化学結合状態に依存し、共有結合性や電子配置の対称性の影響が大きいとされる。これより、アンモニウム塩水溶液処理で見られた IV_b サイトの化学シフトは、 IV_b サイトの結合状態または電子分布の対称性が変化したことによるものと考えられる。

これまで研究において、本研究で確認された IV_b サイトは DFT 計算より骨格外 site I' 位置に $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ が歪んだ四面体を形成したものと考えられており、これが隣接するスーパーケージ O1H サイトの酸点を強めていると報告されている [9-11]。しかし、IRMS-TPD により強酸点を持たないことが確認されているスチーミング処理後の USY ゼオライトおよび強酸点を有する硝酸アンモニウム処理した USY ゼオライトそれぞれにおいて IV_b サイトの存在は確認されている。アンモニウム塩水溶液によって強い Brønsted 酸を発現していること、 IV_b サイトの化学シフトが認められることから、 NH_4^+ により site I' 位置の $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ の結合状態を変化させることで、電子分布の局在化を助長し酸点を強めていることが考えられる。

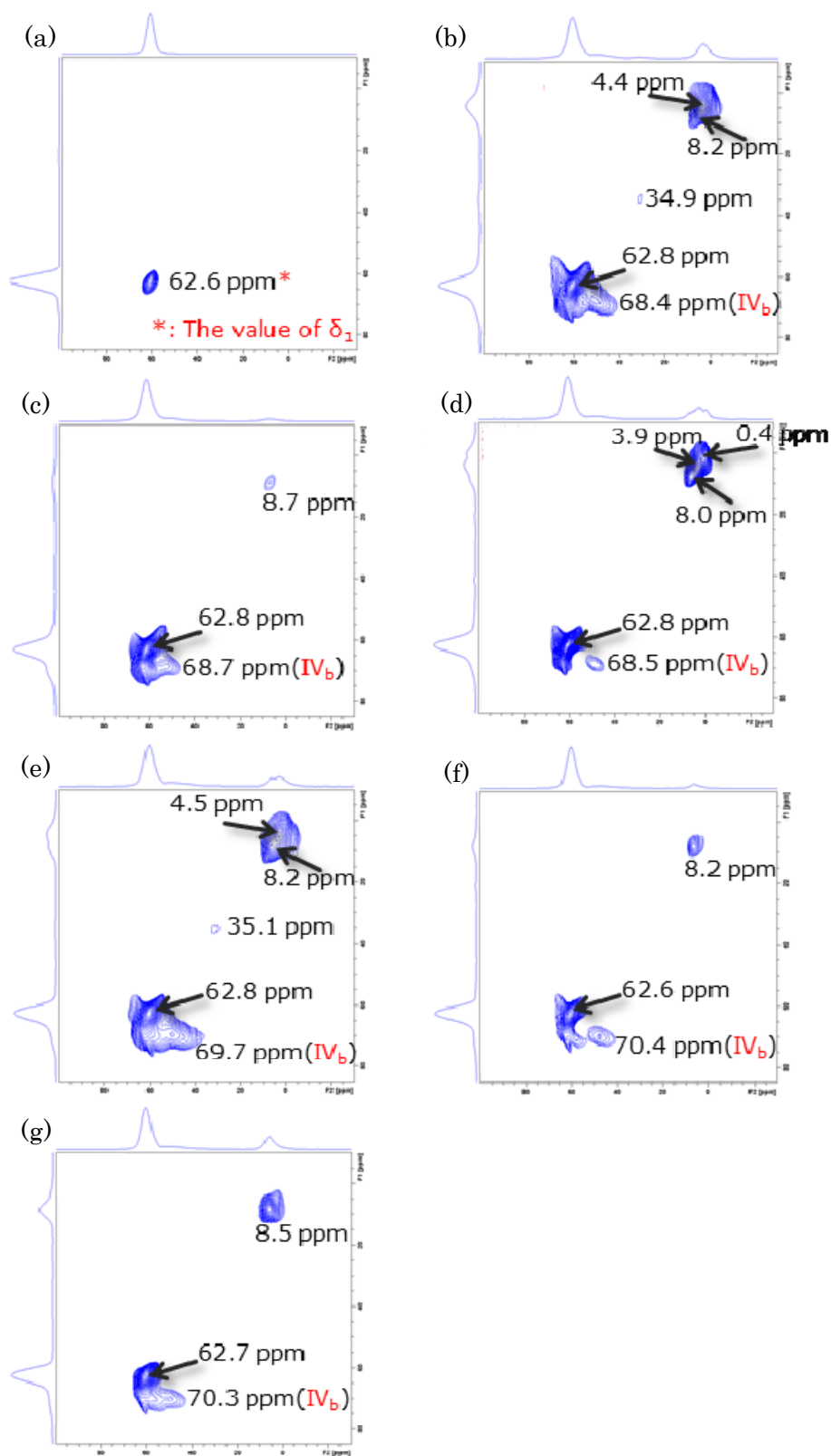


Figure 4-8 ^{27}Al MQMAS NMR spectra at 14.1 T of (a) $\text{NH}_4\text{-Y}$ zeolite, (b) as-prepared USY zeolite, (c) USY- NH_3 , (d) USY- $(\text{COOH})_2$, (e) USY-0.1M, (f) USY-2.3M, and (g) USY- NH_4Cl .

4. 4. 6 ^{17}O MQMAS NMR 測定

^{17}O ラベル化された H_2O を用いてスチーミング処理を行い、硝酸アンモニウム水溶液にて処理した USY ゼオライトについて ^{17}O MQMAS NMR 測定を行った。結果を Figure 4-9 に示す。すべての試料で等方軸において、 $\delta_1=59$ ppm に Si-O₁-Si 位置、55 ppm に Si-O_{2,3,4}-Si 位置、44 ppm に Si-O₁-Al 位置、39 ppm に Si-O_{2,3,4}-Al 位置に帰属されるピークが確認できる。硝酸アンモニウム水溶液濃度の増加にともなった化学シフトの変化は確認されなかった。 ^{17}O で見られる化学シフトの変化は、結合角度に依存するとされることから[12]、硝酸アンモニウム処理にともない骨格を大きく変化させることはないと考えられる。これは、 ^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR 測定および XRD 測定の結果と一致する。また、Figure 4-10 に ^{17}O MAS NMR 測定の結果を示す。約 30 ppm のピーク強度で規格化すると、0 ppm 付近のピークは、硝酸アンモニウム水溶液濃度に対して段階的に強度が増加することが確認された。0 ppm 付近のピークは、Bronsted 酸点の O と考えられ、Table 4-1 の強酸点の酸量との相関がみられた。これより、直接酸点を評価できる手法として期待される。今後の課題として、 ^1H との CP-MAS や HETCOR といったパルスシーケンスを用いることで、より詳細な酸点の評価を行っていく必要がある。

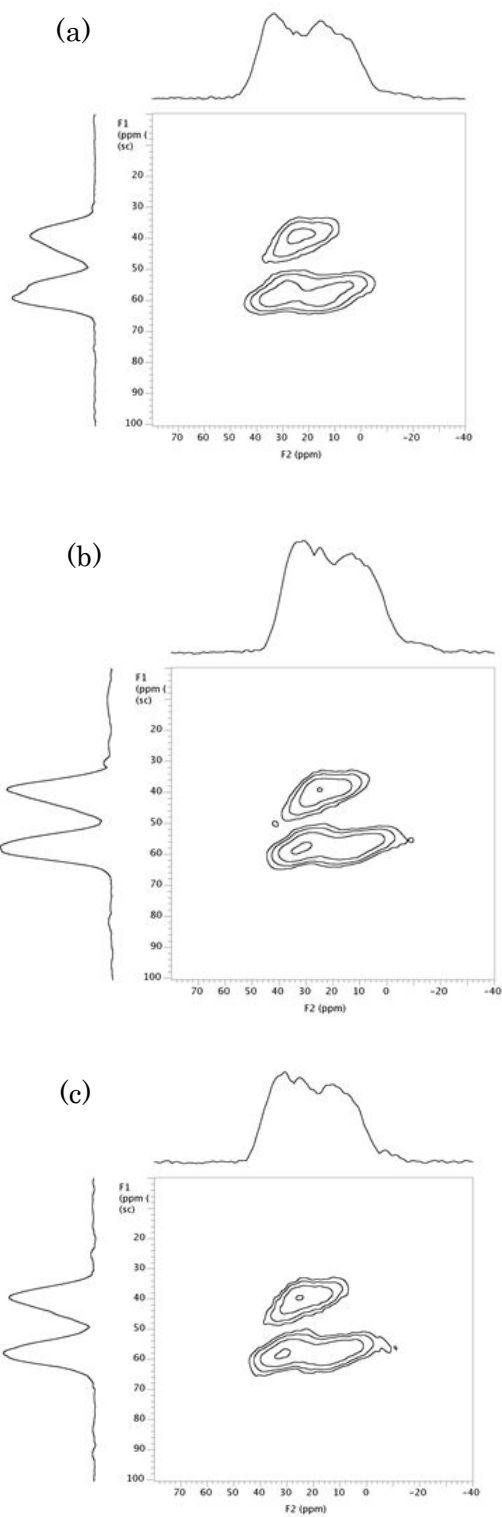


Figure 4-9 ^{17}O MQMAS NMR spectra at 14.1 T of (a) as-prepared USY zeolite, (b) USY-2.3M, and (c) USY-7.5M.

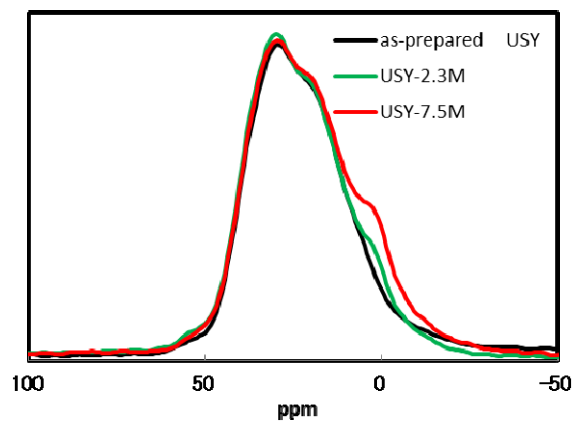


Figure 4-10 ^{17}O MAS NMR spectra of as-prepared USY zeolite, and USY zeolite treated with ammonium nitrate solutions.

5. 結論

$\text{NH}_4\text{-Y}$ ゼオライトのスチーミング処理により得られた USY ゼオライトをアンモニウム塩水溶液で後処理することで、オクタンクラッキング活性が向上することがわかった。 NH_3 吸着 IRMS-TPD による酸性質の評価により、アンモニウム塩水溶液処理による強酸点の発現とともに Brønsted 酸強度が強まることを確認した。Y 型ゼオライトの酸強度とクラッキング反応の活性化エネルギーには負の相関があった。アンモニウム塩水溶液処理にともなう強い酸性質を発現する機構について ^{27}Al および ^{17}O MAS NMR によるゼオライトの局所構造解析を用いて評価した。 ^{27}Al MQMAS NMR スペクトルにてスチーミング処理により歪んだ IV_b サイトの存在が確認されたが、アンモニウム塩水溶液処理にのみ、 IV_b サイトの化学シフトが観察された。これは、 IV_b サイトの結合状態または、電子分布の対称性が変化したことを示す。 NH_4^+ により site I' 位置の $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ の結合状態を変化させることで電子分布の局在化を助長し、 O1H を中心に Brønsted 酸を強めていると結論づけた。また、 ^{17}O MAS NMR スペクトルにより Brønsted 酸点上の O を直接観測し、ピーク強度から酸量との相関がみられた。今後、 ^{17}O をプローブとした直接酸点を評価する手法の開発が期待される。

Reference

1. McDaniel, C. V.; Maher, P. K. *Zeolite stability and ultrastable zeolites*; American Chemical Society: Washington, 1976; Vol. 171.
2. Beyerlein, R. A.; ChoiFeng, C.; Hall, J. B.; Huggins, B. J.; Ray, G. J. *Topics in Catalysis*, 4, 27 (1997).
3. Kazu Okumura, Takuya Tomiyama, Nami Morishita, Takashi Sanada, Kazuhiro Kamiguchi, Naonobu Katada, Miki Niwa, *Applied Catalysis A*, 211, 8 (2011).
4. Yasunori Oumi, Jou Takahashi, Kazuyoshi Takeshima, Hery Jon, Tsuneji Sano *J Porous Mater*, 14, 19 (2007).
5. Naonobu Katada, Katsuki Suzuki, Takayuki Noda, Wataru Miyatani, Fumihiko Taniguchi, Miki Niwa *Applied Catalysis A: General* 373, 208 (2010).
6. G.T. Kerr, *Zeolite*, 9, 350 (1989).
7. Anna Omegna, Jeroen A. Bokheven, and Roel Prins, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8544 (2003).
8. A. Medek, J.S. Harwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12779 (1995).
9. M. Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto, N. katada, *J. Phys. Chem. B*, 110, 264 (2006).
10. N. Katada, S. Nakata, S. Kato, K. Kanehashi, K. Saito, M. Niwa, *J. Mol. Catal. A*, 236, 239 (2005).
11. M. Niwa, N. Katada, K. Okumura, Springer Series in Materials Science 141 (2010).
12. Luming Peng, Hua Huo, Zhehong Gan, Clare P. Grey, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, 136 (2008).

第5章 結論および今後の研究課題

各章の結論

本研究では、USYゼオライトのアンモニウム塩水溶液処理による強酸点発現機構を明らかにするとともに、これらゼオライトにPdおよびAuを担持した際の効果について論じた。

第2章では、酸性質や結晶構造の異なる担体にPdを導入し、様々な溶媒中で生成する金属Pdの状態についてXAFS法を用いて検討を行った。硝酸アンモニウム水溶液で処理することで強酸点を発現するUSYゼオライトへ担持したPdは、*o*-キシレン中で水素によるバブリングをすることにより原子状にまで単分散した状態で形成されることが確認された。この原子状Pdは、鈴木・宮浦カップリング反応に対して非常に高活性を示した。また、NMRを用いたH/Dプロトン交換速度の評価より、USYゼオライトに対し、溶媒として*o*-キシレンが優れていることが示唆された。酸性質の評価によりUSY中に存在する骨格外Al種に起因する強酸点の量と触媒活性に相関が見られることから、この酸点が原子上Pdを安定化に寄与し、高活性を発現することが明らかとなった。

第3章では、近年量子サイズ効果により触媒活性を発現することで着目されるAuナノ粒子を安定かつ均一な状態でゼオライト上に形成させることを検討した。硝酸アンモニウム水溶液処理により強いBrønsted酸点を発現するNH₄置換型USYゼオライト上には、イオン交換法により5.5 wt%まで担持することが可能であった。NaやH置換のY型ゼオライト、NH₄置換のモルデナイトやZSM-5では、高濃度で担持することが困難であった。また、Brønsted酸強度の異なるY型ゼオライトに対して、担持したAu粒子サイズは相関性を示し、強いBrønsted酸点の存在により、狭いサイズ分布を持ち、かつナノメートルサイズのAu粒子が形成することが示された。特に強いBrønsted酸を有するNH₄-USYゼオライトに導入されたAuは、水素により均一かつ微細なAu金属ナノ粒子が形成された。USYゼオライト上のAuナノ粒子は973 Kでさえ平均3.7 nm径のサイズを保ち、高い熱的安定性を示した。673-973 Kで熱還元処理されたAu/USYゼオライトは、ベンジルアルコールの酸化触媒として活性を示し、少なくとも12回の再利用が可能であった。強酸点を有するUSYゼオライトを用いることによりAu粒子サイズを調整できる可能性を示した。

第4章では、USYゼオライトのアンモニウム塩水溶液処理により強い酸性質を発現する機構について²⁷Alおよび¹⁷O MAS NMRを中心にゼオライトの構造解析を用いて検討した。²⁷Al MQMAS NMRスペクトルにてスチーミング処理されたUSYゼオライトでは骨格外Al種と考えられる歪んだIV_bサイトの存在が確認された。IV_bサイトはDFT計算により、骨格外であるsite I'位置に脱アルミニウムによりAl(OH)²⁺が配位し、歪んだ四面体を形成したサイトと考えられている。USYゼオライトの後処理

のうち、強い酸性質を発現したアンモニウム塩水溶液処理にのみ、IV_b サイトの化学シフトが観察された。これは、アンモニウム塩水溶液により、IV_b サイトの結合状態または、電子分布の対称性が変化したことを示す。この結果より、NH₄⁺が Al(OH)₂⁺の結合状態を変化させることで、電子分布の局在化を助長し、隣接するスーパーケージの Brønsted 酸を強めていると結論づけた。また、¹⁷O MAS NMR スペクトルにより、Brønsted 酸点上の O を観測し、酸点の評価手法としての有効性を確認した。

結論

酸性質や結晶構造の異なる担体に Pd を導入し、様々な溶媒中で水素バブリングにより生成する金属 Pd の分散状態について検討を行った。硝酸アンモニウム処理することで強酸点を発現する USY ゼオライトへ担持した Pd は、*o*-キシレン中で水素バブリングをすることにより原子状にまで単分散した Pd の状態で形成されることが見出された。USY ゼオライト上の原子状 Pd は、鈴木・宮浦カップリング反応に対して非常に高活性を示した。

また、酸性質や結晶構造の異なる担体に Au を導入し、生成する金属 Au の分散状態について検討を行った。Brønsted 酸強度の異なる Y 型ゼオライトに対して、担持した Au 粒子サイズは相関性を示し、強い Brønsted 酸点の存在により、狭いサイズ分布を持ち、かつナノメートルサイズの Au 粒子が形成することが見出された。これら触媒は、ベンジルアルコールの酸化触媒として活性を示し、少なくとも 12 回の再利用が可能であった。強酸点を有する USY ゼオライトを用いることにより Au 粒子サイズを調整できる可能性を示した。

また、上記 Pd や Au を高分散担持することが可能であるアンモニウム塩水溶液処理された USY ゼオライトの強い酸性質を発現する機構について ²⁷Al および ¹⁷O MAS NMR を中心にゼオライトの構造解析を用いて検討した。強い酸性質を発現したアンモニウム塩水溶液処理にのみ、非対称性 IV_b サイトの化学シフトが観察された。化学シフトは、IV_b サイトの結合状態または電子分布の対称性が変化したことを示す。この結果より、NH₄⁺が Al(OH)₂⁺の結合状態を変化させることで、電子分布の局在化を助長し、隣接するスーパーケージの Brønsted 酸を強めていると結論づけた。

今後の課題

触媒活性種となる Pd や Au を強い Brønsted 酸を有する USY ゼオライト上にナノサイズまたは原子状にまで高分散させて固定化することにより、鈴木・宮浦カップリング反応に代表されるクロスカップリング反応やアルコールの酸化反応に非常に高活

性を示す不均一触媒が見出された。埋蔵量の少ない Pt、Au および Pd に代表される貴金属は、BRICs 諸国の経済発展にともない今後 2050 年までに現有埋蔵量を超える消費がなされると予想されており、資源の枯渇が大きな問題となっている。資源枯渇は、経済的なリスクのみならず、人間社会や地球環境の持続性という問題もはらんでいる。貴金属触媒の利用に関しては、使用量低減の一つに貴金属の微粒子化による高分散担持し、触媒反応が起こる表面の割合を増やす方法がある。微粒子化された金属ナノ粒子は、表面に存在している活性点の数が増えるだけでなく、バルク金属とは異なる触媒特性を発現することがある。また、貴金属からの代替材料の探索も急務とされる。近年 Pt の用途の半分以上は自動車触媒に用いられているとされるが、NEDO 元素戦略/希少金属代替開発プロジェクトにおいて自動車触媒の Pt の代替として Fe 系触媒の開発がなされている。また、代替までしなくとも、合金化により貴金属の割合を低減する方策があげられる。例えば、Au の一部を Ag に置き換えることで、Au 単体よりもベンジルアルコールの酸化反応に高活性を示すことが報告されている。

今後、高分散担持が可能な強い Brønsted 酸を有する USY ゼオライトを担体として活用し、更なる貴金属低減化施策として合金化を検討し、より活性の高い触媒開発に取り組む予定である。

List of publications

- 1 Evolution of strong acidity and high-alkane-cracking activity in ammonium-treated USY zeolites
Kazu Okumura, Takuya Tomiyama, Nami Morishita, Takashi Sanada, Kazuhiro Kamiguchi, Naonobu Katada, Miki Niwa
Applied Catalysis A, **211**, 8 (2011)
- 2 Spontaneous Dispersion of Gold Nanoparticles Loaded on USY Zeolites as Analyzed by XAFS, XRD, and TEM
Takashi Sanada, Kazu Okumura, Chika Murakami, Tetsuya Oyama, Ayano Isoda and Naonobu Katada
Chem. Lett., **41**, 337 (2012)
- 3 Fabrication and Catalytic Activity of Thermally Stable Gold Nanoparticles on Ultrastable Y (USY) Zeolites
Takashi Sanada, Chika Murakami, Kinga Góra-Marek, Keiko Iida, Naonobu Katada and Kazu Okumura
Catalysts, **3**, 599 (2013)

謝辞

本研究をまとめるにあたり、親切かつ丁寧に御指導下さいました鳥取大学工学部の丹羽名誉教授、片田教授および奥村准教授に謹んで感謝の意を表します。また、実験のお手伝いを頂いた学生の皆様に深く感謝の意を表します。

付録 In situ quick XAFS studies of reduction process of Pd loaded on
USY zeolites with hydrazine.

Abstract

A flow-type plastic cell was newly designed for performing time-resolved measurements of the Pd K-edge X-ray absorption fine structure (XAFS). Reduction and clustering processes of Pd loaded on an ultra-stable Y (USY) zeolite immersed in *o*-xylene solvent was monitored by a quick XAFS method. Metal-Pd clusters with a coordination number of 7.5 were found to be formed when uncalcined Pd/USY was reduced with hydrazine solution. The cluster size was not independent of the concentration of hydrazine. In contrast to this, reduction of calcined Pd/USY with hydrazine solutions was incomplete, with ca. 20% of unreduced Pd²⁺ remaining. Obtained XAFS data were correlated with catalytic performance in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. This study demonstrated that the clustering process of Pd could be easily monitored using the designed simple cell.

1. Introduction

Pd-supported catalysts play an important role in the field of organic synthesis. They are widely employed in a variety of reactions such as the Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck, and Sonogashira reactions [1-4]. Pd has been grafted on various kinds of supports such as active carbon, zeolites, and modified silica when used in industrial chemical processes [5-8]. The advantages of these heterogeneous catalysts are that the catalyst is prepared easily and is available for use in the reaction repeatedly. In general, supported Pd catalysts are reduced in a gas phase or in a liquid phase prior to the reaction as a pretreatment process. Such pretreatment is necessary because in many cases, coupling reactions proceed with metal Pd at the initial stage of the catalytic cycle. Liquid-phase hydride reduction has generally been applied to obtain highly dispersed metal Pd using reducing agents such as sodium borohydride (NaBH₄), formaldehyde, and hydrazine [9]. The advantage of this method is that it enables formation of metal Pd centers at lower temperature than that for gas phase reduction of Pd using hydrogen. In the case of aqueous reduction using hydrazine, products are easily separated from the catalysts since hydrazine is decomposed into H₂ and N₂ as a result of the reduction. However, little is known about the generation of metal Pd, particularly in the liquid phase. Valuable information about the generation of active Pd centers is expected to be easily obtainable by the X-ray absorption fine structure (XAFS) technique using synchrotron radiation [10].

In this study, we attempted to monitor the clustering as well as reduction processes of Pd²⁺ loaded on ultra-stable Y (USY) zeolite with hydrazine as a reducing agent. We recently found that Pd loaded on USY zeolites exhibited pronounced activity in the Suzuki-Miyaura reaction [11-13]. Factors such as the kind of solvent, base, and activation methods affected the catalytic performance of Pd/USY. In addition, selection of an appropriate precursor (Pd ammine complex, Pd(NH₃)₄Cl₂) for the preparation of Pd/USY is important in order to ensure high catalytic activity. In this study, clustering processes of Pd/USY were monitored by means of XAFS. Comparisons were made between as-received and calcined Pd/USY catalysts, taking into account the fact that the catalytic performance was highly dependent on the pretreatment methods. XAFS is a powerful tool for monitoring the dynamic structural changes of materials. It is possible to collect data in times under 1 min and to detect the changes in the structure of solid catalysts under in-situ conditions. Additionally, X-ray absorption in the zeolite matrix is smaller than that in Pd in the energy region of the Pd K-edge (24.3 keV). This makes it possible to collect data with a high signal-to-noise (S/N) ratio even in a liquid phase such as *o*-xylene. In this study, we newly designed a plastic cell using which we could simultaneously monitor the reduction of Pd and collect data on time-resolved XAFS. Results of such a time-resolved study provide valuable information about the formation of Pd loaded catalysts.

2. Experimental

2.1 Sample preparations

NH₄-USY (HSZ-341NHA, Si/Al₂ = 7.7) zeolite was supplied by Tosoh Co. NH₄-USY was thermally treated at 773 K in an N₂ flow to give H-USY. An ion exchange method using 3.8 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ Pd(NH₃)₄Cl₂ solution was used to load 0.4 wt% of Pd on H-USY. Pd(NH₃)₄Cl₂ · H₂O was supplied by Aldrich Chemical Co. Ion exchange was carried out for 12 h at room temperature. Subsequently, the sample was calcined in a N₂ flow and then subjected to oxidation with an O₂ flow at 773 K for 4 h.

2.2 In situ Quick XAFS measurements and analysis

A disposable polystyrene cell with a path length of 10 mm in a UV-Vis spectrophotometer was used to monitor the reduction and growing process of Pd

clusters during the liquid-phase reaction, as illustrated in Fig. 1. Powdered 0.4 wt%-Pd/H-USY was placed in the plastic cell. An aqueous hydrazine solution (0.1, 0.2, 0.4, and 1.0 mol L⁻¹) as a reducing agent was introduced into a cell reactor using a peristaltic pump connected to the inlet of the cell. The peristaltic pump was operated by a remote control system. Quick XAFS (QXAFS) measurements were performed at the BL01B1 station at 300 K in the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8) (Proposal No. 2007B1082). QXAFS measurements of the Pd K-edge were carried out in a transmission mode using the ionization chambers. The Si(111) double crystal monochromator was continuously moved from 4.72° to 4.45° in 60 sec. The beam size was 5 mm (horizontal) × 0.8 mm (vertical) at the sample position. For the EXAFS analysis, the oscillations were extracted from the measured spectra by a spline smoothing method. The Fourier transformation of the k^3 -weighted EXAFS oscillations, $k^3\chi(k)$, from k space to r space was performed over a range of 30–120 nm⁻¹ to obtain a radial structural function. The inversely Fourier-filtered data were analyzed using a curve-fitting method in the k range between 30 and 120 nm⁻¹ [14]. The Debye-Waller factors of Pd–N(O) and the nearest-neighboring Pd–Pd bond were extracted from the spectra of PdO powder and Pd foil, respectively. The parameters extracted from PdO were utilized for calculation of Pd–N bond. This is because it is generally assumed that the phase shifts and backscattering amplitudes are transferable among nearest neighbors in the periodic table. The inversely Fourier filtered data was analyzed by a usual curve fitting method based on eq (1)

$$\chi(k) = \sum N_j F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k_j^2) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) / kr_j^2 \quad (1)$$

$$k_j = (k^2 - 2m\Delta E_{0j} / \hbar^2)^{1/2}$$

where N_j , r_j , σ_j and ΔE_{0j} represent the coordination number (CN), the bond distance, the Debye-Waller factor, and the difference of the threshold energy between reference and sample, respectively. $F_j(k)$ and $\phi_j(k)$ represent amplitude and phase shift functions, respectively. For the curve fitting analysis, the empirical phase shift and amplitude functions for Pd–O and Pd–Pd were extracted from the data for PdO and Pd foil measured at the same temperature for the analysis of samples, respectively. The analysis of the EXAFS data was performed using the REX2000 (ver. 2.5.6) program produced by RIGAKU Ltd.

2.3 Suzuki-Miyaura coupling reactions

The catalyst employed for the reactions was pretreated by two different methods: In one method, the catalyst was treated with an aqueous solution of hydrazine (0.2 mol L^{-1}) before being used in the reaction. In the other method, the catalyst was activated under in situ conditions; the substrates and catalyst were placed in a flask, after which hydrazine was added in the flask with continuous stirring. Bromobenzene (0.78 g, 5 mmol), phenylboronic acid (0.98 g, 8 mmol), K_2CO_3 (1.38 g, 10 mmol), catalyst (100 mg, $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol Pd}$) were used for Suzuki-Miyaura reactions. The reaction was carried out in water as the solvent. A three-necked flask was placed in a pre-heated oil bath at 373 K under an N_2 atmosphere with continuous stirring. After the solution was cooled to r.t., it was analyzed using a Shimadzu 2010 gas chromatograph equipped with a TC-17 (30 m) capillary column. In the analysis, tridecane was used as an internal standard after extraction of reactants and products with ethyl acetate.

3. Results and Discussion

3.1 X-ray absorption near-edge structure (XANES) analysis of change in valence state of Pd with time

The valence of Pd species loaded on USY zeolite can be obtained by the analysis of the XANES region. Figure 2 shows an example of time-resolved Pd K-edge XANES for 0.4 wt%-Pd/USY measured during reduction with an aqueous hydrazine solution. The spectrum under the initial conditions was similar to that of $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The spectrum changed gradually and became close to that of a Pd foil. In order to determine the relative concentrations of metal Pd^0 and Pd^{2+} during the course of the liquid-phase reduction, the obtained XANES spectra were analyzed by a curve fitting method on the basis of the spectra of Pd/USY collected before and after the completion of the reduction using the least-squares method [15]. The experimental and simulated spectra agreed well enough to calculate the relative concentrations of Pd^0 and Pd^{2+} . The calculated ratio of Pd^0 and the total amount of Pd are summarized in Fig. 4. The reduction of Pd^{2+} proceeded slowly at a low concentration of hydrazine. The reduction was completed in a shorter time and was accompanied by an increase in the concentration of hydrazine from 0.1 to 1.0 mol L^{-1} . In the case of calcined Pd/USY, only 80% of Pd^{2+} in Pd/USY was reduced to Pd^0 . In contrast, Pd^{2+} of the uncalcined Pd/USY was completely reduced to give 100% of Pd^0 .

3.2 Extended XAFS (EXAFS) analysis of change in local structure of Pd with time

Figure 5(a) shows time-resolved Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ EXAFS of 0.4 wt% Pd/USY after calcination at 773 K, measured in an aqueous solution of hydrazine. The Pd-O bond was seen at 0.16 nm (phase shift uncorrected) in the initial state, whereas the intensity of the Pd-Pd bonds characteristic of bulk PdO was small in this spectrum, indicating the formation of highly dispersed PdO at the initial stage. As the liquid-phase reduction progressed, the intensity of Pd-O peak gradually decreased, and in turn, the new peak assignable to the Pd-Pd bond of Pd metal appeared at 0.24 nm. Figure 5(b) shows the coordination numbers (CNs) plotted as a function of time from the start of the reduction process. The CN of the Pd-O bond gradually decreased with increasing reaction time; finally, the CN of Pd-O reached ca. 2 irrespective of the concentration of hydrazine. On the other hand, the CN of the Pd-Pd bond gradually increased to ca. 5.5. The CNs of Pd/USY obtained after completion of the treatment were almost identical irrespective of the concentration of hydrazine.

Figure 6(a) shows k^3 -weighted Pd-K edge EXAFS Fourier transforms of uncalcined Pd/USY measured during reduction with a hydrazine solution. The Pd-N bond of $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ can be seen at 0.16 nm in the initial state. The intensity of the Pd-N peak gradually decreased with time, and the Pd-Pd bond of Pd metal was observed at 0.24 nm. The Pd-N bond peak diminished at 18 min, indicating that Pd^{2+} was completely reduced to Pd^0 . This observation is in good agreement with what was observed in the XANES. Figure 6(b) shows the change in the CNs plotted as a function of time required for reduction. The CN of the Pd-N bond gradually decreased, and it was accompanied by an increase in the CN of the Pd-Pd bond. The CN of the Pd-Pd reached ca. 7.5 irrespective of the concentration of Pd. The CN of 7.4 was close to that of the Pd₅₅ clusters (CN = 7.8), corresponding to the two-shell structure of the cuboctahedron (13 + 42 atoms). The size of this cluster was estimated to be 1.0 nm, which was close to the diameter of the supercage of the faujasite (FAU)-type zeolite. Therefore, it was inferred that Pd agglomerated into large clusters that occupied the supercage because of the treatment.

3.3 XAFS analysis of Pd cluster formation process

Figure 7 shows the plot of $\ln(C_0/C)$ as a function of reaction time for 0.4 wt%-Pd/USY calcined at 773 K; here, C denotes the concentration of Pd^{2+}

determined from the XANES shown in Fig. 4 and the CNs of the Pd-Pd bond determined from EXAFS analysis shown in Fig. 5 [15]. As can be seen from Fig. 7, a linear correlation was obtained between $\ln(C_0/C)$ and the time required for reduction. This suggested that the reduction of Pd^{2+} proceeded with first-order reaction kinetics with respect to the concentration of Pd^{2+} . The reduction proceeded faster when the concentration of hydrazine was increased. It should be noted that $\ln(C_0/C)$ obtained from the CN of the Pd-Pd bond was close to the $\ln(C_0/C)$ value of 1 for the reduction of Pd^{2+} , suggesting that the reduction of Pd^{2+} and the coalescence of Pd^0 clusters progressed almost simultaneously. Dependence of $\ln(C_0/C)$ on the reduction process for the uncalcined Pd/USY is shown in Fig. 8. The relationship between $\ln(C_0/C)$ and the duration was nonlinear, unlike that for calcined Pd/USY at 773 K. In addition to this, deviation of the reduction of Pd^{2+} to Pd^0 and the coalescence of Pd were observed. Thus, the reduction of Pd^{2+} progressed faster than the coalescence of Pd^0 . This fact suggests that the formation of Pd clusters occurred through two steps: reduction of Pd^{2+} and subsequent agglomeration of Pd^0 .

3.4 Suzuki-Miyaura coupling reactions

Figure 10 shows a comparison of the conversion of bromobenzene and yield of biphenyl product in the reaction of bromobenzene with phenylboronic acid in the case of using an uncalcined Pd/USY catalyst and that using a calcined Pd/USY catalyst in air. The activation of Pd/USY catalysts was carried out under in situ conditions in order to prevent exposing them to air. Namely, hydrazine was added to the solution together with catalysts prior to the reaction. The reaction was completed in 1 h when uncalcined Pd/USY was employed, whereas the reaction remained incomplete when uncalcined Pd/USY was used. In general, the first step in the Suzuki-Miyaura reaction is reported to be the oxidative addition of aryl halides to Pd^0 . The oxidative addition step is often rate limiting in a cross-coupling catalytic cycle [16]. Taking this fact into account, the low activity of calcined Pd/USY may be ascribed to the presence of PdO, which is because of incomplete reduction with hydrazine.

4. Conclusions

In this study, we monitored reduction processes of Pd/USY under in situ conditions using a plastic cell designed for time-resolved quick XAFS

measurements. We found that sub-nanometer-sized Pd clusters could be readily obtained by reducing Pd(NH₃)₄²⁺/USY with a hydrazine solution. The formation of the Pd clusters proceeded through the reduction of Pd²⁺ and subsequent agglomeration of Pd⁰ to give Pd clusters. The obtained Pd⁰ clusters exhibited high activity in Suzuki-Miyaura reactions. In contrast to this, the reduction of calcined Pd/USY was incomplete; in this case, 20% of PdO remained unreduced. Results of the time-resolved XAFS analyses in this study provide valuable information on the chemical state and dynamic structural change of Pd under in-situ conditions in the liquid phase.

Acknowledgements

This research was partially supported by the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Grant-in-Aid for Scientific Research (C), 21560801, 2009-2011.

References

- [1] A. Suzuki, *A Modern Arene Chemistry: In the Suzuki Reaction with Arylboron Compounds in Arene Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2002.
- [2] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 581.
- [3] R.F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2320.
- [4] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4467.
- [5] F.X. Felpin, T. Ayad, S. Mitra, *Eur. J. Org. Chem.*, (2006) 2679.
- [6] O. Aksin, H. Turkmen, L. Artok, B. Cetinkaya, C.Y. Ni, O. Buyukgungor, E. Ozkal, *J. Organometal. Chem.*, 691 (2006) 3027.
- [7] C. Baleizao, A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *Chem. Commun.*, (2003) 606.
- [8] C.M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 10045.
- [9] K. Kohler, R.G. Heidenreich, J.G.E. Krauter, M. Pietsch, *Chem.-a Eur. J.*, 8 (2002) 622.
- [10] K. Okumura, J. Amano, N. Yasunobu, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1050.
- [11] K. Okumura, H. Matsui, T. Tomiyama, T. Sanada, T. Honma, S. Hirayama, M. Niwa, *Chemphyschem*, 10 (2009) 3265.
- [12] K. Okumura, H. Matsui, T. Sanada, M. Arao, T. Honma, S. Hirayama, M. Niwa, *J. Catal.*, 265 (2009) 89.

- [13] K. Okumura, T. Tomiyama, S. Okuda, H. Yoshida, M. Niwa, *J. Catal.*, 273 (2010) 156.
- [14] D.C. Koningsberger, R. Prins, *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York, 1988.
- [15] K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, T. Sanada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 16740.
- [16] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 2457.

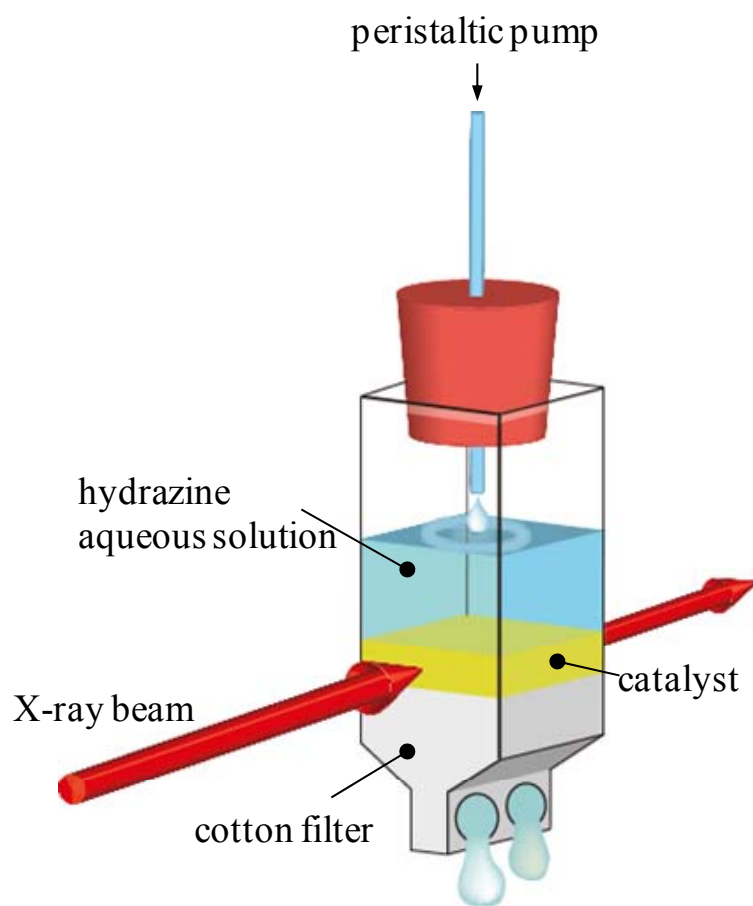


Figure 1. Illustration of in-situ XAFS cell for liquid-phase reduction process.

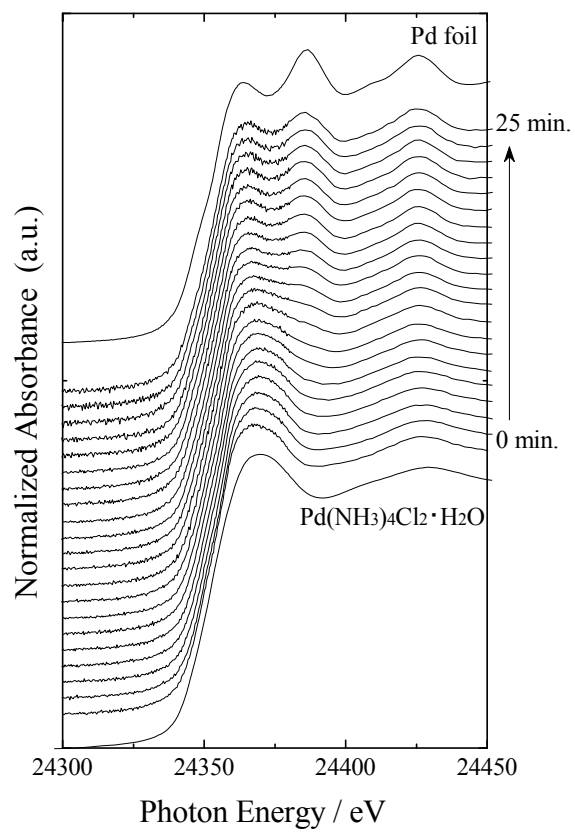


Figure 2. Pd K-edge XANES spectra of 0.4 wt%-Pd loaded on uncalcined USY; the spectra were measured in an aqueous hydrazine solution (0.4 mol L^{-1}).

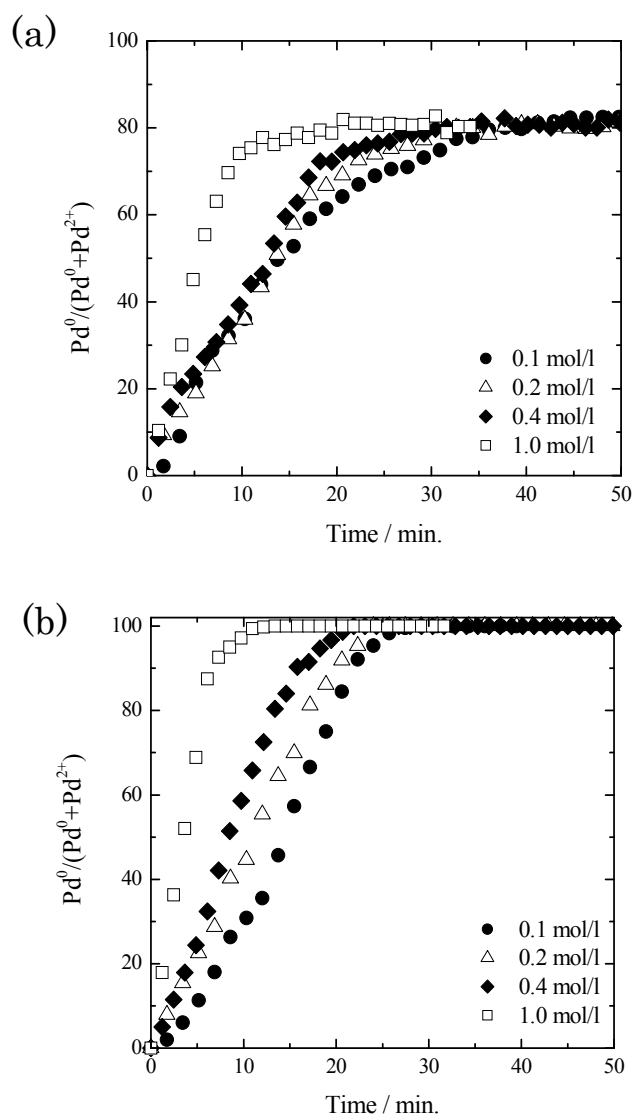


Figure 3. $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+} + \text{Pd}^0)$ ratio in 0.4 wt% Pd/USY determined by XANES analysis. (a) the sample calcined in air and (b) uncalcined.

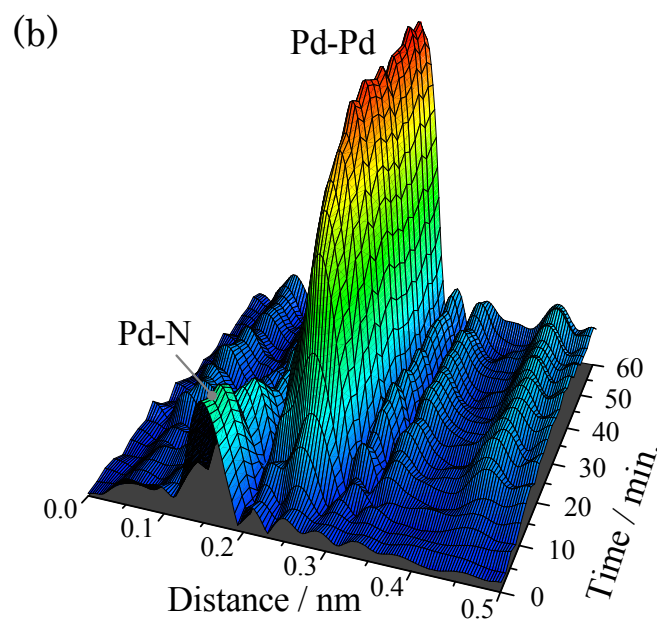
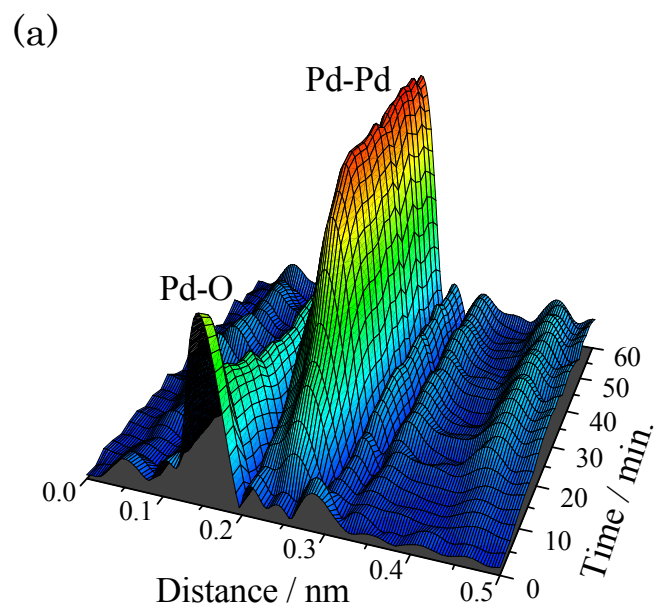


Figure 4. (a) k^3 -weighted Pd-K edge EXAFS Fourier transforms of Pd/USY after calcination at 773 K measured in aqueous hydrazine solution (0.4 mol L^{-1}). (a) the sample calcined in air and (b) uncalcined.

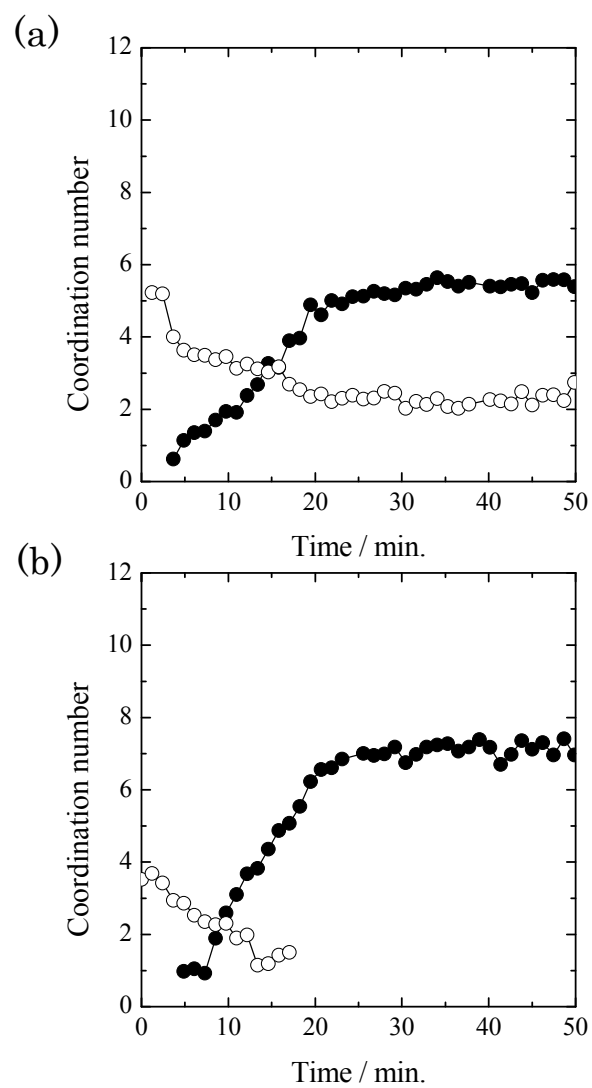


Figure 5. Plot of coordination numbers determined by curve-fitting analysis as a function of reduction time. ●: Pd-Pd (metal), ○: Pd-O. (a) the sample calcined in air and (b) uncalcined.

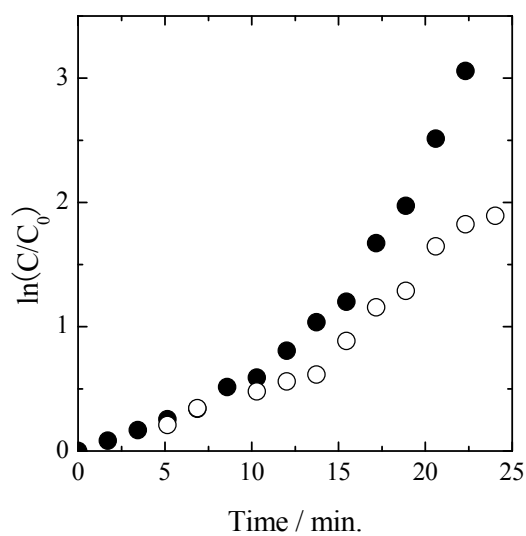
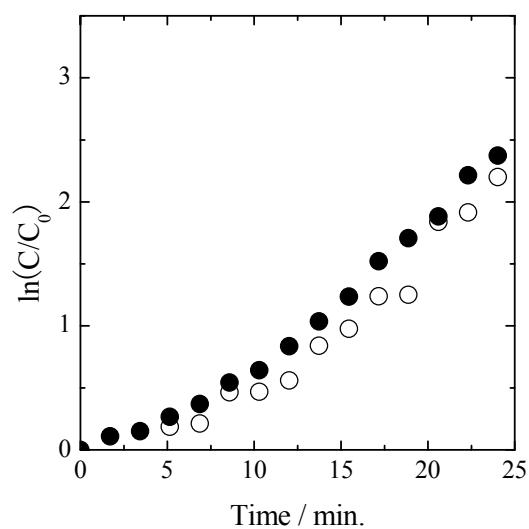


Figure 6. Dependence of $\ln(C_0/C)$ on reaction process during liquid-phase reduction in aqueous hydrazine solution (catalyst: 0.4 wt% -Pd/USY after calcination at 773 K). Here, C denotes the relative concentration of Pd^{2+} determined from XANES analysis (●) and CN of Pd-Pd bond determined by EXAFS analysis (○). (a) the sample calcined in air and (b) uncalcined.

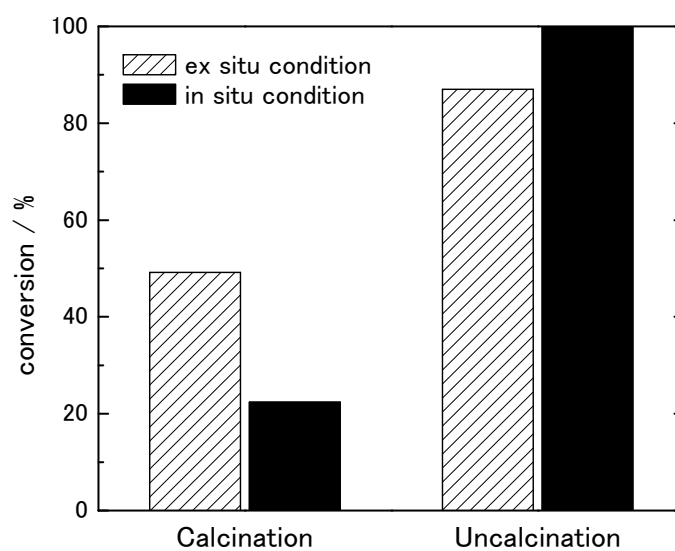


Figure 7. Conversion of bromobenzene in Suzuki-Miyaura reaction of bromobenzene with phenylboronic acid over Pd/USY catalysts.