

学位論文

密度汎関数法による再利用可能
パラジウム触媒の基板の研究

2014年1月

鳥取大学大学院工学研究科
機械宇宙工学専攻

横山真美

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	均一系触媒・不均一系触媒	2
1.3	パラジウム触媒によるクロスカップリング反応	2
1.4	硫黄修飾金基板担持型パラジウム	7
1.5	ピラニア処理	9
1.6	構造解析	9
1.7	本論文の目的と構成	12
第 2 章	第一原理計算	15
2.1	密度汎関数理論	15
2.2	平面波基底と射影演算子補強波法	20
2.3	擬ポテンシャル	22
2.4	周期的スラブモデル	25
第 3 章	金基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算	27
3.1	SAPd の構造解析	27
3.2	金基板上 SO_4 吸着	33
3.3	SO_4 吸着金基板上への Pd 吸着	37
3.4	局所状態密度	42
3.5	Bader 電荷密度解析	45
3.6	まとめ	47
第 4 章	グラフェン基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算	49
4.1	はじめに	49
4.2	計算条件	50

4.3	グラフェン上 SO_4 吸着	51
4.4	SO_4 吸着グラフェン上への Pd 吸着	54
4.5	局所状態密度	56
4.6	グラフェン上 HSO_4 吸着、 HSO_4 吸着グラフェン上への Pd 吸着	58
4.7	Bader 電荷密度解析	59
4.8	まとめ	61
第 5 章	六方晶窒化ホウ素基板上への SO_4&Pd 吸着の第一原理計算	63
5.1	はじめに	63
5.2	計算条件	64
5.3	<i>h</i> -BN 上 SO_4 吸着	66
5.4	SO_4 吸着 <i>h</i> -BN へ上の Pd 吸着	67
5.5	局所状態密度	70
5.6	<i>h</i> -BN 上 HSO_4 吸着、 HSO_4 吸着 <i>h</i> -BN 上への Pd 吸着	73
5.7	Bader 電荷密度解析	74
5.8	まとめ	75
第 6 章	N 置換グラフェン基板上の SO_4&Pd 吸着の第一原理計算	77
6.1	計算条件	77
6.2	N 置換グラフェン上 SO_4 吸着	79
6.3	SO_4 吸着 N 置換グラフェン上への Pd 吸着	80
6.4	Bader 電荷密度解析	82
6.5	欠陥あり N 置換グラフェン上 SO_4 吸着	84
6.6	SO_4 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上への Pd 吸着	86
6.7	まとめ	89
第 7 章	再利用可能パラジウム触媒の基板についての議論	91
第 8 章	総括	95
	参考文献	99

目次

1.1	鈴木—宮浦カップリングの反応機構	4
1.2	溝呂木—Heck 反応の反応機構	6
1.3	Buchwald-Hartwig 反応の反応機構	7
1.4	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) の概念図	10
1.5	X-ray Adsorption Fine Structure (XAFS) の概念図	11
1.6	Transmission Electron Microscope (TEM) の概念図	12
2.1	PAW 法の概念図	23
3.1	XPS による硫黄 1s スペクトル	28
3.2	XANES による硫黄の K 殻のスペクトル	29
3.3	SAPd の TEM 像	30
3.4	フィルトレーションテスト	31
3.5	金基板にピラニア処理を行った場合の金基板上パラジウム触媒とピラニア 処理を行わなかった場合の金基板上パラジウム触媒の簡略図	32
3.6	金基板のピラニア処理の簡略図	33
3.7	Au(111)-(2 × 3) 上の SO ₄ の吸着パターン	35
3.8	Au(111)-(2 × 3) 上の SO ₄ の安定構造	36
3.9	Au(111)-(2 × 3) 上の HSO ₄ の安定構造	36
3.10	ピラニア処理後の SO ₄ が吸着した金基板の構造	37
3.11	SAPd 生成過程の簡略図と計算モデルの簡略図	39
3.12	Au(111)-(2 × 3) 上の Pd & SO ₄ 吸着の安定構造	40
3.13	Au(111)-(2 × 3) 上の Pd & HSO ₄ 吸着の安定構造	40
3.14	Au(111)、Pd(111) 上の SO ₄ の安定構造	42
3.15	Au(111)、SO ₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO ₄ 吸着 Au(111) の原子層別の局 所状態密度 (被覆率 1.0)	43

3.16	Au(111)、SO ₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO ₄ 吸着 Au(111) の表面の Au 原子の局所状態密度 (被覆率 1.0)	44
3.17	Au(111)、SO ₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO ₄ 吸着 Au(111) の表面の Au 原子の局所状態密度 (被覆率 0.5)	45
4.1	グラフェン基板上 Pd 触媒のイメージ図	50
4.2	グラフェン基板上 SO ₄ 吸着と SO ₄ 吸着グラフェン基板上の Pd 吸着の簡略図	51
4.3	グラフェン上 SO ₄ の吸着パターン	52
4.4	SO ₄ 吸着グラフェン上の Pd の吸着パターン	55
4.5	グラフェン上の Pd & SO ₄ の安定構造	56
4.6	グラフェン、SO ₄ 吸着グラフェンの局所状態密度	57
4.7	Pd & SO ₄ 吸着グラフェンの局所状態密度	57
4.8	HSO ₄ 吸着グラフェン、Pd & HSO ₄ 吸着グラフェンの安定構造	58
5.1	<i>h</i> -BN 基板上 Pd 触媒のイメージ図	64
5.2	<i>h</i> -BN 基板上 SO ₄ 吸着と SO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN 基板上の Pd 吸着の簡略図	65
5.3	<i>h</i> -BN 上の SO ₄ の吸着パターン	66
5.4	SO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN 上の Pd の吸着パターン	68
5.5	<i>h</i> -BN 上 Pd & SO ₄ の安定構造	69
5.6	<i>h</i> -BN の局所状態密度 (B 原子、N 原子)	71
5.7	SO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN の局所状態密度 (B 原子、N 原子)	71
5.8	Pd & SO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN の局所状態密度 (B 原子、N 原子)	72
5.9	Pd & SO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN の局所状態密度 (O 原子、Pd 原子)	72
5.10	HSO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN、Pd & HSO ₄ 吸着 <i>h</i> -BN の安定構造	73
6.1	N 置換グラフェン基板上 SO ₄ 吸着と SO ₄ 吸着 N 置換グラフェン基板上の Pd 吸着の簡略図	78
6.2	N 置換グラフェン上の SO ₄ の吸着パターン	79
6.3	SO ₄ 吸着 N 置換グラフェン上の Pd の吸着パターン	81
6.4	N 置換グラフェン上の Pd & SO ₄ の安定構造	82
6.5	グラフェン、N 置換グラフェン、SO ₄ 吸着 N 置換グラフェン、Pd & SO ₄ 吸着 N 置換グラフェンの電荷数の比較	83
6.6	欠陥あり N 置換グラフェン基板上 SO ₄ 吸着モデルと SO ₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン基板上の Pd 吸着モデルの簡略図	84

6.7	欠陥あり N 置換グラフェン上の SO_4 の吸着パターン	85
6.8	欠陥あり N 置換グラフェン上の SO_4 の安定構造	86
6.9	SO_4 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上への Pd の吸着パターン	87
6.10	SO_4 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上の Pd の安定構造	88

表目次

1.1	SAPd と均一系触媒・不均一系触媒の比較	9
3.1	金表面上 SO_4 の被覆率と結合エネルギーの比較	35
3.2	金表面上 SO_4 吸着と金表面上 HSO_4 吸着の結合距離	37
3.3	金基板上 Pd & SO_4 吸着と金基板上 Pd & HSO_4 吸着の結合距離	41
3.4	Au(111)、 SO_4 吸着 Au(111) の Bader 解析の比較	46
4.1	グラフェン上 SO_4 の初期構造と緩和計算後の構造と吸着エネルギー	53
4.2	SO_4 吸着グラフェンの原子間距離	53
4.3	Pd & SO_4 吸着グラフェンの結合距離	54
4.4	HSO_4 吸着グラフェン、Pd & HSO_4 吸着グラフェンの結合距離	59
4.5	グラフェン、 SO_4 吸着グラフェン、Pd & SO_4 吸着グラフェンの Bader 解析の比較	60
5.1	<i>h</i> -BN 上 SO_4 の初期構造と構造緩和計算後の構造と吸着エネルギー	67
5.2	SO_4 吸着 <i>h</i> -BN、Pd & SO_4 吸着 <i>h</i> -BN、Pd 吸着 <i>h</i> -BN の原子間距離	70
5.3	HSO_4 吸着 <i>h</i> -BN、Pd & HSO_4 吸着 <i>h</i> -BN の原子間距離	74
5.4	<i>h</i> -BN、 SO_4 吸着 <i>h</i> -BN、Pd & SO_4 吸着 <i>h</i> -BN の Bader 解析の比較	75
6.1	N 置換グラフェン上 SO_4 の初期構造と緩和計算後の構造と吸着エネルギー	80
6.2	SO_4 吸着 N 置換グラフェン、Pd & SO_4 吸着 N 置換グラフェンの原子 間距離	82
6.3	O 原子吸着 N 置換グラフェン上 SO_3 吸着、O 原子吸着 N 置換グラフェ ン上 Pd & SO_3 吸着の結合距離	88

第1章

序論

1.1 はじめに

医・農薬などのファインケミカルやその他の化学工業分野における有機合成化学では、均一系有機金属触媒が広く使用されている。均一系触媒は反応効率が高く有用な手法で広く使用されているが、反応後に触媒金属と合成原料や生成物との分離が困難であるために、使用済みの触媒の再利用ができず、大量の廃棄物が生じることが問題となっている。また、近年では中国やインドを始めとする新興諸国の急速な経済発展により、資源争奪の様相を呈し始めており、高活性触媒としての応用が期待されている白金族元素 (Pt, Pd, Ir, Ru など) の価格が高騰している。そのほかの価格高騰の原因としても、レアメタルを使用するハイテク製品の需要の拡大や新製品や新規用途の発明、投機的資金による経済操作、政策、戦争、産出国における電力問題やストライキなどが様々挙げられる。さらに、白金族元素は少なくとも数百年後には資源が枯渇する可能性が指摘されており、パラジウム (Pd) とロジウム (Rh) については確認埋蔵量と世界の年間使用量との比から数百年で枯渇するとの試算がある [1]。それゆえ、触媒のリサイクルが年々重要課題となっている。

一方で、分離が容易でリサイクル可能な不均一系の固体触媒が注目を集めている。しかし、均一系触媒と不均一系触媒を比較すると、有機合成化学上重要な炭素-炭素結合形成反応では、不均一触媒は一般的に活性が低く、触媒活性向上の為に様々な検討がなされている [2-6]。このような状況の下、廃棄物の減少などの環境負荷の低減、触媒のリサイクルなどの資源の有効利用など持続可能社会にむけた選択が必要となってきている。それゆえ、環境的・経済的負荷のない高活性な固体担持型触媒が社会的要請となっている。

1.2 均一系触媒・不均一系触媒

我々の毎日の生活を振り返ってみると、衣類、靴、容器、袋、建材など、身の回りのありとあらゆるところで化学製品が使われている。「化学工業あるところに触媒あり」と言われるほど、その原料のほとんどが触媒を使って合成されている。一般的に触媒は消耗する事なしに反応を加速させる物質である。主として、触媒自身の活性と選択性から、白金族金属(プラチナ、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、さらに金、銀、レニウム)が使用され、化学分野に重要な役割を果たしている。化学触媒は、均一系触媒と不均一系触媒に分類される。均一系触媒は、日用品、石油化学中間体などの広範囲な分野において、またファインケミカルや製薬、農薬、樹脂、香料、シリコンなどの異なる分野でも使用されている。反応液中に完全に溶解するものであり、特定の触媒反応のために最適な化合物が使用される。不均一系触媒は、反応系内では固体で不溶性のため、常に多相系を形成する。その中で担持触媒は極めて重要となる。

現在、多くの化学プロセスに於いては主に工学的な要件から不均一系触媒が用いられる事が多くなってきた。一方、高い選択性が求められる反応などでは均一系触媒が用いられる場合も避けられない。グリーンケミストリの観点からは、生成物との分離が容易で再利用可能な不均一系触媒の方が望ましいが、均一系触媒反応の中には不均一系触媒で代替不可能な反応も多い。また、均一系触媒を不溶性の担体に担持して不均一系触媒とする手法は、触媒活性や選択性の低下を伴いやすい上、担体からの触媒の漏れだしを完全に防ぐのは極めて難しいとされている。

1.3 パラジウム触媒によるクロスカップリング反応

本研究において非常に重要な「試験管内の偉大な芸術」と言われているパラジウム触媒によるクロスカップリング反応について説明する。この化学の手法は化学者の可能性を大幅に広げ、その結果、高度な化学物質、たとえば自然が創造したのと同じくらい複雑な炭素をベースとした分子が合成できるようになった。炭素をベースとした化学は生命の根幹であると同時に、花の色、蛇の毒、ペニシリンのような抗菌剤など数多くの不思議な自然現象の原因でもある。有機化学は天然の化学に基づき更にそれを発展させ、炭素原子のすぐれた性質を利用して、機能性分子に必要な安定な骨格を作り出すまでになった。これにより人類は、新しい薬やプラスチックのような革新的な物質を手にすることができるようになった。このような複雑な化合物を作るためには、炭素原子同士を結合させなくてはならない。しかし、炭素原子は安定であり他の炭素原子とは安易に反応しない。したがっ

て、化学者が炭素—炭素結合を作るために最初に行ったのは、炭素の反応性をより高める様々な方法であった。このような方法は簡単な分子を合成するときには有効であったが、より複雑な分子を合成する場合には、試験管内に多くの不要な副産物ができる結果となった。パラジウム触媒によるクロスカップリング反応はこの問題を解決し、化学者は効率の良い合成法を手にするようになった。溝呂木—ヘック反応 [7–9]、根岸クロスカップリング反応 [10–13]、鈴木—宮浦カップリング反応 [14–16] では、複数の炭素原子が一個のパラジウム原子の上で出会い、近くにあるためにそこで化学反応が開始する。パラジウム触媒は世界中の研究現場で、また、製薬や電子産業に使われる分子などの商業生産にも使われている。パラジウム触媒を用いるカップリング反応は、炭素—炭素結合 [17] だけでなく、炭素—窒素結合 [18–20]、炭素—フッ素結合 [21] の形成等にも均一系触媒を中心に展開・活用されていてその価値は年々増してきている。2010年に「有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング反応」の研究に対して、米国デラウェア大学リチャード・ヘック博士、米国パデュー大学根岸栄一博士、北海道大学鈴木章博士らがノーベル化学賞を授与したことは人々の記憶に新しい。

1.3.1 鈴木—宮浦クロスカップリング (Suzuki-Miyaura Cross-Coupling)

1979年に開発された、炭素—炭素結合形成に強力かつ一般的方法である有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物のパラジウム触媒クロスカップリング反応を鈴木—宮浦クロスカップリング反応 [14–16] と呼ぶ。この方法の利点・欠点を下にまとめる。

利点

- 反応は温和な条件下で進行し、水溶液中でも安易に進む。
- 反応に必要な原料（ボロン酸）を市販品として容易に入手できる。
- 反応後生成する無機性のホウ素化合物を容易に除去することができ、工業的プロセスに適している。
- ボロン酸は環境に安全で有機スズ化合物より毒性が少ない。
- 出発原料は多くの官能基を許容し、水にも影響されない。空気に対しても安定である。
- カップリングは一般に立体および位置選択的である。
- アルキルホウ素化合物の鈴木—宮浦カップリング法を用いると (sp^3) 混成アルキル型ボランをカップリングできる。

欠点

- 一般にヨウ素体では良好だが工業的に有用な塩素体では遅い。
- 溶媒に溶解している酸素により自己カップリングした副生成物が形成する。
- ホスフィンに結合したアリール基のカップリング生成物が得られることがある。
- 反応は塩基が存在しないと進行しないため、光学活性化合物のラセミ化やアルドール縮合などの副生成物が併発することがある。

図 1.1 に鈴木—宮浦カップリング反応機構 [14] を示す。鈴木—宮浦カップリングの反応機構は、他のクロスカップリング反応の触媒サイクルと同様であり四段階から構成される。①Pd(0) に対する有機ハロゲン化合物の酸化的付加による Pd(II) の形成。② 塩基によるパラジウムに結合したアニオン配位子の交換。③Pd(II) 中間体とアルキルボラート錯体とのトランスメタル化。④ 還元的脱離による C-C σ 結合の形成と Pd(0) の再生。(注：有機ボロン酸は Pd(II) 錯体にトランスメタル化しないが、相当するアート錯体は容易にトランスメタル化する)

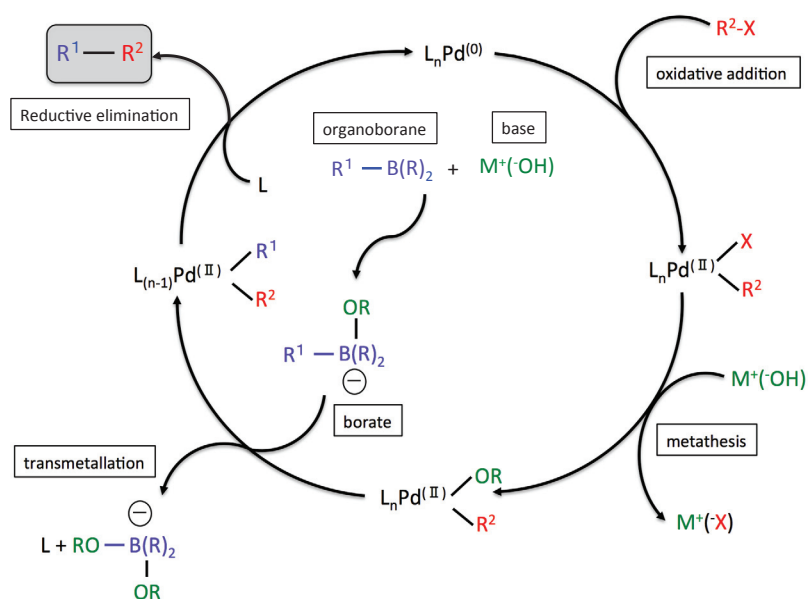


図 1.1: 鈴木—宮浦カップリングの反応機構 [14]

反応機構は、ハロゲン化アリールへの 0 価のパラジウムの酸化的付加、ハロゲンと芳香族ホウ素化合物との配位子交換、生成物であるビアリの還元的脱離によるものである。最後の還元的脱離により 0 価のパラジウムが再生し、触媒サイクルが形成される。(R₁, R₂=アリールなど、X=I, Br, Cl, OTf など、Y=OH)

1.3.2 溝呂木—ヘック反応 (Heck Reaction)

1970年代初め、それぞれ別々に溝呂木およびヘックにより、0価のパラジウム触媒および嵩高いアミンの存在下に、アリール、ベンジル、およびハロゲン化スチリルとオレフィンが反応して対応するカップリング体を与えることが見いだされた。今日では、このパラジウム触媒によるオレフィンのアリール化またはアルケニル化反応を溝呂木—Heck 反応 [7-9] と呼ぶ。発見以来、この溝呂木—Heck 反応は有機合成において触媒的に炭素—炭素結合を形成させる手段として広く用いられている。この反応の一般的な特徴は以下の通りである。

利点

- オレフィン上の置換基の電子的性質は反応にあまり影響を与えない。すなわち、電子供与基および求引基を置換基としてもつオレフィンのいずれも反応に適用できるが、一般に電子求引基を持つものの方がよい結果を与える。
- 基質のオレフィン部に様々な官能基が存在しても反応は進行する。エステル、エーテル、カルボン酸、ニトリル、フェノール、ジエンなどはカップリング反応により適した官能基であるが、アリールアルコールは転位反応を起こす傾向にある。
- オレフィン上の置換形式は反応速度が遅い。
- 末端アルケンのような非対称オレフィンとの反応では、より立体的に隙間のあるアルケン炭素上で置換反応が起こる。
- ほとんどの反応例では、下図の R^1 はアリール、芳香族ヘテロ環、アルケニル、ベンジル基であり、まれに β 位に水素をもたないアルキル基の場合も反応が進行する。またこれらの基は電子供与性でも求引性でもかまわない。
- 触媒活性種は適当な前駆体 [たとえば $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ や $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ など] から反応系内で調整され、反応は単座または二座のホスフィン配位子と塩基の存在下で行われる。
- 水や酸素が存在しても反応はそれほど影響を受けないので、溶媒などを厳密に無水・無酸素状態にする必要はない。
- オレフィン挿入反応、および β -水素脱離の過程はシン選択的に進行するため立体選択性が高い。

欠点

- β -水素をもつ基質はパラジウム触媒への酸化的付加後速やかに β -水素脱離を起こす傾向がある為、カップリング基質として適していない。
- 塩化アリール化合物は反応性が低く、一般に基質としては適していない。

溝呂木—Heck 反応の機構は完全には解明されておらず、また反応条件によっても反応経路が若干異なる。図 1.2 は 0 価のパラジウム触媒によって進行する反応の一般的な機構を示している。この反応の律速段階は、基質の C-X 結合のパラジウム触媒に対する酸化付加の段階である。このほかにも、アニオン性またはカチオン性反応中間体を経由する機構が様々な実験結果を説明する為に提唱されている。

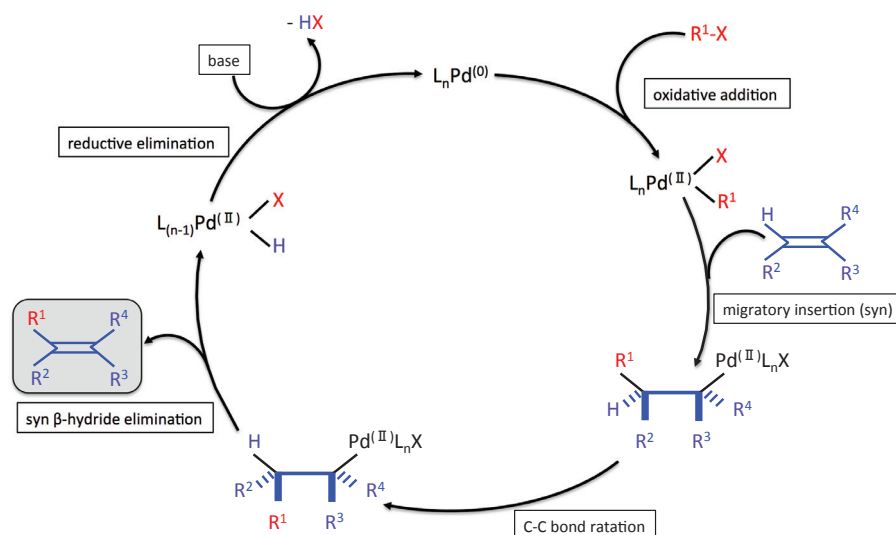


図 1.2: 溝呂木—Heck 反応の反応機構 [8]

0 価のパラジウム触媒によって進行する反応の一般的な機構を示している。(R₁, R₂=アリールなど、X=I, Br, Cl)

1.3.3 Buchwald-Hartwig 反応

パラジウム触媒を用いる炭素—窒素結合形成反応は、過去 20 年の間に重要な合成反応となった。いくつかの研究グループがこの反応を検討し、きわめて汎用性の高い触媒が開発されている。Buchwald らは、この反応や他のクロスカップリング反応に用いるホスフィン配位子の合成と、そのポートフォリオの拡大に非常に積極的に取り組んできた [22–27]。この配位子はビアリールを基本骨格とし、一方のアリール基の 2 位にりん置

換基を、もう一方のアリール基に別の置換基を有している。このタイプの配位子はきわめて安定であり、炭素—炭素、炭素—窒素、炭素—酸素などさまざまなクロスカップリング反応に対して高い活性をもつことが示されている。図 1.3 は 0 価のパラジウム触媒によって進行する反応の一般的な機構を示している。パラジウム触媒による芳香族ハライドとアミンのカップリング反応を Buchwald-Hartwig 反応と呼び、この反応で芳香族アミンが高収率で得られる。さらに、Hartwig らはリガンドにより反応機構が異なる事を提唱している。

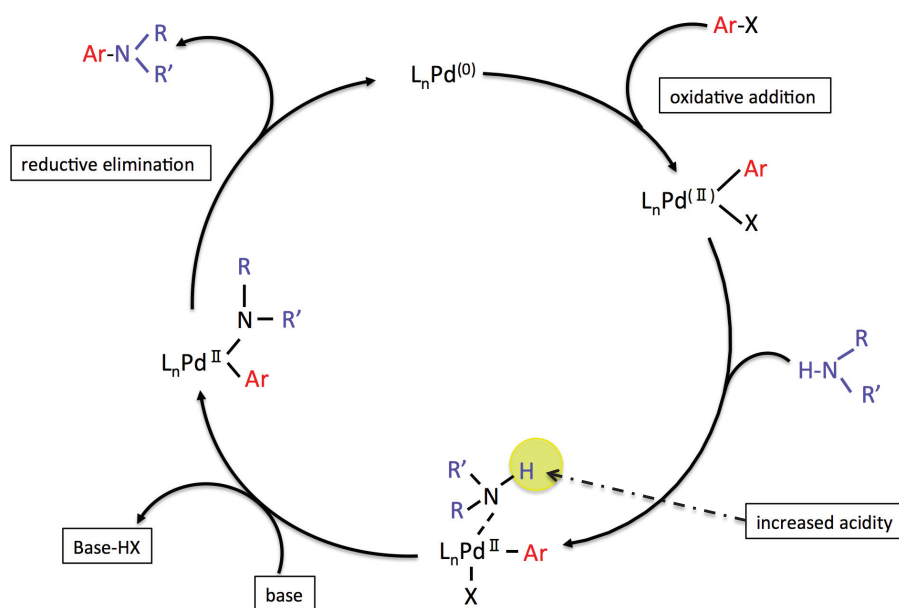


図 1.3: Buchwald-Hartwig 反応の反応機構 [22]

0 価のパラジウムに対する芳香族ハロゲン化物の酸化的付加による Pd(II) の形成。さらに、二核錯体が様々なアミンと反応し、アミンの配位した Pd 錯体を生じる。そして、還元的脱離によって生成物が得られる。最後の還元的脱離により 0 価のパラジウムが再生し、触媒サイクルが形成される。

1.4 硫黄修飾金基板担持型パラジウム

化学工業では、金属の単体をカーボン [28–30]、アルミナ [31–34]、無機物等 [35,36] に固定した固体担持触媒が使用されてきた。これらの固体担持触媒はろ過により反応液から分離でき、再利用も可能であることからグリーンケミストリーに合致している触媒であると言える。しかし、一般的に金属触媒は固定するとその触媒活性が低下し、さらに、一度使用した触媒は活性が低下することが多い。また、固体担持触媒からの金属の漏洩に

至っては、触媒活性の低下だけでなく、生成物への金属の混入を招くため、医薬品の合成などにおいては致命的な問題となることが考えられる。従来の固体担持触媒では無機塩や高分子等を担持固体にすることが通常であり、これまでは半導体や金属基板等を利用する事はなかった [37–40]。有澤・塚本らはこれまで担持固体として使用された例の少ない半導体に着目し、これまでの均一系触媒・不均一系触媒の問題を解決する新規固体触媒の開発に着手した。そして、ガリウム砒素を担体とした新たなパラジウム触媒の開発に成功した [41–43]。この触媒は低容量と繰り返し利用の両方を満たす触媒であったものの、以下の重大な欠点で創薬研究を支援できるものではなかった。(1) ガリウムや砒素の高毒性。(2) ガリウム砒素基板は酸・塩基に弱く繰り返し利用に耐えられない。(3) ガリウム砒素基板は固く、加工が困難である。これらの問題点は全て基板であるガリウム砒素に起因しているものであったため、その他の様々な半導体や金属板をスクリーニングした結果、有澤らは担体に金を用いた硫黄修飾金基板担持型パラジウム触媒 (Sulfur-modified Au-supported Pd : SAPd) [44–49] の開発に成功した。

この SAPd は均一系パラジウム触媒の一般的な問題点である、貴重なパラジウム触媒を1回で使い捨てるという環境・資源的な問題と、生成物中に取り込まれた残留パラジウムの除去に伴う環境・経済的問題をすべて克服する新たな固体触媒であるといえる。SAPd は均一系触媒と比べても活性は劣らず、不均一系触媒と比較しても容易な取り扱いや再利用性、さらに Pd の漏洩料が 1ppm 以下であり Pd の漏洩量の法規制値 (5 ppm) [50] をはるかに下回る均一系触媒と不均一系触媒のいわゆる良いところ取りをしたような、全く新しい概念の触媒である。さらに、不均一系触媒では硫黄化合物の存在によって触媒が被毒することが報告されている [51–54] が SAPd においては硫黄化合物が触媒活性において有利に働いていることが示されている。

表 1.1 に SAPd と従来の均一系触媒と不均一系触媒の比較を示す。SAPd は低パラジウム漏洩量と再利用の利点を兼備するだけでなく、板・メッシュ状の金を担持固体として利用できる点でも特徴がある。板やメッシュ状で利用できるという事は触媒自体をピンセットでつまめることを意味している。それゆえに再利用の際にろ過などの操作を必要としない。さらに、板・メッシュ状であるということは、反応原料や生成物が担持固体に取り込まれる事がないので、1枚の触媒を異なる生成物の構成に繰り返し使う事が可能であるという、これまでの高分子担持型触媒にない利点を有している。

さらに SAPd は鈴木—宮浦反応や溝呂木—Heck 反応だけでなく Buchwald-Hartwig 反応においてもリガンドフリーで繰り返し 10 回以上利用する事が可能であると報告されている [44, 45, 49]。

表 1.1: SAPd と均一系触媒・不均一系触媒の比較

触媒性能	不均一系触媒	均一系触媒	SAPd
活性	低い	高い	高い
再利用	容易	困難	容易
Pd 漏洩量	少ない	多い	少ない
取り扱い	容易	困難	容易

1.5 ピラニア処理

SAPd は、ピラニア溶液 (過酸化水素水と濃硫酸の混合液) [55] で前処理した金を酢酸パラジウムのキシレン溶液に浸すことより製造される [44, 45]。従来、このピラニア溶液は金基板上にアルキルチオールの単分子膜 (Self-Assembled Monolayer : SAM 膜) [56–61] を作製する時などに使用され、役割としては金表面の汚れや有機物を取り除くことを目的としていると考えられていたが、詳細は不明であった。しかし、有澤の実験 [44] により、ピラニア溶液が金基板上に硫黄を定着させていることが X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) より明らかされ、SAM 膜の形成が良好であるのは、金表面に硫黄が定着することで、硫黄トリガンドの交換反応が容易になり、効率よく製造できることが理由であることが示された。さらに、ピラニア処理を行った金基板上の硫黄は酸化物であることが明らかになっており、X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS) の実験より金 (111) 基板上には実は金 (111) 基板上に硫酸イオンが存在することが示唆された。

1.6 構造解析

反応分子がどのように活性化されて反応していくかは、触媒の性質で決まってくる。不均一系触媒反応は固体表面で起こるため、表面の性質を調べる事は非常に重要である。さらに化学のあらゆる分野で、現象を分子や原子レベルで解明する事に力が注がれている。もちろん触媒の研究分野も例外ではなく、表面上の分子のふるまいや、触媒の構造についても分子、原子レベルで解明する研究が盛んである。このような研究が可能になったのは、表面を観察する測定法が開発され、それに伴う表面科学の進歩によるところが大きい。

SAPd の構造解析を行うにあたり、次のような測定法が用いられている。

1.6.1 X線光電子分光: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

X線光電子分光法 [62] は X線照射により放出される光電子のエネルギー分布を測定し、試料表面 (数 nm 程度の深さ) の元素の種類・存在量・化学結合状態に関する知見を得る手法である。光電子の発生原理は、照射 X線のエネルギーと光電子のエネルギーから束縛エネルギーを算出することが出来る。

$$E_b = h \nu - E_k \quad (1.1)$$

E_b は電子の束縛エネルギー、 $h \nu$ は照射 X線のエネルギー、 E_k は光電子の運動エネルギーである。ここで $h \nu$ は既知なので、 E_k を測定することにより E_b を求めることが出来る。 E_b は元素およびその電子状態等に固有な値であるので、この値から試料中の元素の同定およびその化学結合状態に関する知見を得る事が出来る。現在では、XPS は表面解析手段として触媒研究の必須の武器となっている。

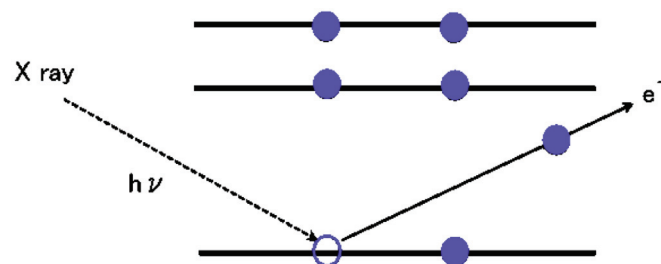


図 1.4: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) の概念図。

X線を試料に照射すると原子の内殻の電子がはじき飛ばされる。電子は核およびまわりの電子によって束縛され、照射エネルギーから束縛エネルギーを引いた運動エネルギーを測定することで、注目する元素の結合状態が分かる。

1.6.2 X線吸収微細構造: X-ray Adsorption Fine Structure (XAFS)

X線吸収微細構造 [62] は、X線照射により内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルであり、着目元素ごとの情報を得る事ができる。エネルギー範囲および励起過程の違いによって、X-ray Adsorption Near Edge Structure(XANES) および Extended X-ray Adsorption Fine Structure(EXAFS) に分けられる。XANES は非占有軌道への励起に起因し、着目元素の価数や配位構造等に依存したスペクトル構造である。一方、

EXAFS は、励起電子と近接原子からの散乱電子の相互作用に起因して得られる振動構造であり、フーリエ変換により得られる動径分布関数は、着目元素の局所構造 (周囲の原子種、配位原子の数、原子間距離) に関する情報を含んでいる。XAFS は、粉末・液体などのバルク分析だけでなく、基板上薄膜の分析など、あらゆる試料形態に適用可能である。触媒の多くは、結晶のような長期的秩序構造を有していない物質であり、X線結晶構造解析の適用が困難である。このことから、XAFS は固体触媒において、その局所配位構造を決定し得る極めて有効な方法であり、触媒構造解析に広く利用されている。触媒となる金属元素の吸収端のエネルギーは、高い透過力を有する硬 X線領域に相当するため、その高い透過力を利用して、反応ガスや反応溶液などが共存する触媒反応の条件でも、その場測定が可能である。本研究は大型放射光施設 (SPring8) にて SAPd について XAFS の実験を行っている。

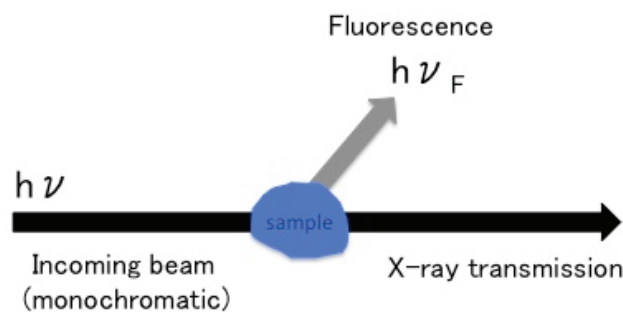


図 1.5: X-ray Adsorption Fine Structure (XAFS) の概念図。

X線照射により内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルによって、着目元素の局所構造を調べる事が出来る。

1.6.3 透過型電子顕微鏡: Transmission Electron Microscope (TEM)

透過型電子顕微鏡 [62] は、観察したい試料に対して電子ビームを照射し、透過してきた電子を結像して観察を行う電子顕微鏡である。電子は試料と相互作用 (散乱、回折など) を起こすため、非常に薄い試料を用いる必要がある。透過電子・散乱電子を目的に応じて選択して結像することで、試料内部の形態・結晶構造・組織・電子状態などを調べる事ができる。触媒の粒径調査には一般的に TEM による粒子の直接観察が用いられることが多い。なによりも TEM の利点は直接粒子を観察して粒径や凝集などの状況を確認できることにある。本研究では、米国 EAG 社で撮影された SAPd の TEM 像を用いている。

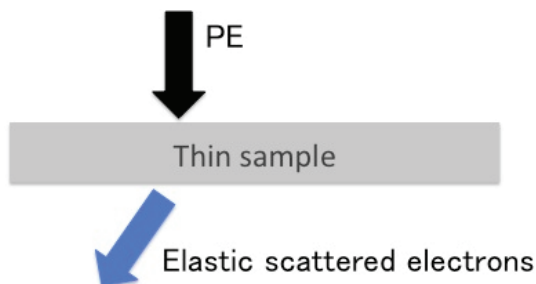


図 1.6: Transmission Electron Microscope (TEM) の概念図。

上部から入射した電子ビームが薄膜状のサンプルで弾性散乱を起こす。その弾性散乱を起こした電子を観測することで試料内部の形態、結晶構造、電子状態などを調べることができる。

1.7 本論文の目的と構成

本論文の目的

先にも述べたとおり、有澤らによって開発された金を基板に用いたパラジウム触媒 (SAPd) の生成過程に着目し、解析する。さらに、高価である金基板の為の代替基板を提案する上で、代替基板としての条件を明確にしていく。そこで本研究では、金表面上のパラジウム触媒の生成過程に着目し、金基板へのピラニア処理、SAPd の SO_4 の役割について第一原理計算を用いて解析していく。これを明らかにすることにより、同様の触媒活性、特徴を持つパラジウム触媒の最適な基板の条件を探っていく。さらに将来に向けて、より安価な基板、本研究ではグラフェンや六方晶窒化ホウ素などの二次元物質を基板に用いて同等のパラジウム触媒を作成することが可能か議論していく。

本論文の構成

本論文は、8章からなる。以上、本章「序論」では、高活性な固体担持型触媒がなぜ社会的要請となっているのか概説し、均一系・不均一系触媒に関する最近の研究動向に触れ、パラジウムクロスカップリングについて述べた。そして、新規固体担持型触媒である硫黄修飾金担持型パラジウム触媒 (Sulfur-modified Au-supported Pd : SAPd) について概説し、さらに、SAPd に用いられている構造解析手法について詳しく紹介した。最後に本研究での目的や構成などを述べる。

以下、第2章「第一原理計算」では、本研究の理論的な背景として電子状態計算および

その解析法について述べる。特に密度汎関数理論、平面波基底や射影演算子補強波法、擬ポテンシャル、などについて概説する。

第3章「金基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算」では、はじめに SAPd の構造解析に用いられた測定法と実験結果について概説する。その結果より第一原理計算を用いて、金表面上の SO_4 吸着、 SO_4 吸着金基板上での Pd の安定吸着構造を求める。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態の変化からピラニア処理後の金基板のメカニズムについて述べ、金の代替基板となりうる担体の条件を提案する。

第4章「グラフェン基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算」では、はじめにナノ粒子の担体として使用されているグラフェンについて概説する。さらに、SAPd の金基板の代替基板としてグラフェンを提案する。第一原理計算を用いて、グラフェン上の SO_4 の安定吸着サイト、さらにグラフェンと SO_4 との相互作用、 SO_4 吸着グラフェン上での Pd の安定位置を調査する。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態から SAPd と同様のパラジウム触媒の基板としてグラフェンを用いることへの可能性を考察する。

第5章「六方晶窒化ホウ素基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算」では、はじめにナノ粒子の担体として使用されている六方晶窒化ホウ素について概説し、SAPd の金基板の代替基板として六方晶窒化ホウ素を提案する。さらに第一原理計算を用いて、六方晶窒化ホウ素上の SO_4 の安定吸着サイト、六方晶窒化ホウ素と SO_4 の相互作用、さらに SO_4 吸着六方晶窒化ホウ素上での Pd の安定位置を調査する。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態から SAPd と同様のパラジウム触媒の基板として六方晶窒化ホウ素を用いることへの可能性を考察する。

第6章「N 置換グラフェン基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算」では、グラフェンや六方晶窒化ホウ素基板で懸念された弱い SO_4 の吸着エネルギーの改善を行うため、N 置換グラフェンを提案する。第一原理計算を用いて、N 置換グラフェン上の SO_4 の安定サイトさらに N 置換グラフェンと SO_4 との相互作用、 SO_4 吸着 N 置換グラフェン上での Pd の安定位置を調査する。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態から再利用触媒の N 置換グラフェン基板への可能性を考察する。

第7章「再利用可能パラジウム触媒の基板について議論」では第3章、第4章、第5章、第6章の結果を考慮し、グラフェンや六方晶窒化ホウ素などの二次元物質を基板に用いて SAPd 同等のパラジウム触媒の基板として使用可能かについて議論を行う。

第8章「総括」では、本研究で得られた結果を総括する。

第 2 章

第一原理計算

2.1 密度汎関数理論

第一原理計算の基本思想は、粒子性と波動性の両方の性質を持つ電子の結晶中での振る舞いを経験的パラメータを用いることなく、出来るだけ正確に取り扱おうというものである。物質によって多少の差異はあるものの、 1cm^3 あたりの原子数は大まかに言って約 10^{23} 個である。原子は原子核と電子からなっているので、わずか 1cm^3 の結晶も途方もない数の原子核と電子の集合体であることがわかる。電子同士、原子核同士および電子-原子間には相互作用が働いており、量子力学的に取り扱わなければならないが、多電子系のシュレディンガー (Schrödinger) 方程式は非常に複雑で厳密に扱うことは不可能である。多電子系のシュレディンガー方程式を解く方法は主に 2 つある。1 つ目は、電子の多体波動関数を 1 つのスレーター行列で近似するハートリー-フォック (Hartree-Fock) 近似を用いる方法である。2 つ目は、電子系のエネルギーを全電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数と考えると、密度 $n(\mathbf{r})$ に対して変分を取ることによって比較的単純な方程式を導出する密度汎関数理論 (density functional theory: DFT) [63] を用いる方法である。

N 電子系では、本来 $3N$ 次元空間で定義された多電子波動関数を求めなければならないが、密度汎関数理論では原理的に 3 次元空間での電子密度関数を求めればよい。つまり、多電子問題を 1 電子問題に置き換えることが出来る画期的な理論である。密度汎関数理論は、金属や半導体などの結晶に対してその有用性が認識され発展してきたが、近年では分子やクラスタなどに対しても大きな成功を納めるようになってきた。

2.1.1 Hohenberg-Kohn の定理

ホーエンベルグ (Hohenberg) とコーン (Kohn) の論文 [64] より、 N 電子系のハミルトニアン \mathcal{H} を以下のように定義する。

$$\mathcal{H} = T + U + V. \quad (2.1)$$

ここで、(2.1) 式の右辺は、電子のエネルギー T 、電子間のクーロン相互作用エネルギー U 、外部エネルギー V である。これらは、電子の質量を m 、電子の電荷を $-e (< 0)$ 、 i 番目の電子の座標を \mathbf{r}_i 、プランク定数 h を 2π で割ったものを \hbar 、 i 番目の電子の外力ポテンシャルを $v(\mathbf{r}_i)$ とすると以下のように表せる。

$$T = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right), \quad (2.2)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.3)$$

$$V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (2.4)$$

また、これらに対応するシュレディンガー方程式は、

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

であり、この基底状態を解く問題として密度汎関数理論の定式化を行う。

まず、密度演算子を次のように定義する。

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

電子密度 $n(\mathbf{r})$ は、任意の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ に関する密度演算子の期待値として、

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.5)$$

$$= \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{n}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.6)$$

と求められる。

また、この電子密度を用いると (2.4) 式で与えられる外場 V の期待値は次のように書ける。

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right] \Psi d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.7)$$

$$= \int \Psi^* \left[\int \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right] \Psi d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.8)$$

$$= \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

もともと、外場 $v(\mathbf{r})$ が決まればシュレディンガー方程式を解くことによって基底状態の波動関数 Ψ が決まり、その電子密度 $n(\mathbf{r})$ が一意的に決定される。ホーエンベルグ・コーンの定理は、 $v(\mathbf{r})$ と $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ が $n(\mathbf{r})$ と一対一に対応することを意味している。これは言い換えれば、基底関数に関する量はすべて電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数であるということである。例えば、基底状態のエネルギー E は、

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

$$= \langle \Psi | T | \Psi \rangle + \langle \Psi | U | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

$$= \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

と書け、ここで

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

とすると

$$E_v[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

となる。 $F[n(\mathbf{r})]$ は外場 $v(\mathbf{r})$ に依らず粒子の性質のみによって定まる、電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数として表現される。これを、ユニバーサル汎関数 (universal functional) と呼ぶ。

これらの準備のもと、ホーエンベルグとコーンが証明した2つの定理を以下に示す。

定理 1. 基底状態に縮退がないとき、基底状態の電子密度として $n(\mathbf{r})$ を与える外場 $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ は一意に決まる。

定理 2. $E_v[n(\mathbf{r})]$ は $n(\mathbf{r})$ 基底状態の電子密度と等しいとき最小になる。つまり、基底状態は、エネルギー汎関数が $n(\mathbf{r})$ の変化に対して停留値をとる条件 $\delta E_v / \delta n = 0$ から求まるということである。

これらの定理に基づく N 電子系の記述はその基底状態に対する厳密な理論である。つまり、基底状態に関しては、量子力学で規定されるシュレディンガー方程式と等価であ

る。このことから、密度汎関数理論に基づく電子構造計算は第一原理計算と呼ばれている。しかしながら、汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ における $n(\mathbf{r})$ の依存性は未知でありこのままでは解くことができない。そこで何らかの近似を導入することになる。

2.1.2 Kohn-Sham 方程式と局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)

コーン (Kohn) とシャム (Sham) は、エネルギー汎関数の電子密度依存性に局所近似を仮定することにより一電子方程式を導き、密度汎関数理論による具体的な電子構造計算を可能にした [65]。(2.13) 式で示したとおり、電子の運動エネルギーとクーロン相互作用に関するエネルギー汎関数は $F[n(\mathbf{r})]$ であり、その近似的な表式を導くために、電子間相互作用のない N 電子系に対する汎関数表式を用いて、

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.15)$$

と書き下す。この (2.15) 式において、右辺第一項の $T_s[n(\mathbf{r})]$ は電子間相互作用のない仮想的な系での基底状態の運動エネルギーである。第二項は古典的な静電相互作用エネルギーであり、第三項は交換相関 (exchange correlation) エネルギーである。

こうして、基底状態のエネルギーは、

$$E_v[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.16)$$

と書ける。従って、基底状態を与える条件は、

$$\frac{\delta E_v[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = 0. \quad (2.17)$$

となる。まず、 T_s について考える。次のような有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ 中での一電子方程式を考える。 $v_{eff}(\mathbf{r})$ はこの段階では未知である。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.19)$$

(2.18) 式で ψ_i は一電子軌道関数、 ϵ_i は固有値である。ここで (2.18) 式の両辺に左から ψ_i^* をかけ積分し整理すると、

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

となる。次に、 $n(\mathbf{r})$ についての変分をとる。 $n(\mathbf{r})$ を $\delta n(\mathbf{r})$ だけ変化させるためには外場 $v_{eff}(\mathbf{r})$ を変化させることが必要で、それに伴い ψ_i や ϵ_i も変化する。(2.18) 式と (2.20) において、

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &\rightarrow n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \\ v_{eff}(\mathbf{r}) &\rightarrow v_{eff}(\mathbf{r}) + \delta v_{eff}(\mathbf{r}) \\ \psi_i(\mathbf{r}) &\rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) + \delta\psi_i(\mathbf{r}) \\ \epsilon_i(\mathbf{r}) &\rightarrow \epsilon_i(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_i(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

の変化を考えると、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \delta\psi_i(\mathbf{r}) + \delta v_{eff}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \delta\psi_i(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta v_{eff}}{\delta n} n(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{i=1}^N \delta\epsilon_i}{\delta n} \quad (2.22)$$

となり、両辺に左から ψ_i^* をかけて積分すると、

$$\begin{aligned} \epsilon_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta\psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \delta v_{eff}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ = \epsilon_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta\psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \delta\epsilon_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.23)$$

となる。さらに、(2.23) 式の両辺を i について 1 から N まで和を取ると、

$$\sum_{i=1}^N \delta\epsilon_i = \int \delta v_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

となる。(2.22)、(2.24) 式より、

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s}{\delta n} &= \frac{\delta v_{eff}}{\delta n} n(\mathbf{r}) - v_{eff}(\mathbf{r}) - \frac{\delta v_{eff}}{\delta n} n(\mathbf{r}) \\ &= -v_{eff}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.25)$$

(2.17)、(2.25) 式より、

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (2.26)$$

以上の結果より、 N 電子系の基底状態を、求める問題は有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ を (2.26) 式の様にとった一電子方程式 (2.18)、(2.24) を自己無撞着 (Self-consistent) に解く問題へと帰着される。(2.26)、(2.18)、(2.24) 式の連立方程式を Kohn-Sham 方程式と呼ぶ。

すでに述べたが、局所密度近似では、電子密度 $n(\mathbf{r})$ の効果を一様なものとして扱っている。しかし、実際の電子密度は非一様である。そのため局所密度近似を超える試みとして一般化局所勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) があげられる [66]。

2.1.3 一般化局所勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA)

一般化局所勾配近似 (GGA) は電子密度の空間変動が大きいと本質的に妥当でなくなる LDA の欠点を補うために、位置 \mathbf{r} での電子密度の値だけでなく密度勾配も取り入れた展開を行って、交換相関エネルギー、交換相関ポテンシャルをより高精度に表すものである。交換相関エネルギーは

$$E_{xc}[n] = \int f_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n|) d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

の形で与えられ、 f_{xc} は電子密度 n と密度勾配 ∇n の関数である。一方、交換相関ポテンシャルは、

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial f_{xc}}{\partial n} - \nabla \cdot \frac{\partial f_{xc}}{\partial \nabla n(\mathbf{r})} \quad (2.28)$$

のようになる。J.P. Perdew と Y.Wang による PW91 という関数形、それを改良した PBE96 という関数形が頻繁に用いられる [67]。従来の LDA の計算手法にそれほど大胆な変更を加えることなく、さらに勾配を含む計算も高速フーリエ変換により効率的に計算できるという利点がある。LDA と比較して GGA は、バンドギャップについてはあまり改善がみられないが、特に凝集的な性質が改善されることが知られている。多くの固体や分子で凝集エネルギーや平衡原子間距離を LDA より実験値に近く再現する。また、結晶だけでなく、表面や点欠陥のように電子密度の空間変動が大きい系について精度が大きく向上するようである [68]。この近似では、一様電子ガスではない場合の交換相関項も扱うことが出来るので、LDA よりも近似の信頼性は高くなっており、電子密度の変化が大きい表面や吸着系の計算には有効である。

2.2 平面波基底と射影演算子補強波法

2.2.1 平面波基底

電子系の波動関数の基底は、上で述べたように多くの関数系が可能である。その中で最も簡単なのは、平面波である。並進操作に関して、平面波展開された基底は、ブロッホの定理を満たす。波動関数 $\psi_j(\mathbf{r})$ の平面波基底による具体的な展開形は、

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.29)$$

である。ここで、 $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ は展開係数、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 \mathbf{G} は逆格子ベクトルである。

平面波展開は表記が簡単であるという利点のほかに、数学的扱いが容易である、積分を行いやすい、平面波の数を増やすと確実に精度が上がるなどの利点がある。また、平面波展開では基底関数が完全系をなしているので、Hellman-Feynman 力を求める際に現れる Pulay 補正項 [69–72] がない。一方、計算規模が大きい、原子軌道との対応が分かりにくい、計算点を自由自在に密にしたり疎にしたりすることができないなどの欠点がある。

2.2.2 射影演算子補強波 (PAW) 法

Projector Augmented Wave Method (PAW 法) [73] は Blöchl が提案した手法で、全電子計算と擬ポテンシャルのコンビネーションにより計算速度と計算精度向上を実現した計算手法の一種であり、擬ポテンシャルと同等の計算速度でかつ全電子法と近い計算精度を実現した比較的新しい手法である。PAW 法は全電子計算に分類され、擬ポテンシャル法におけるコア領域内部を FLAPW 法で解くことで、より精度の高い計算を可能としている。そのため、擬ポテンシャル法が不得手とする第 2 周期の元素や d 軌道を含む遷移金属元素などに対しても精度の高い計算を行うことが可能である。

ノルム保存平面波擬ポテンシャル法は、形式が単純であり、結晶中の原子に働く力 (Hellmann-Feynman 力) や結晶単位胞にかかる応力の計算が容易なことから、分子動力学法との相性が良く、構造最適化をしつつ電子状態を計算できるという大きな長所を持っている。一方、電子の局在性の強い元素では、非常に多くの平面波が必要となり計算の遂行が困難になるという短所を持っている。この短所は基底関数のノルム保存条件をはずしたウルトラソフト型擬ポテンシャル法では取り除かれるが、結果として得られるのはあくまで”擬”波動関数でありそれをを用いて何らかの物理量を計算する際に、精度が問題となることがある。一方、LAPW 法は、局在性の高い電子状態の取り扱いには問題がなく、得られるのは全電子波動関数であるという長所があるが、分子動力学法との相性はあまりよくない。また、LAPW 法に比べると擬ポテンシャル法 (ウルトラソフト型) のほうが遙かに多くの原子を取り扱うことが出来る。PAW 法は、これら 2 系統の計算手法の長所を生かし、短所を補ったものとなっている。すなわち、全電子波動関数の得られる高精度な計算手法でありながら、大規模系に適用可能であり、原子位置、格子定数の最適化もできる効率的な計算手法である。PAW 法は、ウルトラソフト型擬ポテンシャル法と類似している。自己無撞着解を得るための繰り返し計算の中で更新されるのは、ノルム保存条件をはずされた平面波基底で表される擬波動関数である。PAW 法では、異種原子間での電荷

移動や局在磁気モーメントの発生により、原子周りの電荷分布が原子軌道関数作製の際の参照となる初期電荷分布から大きく変化した場合でも、その効果を明示的に取り入れることが出来るが、ウルトラソフト型擬ポテンシャル法では、初期状態からの偏差の一次の項までしか考慮されず、transferability の点で PAW の方が優れる。PAW 法は、以下の式により、全電子波動関数との関連づけがなされる (図 2.1)。

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.30)$$

ここで、 ϕ 、 $\tilde{\phi}_i$ 、 \tilde{p}_i はそれぞれ、全電子原子軌道、擬原子軌道およびプロジェクト関数である。 i は原子、量子数、リファレンスエネルギーを区別している。 \tilde{p}_i は、原子を中心としたある一定の半径 (コア半径) 内でのみ値を持ち、 $\tilde{\phi}_j$ と

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.31)$$

の関係にある。従って (2.31) 式は、全空間に広がる擬波動関数について、原子周囲 (コア半径以内) でプロジェクト関数を使って i に対応した成分を取り出し、その重みに従って、擬波動関数を引き去り、全電子原子軌道を加えることで、全電子波動関数を得ると解釈することが出来る。このように、全電子波動関数が得られることは、各種物理量を高精度に見積もる上で重要である。PAW 法においては、電子密度と全エネルギーについても波動関数の場合と類似の関係式

$$\begin{aligned} n(r) &= \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r), \\ E &= \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \end{aligned} \quad (2.32)$$

の関係式が成立する。ここで、“ $\tilde{\sim}$ ” は “擬” 波動関数であること、“ 1 ” はコア領域での原子軌道に由来するものであることを意味している。これら電子密度や全エネルギーおよび自己無撞着計算に必要なハミルトニアンなどの具体的標識は、オリジナルの Blöchl のものの他、G. Kresse と D. Joubert [74] や N.A.W. Holzwarth [75] らによって、提案されている。

2.3 擬ポテンシャル

密度汎関数理論の範囲内では、ポテンシャルの形状に対する近似無しで内殻電子まで含めた全電子の状態を計算する Full-potential Linearized Augmented Plane Wave

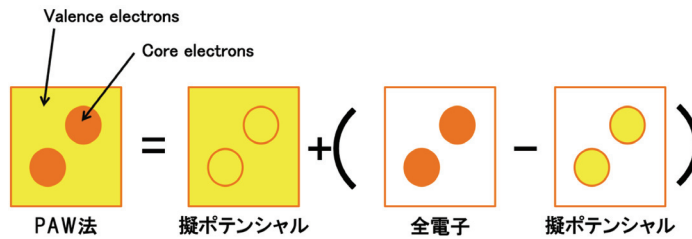


図 2.1: PAW 法 の 概 念 図

(FLAPW) 法 [76–79] が原理的には最も精度のよい計算手法である。しかし、FLAPW 法は計算量が膨大であり簡単に解くことはできない。

物質の性質を担うのは多くの場合、原子の価電子である。例えば、周期律表の縦の列に関して、アルカリ金属や希ガス、ハロゲンガスなどの性質ごとの分類がある。これは、縦の列の原子の持っている価電子数が同じであるためである。そのため、計算の簡略化のために、原子の内殻電子 (core-electron) は価電子に影響を与えず、その物質の性質の決定にも寄与しないと仮定し、価電子のみからポテンシャルを作ったものである。

1970 年代までは、実験結果に一致するようにした経験的な擬ポテンシャルが使われていた。しかしこの場合、擬ポテンシャルを使ったバンド計算では電荷密度分布が他の all-electron 型のバンド計算 (APW 法など) と一致しないなどの問題があった。第一原理 (非経験的) 擬ポテンシャルの作成は、Hamann ら [80–82] が初めて行った。HSC 型、或いは BHS 型と呼ばれ、長く用いられてきた。また、この擬ポテンシャルの拡張型として generalized 擬ポテンシャル [83] がある。これらの擬ポテンシャルには、第二周期元素や 3d 遷移金属などの比較的局在した価電子を伴う場合に多くの平面波基底が必要であるという欠点がある。そこで、比較的少ない平面波でこれらの原子を扱えるようなソフトな (滑らかにすることによって基底関数を減らし計算コストを減らした) 最適化擬ポテンシャルが提案され、広く用いられている。Troullier、Martins によるもの (TM 型) [84, 85] や Rapper らによるもの (RRKJ 型) [86] がある。また、最近ではノルム保存条件を外してさらなるソフト化を達成するウルトラソフト (Ultrasoft) 擬ポテンシャル [87, 88] も開発されている。

2.3.1 ノルム保存型擬ポテンシャル

擬ポテンシャルに求められる条件として、まず、

1. 価電子状態のエネルギーレベルが再現されること

2. 節無し (ノードレス) の波動関数になること

がある。これらの条件だけでは、価電子状態と言っても、例えば同じ C 原子であっても、それがダイヤモンド構造を取るときと、グラファイト構造を取るときでは異なっており、それぞれについて擬ポテンシャルを作る必要がある。このことは大きな欠点であり、擬ポテンシャルを使う立場からすると、例えば、C 原子であればプロトタイプの原子状態の擬ポテンシャルを作ったなら、ダイヤモンド構造であってもグラファイト構造であっても使えるものであって欲しいと願うのは当然のことと思う。このような性質のポテンシャルは transferable であるといわれる。このような観点から、エネルギーの一致だけではなく価電子密度の一致にも注意が払われるようになった [89]。

ポテンシャルを transferable なものとし、擬ポテンシャルを非経験的なものとしたのは、Hamann らによるノルム保存という考えかたである [80]。それは

1. 価電子状態の擬波動関数は、あるコア半径より外では真の波動関数と一致する
2. 波動関数のノルムは保存される

という条件である。

これらの条件を満たすように構築された擬ポテンシャルはノルム保存型擬ポテンシャルと呼ばれ、精度が高く効率のよい電子状態計算法を与えている。このことは、精度の高い全エネルギー計算を可能にしたばかりでなく、精度の高いエネルギーの微分値や、特定の原子の変位に対する全エネルギーの微分である原子に働く力の高精度計算を実現した。このことが、カー・パリーネロ (Car-Parrinello) 法 [90] に代表される第一原理分子動力学の発展へと繋がった。また、さらに効率のよい擬ポテンシャルの改良、開発が行われている。

2.3.2 ウルトラソフト擬ポテンシャル

ノルム保存型擬ポテンシャルでは、ノルム保存条件を満たすために d 軌道電子などが絡む計算では、擬波動関数は真の波動関数の計算量とあまり変わらず、擬ポテンシャルも滑らかに出来ない。そこで、1990 年 Vanderbilt が考案した第一原理擬ポテンシャルが、ウルトラソフト擬ポテンシャル [87, 88] である。ウルトラソフト擬ポテンシャルは、擬ポテンシャルの収束性を向上させるためノルム保存という拘束を破棄する方法だが、それによる transferability の低下を回避するため、殻内の電子密度によりポテンシャル補正するものである。この殻内の電子密度による補正では、殻内電子密度と擬ポテンシャルは一体のものとして、それぞれの環境下でセルフコンシステントに計算される。つまり、ノルム保存型では、ポテンシャルを生成する部分と KS 方程式を解く部分は分離できたが、ウ

ルトラソフト型では再びそれらは同時に解くものとみなされる。こうしてこの点では全電子計算と同じ格好で、ポテンシャルと電荷密度分布がセルフコンシステントに解かれるので、スピンの入った微妙な効果を扱うには向いているといえる。

一方で、さらに積極的にウルトラソフト擬ポテンシャルと全電子計算をつなぐものとして PAW 法 (Projector Augmented Wave Method) [73] がある。

2.4 周期的スラブモデル

周期的スラブモデル (Repeated slab model) は、周期的境界条件に縛られるバンド計算手法において、表面系などの周期的境界条件を満たさない系を扱うための手法である。スラブモデルの必要性を理解するため、まずはバルク状態の物質の計算について考えてみる。第一原理計算では、10 の 23 乗オーダーの原子数を対象として扱うことはできず、実際には数個から多くとも数百個程度の原子からなる系が周期的に並んでいるセルを仮定する。現実の物質の一部分のみをユニットセル内に配置し計算を行う。このとき、ユニットセルの周辺に何も無い状態ではユニットセルの周辺部の原子は全て表面となってしまう、実際に扱いたいバルク状態とは異なってしまう。これを防ぐため、ユニットセルの周りにユニットセルと全く同じレプリカセルがあるとして計算を行う。これにより、ユニットセル内の原子はユニットセル内の原子同士の相互作用はもちろんレプリカセルからの相互作用も受けることになる。つまり、周期的な原子構造を持つ物質を扱う場合は、周期性の基本単位をユニットセルとして指定することにより無限に大きなバルク結晶を計算することが出来ることになる。周期的境界条件によりレプリカセルはユニットセルの周辺全ての方向に配置される。バルクのような 3 次元的な周期性を持つ場合はそれでよいが、一般的に表面系の場合は周期性は 2 次元的なものになる。この 2 次元的な周期性を三次元周期的境界条件内で扱うために考え出された手法が周期スラブモデルである。

表面系では、固体表面から固体内部に向かい半無限の系である。つまり、バルクでは全方向に対して結晶が無限に続いていたが、表面系では表面垂直方向には周期性を持っていない。このことにより、表面系は 3 次元周期境界条件内では厳密に扱うことが出来ない。そこで表面系が固体内部に向かい半無限であるという条件をゆるめるために、表面を薄膜で近似するスラブモデルを考える。スラブモデルは、表面同士の相互作用をおさえるために表面層 (スラブ) と表面層の間に大きな真空層があるスーパーセルを用いる手法である。つまり、表面層-真空層-表面層-真空層... が無限に続く周期系と考える。表面層及び真空層が十分に厚ければ、表面層同士及び、表面層の表面と裏面との相互作用の影響を無視することができる。

第 3 章

金基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算

3.1 SAPd の構造解析

SAPd の様な固体触媒では触媒表面が反応の場を提供する舞台であり、固体触媒に関する研究では当然の事ながら表面の状態や性質を解明することが非常に重要である。それゆえ、SAPd の生成メカニズムを解明するため電子顕微鏡や X 線回折などによる触媒の構造解析が試みられている。これまでに有澤らによって X 線光電子分光法 (XPS)、X 線吸収微細構造 (XAFS)、透過型電子顕微鏡 (TEM) などの測定法を用いて SAPd の構造解析が行われている [44, 45, 47, 48]。

3.1.1 XPS の実験結果

有澤らが行った X 線光電子分光 (XPS) 実験により、ピラニア処理前の Au(111)/mica では観察されていない硫黄の $1s$ ピークのスペクトルがピラニア処理が行われた Au(111)/mica では観察される事が確認された [44]。図 3.1 に XPS によって得られた硫黄の $1s$ スペクトルを示す。これよりピラニア処理を行うことで金表面に酸化した硫黄によって修飾されることが確認された。また、ピラニア処理を行わなかった SAPd と比較すると Pd の単離収率の違いが顕著であった。これより、SAPd においてピラニア処理は本来の目的である金表面の汚れや不純物の除去だけではなく、金表面の硫黄化合物での修飾という作用があることが明らかとなった。一般的に、Pd に代表される触媒には反応の進行を妨げる触媒毒の存在が知られている。様々な硫黄化合物やアミン類などの孤立電子対を有する求核試薬は触媒毒の代表として挙げられている [51–54]。しかし、SAPd

においては硫黄化合物が触媒毒として作用せずに触媒の再利用の際に非常に重要な役割として働いているようである。

ピラニア処理は金基板上にアルキルチオールの単分子膜 (Self-Assembled Monolayer : SAM 膜) を作成するとき主に用いられており、その効果は表面の有機物を取り除くことであると考えられてきたが、この実験によりピラニア溶液が金基板上に硫黄、もしくは硫黄化合物を修飾させる効果があることが明らかとなった。

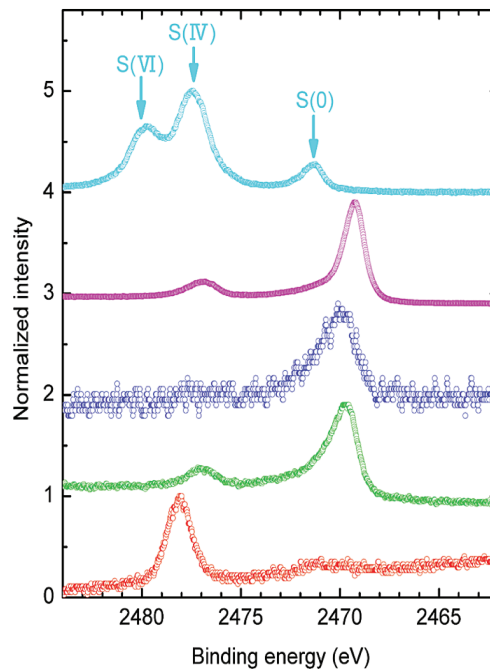


図 3.1: 硫黄 1s スペクトル [44]

(水色) Na_2SO_3 ; (ピンク) PdS ; (青) SAPd 反応後 (鈴木宮浦カップリング 10 回);

(緑) SAPd 反応前; (赤) ピラニア処理後 Au(111)/mica

ピラニア処理後の Au(111)/mica には硫黄もしくは硫黄化合物が修飾していることが確認された。

3.1.2 XAFS の実験結果

SAPd の硫黄化合物を解明するため、硫黄の K 殻についての実験が報告されている [48]。図 3.2 に XAFS によって得られた硫黄の K 殻のスペクトルの観測結果を示す。SAPd 第一世代、SAPd 第二世代、ピラニア処理後 (第一世代)、ピラニア処理後 (第二世代) の硫黄の K 殻のピークは 2482 eV のところにみられ、 PdSO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 PdS 、 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{SAu})-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ などの硫黄化合物の硫黄の K 殻のピークと比較することにより、ピラニア処理後の硫黄化合物は SO_4 であることが明らかになった。よって、ピラニア処理を行った $\text{Au}(111)/\text{mica}$ には SO_4 が修飾されていることが明らかであり、さらに SAPd でも同様に SO_4 が修飾されていることが示された。さらに、SAPd の Pd の K-端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) を測定する事で、触媒反応に利用する前と 10 回反応を行った後の SAPd は金属パラジウムと非常に似ている事が明らかとなった。これらの結果は反応前と反応後の SAPd の Pd 種は同じである事を示している。また、SAPd 上の Pd は 0 価の原子価であることも同時に報告されている。

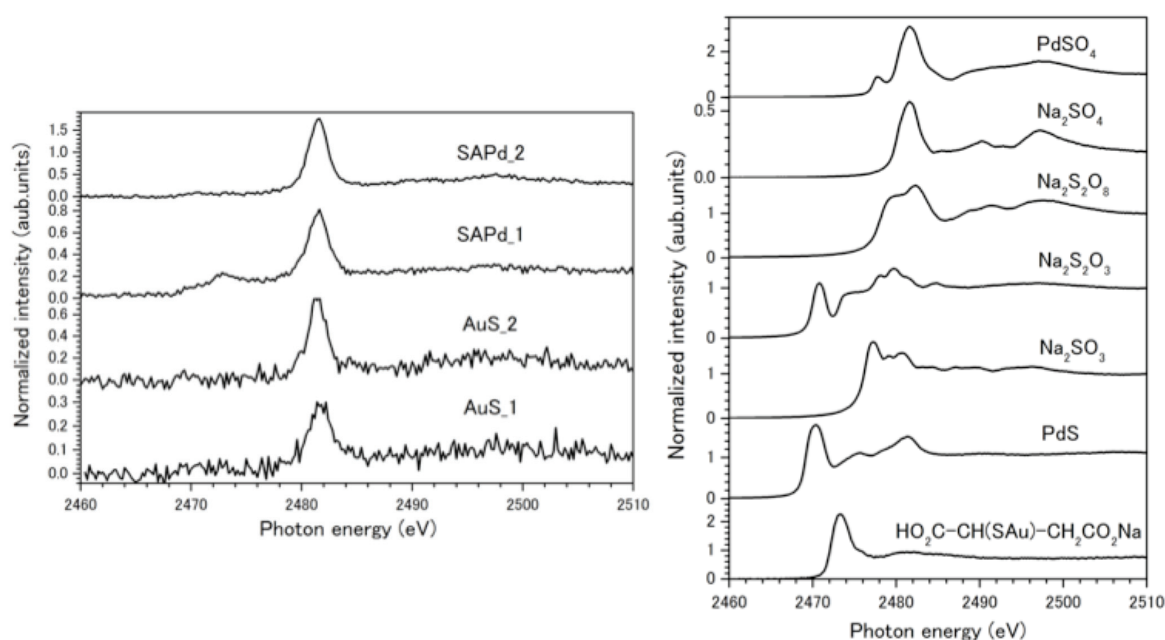


図 3.2: XANES による硫黄の K 殻のスペクトル [48]

(左)SAPd の第一世代、第二世代、ピラニア処理後 $\text{Au}(111)/\text{mica}$ の第一世代、第二世代。

(右) PdSO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 PdS 、 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{SAu})-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ ピラニア処理後の $\text{Au}(111)$ 基板と SAPd はともに SO_4 が修飾している事が確認された。

3.1.3 TEM 観察の結果

近年では触媒の原子レベルでの構造解析や材料制御と創製がなされており、透過型電子顕微鏡を (TEM) を用いた構造解析は不可欠といえる。SAPd についても同様であり、構

造を明らかにするため TEM を用いた実験についても報告されている [48]。透過型電子顕微鏡 (TEM) による観測結果を図 3.3 に示す。SAPd のサンプルの表面をカーボンとプラチナのテープによって固定したものを側面から観察した TEM 像である。この図から、金表面上に 3 nm-8 nm 程度の Pd ナノ粒子が約 15 層程積み重なっていることが分かる。つまり、一般的に高活性と言われている 10 nm 以下の大きさの Pd ナノ粒子が、非常に均一な大きさで金基板上に数多く存在していることが明らかとなった。

担持金属触媒の場合、担体物質と金属微粒子の相互作用によっても金属微粒子の形状が変わると言われている。担体表面と金属微粒子の間に相互作用が十分に強ければ、微粒子はイカダ状 (ラフト状) の形態となり、担体表面と金属微粒子間の相互作用が弱ければ、金属微粒子の形状は丸くなる。TEM 観察の結果、SAPd は Pd の微粒子と金基板との相互作用は弱いことが考えられる。

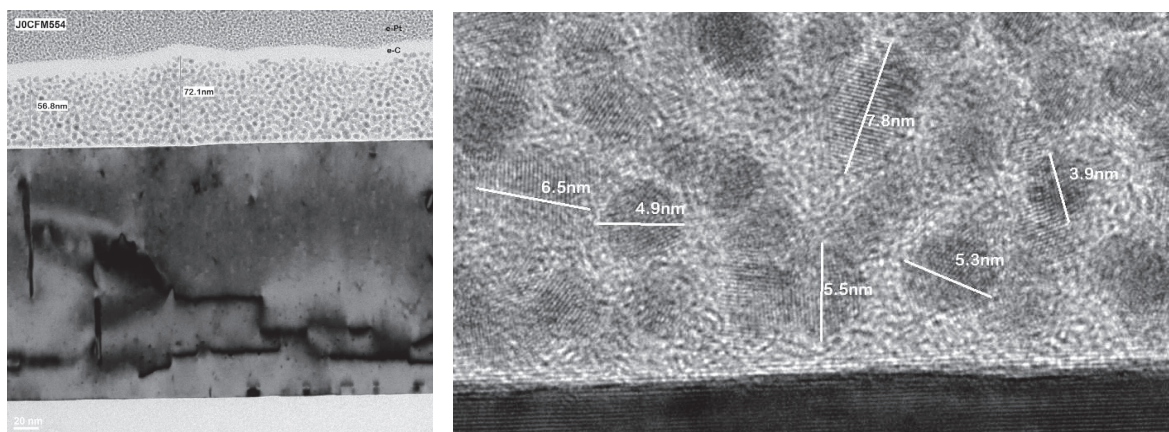


図 3.3: SAPd の TEM 像 (SAPd の側面図) [48]

(左) Pd ナノ粒子が Au(111) 上に作成されている。

(右) 拡大図

金表面上に 3 nm-8 nm 程度の Pd ナノ粒子が約 15 層程積み重なっていることが確認された。

3.1.4 リリース&キャッチ機構

有澤らによって SAPd が Pd クロスカップリングにおいてどのように機能しているかを明確にする為に、反応機構解析実験の報告も成されている。実験は鈴木—宮浦カップリングだけではなく、Buchwald-Hartwig 反応についても報告されている [47]。反応速度実験では、繰り返し利用実験の 1 回~10 回目の反応速度を測定した結果、いずれの反応も

7 時間で反応が完結し、SAPd の触媒活性が繰り返し利用後でも残存していることが明らかになっている。さらに、次のようなフィルトレーションテストについて報告されている (図 3.4) [46, 47]。(1) 反応系中に SAPd が 12 時間存在するもの。(2) 反応系中に SAPd を 2 時間存在させ、放冷後 SAPd を取り除き、反応系中に SAPd が存在しない状態で引き続き反応させるもの。(3)(2) と同様の反応だが、SAPd を反応開始 30 分後に取り除くもの。これらの結果、(3) の反応はカップリング体を殆ど与えなかったが、(2) の反応は SAPd の有無に関わらずカップリング体の収率が時間経過とともに向上したことが報告されている。さらに、反応開始 30 分、2 時間、7 時間後に熱い状態の反応液から SAPd を取り除いたところ、反応溶液中の Pd 量はそれぞれ約 30 ng、205 ng、2920 ng であった。これらの実験結果より、SAPd の鈴木-宮浦カップリング反応や Buchwald-Hartwig 反応における活性種は反応系中に放出されたごく僅かの均一系 Pd であることが示された。さらに、SAPd と放出された均一系 Pd の間に平衡のあることも明らかになっている。また、反応後の SAPd を冷却すると反応溶液中の Pd の漏洩量が非常に少なくなっていることが報告されている [46]。これらの報告より、金基板上に作成された Pd は反応中に反応溶液に溶解し、さらに金基板上へ戻っていることが明らかになった (リリース&キャッチ機構)。

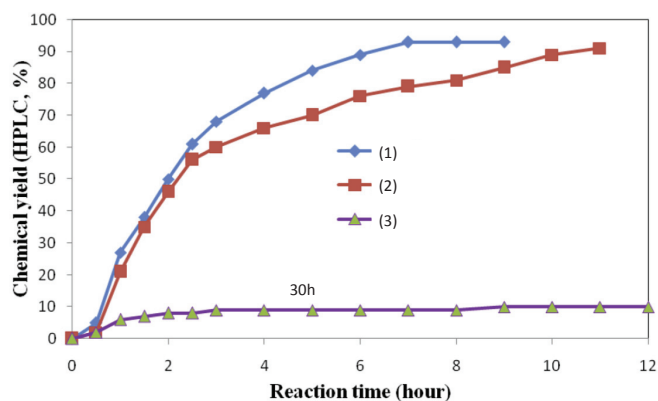


図 3.4: フィルトレーションテスト [46, 47]

横軸は反応時間、縦軸は化学収率を示している。

(1) 反応系の中に SAPd が 12 時間存在している状態での触媒反応。(2) 反応系の中に SAPd を 2 時間存在させ、冷却後 SAPd を取り除き、反応系中に SAPd が存在しない状態で引き続き触媒反応させるもの。(3) 反応系の中に SAPd を 30 分存在させ、冷却後 SAPd を取り除き、反応系中に SAPd が存在しない状態で引き続き触媒反応させるもの。

3.1.5 ピラニア処理の必要性

ピラニア処理で下処理をした金基板上パラジウム触媒 (SAPd) と、下処理を行わなかった金基板上パラジウム触媒 (AuPd) との違いを明確にしておく。まず、ピラニア処理を行った場合では、鈴木一宮浦反応や、Buchwald-Hartwig 反応で 30 回以上の SAPd の再利用が可能である。しかし、ピラニア処理を行わなかった AuPd では 3 回程度で触媒が劣化してしまい、再利用性がない。図 3.5 にピラニア処理を行った金基板上に Pd を吸着させた SAPd とピラニア処理を行わなかった金基板上に Pd を吸着させた AuPd のモデル図を示す。SAPd には SO₄ が存在することが AuPd との大きな違いである。SO₄ は、リリース&キャッチ機構に非常に重要な役割を果たしているだけでなく、基板からパラジウムの過剰な漏洩を防いでいると考えられる。よって、ピラニア処理を行うことで、Pd の漏洩量を制限する事が可能となり、リリース&キャッチ機構を有することが出来る様になる。これらの結果、SAPd においてピラニア処理を行い SO₄ を基板へ吸着させる行程は重要であると言える。そして、再利用可能な固体担持型パラジウム触媒において重要な手がかりとなる。

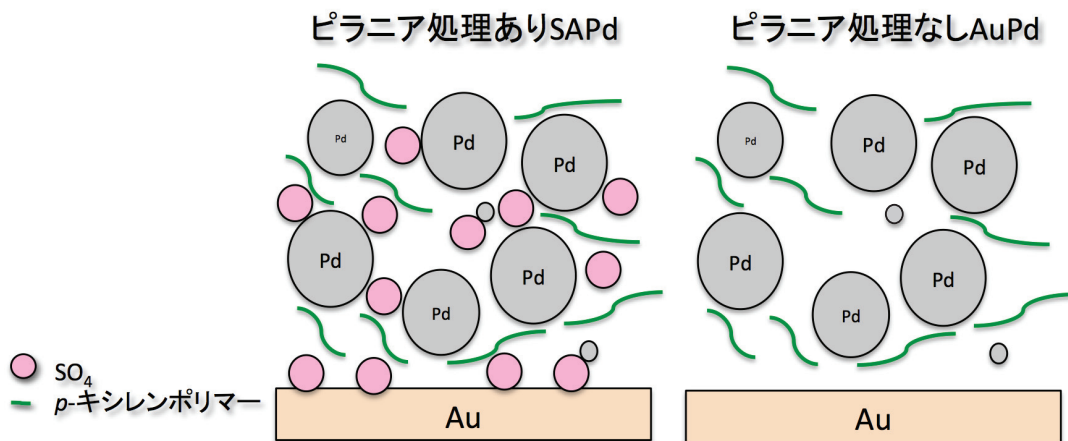


図 3.5: 金基板にピラニア処理を行った場合の金基板上パラジウム触媒 (SAPd) とピラニア処理を行わなかった場合の金基板上パラジウム触媒 (AuPd) の簡略図
金基板へピラニア処理を行った場合、SAPd には SO₄ が存在するが、ピラニア処理を行わなかった AuPd には SO₄ が存在しない。SAPd は Pd の漏洩量の制限や、リリース&キャッチ機構を有しており、再利用が出来る。AuPd は、3 回程度で触媒が劣化するため、再利用性に欠ける。

3.2 金基板上 SO_4 吸着

3.2.1 第一原理計算

SAPd の生成過程の最初の行程として、金基板をピラニア溶液（濃硫酸と過酸化水素水の混合溶液）へ浸すことで、下処理をおこなう（図 3.6）。従来、基板表面に酸化膜や有機物を取り除く為にピラニア処理が行われてきたが、この手順で準備された金基板に SO_4 が吸着する。ピラニア処理後の金基板について着目し、金基板上に SO_4 がどのように吸着するのかを明らかにする。まず、第一原理計算を用いて基板となる Au(111) 上に SO_4 を吸着させ、それぞれの吸着サイトでの構造の全エネルギーを求め、最も安定な金基板上の SO_4 の構造を示す。さらに、金基板上の SO_4 の吸着エネルギーを算出し、考察を述べる。

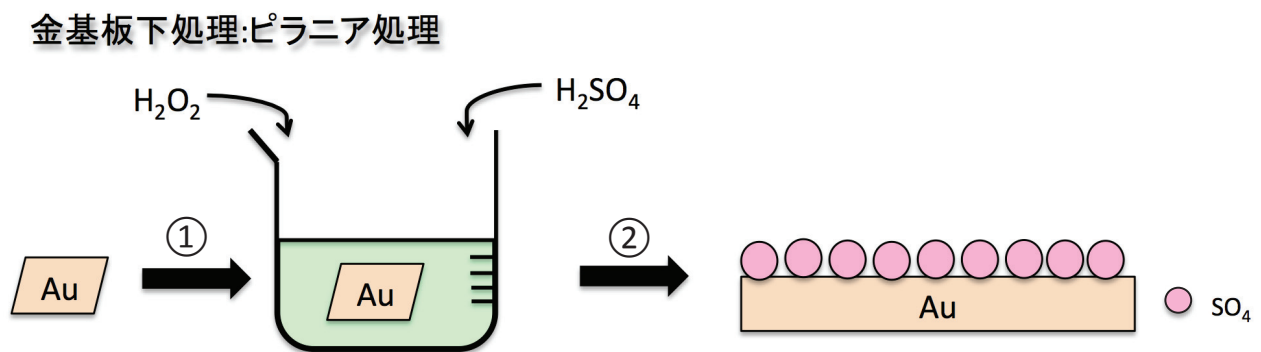


図 3.6: 金基板のピラニア処理の簡略図

金基板へピラニア処理を行うことで金基板上に SO_4 が吸着される。

① 金基板を濃硫酸 (H_2SO_4) と過酸化水素水 (H_2O_2) の混合溶液に浸す。② 水分を落とし基板を乾かす。この行程で SO_4 が金基板に吸着する。

3.2.2 計算条件

LDA 法に基づく第一原理計算を行った。第一原理電子状態計算プログラム VASP(Vienna ab initio simulation package) [91–94] を使用した。擬ポテンシャルは PAW ポテンシャル [74, 95] を用い、Pd 原子に関しては $4d$ 軌道も価電子帯として考慮している。また、平面波基底を用いて、平面波のカットオフエネルギーは 500 eV として計算を行っている。スーパーセルにはスラブモデルを用いて、周期的境界条件を考慮している。Au(2×3) の両表面 3 層を固定して、その他の原子は全緩和させている。吸着させ

る SO₄ は全緩和させて安定構造を計算している。本論文では、吸着エネルギー E_{ad} を以下の様に定義している。

$$E_{ad} = \frac{(E_{Au} + E_{SO_4}) - E_{tot}}{2} \quad (3.1)$$

ここで、 E_{tot} は金の両表面上に SO₄ を吸着した時の全エネルギーで、 E_{Au} 、 E_{SO_4} はそれぞれ、金基板と SO₄ が相互作用していない場合の金基板と SO₄ の全エネルギーである。両表面で計算しているため全体を 2 で割ってる。

3.2.3 計算結果と考察

金基板上 SO₄ の安定構造

まず、Au(111) 上の SO₄ の吸着サイトについて調査する。計算には金表面上への超密な SO₄ 吸着のモデルを検討するために、Au(111)-(2 × 3)、Au(111)-(3 × √3) のスーパーセルを用いた。Au 原子 7 層のモデルを使用した。Au(111)-(2 × 3) 上での SO₄ の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 3 パターンを初期構造として SO₄ 吸着の安定サイトの比較を行った。図 3.7 に Au(111)-(2 × 3) 上の SO₄ の吸着サイトを示す。表面の Au 原子上のサイトである top site(最表面の Au 原子の上)、fcc site(2 層目の Au 原子の上)、hcp site(3 層目の Au 原子の上) をそれぞれ区別して計算を行った結果、SO₄ は全てのパターンにおいて top site で安定となった。SO₄ の構造は 3 つの O 原子が表面の Au 原子と結合する形となり C_{3v} 対称の構造で安定となる。

金基板上に SO₄ が HSO₄ として存在している可能性も挙げられるので、金基板上 SO₄ 吸着と同様にして、金基板上 HSO₄ 吸着の安定構造を調査し、吸着エネルギーを算出している。さらに、金基板上に SO₄ が密に吸着している点を考慮し、被覆率 1.0、0.5 についてそれぞれ安定構造を調査し、SO₄ の吸着エネルギーを算出した。図 3.8 に被覆率 1.0 と 0.5 の場合の SO₄ 吸着 Au(111) の安定構造、図 3.9 に被覆率 1.0 と 0.5 の場合の HSO₄ 吸着 Au(111) の安定構造を示す。ここでの被覆率とは金基板の表面の 6 つの Au 原子に対して SO₄ の吸着している O 原子との比率としている。表 3.2 に SO₄ 吸着 Au(111) と HSO₄ 吸着 Au(111) の場合の原子間距離を示す。SO₄ 吸着 Au(111) の Au-O 間の結合距離は、被覆率 1.0 の構造では、Au-O(a)、Au-O(b)、Au-O(c)、それぞれ 2.12 Å、2.11 Å、2.11 Å であり、被覆率 0.5 の構造では 2.13 Å、2.12 Å、2.13 Å となり Au-O 間に大きな変化は見られなかった。S-O 間の結合距離では、被覆率 1.0 の構造では、S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) は 1.51 Å、1.51 Å、1.52 Å、1.42 Å であり、被覆率 0.5 の構造では、1.52 Å、1.52 Å、1.52 Å、1.42 Å であり、SO₄ の構造にも変化は見られなかった。HSO₄ 吸着 Au(111) の被覆率 1.0 の構造での Au-O 間の結合距離は Au-O(a)、Au-O(b)、Au-O(c) それぞれ、2.26 Å、2.44 Å、2.26 Å であり、被覆率 0.5 の構造では 2.33 Å、2.36

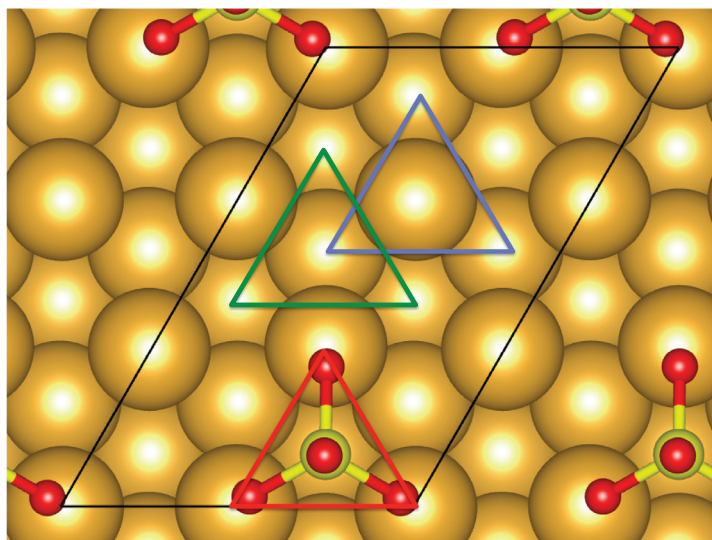


図 3.7: Au(111)-(2 × 3) 上の SO₄ の吸着パターン

SO₄ の吸着サイト (O 原子の位置を示している)(赤)top site(最表面の Au 原子の上)、(青)fcc site(2 層目の Au 原子の上)、(緑)hcp site(3 層目の Au 原子の上) : オレンジ、赤、黄はそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子を表している。

Å、2.32 Å となった。さらに、S-O 間の結合距離では、被覆率 1.0 の構造では、S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) は 1.51 Å、1.51 Å、1.52 Å、1.42 Å であり、被覆率 0.5 の構造では、1.52 Å、1.52 Å、1.52 Å、1.42 Å であり、SO₄ 吸着の場合と同様に SO₄ の構造にも変化は見られなかった。次に、SO₄ と Au(111) 基板上の吸着エネルギーをまとめたものを表 3.1 に示す。被覆率 1.0 の場合は吸着エネルギーが 4.10 Å となり、被覆率 0.5 の場合は 4.47 Å となり、非常に強く基板に吸着することが分かった。さらに、被覆率が小さい方がより強く基板に吸着することが示された。これらの結果、ピラニア処理によって下処理が行われた金基板上に SO₄ が非常にしっかり吸着していることが考えられる (図 3.10)。

表 3.1: 金表面上 SO₄ の被覆率と結合エネルギーの比較

	coverage 1.0	coverage 0.5
Binding energy [eV]	4.10	4.47

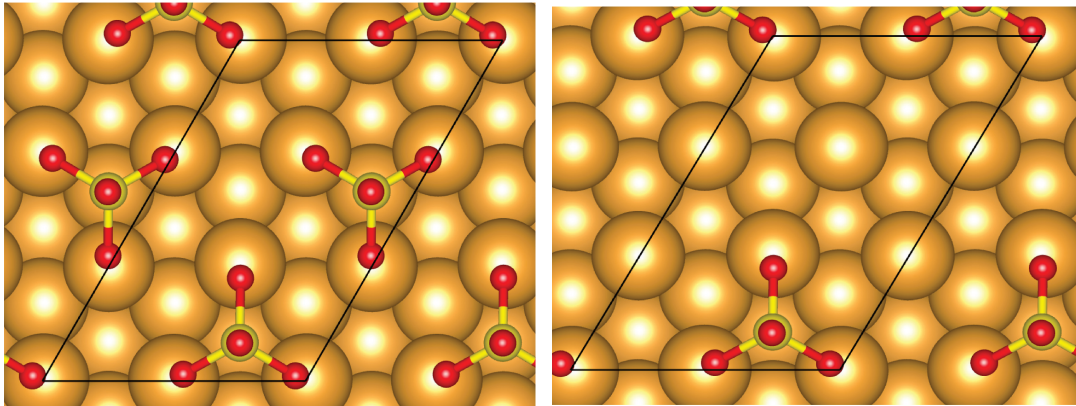


図 3.8: Au(111)-(2 × 3) 上の SO₄ の安定構造

(左) 被覆率 1.0 の SO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。(右) 被覆率 0.5 の SO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。オレンジ、赤、黄はそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子を表している。

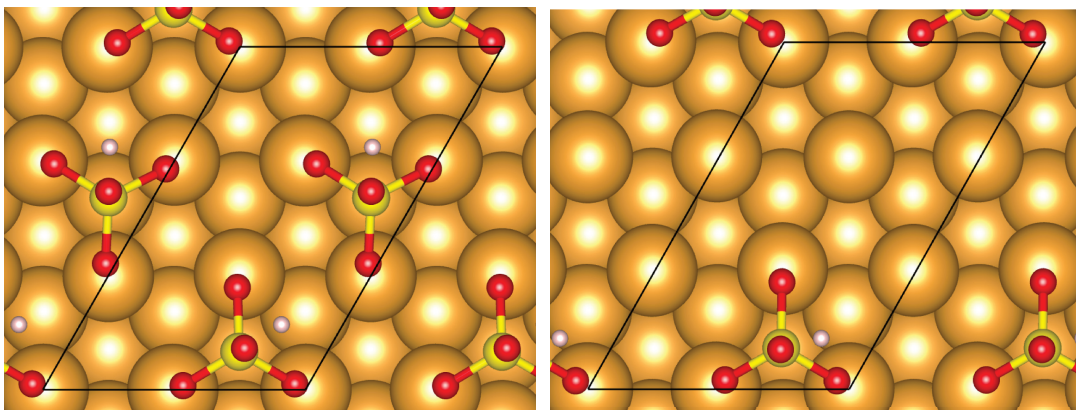
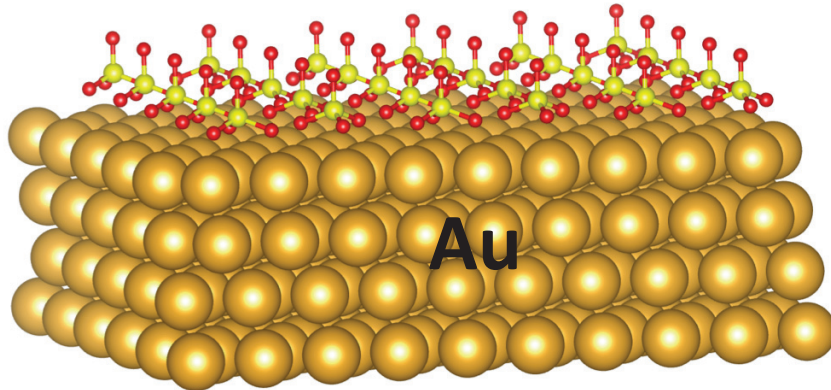


図 3.9: Au(111)-(2 × 3) 上の HSO₄ の安定構造

(左) 被覆率 1.0 の HSO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。(右) 被覆率 0.5 の HSO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。オレンジ、赤、黄、ピンクはそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子、H 原子を表している。

図 3.10: ピラニア処理後の SO₄ が吸着した金基板の構造

オレンジ、赤、黄はそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子を表している。

表 3.2: 金表面上 SO₄ 吸着と金表面上 HSO₄ 吸着の結合距離

	SO ₄ /Au(111)		HSO ₄ /Au(111)	
	coverage 1.0	coverage 0.5	coverage 1.0	coverage 0.5
Au-O(a)	2.12	2.13	2.26	2.33
Au-O(b)	2.11	2.12	2.44	2.36
Au-O(c)	2.11	2.13	2.26	2.32
S-O(a)	1.51	1.52	1.47	1.47
S-O(b)	1.51	1.52	1.45	1.46
S-O(c)	1.52	1.52	1.47	1.47
S-O(d)	1.42	1.42	1.58	1.58
H-O(d)			0.98	0.98

3.3 SO₄ 吸着金基板上への Pd 吸着

3.3.1 第一原理計算

SAPd の生成過程の最初の行程において、ピラニア処理を行うことで金基板上に SO₄ が強く吸着する。さらに、SO₄ が吸着した金基板を酢酸パラジウム [Pd(OAc)₂] と *p*-キ

シレン溶液に浸して 100 °C で 12 時間加熱することで基板に Pd が吸着する (図 3.11)。

しかし、溶液中でどのようにして SAPd の Pd 微粒子が生成されているかは明らかになっておらず、SAPd の生成溶液中での Pd 微粒子の生成メカニズムを第一原理計算を用いて調査することは不可能である。そこで、金基板上に Pd 微粒子が生成された状態についての簡単なモデルを提案し、3つの行程により、金基板上 Pd & SO₄ 吸着について調査を行った (図 3.11)。3つの行程は次の通りである。①SAPd における Pd 微粒子を小さい極限としたモデルを提案する。これより、SO₄ 吸着金基板上に Pd 原子が吸着するモデルについて安定構造を調査し、基板と Pd & SO₄ の吸着エネルギーを算出する。②SAPd における Pd 微粒子を大きい極限としたモデルを提案する。金基板上の 3 nm-8 nm の Pd 微粒子の表面を平面的であると仮定し、パラジウム表面上の SO₄ 吸着について安定な構造を調査し、SO₄ の吸着エネルギーを算出し、Pd 微粒子周りの SO₄ について調査する。③Pd 原子と SO₄ の結合の強さを調査する。

3.3.2 計算結果と考察

金基板上 Pd & SO₄ の安定構造

最初の行程として、SAPd における Pd 微粒子を Pd 原子として小さい極限のモデル (図 3.11 の ①) を提案する。これより、SO₄ 吸着金基板上での Pd 原子の安定構造を第一原理計算を用いて調査した。SO₄ が HSO₄ として存在している可能性についても考慮し、HSO₄ 吸着金基板上の Pd 原子の安定構造も同様に調査した。図 3.12 に被覆率 1.0 と 0.5 の場合の Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の安定構造、図 3.13 に被覆率 1.0 と 0.5 の場合の Pd & HSO₄ 吸着 Au(111) の安定構造を示す。表 3.3 に Pd & SO₄ 吸着 Au(111) と Pd & HSO₄ 吸着 Au(111) の場合の原子間距離を示す。Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の Au-O 間の結合距離は、被覆率 1.0 の構造では、Au-O(a)、Au-O(b)、Au-O(c)、それぞれ 2.38 Å、2.50 Å、2.20 Å であり、被覆率 0.5 の構造では 2.31 Å、2.76 Å、2.29 Å となった。S-O 間の結合距離では、被覆率 1.0 の構造では、S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) は 1.54 Å、1.45 Å、1.48 Å、1.51 Å であり、被覆率 0.5 の構造では、1.57 Å、1.44 Å、1.56 Å、1.43 Å であり、Pd と結合している S-O 間の距離が長くなっていることが確認できる。

さらに、金基板上に Pd と SO₄ の共吸着の場合の吸着エネルギーを算出すると、2.28 eV となり、金基板上 SO₄ 吸着の場合と比較すると基板への吸着エネルギーが小さくなる。

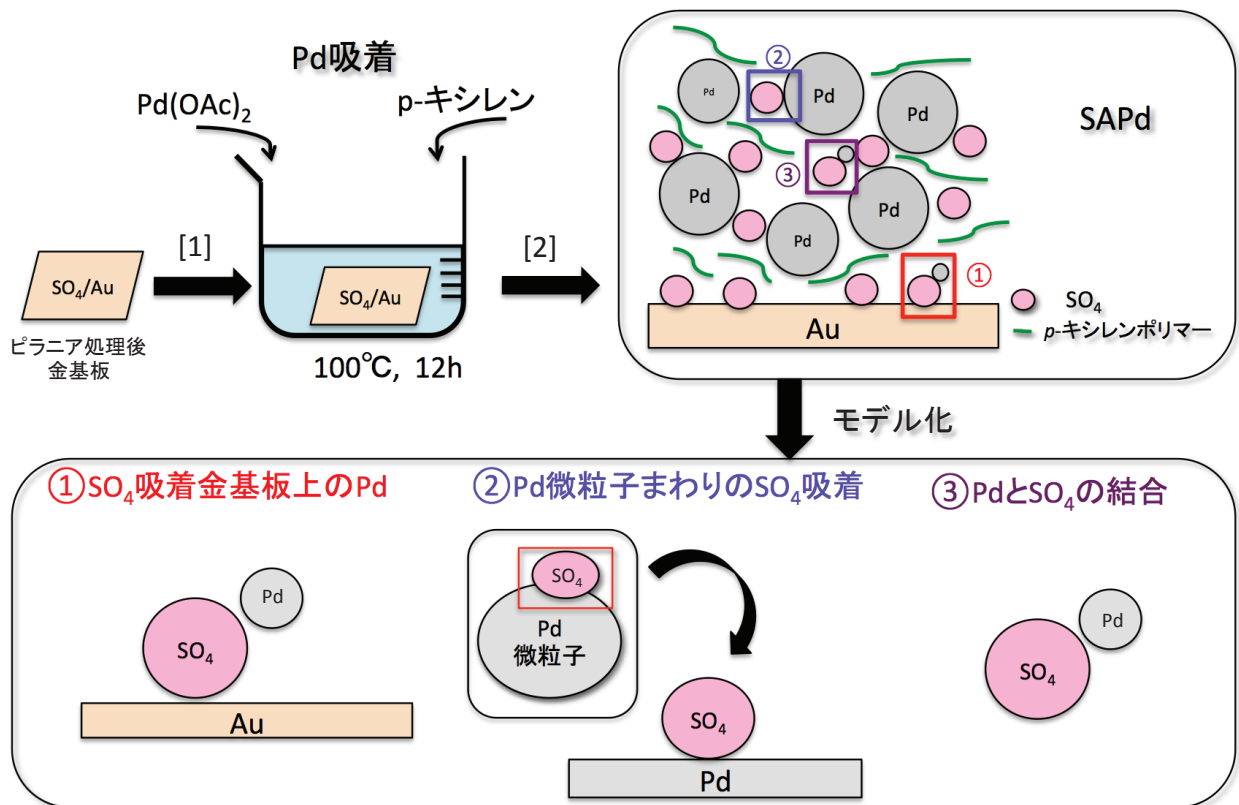


図 3.11: SAPd 生成過程の簡略図と計算モデルの簡略図

[1] ピラニア処理後の金基板を酢酸パラジウム: Pd(OAc)₂ と *p*-キシレン溶液に浸し加熱することで基板にパラジウムが吸着する。[2] 基板に吸着した余分な Pd を取り除き、SAPd が完成する。

SAPd において SO₄ の Pd 微粒子、Au 基板に与える影響を調査するため、3 つの行程にモデル化する。①SAPd における Pd 微粒子を小さい極限としたモデル。②SAPd における Pd 微粒子を大きい極限としたモデル。③Pd 原子と SO₄ の結合の強さを調査する為のモデル。

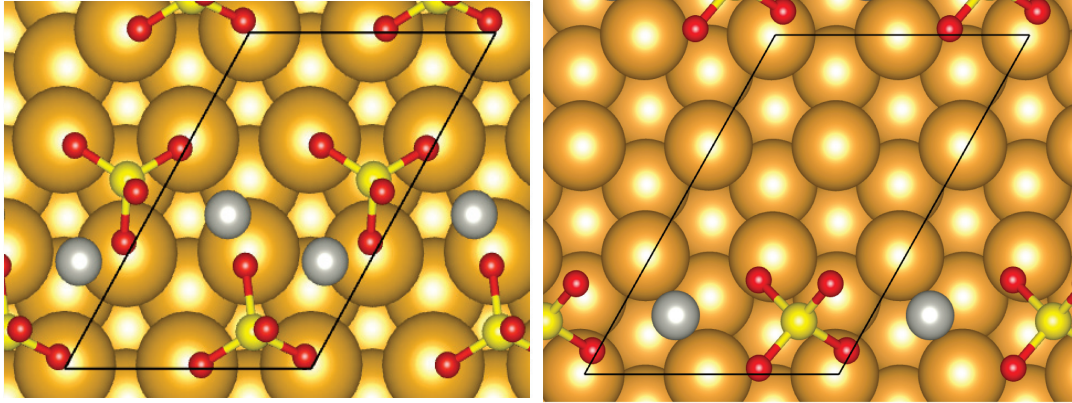


図 3.12: Au(111)-(2 × 3) 上の Pd & SO₄ 吸着の安定構造

(左) 被覆率 1.0 の Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。(右) 被覆率 0.5 の Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。オレンジ、赤、黄、灰色はそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子、Pd 原子を表している。

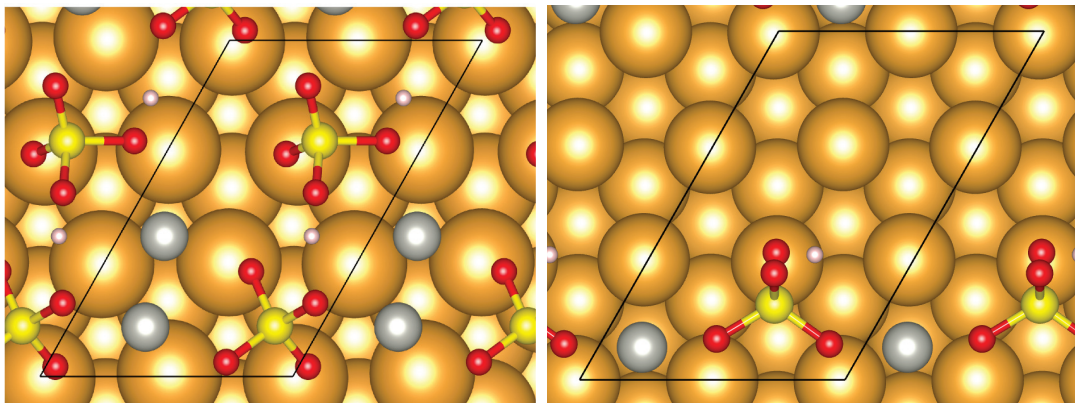


図 3.13: Au(111)-(2 × 3) 上の Pd & HSO₄ 吸着の安定構造

(左) 被覆率 1.0 の Pd & HSO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。(右) 被覆率 0.5 の Pd & HSO₄ 吸着 Au(111) の安定構造。オレンジ、赤、黄、ピンク、灰色はそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子、H 原子、Pd 原子を表している。

表 3.3: 金基板上 Pd & SO₄ 吸着と金基板上 Pd & HSO₄ 吸着の結合距離

	Pd & SO ₄ /Au(111)		Pd & HSO ₄ /Au(111)	
	coverage 1.0	coverage 0.5	coverage 1.0	coverage 0.5
Au-O(a)	2.38	2.31	3.26	2.33
Au-O(b)	2.50	2.76	2.98	3.48
Au-O(c)	2.20	2.29	3.86	3.42
S-O(a)	1.54	1.57	1.51	1.46
S-O(b)	1.45	1.44	1.46	1.46
S-O(c)	1.48	1.56	1.47	1.46
S-O(d)	1.51	1.43	1.51	1.59
H-O(d)			1.03	0.98

パラジウム表面上 SO₄ 吸着

金基板上 Pd の微粒子の形状は球状であり、サイズは 3 nm-8 nm ほどである (図 3.3)。しかし、現時点における計算機性能、計算時間、計算コストといった観点から金基板上で SO₄ に 3 nm-8 nm の微粒子そのものを計算する事は非常に困難である。そこで、まず始めに、3 nm-8 nm サイズのパラジウム微粒子において、表面は平面的であると仮定し、表面のパラジウム上の SO₄ 吸着について調査する。次に、金基板上の SO₄ 吸着と比較する事で SO₄ が金基板上とパラジウム微粒子間の行動を解析する。Au(111)-(3 × √3) と Pd(111)-(3 × √3) 上の SO₄ の吸着エネルギーを比較する。Pd(111) 上の SO₄ の安定サイトは Au(111) と同様で on top site である (図 3.14)。

また、SO₄ の被覆率によって、SO₄ の吸着エネルギーに影響があるか調査した。金基板上の SO₄ の被覆率 1.0、0.5 の場合、さらに、Pd 表面上の SO₄ の被覆率 1.0、0.5 について吸着エネルギーを算出した。金基板上の SO₄ の被覆率が 1.0、0.5 の場合は、それぞれ 4.10 eV、4.47 eV となり、被覆率が大きくなるにつれて、結合エネルギーが小さくなる。ピラニア処理後の金表面には金と SO₄ が 1:3 ほどの比率で吸着されていると考えられており、SO₄ が金基板にしっかりと吸着されていることが考えられる。さらに、Pd 表面上の SO₄ の被覆率 1.0、0.5 の場合は、それぞれ 5.28 eV、5.68 eV となり、金基板と同様に被覆率が大きいほど吸着エネルギーが小さくなる事が確認できる。SAPd に Pd 原

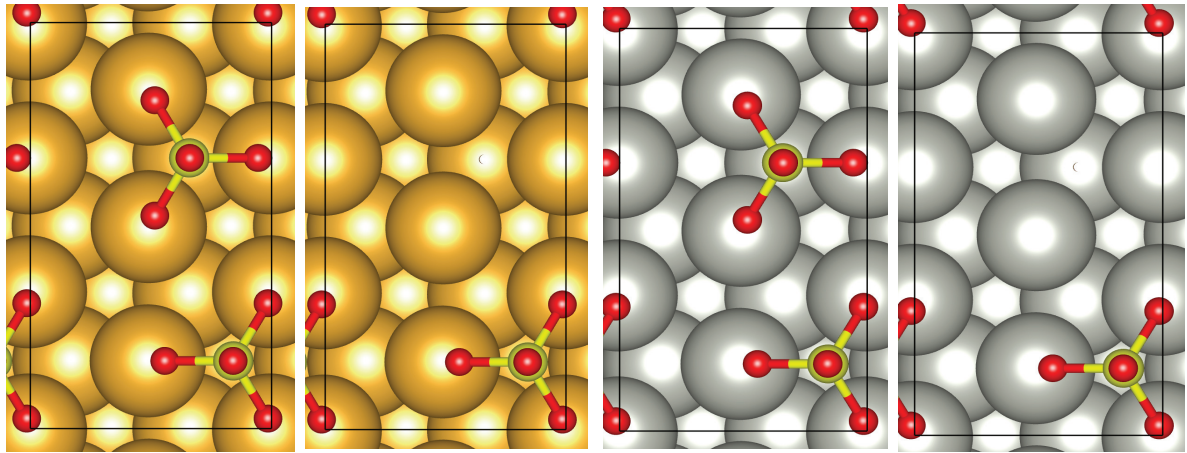


図 3.14: Au(111)、Pd(111) 上の SO₄ の安定構造

(左)Au(111)-(2 × √3) 被覆率 1.0 と 0.5

(右)Pd(111)-(2 × √3) 被覆率 1.0 と 0.5

オレンジ、赤、黄、灰色はそれぞれ Au 原子、O 原子、S 原子、Pd 原子を表している。

子の存在している可能性があるため、SO₄ と Pd 原子との結合エネルギーを算出したところ、Pd 原子と SO₄ は 5.55 eV で非常に強く結合することが示された。

Pd 微粒子の小さい極限として Pd 原子、大きい極限として Pd 表面との SO₄ の吸着エネルギーを算出した結果、SO₄ が Pd と非常に強く吸着することが示され、Pd 微粒子においても SO₄ は強く吸着することが考えられる。さらに、Au 基板と Pd 微粒子では、SO₄ は Pd 微粒子により強く引きつけられることが示された。

3.4 局所状態密度

はじめに、SO₄ 吸着 Au(111) 基板の局所状態密度について示す。図 3.15 は、被覆率 0.5 の場合の Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の表面の Au 原子の *d* 軌道の成分を示している。横軸にエネルギー、縦軸に状態密度をとり、エネルギーの原点はフェルミエネルギー (E_F) にとった。図の 1 段目、2 段目、3 段目、4 段目はそれぞれ 1 層目、2 層目、3 層目、4 層目の Au 原子の局所状態密度を示している。1 層目では、SO₄ が吸着する事で状態密度に変化はみられるが、2 層目、3 層目、4 層目の状態密度は Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) で目立った変化が確認されず、SO₄ 吸着や Pd と SO₄ の共吸着によって下層にまで影響を与えていない事が確認できる。これより、SAPd 生成において影響があるのは表面の Au 原子であり、金基板とし

て金メッキやより薄い基板を使用することが可能であることが示された。

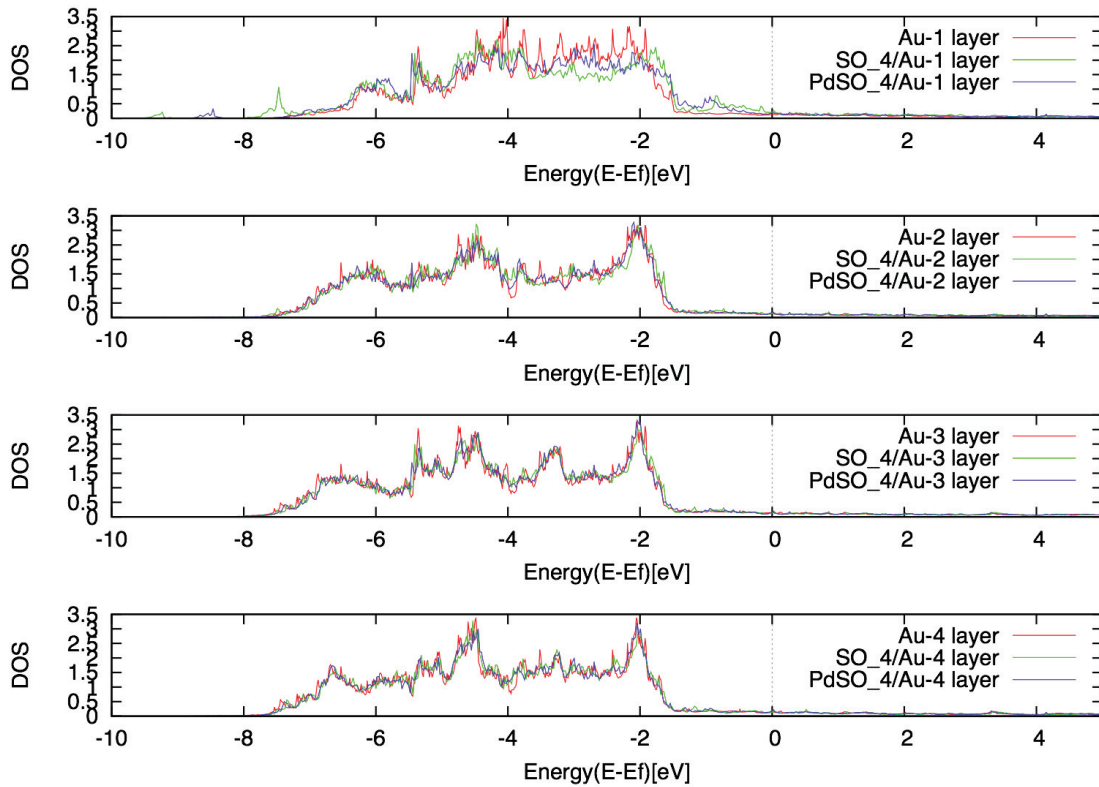


図 3.15: Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の原子層別の局所状態密度 (被覆率 1.0)

上から 1 層目 (表面の Au 原子)、2 層目、3 層目、4 層目の Au 原子の *d* 軌道を表している。(赤)Au(111)-(2 × 3)、(緑)SO₄/Au(111)-(2 × 3)、(青)Pd & SO₄/Au(111)-(2 × 3)。フェルミエネルギーは 0 eV に設定した。

次に、SO₄ の被覆率 1.0 のときの Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) それぞれのの表面の Au 原子の局所状態密度を比較する。図 3.16 は、表面の Au 原子層の *d* 軌道の成分を示している。一層目の Au(111) と SO₄ 吸着 Au(111) を比較すると、-9.5 eV、-7.5 eV、さらにフェルミエネルギー付近に新たなピークが確認できる。SO₄ の O 原子の *p* 軌道と軌道混成が確認できた。Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の場合には同様のピークは確認できなかった。しかし-7 eV 程度のところに僅かなピークが確認できる。これは、

Pd原子の*d*軌道とAu原子の*d*軌道の軌道混成が確認できた。

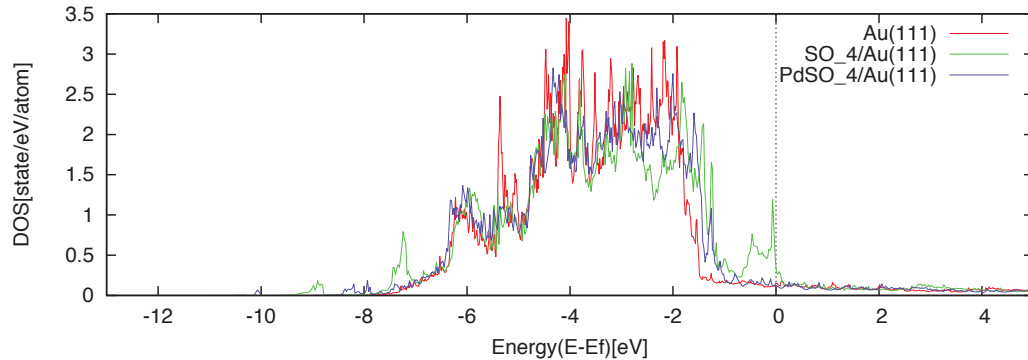


図 3.16: Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の表面の Au 原子の局所状態密度 (被覆率 1.0)

1 層目の Au 原子の *d* 軌道を表している。)

(赤)Au(111)-(2 × 3)、(緑)SO₄/Au(111)-(2 × 3)、(青)Pd & SO₄/Au(111)-(2 × 3)。フェルミエネルギーは 0 eV に設定した。

最後に、SO₄ の被覆率 0.5 のときの Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) それぞれの表面の Au 原子の局所状態密度を比較する。図 3.17 は、表面の Au 原子の *d* 軌道の成分を示している。SO₄ が吸着している Au 原子と吸着していない Au 原子の状態密度を比較する。SO₄ が吸着している Au 原子では、被覆率 1.0 の場合と同様で、-9 eV、-7.5 eV のところに SO₄ 吸着による新たなピークが見られる。さらに、-1 eV のところにも新たなピークが見られた。これは被覆率 1.0 の場合に見られたフェルミエネルギーのピークが低エネルギー方向へシフトしているものである。Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の場合には同様のピークは確認できなかった。しかし-7 eV 程度のところに僅かなピークが確認できる。これは、Pd 原子の *d* 軌道と Au 原子の *d* 軌道の軌道混成が確認できた。そして、SO₄ が吸着していない Au 原子では電子状態に目立った変化は見られない。

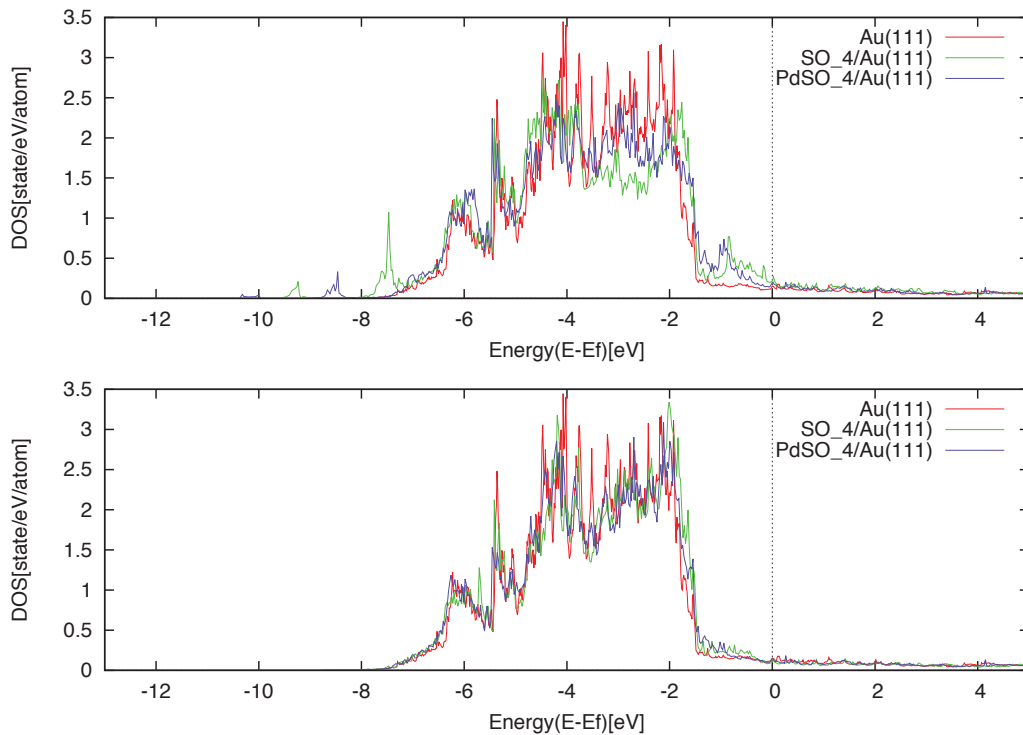


図 3.17: Au(111)、SO₄ 吸着 Au(111)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111) の表面の Au 原子の局所状態密度 (被覆率 0.5)

(上段)SO₄ 吸着の Au の 1 層目の Au 原子の *d* 軌道 (下段)SO₄ 吸着なしの Au の 1 層目の Au 原子の *d* 軌道 (赤)Au(111)-(2 × 3)、(緑)SO₄/Au(111)-(2 × 3)、(青)Pd & SO₄/Au(111)-(2 × 3)。フェルミエネルギーは 0 eV に設定した。

3.5 Bader 電荷密度解析

金表面と SO₄ の電子の移動を解析する為に Bader 法 [96–98] を使用して電荷数を計算した。Au(111)-(2 × 3)、SO₄ 吸着 Au(111)-(2 × 3)、Pd & SO₄ 吸着 Au(111)-(2 × 3) それぞれの電荷数をまとめたものを表 3.4 に示す。Au(111)-(2 × 3) の場合の表面の Au 原子はそれぞれ -0.03 e である。SO₄ 吸着 Au(111)-(2 × 3) の被覆率 1.0 の場合、Au 原子から O 原子へ電子の移動が確認され、Au 原子 (Atom 1, Atom 2, Atom 3, Atom 4, Atom 5, Atom 6) はそれぞれ、+0.23 e、+0.23 e、+0.24 e、+0.24 e、+0.24 e、+0.24 e となり電荷が増えていることがわかる。O 電子は電子を受け取り、O(a)、O(b)、O(c)、O(d)、O(e)、O(f)、O(g)、O(h) はそれぞれ -1.12 e、-1.07 e、-1.12 e、-1.13 e、-1.12 e、-1.06

e、-1.13 e、-1.12 eとなる。S原子は+3.68 eである。そして、被覆率0.5の場合も同様にAu原子からO原子へ電子の移動が確認された。Au原子 (Atom 1, Atom 2, Atom 3, Atom 4, Atom 5, Atom 6) はそれぞれ、+0.20 e、+0.07 e、+0.07 e、+0.19 e、+0.19 e、+0.06 eとなり電荷が増えていることがわかる。SO₄が直接吸着しているAu原子 (Atom1, Atom 4, Atom 5) が大きく電荷が増えていることがわかる。しかし、SO₄が吸着される事でSO₄が直接吸着していないAu原子に対しても電荷の移動が確認できる。よって、SO₄が金表面上に吸着すると、Au原子 (Atom 1, Atom 2, Atom 3, Atom 4, Atom 5, Atom 6) からO原子へ電子が移動することが確認できる。

表3.4: Au(111)、SO₄吸着Au(111)のBader解析の比較

		Excess Charge		
		Au(111)	SO ₄ /Au(111)	
			coverage 1.0	coverage 0.5
Au	Atom 1	-0.03	+0.23	+0.20
	Atom 2	-0.03	+0.23	+0.07
	Atom 3	-0.03	+0.24	+0.07
	Atom 4	-0.03	+0.24	+0.19
	Atom 5	-0.03	+0.24	+0.19
	Atom 6	-0.03	+0.24	+0.06
O	O(a)		-1.12	-1.12
	O(b)		-1.07	-1.10
	O(c)		-1.12	-1.12
	O(d)		-1.13	-1.10
	O(e)		-1.12	
	O(f)		-1.06	
	O(g)		-1.13	
	O(h)		-1.12	
S	S(a)		+3.68	+3.49
	S(b)		+3.68	

3.6 まとめ

第一原理計算を用いてピラニア処理後の金基板上の SO_4 吸着について安定構造を求め、吸着エネルギーを算出した。また、 SO_4 吸着金基板上への Pd 吸着の場合の Pd と SO_4 の共吸着の吸着エネルギーと比較した。さらに、Pd 微粒子まわりの SO_4 を調査する為に、3つの行程によって Pd 微粒子と SO_4 との吸着エネルギーを調べた。まず、Pd 微粒子を小さい極限として考えた場合の SO_4 吸着金基板上 Pd 原子について調査した。次に、Pd 微粒子を大きい極限とした場合の Pd 表面上の SO_4 吸着について調査した。最後は SO_4 と Pd 原子の結合エネルギーを算出した。その結果明らかになった事をここにまとめる。

SO_4 は金表面の Au 原子の on top site での吸着が最安定であり、構造は C_{3v} 対称で安定する。金表面上の SO_4 の被覆率が大きいほど SO_4 の表面への吸着エネルギーは小さくなるが金基板に強く吸着する。さらに Pd と SO_4 が金表面へ共吸着する事で、金基板との吸着エネルギーが弱くなり、金基板上 SO_4 吸着の場合と比較して基板から脱離しやすくなるのがわかるが、 SO_4 と Pd は十分に基板に支持できる。 SO_4 の金基板の吸着エネルギーと比較するとパラジウムの表面 (Pd の微粒子) との吸着エネルギーがより大きく、吸着しやすい。また、Pd 微粒子と SO_4 においても強く吸着する。これより、 SO_4 が Pd 微粒子や Au 基板に与える影響は、Pd を基板に強く支持しすることで反応溶液中に Pd の過剰漏洩を防いでいると考えられる。SAPd 形成に影響を与えている Au 原子は最表面の原子層であり、下層にまで影響を与えていないことが確認でき、SAPd の基板としてより薄い金の基板、金箔や金メッキなどを使用することが可能であると言える。

金基板上に HSO_4 として存在している可能性も考慮し、金表面上 HSO_4 吸着についても同様に安定構造を求め、吸着エネルギーを算出した。その結果、 SO_4 より、吸着エネルギーが小さく、金基板から脱離しやすいことがわかった。さらに Pd と HSO_4 の共吸着では、金基板から離脱しやすくなる。

これら結果、金基板にピラニア処理を行うことで SO_4 が金基板に強く吸着することが示された。さらに、金基板上に Pd を定着させる過程においても SO_4 と Pd が金基板に十分に定着していることが示された。これより、Pd の漏洩量の制限や、リリース&キャッチ機構を有することが出来るパラジウム触媒の基板として、 SO_4 を基板に定着することが出来るかが重要な手がかりとなってくる。そこで、本研究では金基板の代替基板の条件として以下の3点を挙げている。①安価な基板。②ピラニア処理に耐えられる基板。③ SO_4 を吸着させることが出来る基板。これらの条件の下に金の代替基板を提案する。

第 4 章

グラフェン基板上への SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算

4.1 はじめに

グラフェンとは層状物質グラファイト (黒鉛) の 1 層分のことで、炭素原子の六員環が連なって平面状になった理想的な 2 次元材料である。グラフェンの炭素間は sp^2 混成軌道をつくり、 σ 結合と呼ばれる強い結合である。また、結合に寄与しない $2p_z$ 軌道は π 結合を形成する。1 層のグラフェンが発見されたのは比較的最近のことで、同時に非常に優れた電氣的・熱的性質を持つことが明らかとなった [99–101]。この「グラフェンに対する新奇な実験 (groundbreaking experiments)」についてマンチェスター大学の A. Geim, K. Novoselov の両教授に 2010 年のノーベル物理学賞が与えられたことは記憶に新しい。グラフェンは、驚くべき物理特性により将来のエレクトロニクス材料として非常に注目されている。さらに、広い表面積、機能化・生産の容易さ、ユニークな物理的・化学的性質により、機能的なナノ材料を準備するための理想的な基盤をつくりだすことができることで、ナノ粒子作成のための基板としても注目されている [102–117]。ここ数年でこの分野における研究は、ポリマー、酸化物、グラフェン上 Pt ナノ粒子 [118]、グラフェン上ポリマー・ナノ合成物 [119]、酸化グラフェン上酸化マンガン [120] や窒素に置換したグラフェン上の金属ナノ粒子 [121] などが報告されている。機能的なナノ材料を備えたグラフェンは新しい特性を産み出すであろうと考えられている。これまでの研究で報告されている、酸化グラファイト上にナノクラスターサイズのパラジウム触媒の研究に着目すると、これら研究の共通する点は金基板同様に硫酸であったり、ドデシル硫酸ナトリウムを使用して酸化グラファイトの下処理が行われている [102–105, 113]。さらに、グラフェン上の様々な原子吸着の研究 [122–129] により、グラフェン上の Pd の単原子吸着では O 原子と比較

すると吸着エネルギーは小さいことが挙げられている。

そこで本研究では、SAPd の場合に行われている表面処理であるピラニア処理をグラファイトもしくはグラフェンへも行うことで、グラフェン上へ SO_4 を定着させることが可能か、さらに、金の代替基板としてグラフェンを使用可能かについて調査する (図 4.1)。まず、SAPd と同様に Pd の放出量の制限やキャッチ&リリース機構を兼ね備える Pd 触媒の基板として SO_4 が基板へ吸着することが出来るかが非常に重要である。そこで、第一原理計算を用いて SO_4 がグラフェン上に定着するか調査し、グラフェン基板と SO_4 の相互作用、 SO_4 吸着グラフェン上 Pd の吸着についても同様に調査する。

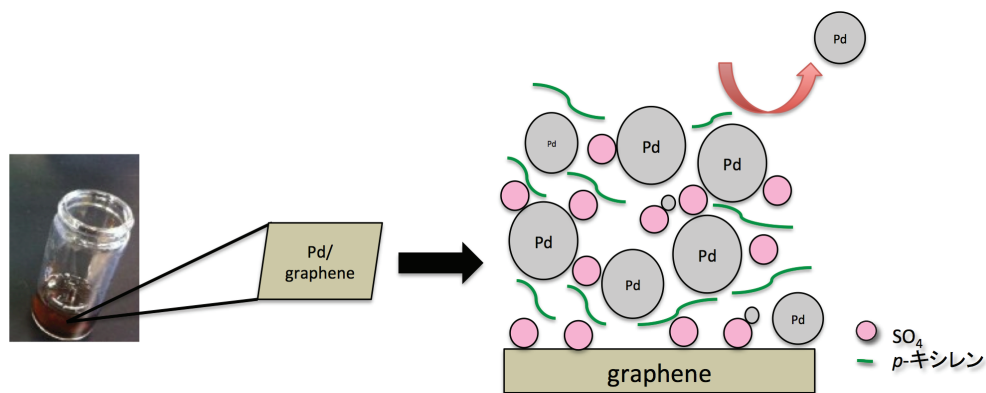


図 4.1: グラフェン基板上 Pd 触媒のイメージ図

グラフェン上に SO_4 が吸着可能であるならば、SAPd と同様にして基板上に Pd 微粒子形成が考えられる。

4.2 計算条件

LDA 法 [130] に基づく第一原理計算を行った。第一原理電子状態計算プログラム VASP (Vienna ab initio simulation package) [91–94] を使用した。擬ポテンシャルは PAW ポテンシャル [74, 95] を用い、Pd 原子に関しては $4d$ 軌道も価電子帯として考慮している。また、平面波基底を用いて、平面波のカットオフエネルギーは 500 eV として計算を行っている。スーパーセルにはスラブモデルを用いて、周期的境界条件を考慮している。グラフェンは (3×3) のセルを用いて 1 つの原子を固定して、その他の原子は全緩和させている。吸着させる SO_4 と Pd 原子は全緩和させて安定構造を計算している。本論文では、 SO_4 の吸着エネルギー E_{ad} 、Pd と SO_4 の共吸着による吸着エネルギー E_{co-ad}

をそれぞれ定義している。

$$E_{ad} = (E_{gra} + E_{SO_4}) - E_{tot}(SO_4) \quad (4.1)$$

$$E_{co-ad} = (E_{gra} + E_{Pd \& SO_4}) - E_{tot}(Pd \& SO_4) \quad (4.2)$$

ここで、 $E_{tot}(SO_4)$ はグラフェン上に SO₄ を吸着した時の全エネルギーで、 E_{gra} 、 E_{SO_4} はそれぞれ、グラフェンと SO₄ が相互作用していない場合のグラフェンと SO₄ の全エネルギーである。そして、 $E_{tot}(Pd \& SO_4)$ は Pd と SO₄ がグラフェン上に共吸着した時の全エネルギーであり、 $E_{Pd \& SO_4}$ は、グラフェンとは相互作用をしていない場合の全エネルギーである。

金基板同様に Pd 触媒の基板として使用することが可能かを調査する為に、2つの行程に分け解析していく (図 6.1)。① グラフェン基板上的 SO₄ の吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。② SO₄ 吸着グラフェン上の Pd 原子吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。ここでは、Pd 微粒子の小さい極限を Pd 原子として SO₄ 吸着グラフェン上でモデル化している。

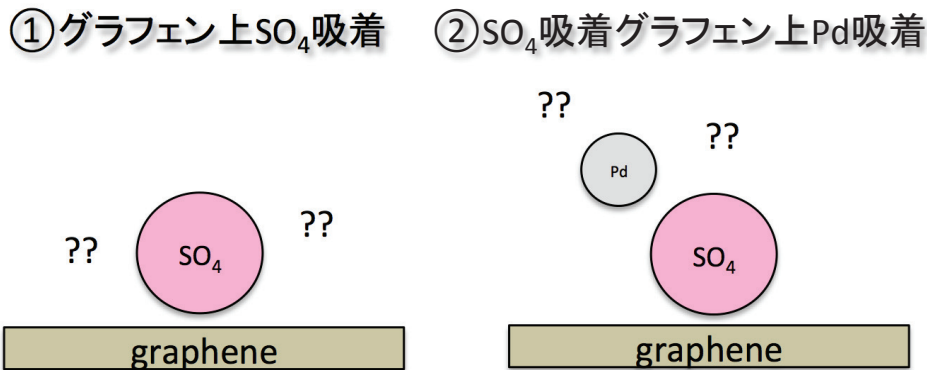


図 4.2: グラフェン基板上 SO₄ 吸着と SO₄ 吸着グラフェン基板上の Pd 吸着の簡略図

① グラフェン基板上的 SO₄ の吸着モデル。② SO₄ 吸着グラフェン上の Pd 原子吸着のモデル。Pd 微粒子の小さい極限として Pd 原子でモデル化。

4.3 グラフェン上 SO₄ 吸着

4.3.1 計算結果と考察

計算にはグラフェン (3 × 3) のスーパーセルを用いた。グラフェン (3 × 3) 上での SO₄ の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 4 パターンを初期構造として SO₄ の安定サ

イトを検討した。パターンは図 4.3 の (A)~(D) の様に設定した。グラフェンの C 原子上のサイトである top site、hollow site、bridge site を検証に用いた。

- (A) O 原子は C 原子の bridge site、S 原子は C 原子よりわずかにずれた位置
- (B) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は hollow site
- (C) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は C 原子の on top site
- (D) O 原子は C 原子の hollow site、S 原子は C 原子の on top site

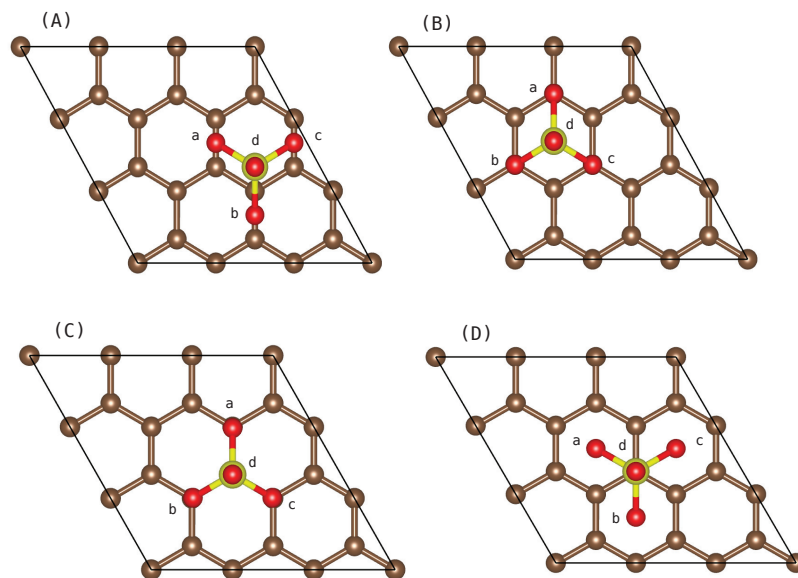


図 4.3: グラフェン上 SO_4 の吸着パターン

茶、赤、黄色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子を表している。

初期構造と構造緩和後の構造を表 4.1 に示す。初期構造 (A) は緩和計算後に構造 (C) で安定な構造となり、その他の構造は初期構造から大きな変化は見られなかった。グラフェン上でのすべての SO_4 の構造は 3 つの O 原子が表面に吸着し、 C_{3v} 対称の構造で安定となる傾向が見られる。グラフェン上で SO_4 の最も安定な構造は構造 (C) であり、3 つの O 原子が C 原子に吸着した構造で安定となる。吸着エネルギーは構造 (B)、構造 (C)、構造 (D) それぞれ 1.50 eV、1.61 eV、1.51 eV となり構造 (C) では、他の構造より SO_4 がグラフェンにより強く吸着する。構造緩和後の構造の SO_4 とグラフェンとの結合距離を表 4.2 に示す。 SO_4 分子の S 原子と O 原子 (a-c) の結合距離はそれぞれ 1.47 Å で S 原子

と O 原子 (d) の結合距離は 1.45 Å であり、全ての構造で SO₄ の構造に変化は見られなかった。C 原子と O 原子 (a-c) の結合距離は、構造 (B)、構造 (C)、構造 (D) でそれぞれ 3.01 Å、2.60 Å、2.64 Å である。結合距離が短い原子は結合エネルギーが大きく、吸着原子が強く表面に吸着している事がわかる。SO₄ の S 原子と SO₄ 直下の C 原子との原子間距離は構造 (B)、構造 (C)、構造 (D) でそれぞれ 3.48 Å、3.46 Å、3.46 Å であり、大きな変化は見られない。これより、グラフェン上に SO₄ は十分強く吸着することが出来る。

表 4.1: グラフェン上 SO₄ の初期構造と緩和計算後の構造と吸着エネルギー

Starting structure	Final structure	Adsorption energy [eV]
configuration A	configuration C	1.61
configuration B	configuration B	1.50
configuration C	configuration C	1.61
configuration D	configuration D	1.51

表 4.2: SO₄ 吸着グラフェンの原子間距離

SO ₄ /graphene	Bond length [Å]		
	S-O	C-O	S-C
configuration B	S-O(a):1.47	C-O(a):3.01	3.48
	S-O(b):1.47	C-O(b):3.01	
	S-O(c):1.47	C-O(c):3.01	
	S-O(d):1.45		
configuration C	S-O(a):1.47	C-O(a):2.60	3.46
	S-O(b):1.47	C-O(b):2.60	
	S-O(c):1.47	C-O(c):2.60	
	S-O(d):1.45		
configuration D	S-O(a):1.47	C-O(a):2.64	3.46
	S-O(b):1.47	C-O(b):2.64	
	S-O(c):1.47	C-O(c):2.65	
	S-O(d):1.45		

4.4 SO₄ 吸着グラフェン上への Pd 吸着

4.4.1 計算結果と考察

最も安定だったSO₄ 吸着グラフェン(3 × 3)の構造(C)上でのPdの安定吸着位置を決定する為に、考えられる6パターンを初期構造として調査した。パターンは図4.4の(a)~(f)の様に設定した。ここでは、様々なbridge site、top site、hollow siteをC原子上で区別している。

- (a) Pd原子はSO₄分子のO原子のbridge site
- (b) Pd原子はC原子のbridge site
- (c) Pd原子はC原子のbridge site(O原子の近く)
- (d) Pd原子はC原子のhollow site(2つのO原子)
- (e) Pd原子はC原子のhollow site(1つのO原子)
- (f) Pd原子はSO₄分子のon top site

表 4.3: Pd & SO₄ 吸着グラフェンの結合距離

Pd & SO ₄ /graphene	Length [Å]					
	S-O	C-O	S-C	Pd-C	Pd-O	S-Pd
	S-O(a):1.55	C-O(a):2.95	3.62	3.99	1.97	2.65
	S-O(b):1.56	C-O(b):2.87		4.08	1.96	
	S-O(c):1.43	C-O(c):4.00				
	S-O(d):1.43	C-O(d):4.90				

SO₄が吸着したグラフェン上でのPdの最も安定な構造を図4.5に示す。Pd原子は2つのO原子に挟まれる様にして安定している。表4.5よりそれぞれの結合距離を比較すると、S-O間の結合距離はS-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d)それぞれ1.55 Å、1.56 Å、1.43 Å、1.43 ÅとなりPdの隣接のO原子はS-O(a)、S-O(b)間の結合距離が長くなっている。C原子のon top siteで安定していたSO₄はbridge siteが安定となりC-O間の結合距離はC-O(a)、C-O(b)、C-O(c)、C-O(d)はそれぞれ2.95 Å、2.87 Å、4.00 Å、4.90 Åとなりグラフェン上SO₄吸着の場合と比較すると、SO₄とグラフェンのC-O間

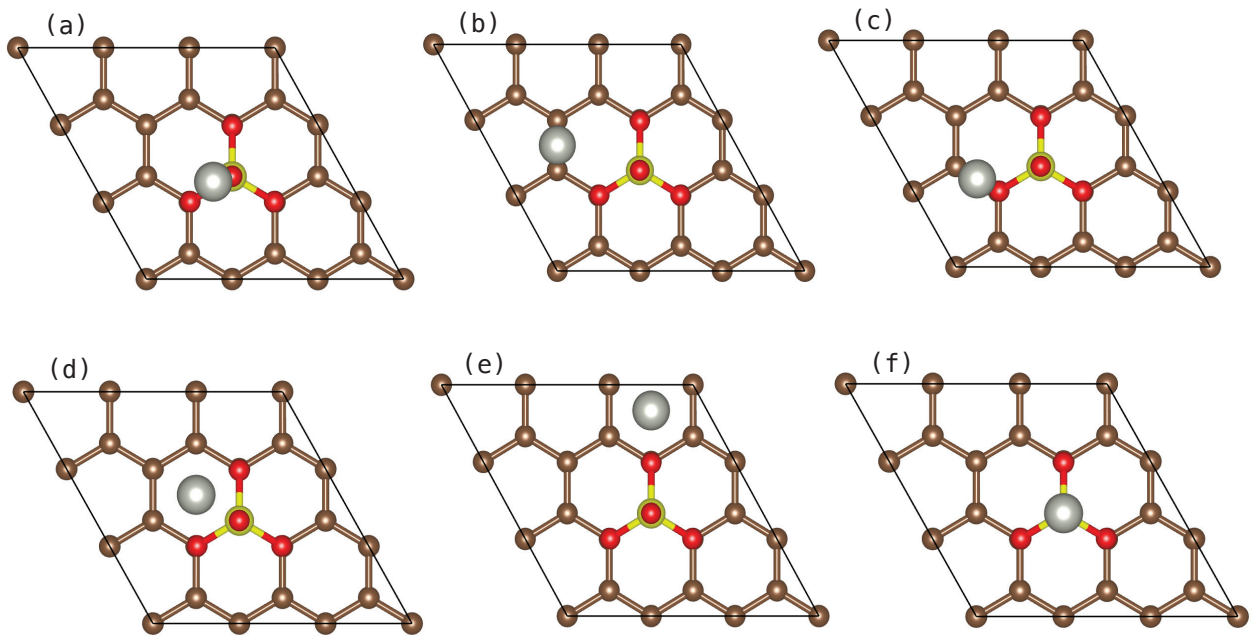


図 4.4: SO₄ 吸着グラフェン上の Pd の吸着パターン

茶、赤、黄、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、Pd 原子を表している。

の距離は長くなる結果となった。Pd-O 間の結合距離は Pd-O(b)、Pd-O(d) はそれぞれ 1.97 Å、1.96 Å であり、S-C、Pd-S はそれぞれ 3.62 Å、2.65 Å である。Pd-C 間の結合距離は Pd-C(b)、Pd-C(d) はそれぞれ 3.99 Å、4.08 Å である。グラフェン上の Pd 単原子吸着の場合では、Pd は C-C 間の bridge site で安定し、吸着エネルギーは 1.91 eV となった。さらに Pd-C 間の結合距離は、2.10 Å となり、グラフェン上への Pd 単原子吸着とは異なる結果が得られた。最安定構造の図 4.5 と照らし合わせると、Pd は O(b) と O(d) と結合し、SO₄ の S-O(b) と S-O(c) の結合距離が長くなっている。また、SO₄ とグラフェン基板との結合である C-O 間の結合距離が長くなることを確認できる。さらに、グラフェン基板上の Pd と SO₄ の共吸着による吸着エネルギーを算出したところ、0.46 eV であった。これより、SO₄ 吸着の場合と比較すると Pd と SO₄ の共吸着では、基板に Pd と SO₄ が弱く吸着することが分かった。これより、Au の代替基板としてグラフェンを使用すると Pd の放出量が増えるなどの可能性が考えられる。

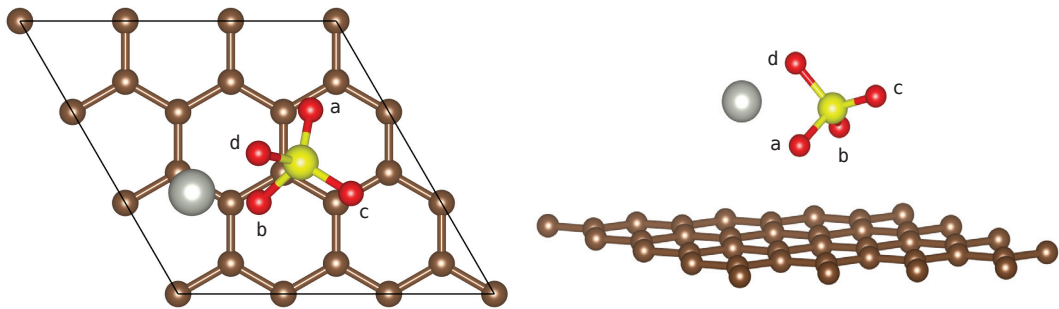


図 4.5: グラフェン上の Pd & SO_4 の安定構造

(左) 上面図 (右) 側面図: 茶、赤、黄、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、Pd 原子を表している。

4.5 局所状態密度

次に、グラフェン上への SO_4 吸着の場合についての電子状態について示す。図 4.6 はピュアなグラフェンの C 原子の s 軌道と p 軌道 (p_x , p_y , p_z) の成分とグラフェン上に SO_4 が吸着したときの C 原子の s 軌道と p 軌道 (p_x , p_y , p_z) の成分を示している。横軸にエネルギー、縦軸に状態密度をとり、エネルギーの原点はフェルミエネルギー (E_F) にとった。図 4.6 から分かるようにグラフェンの C 原子の p_x , p_y 成分は縮退している。 SO_4 が吸着する事で C 原子の p_z 成分の -7.5 eV、-5.4 eV、-2.0 eV、フェルミレベル付近のところに SO_4 吸着によるピークが確認できる。

次に、グラフェン上への Pd & SO_4 の共吸着の場合の電子状態について示す。図 5.9 は SO_4 が吸着しているグラフェン上へ Pd 原子が吸着したときのグラフェン C 原子の s 軌道と p 軌道 (p_x , p_y , p_z) の成分を示したものである。ピュアなグラフェン、 SO_4 吸着グラフェンと同様に p_x , p_y は縮退していることが分かる。さらに、Pd 存在下では SO_4 吸着によって確認されていたフェルミレベル付近に見られていた目立ったピークがなくなり、 SO_4 の O 原子の p 軌道との軌道混成による細かなピークが確認できた。ピュアなグラフェンの状態密度と比較すると、フェルミレベルがバレンスバンド側へシフトしていることが確認できる。図 5.9 は SO_4 吸着グラフェン上の Pd の場合の電子状態を示している。Pd に隣接している O 原子の p 軌道と Pd 原子の d 軌道を示している。これより、Pd と SO_4 の混成軌道がみられ、Pd と SO_4 の結合が確認できる。

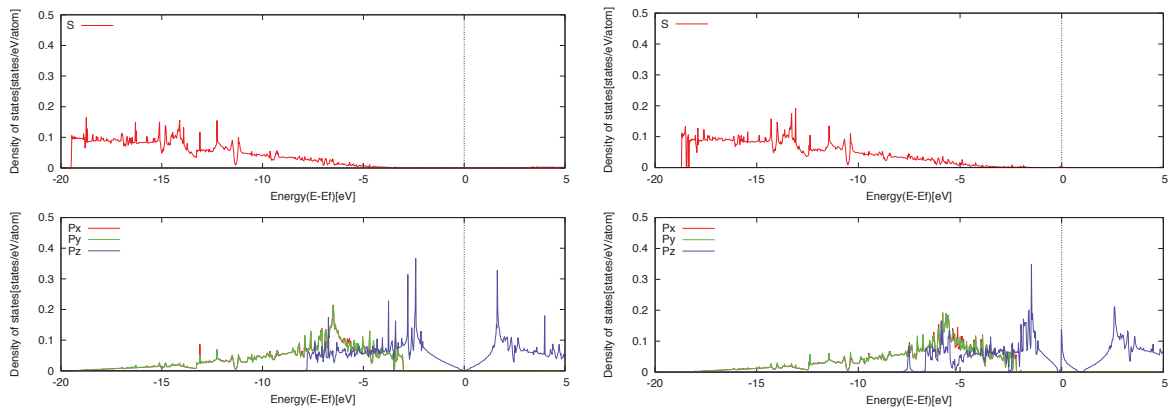


図 4.6: グラフェン、 SO_4 吸着グラフェンの局所状態密度 (C 原子)

(左) グラフェンの局所状態密度 (右) SO_4 吸着グラフェンの局所状態密度

上段は s 軌道、下段は p_x 軌道 (赤)、 p_y 軌道 (緑)、 p_z 軌道 (青) を示している。

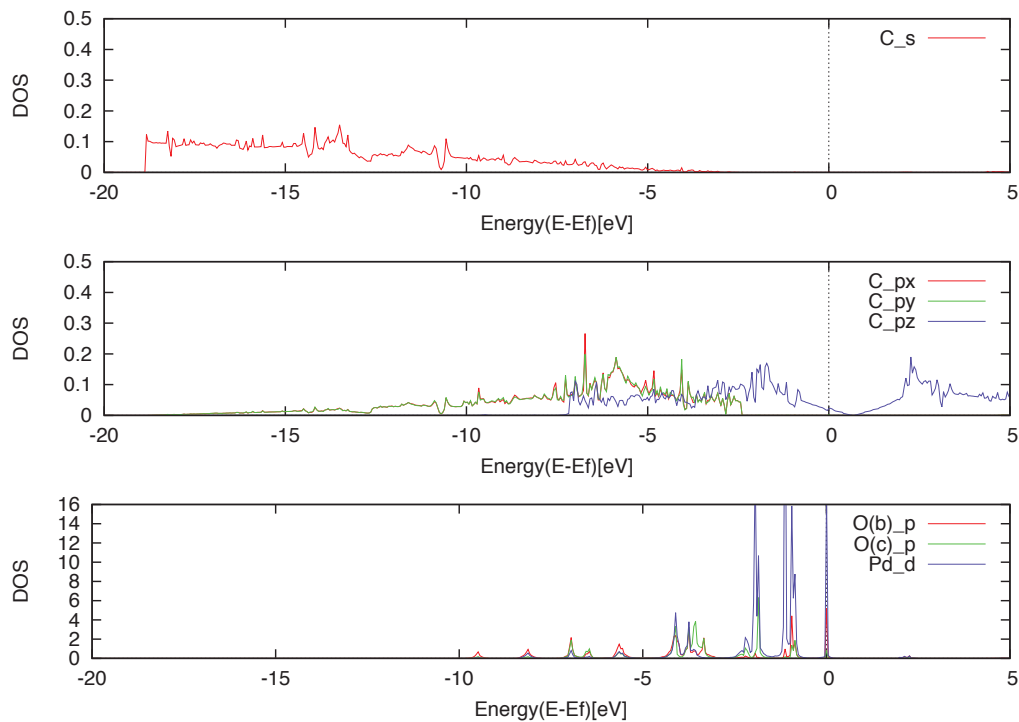


図 4.7: Pd & SO_4 吸着グラフェンの局所状態密度

上段は C 原子の s 軌道、下段は C 原子の p_x 軌道 (赤)、 p_y 軌道 (緑)、 p_z 軌道 (青)、下段は O(b) 原子の p 軌道 (赤)、O(c) 原子の p 軌道 (青)、Pd 原子の d 軌道を示している。

4.6 グラフェン上 HSO_4 吸着、 HSO_4 吸着グラフェン上への Pd 吸着

グラフェン上に SO_4 が HSO_4 として存在している点も考慮し、 SO_4 吸着の場合と同様にグラフェン上の HSO_4 吸着について安定構造を求め、吸着エネルギーを算出した。 HSO_4 吸着の初期構造は SO_4 吸着において最も安定であった構造 (C) の on top site に H 原子を吸着した構造を設定した。図 4.8 はグラフェン (3×3) 上の HSO_4 吸着の安定構造と HSO_4 吸着グラフェン (3×3) 上の Pd の安定構造である。各々の結合距離を表 4.4 に示す。グラフェン上 SO_4 吸着場合の C-O 間の結合距離は C-O(a)、C-O(b)、C-O(c) それぞれ 2.79 Å、2.80 Å、2.77 Å なのに対して、 HSO_4 吸着グラフェン上の Pd は 3.10 Å、4.56 Å、3.04 Å と長くなっている事がわかる。

S-O 間の結合距離は HSO_4 吸着グラフェンの場合、S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) それぞれ 1.45 Å、1.44 Å、1.45 Å、1.59 Å が Pd が吸着する事で、1.42 Å、1.48 Å、1.42 Å、1.69 Å となり、特に Pd に吸着している O(d) 原子との結合距離は長くなっていることが分かる。

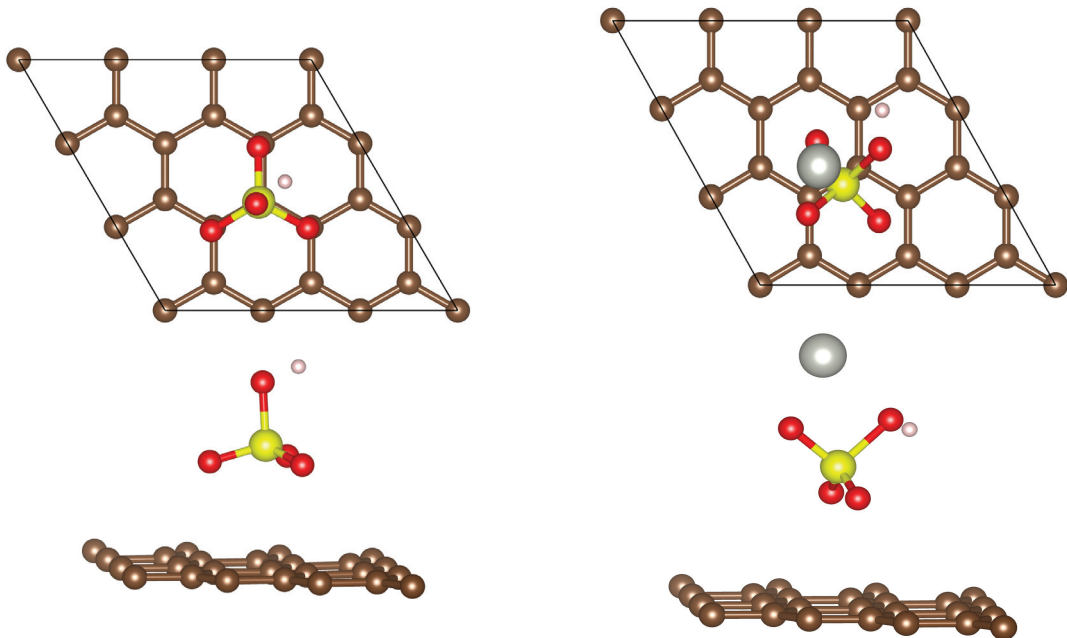


図 4.8: グラフェン上 HSO_4 、Pd & HSO_4 の安定構造

茶、赤、黄、ピンク、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、H 原子、Pd 原子を表している。

表 4.4: HSO₄ 吸着グラフェン、Pd & HSO₄ 吸着グラフェンの結合距離

	Bond length [Å]				
	S-O	C-O	S-C	Pd-O	H-O
HSO ₄ /graphene	S-O(a):1.45	C-O(a):2.79	3.20		0.98
	S-O(b):1.44	C-O(b):2.80			
	S-O(c):1.45	C-O(c):2.77			
	S-O(d):1.59				
Pd & HSO ₄ /graphene	S-O(a):1.42	C-O(a):3.10	3.62	Pd-O(a):3.51	
	S-O(b):1.48	C-O(b):4.56		Pd-O(b):2.08	0.98
	S-O(c):1.42	C-O(c):3.04		Pd-O(d):2.22	
	S-O(d):1.69				

4.7 Bader 電荷密度解析

グラフェン上の SO₄ 吸着、SO₄ と Pd の共吸着における電子の移動を解析する為に Bader 法 [96–98] を使用して電荷数を計算した。グラフェン、SO₄ 吸着グラフェン、Pd & SO₄ 吸着グラフェン、それぞれの電荷数をまとめたものを表 4.5 に示す。グラフェンの C 原子の電荷数はそれぞれ +0.03 e と -0.03 e である。グラフェン上に SO₄ を吸着すると、SO₄ が吸着している C 原子、C(Atom8), C(Atom14), C(Atom15) はそれぞれ、+0.04 e, +0.09 e, +0.03 e となり C 原子から O 原子 O(a), O(b), O(c) へそれぞれ電子が移動していることが分かる。グラフェン基板から SO₄ へと 0.63 e の電子の移動が確認できた。さらに、SO₄ が吸着されたグラフェンへ Pd を吸着すると、O(a), O(b) 原子は +1.32 e, +1.30 e であり、C 原子からの電子の移動は SO₄ 吸着グラフェンの場合より増加しているが、O(c), O(d) はそれぞれ、-1.05 e, -1.04 e となり減少していることが確認できる。さらに、グラフェン基板から SO₄ と Pd 原子へ 0.23 e の電子の移動が確認できた。SO₄ 吸着グラフェンの場合と比較すると、基板からの電子の移動は少なくなっている。

表 4.5: グラフェン、SO₄ 吸着グラフェン、Pd & SO₄ 吸着グラフェンの Bader 解析の比較

	Excess Charge		
	graphene	SO ₄ /graphene	Pd & SO ₄ /graphene
Atom 1	-0.03	+0.01	+0.06
Atom 2	-0.03	+0.08	+0.05
Atom 3	-0.03	+0.07	+0.06
Atom 4	+0.03	+0.12	-0.03
Atom 5	+0.03	-0.01	-0.04
Atom 6	+0.03	-0.02	-0.04
Atom 7	-0.03	+0.07	+0.06
Atom 8	-0.03	+0.04	+0.07
Atom 9	-0.03	+0.07	+0.06
Atom 10	+0.03	-0.01	-0.04
Atom 11	+0.03	-0.01	-0.02
Atom 12	+0.03	-0.01	-0.03
Atom 13	-0.03	+0.08	+0.06
Atom 14	-0.03	+0.09	+0.05
Atom 15	-0.03	+0.03	+0.07
Atom 16	+0.03	-0.01	-0.04
Atom 17	+0.03	-0.01	-0.04
Atom 18	+0.03	+0.06	-0.03
O(a)		-1.15	-1.32
O(b)		-1.15	-1.30
O(c)		-1.15	-1.05
O(d)		-1.06	-1.04
S		+3.87	+3.75
Pd			+0.74

4.8 まとめ

グラフェンを金基板と同様にパラジウム触媒の担体として使用することが出来るかを調査するために、第一原理計算を用いてグラフェン上の SO_4 吸着、さらに SO_4 吸着グラフェン上の Pd 吸着について、安定構造、吸着エネルギー、電子状態の変化、電荷密度解析を行った。

はじめにグラフェン上へ SO_4 の吸着計算を実行し、以下の知見を得た。グラフェン上の SO_4 の最も安定な構造は構造 (C) である。グラフェン上の SO_4 の安定な吸着サイトは C 原子の on top site であり、 SO_4 の 3 つの O 原子が C 原子上に C_{3v} 構造で安定となる。S 原子も C 原子の on top site に位置している。この場合の SO_4 の吸着エネルギーは 1.61 eV ほどでグラフェンに吸着している。グラフェンの C 原子の p 軌道と SO_4 の O 原子の p 軌道に軌道混成が確認でき、グラフェン上へ SO_4 の吸着が確認できる。さらに電荷密度解析を行うことで、グラフェン基板から SO_4 へ 0.63 e ほど電子が移動していることが確認できた。

次に SO_4 吸着グラフェンの構造 (C) 上 Pd の吸着計算を実行し、Pd 存在下でグラフェン上の SO_4 の構造が得られた。 SO_4 吸着グラフェンでは SO_4 は B 原子の上で安定であったが、Pd を吸着させる事で SO_4 は bridge site で安定し、さらに Pd が SO_4 の 2 つの O 原子の間の位置で安定であった。Pd は SO_4 と結合する事でグラフェンとの吸着エネルギーが 0.46 eV と小さくなり、基板から脱離しやすくなることが考えられる。

さらに、 HSO_4 としてグラフェン上に吸着する可能性を考慮し、安定構造を求め、Pd 存在下での吸着エネルギーを求めたところ、Pd と HSO_4 の共吸着では SO_4 よりも基板から脱離しやすい事が分かった。

これらの結果、グラフェン基板に SO_4 は十分に吸着することが出来ることが示され、金基板同様に Pd の放出量の制限やリリース&キャッチ機構を有することが出来る Pd 触媒の基板として用いることが出来ることが考えられる。しかし、グラフェン上への Pd と SO_4 の共吸着の場合、基板との吸着エネルギーの弱さが Pd の過剰放出の可能性も考えられる。

第 5 章

六方晶窒化ホウ素基板上への SO₄&Pd 吸着の第一原理計算

5.1 はじめに

ホウ素—窒素の化学は、ホウ素—窒素結合が炭素—炭素結合と等電子的であることから注目されている。そのうえ、炭素の半径とその電気陰性度は、おおよそホウ素と窒素の平均値になっている(ここで「半径」はおおよそ「共有結合半径」を意味している)。窒化ホウ素(BN)はカーボンと同様にダイヤモンド・グラフェン・グラファイト・ナノチューブ・フラーレン構造を持つ事ができる物質である。六方晶のBN(*h*-BN)はグラフェンと同様の六員環を形成し、面内は sp^2 混成軌道を作り強く結合する。中田らの研究により *h*-BN 上の Pd は、結合エネルギーは強いが *h*-BN 上の移動障壁エネルギーは小さく動きやすいという点が報告されている [131]。この結果、*h*-BN 上で Pd のナノ粒子作成の可能性が挙げられている。近年、数多くのナノ粒子が有用な触媒として研究され [132–134]、さらに六方晶窒化ホウ素を用いた Pt 触媒 [135–137] や Ru 触媒 [138]、Au 触媒 [139, 140]、Pd 触媒 [141–145] への適用も報告されている。佐治木らによって開発された *h*-BN 基板上 Pd 触媒は、末端アルキンからアルケンへの部分水素化などに使用されており、ろ過によって分離可能であり、再利用が出来る。この BN 基板上 Pd 触媒は環境にやさしい触媒であり、新しい有機合成の経路を提供できるような、有機化学の開発に寄与する可能性を秘めた触媒であることが報告されている [143–145]。また、*h*-BN 基板は *h*-BN のような不活性支持基板へ支援された金ナノ粒子の研究なども行われ、担体効果がない金属クラスターの固有特性 Au 触媒 [146] を研究するために広く使用されている。

本研究では、比較的高価である金基板より安価な担体を模索することを目的とし、*h*-BN 上に SAPd と同様の Pd ナノ粒子の作成が可能かについて検討する。*h*-BN はフッ化水素

以外の水およびどんな無機酸にも影響されず、一般的に他の種類の化学攻撃に強いことが報告されている [147]。これより、*h*-BN はピラニア処理に耐えうる物質であることが言える。さらに、*h*-BN 上の Pd は移動障壁エネルギーが小さく動きやすい点より、ナノ粒子作成基板として有望であるといえる。

はじめに、金表面と同様にピラニア処理によって SO_4 が *h*-BN 上に定着するかを第一原理計算を用いて検証し、*h*-BN と SO_4 の相互作用について議論する。さらに SAPd と同様に *h*-BN 基板上的 Pd と SO_4 の共吸着について安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。図 5.1 はピラニア処理を行った *h*-BN 基板を用いた Pd 触媒の構造のイメージ図である。ピラニア処理によって SO_4 が基板に吸着することで金基板同様に Pd 微粒子が形成されると考えられる。

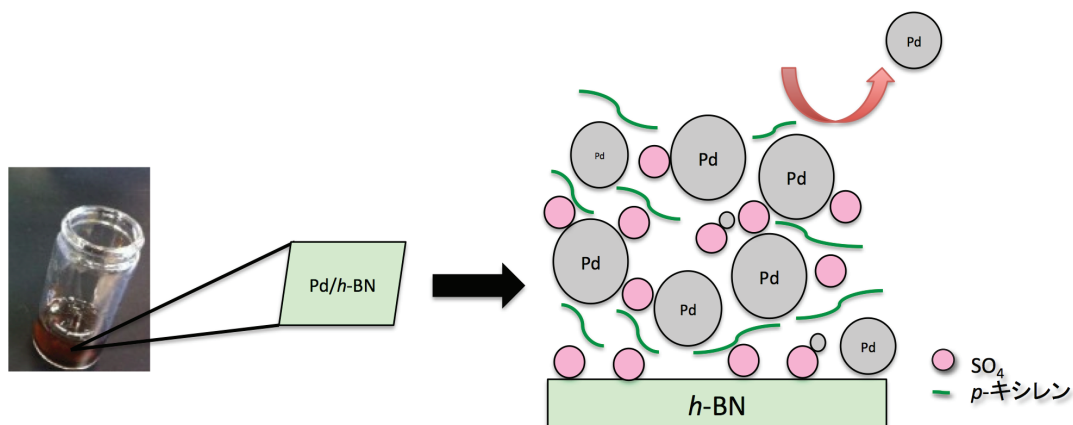


図 5.1: *h*-BN 基板上 Pd 触媒のイメージ図

h-BN 基板上に SO_4 が吸着可能であるならば、SAPd と同様にして基板上に Pd 微粒子形成が考えられる。

5.2 計算条件

LDA 法に基づく第一原理計算を行った。第一原理電子状態計算プログラム VASP (Vienna ab initio simulation package) [91–94] を使用した。擬ポテンシャルは PAW ポテンシャル [74, 95] を使い、Pd 原子に関しては $4d$ 軌道も価電子帯として考慮している。また、平面波基底を用いて、本計算での平面波のカットオフエネルギーは 500 eV として計算を行っている。スーパーセルにはスラブモデルを用いて、周期的境界条件を考慮している。*h*-BN は (3×3) のセルを用いて 1 つの原子を固定して、その他の原子は、 x, y, z すべての方向について全緩和させている。吸着させる SO_4 も x, y, z すべて

ての方向について全緩和させて安定構造を計算している。本論文では、吸着エネルギー E_{ad} 、Pd と SO_4 の共吸着による吸着エネルギー E_{co-ad} をそれぞれ定義している。

$$E_{ad} = (E_{h-BN} + E_{SO_4}) - E_{tot(SO_4)} \quad (5.1)$$

$$E_{co-ad} = (E_{h-BN} + E_{Pd \& SO_4}) - E_{tot(Pd \& SO_4)} \quad (5.2)$$

ここで、 $E_{tot(SO_4)}$ は h -BN 上に SO_4 を吸着した時の全エネルギーで、 E_{h-BN} 、 E_{SO_4} はそれぞれ、 h -BN と SO_4 が相互作用していない場合の h -BN と SO_4 の全エネルギーである。そして、 $E_{tot(Pd \& SO_4)}$ は Pd と SO_4 が h -BN 上に共吸着した時の全エネルギーであり、 $E_{Pd \& SO_4}$ は、 h -BN とは相互作用をしていない場合の全エネルギーである。

金基板同様に Pd 触媒の基板として使用することが可能かを調査する為に、2つの行程に分け解析していく (図 5.2)。① h -BN 基板上的 SO_4 の吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。② SO_4 吸着 h -BN 上の Pd 原子吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。ここでは、Pd 微粒子の小さい極限を Pd 原子として SO_4 吸着 h -BN 上でモデル化している。

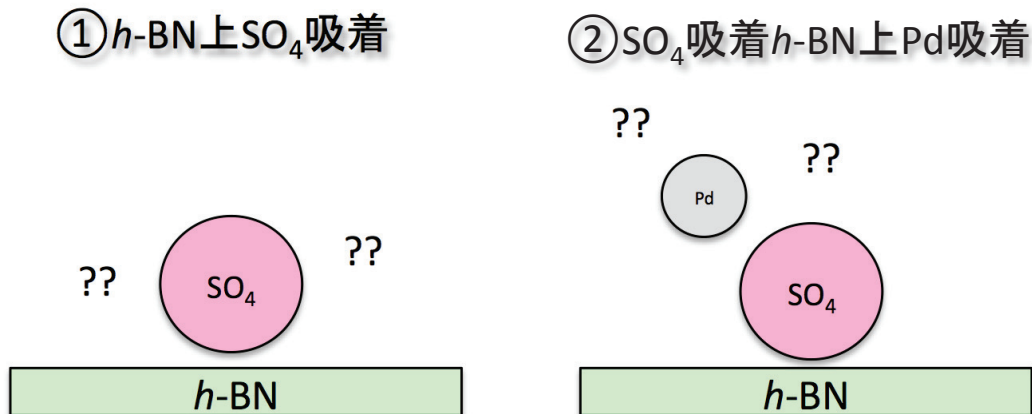


図 5.2: h -BN 基板上 SO_4 吸着と SO_4 吸着 h -BN 基板上の Pd 吸着の簡略図

① h -BN 基板上的 SO_4 の吸着モデル。② SO_4 吸着 h -BN 上の Pd 原子吸着のモデル。Pd 微粒子の小さい極限として Pd 原子でモデル化している。

5.3 *h*-BN 上 SO₄ 吸着

5.3.1 計算結果と考察

計算には *h*-BN(3 × 3) のスーパーセルを用いた。*h*-BN(3 × 3) 上での SO₄ の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 8 パターンを初期構造として SO₄ の安定サイトを検討した。*h*-BN は B 原子と N 原子から構成されているので、図 5.3 のように B 原子と N 原子上のサイトである top site、hollow site、bridge site をそれぞれ区別している。パターンは以下 (A)~(H) の様に設定した。

- (A) O 原子は B 原子のと N 原子の bridge site、S 原子は B 原子よりわずかにずれた位置
- (B) O 原子は B 原子のと N 原子の bridge site、S 原子は N 原子よりわずかにずれた位置
- (C) O 原子は hollow site、S 原子は N 原子の on top site
- (D) O 原子は hollow site、S 原子は B 原子の on top site
- (E) O 原子は B 原子の on top site、S 原子は hollow site
- (F) O 原子は N 原子の on top site、S 原子は hollow site
- (G) O 原子は N 原子の on top site、S 原子は B 原子の on top site
- (H) O 原子は B 原子の on top site、S 原子は N 原子の on top site。

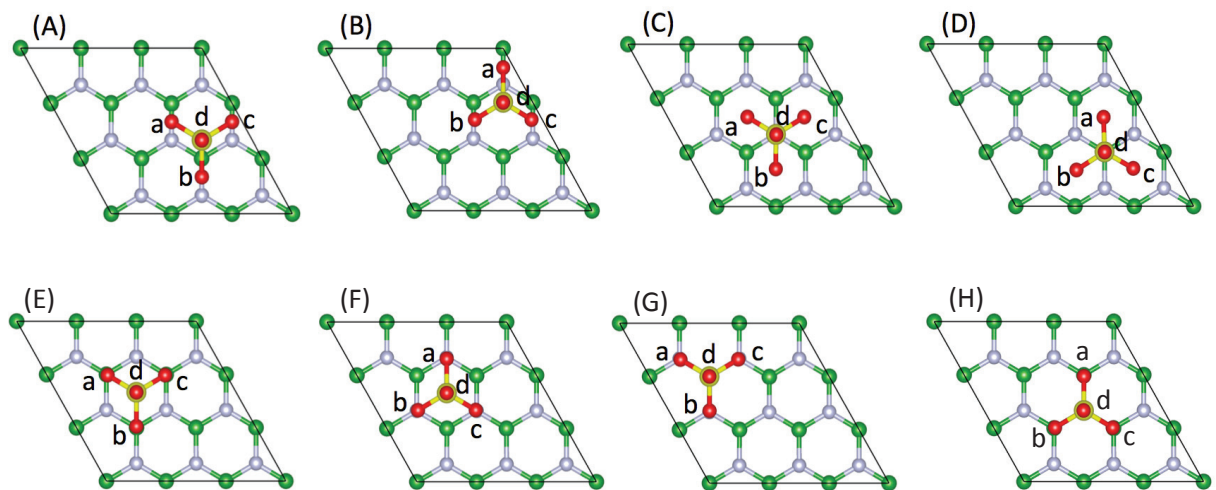


図 5.3: *h*-BN 上の SO₄ の吸着パターン

緑、青、赤、黄はそれぞれ B 原子、N 原子、O 原子、S 原子を表している。

初期構造と構造緩和後の構造を表 5.1 に示す。初期構造 (B) と (D) は緩和計算後にそれぞれ構造 (H) と構造 (G) で安定な構造となり、その他の構造は初期構造から大きな変化は見られなかった。*h*-BN 上でのすべての SO₄ の構造は 3 つの O 原子が *h*-BN の表面に吸着し、C_{3v} 対称の構造で安定となる傾向が見られる。*h*-BN 上で SO₄ の最も安定な構造は構造 (H) であり、3 つの O 原子が B 原子に吸着した構造で安定となり、吸着エネルギーは構造 (A)、構造 (C)、構造 (E)、構造 (F)、構造 (G)、構造 (H) はそれぞれ、1.14 Å、1.04 Å、1.05 Å、1.03 Å、1.07 Å、1.46 Å となり、最も安定である構造 (H) では SO₄ が他の構造より *h*-BN に強く吸着する。さらに構造 (H) のそれぞれの原子間距離をまとめたものを表 5.2 に示す。SO₄ の S-O 間の結合距離は S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) それぞれ 1.51 Å、1.51 Å、1.51 Å、1.40 Å であり C_{3v} 構造から大きな変化はみられない。B-O 間の結合距離は B-O(a)、B-O(b)、B-O(c) はそれぞれ 1.66 Å、1.66 Å、1.67 Å となった。SO₄ の S 原子と SO₄ 直下の N 原子との原子間距離は 2.61 Å である。

表 5.1: *h*-BN 上 SO₄ の初期構造と構造緩和計算後の構造と吸着エネルギー

Starting structure	Final structure	Adsorption energy [eV]
		LDA
configuration A	configuration A	1.14
configuration B	configuration H	1.46
configuration C	configuration C	1.04
configuration D	configuration G	1.07
configuration E	configuration E	1.05
configuration F	configuration F	1.03
configuration G	configuration G	1.07
configuration H	configuration H	1.46

5.4 SO₄ 吸着 *h*-BN へ上の Pd 吸着

5.4.1 計算結果と考察

SO₄ が吸着した *h*-BN 上での Pd の安定吸着位置を調査するため、*h*-BN 上で SO₄ が最も安定だった構造 (H) を用いて Pd 原子の安定構造を、考えられる 9 パターンを初期構造として調査した。パターンは以下 (a)~(i) の様に設定した。図 5.3 に Pd 原子の吸着サ

イトを示す。ここでは、様々な bridge site、top site、hollow site を B 原子と N 原子上で区別している。

- (a) hollow site (2つの O 原子と隣接)
- (b) hollow site (1つの O 原子と隣接)
- (c) hollow site (一つ隣)
- (d) on top site
- (e) N 原子の on top site
- (f) O 原子の on top site
- (g) B 原子の on top site
- (h) N 原子の on top site (隣接する N 原子)
- (i) N 原子の on top site (一つ隣の N 原子)

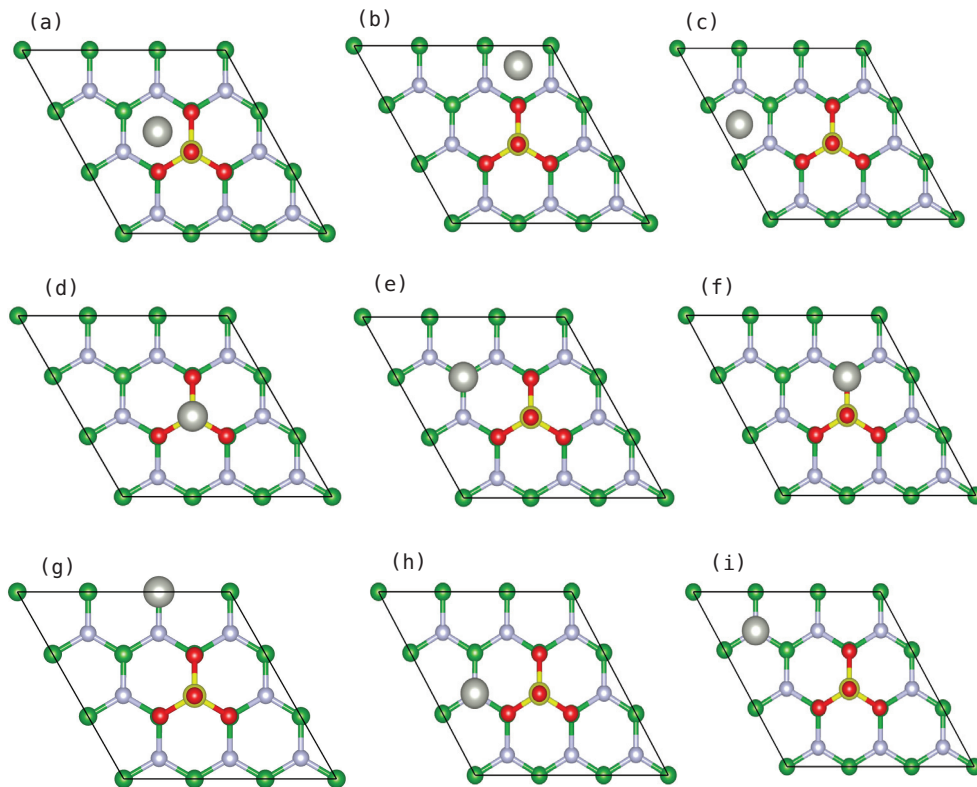


図 5.4: SO_4 吸着 h -BN 上の Pd の吸着パターン

緑、青、赤、黄、灰色はそれぞれ B 原子、N 原子、O 原子、S 原子、Pd 原子を表している。

SO₄ が吸着した *h*-BN 上での Pd の最も安定な構造を図 5.5 に示す。Pd 原子は 2 つの O 原子に挟まれる様にして安定し、SO₄ と *h*-BN の間に潜り込むような構造で安定している。表 5.2 よりそれぞれの結合距離を比較すると、SO₄ 吸着 *h*-BN、Pd & SO₄ 吸着 *h*-BN では、S-O 間の結合距離は S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) それぞれ 1.51 Å、1.51 Å、1.51 Å、1.40 Å が 1.43 Å、1.57 Å、1.57 Å、1.40 Å となり Pd の隣接の O 原子は S-O(b)、S-O(c) 間の結合距離が長くなっている。SO₄ 吸着 *h*-BN の場合は、B 原子の on top site で安定していたが、Pd & SO₄ 吸着 *h*-BN では、SO₄ は hollow site が安定となり B-O 間の結合距離は B-O(a)、B-O(b)、B-O(c) はそれぞれ 1.66 Å、1.66 Å、31.67 Å が 3.06 Å、3.56 Å、3.51 Å となる。Pd-O 間の結合距離は Pd-O(a)、Pd-O(b)、Pd-O(c) はそれぞれ 1.96 Å、1.95 Å、3.76 Å であり、S-N、Pd-N、Pd-B はそれぞれ 3.91 Å、2.29 Å、2.21 Å、2.07 Å である。さらに、*h*-BN 基板上の Pd と SO₄ の共吸着による吸着エネルギーを算出したところ、1.55 eV であった。これより、*h*-BN 上 SO₄ 吸着の場合と比較すると Pd と SO₄ の共吸着では、Pd と SO₄ を *h*-BN 基板により強く吸着できることが示された。最安定構造である図 5.5 と照らし合わせると、Pd が SO₄ と *h*-BN の間に潜り込むことで Pd は O(b) と O(c) と結合し、基板により強く吸着することが出来る。これらの結果、*h*-BN に Pd と SO₄ をしっかりと支持することができ、Pd の過剰放出を Au と同様に抑えることが出来ると考えられる。

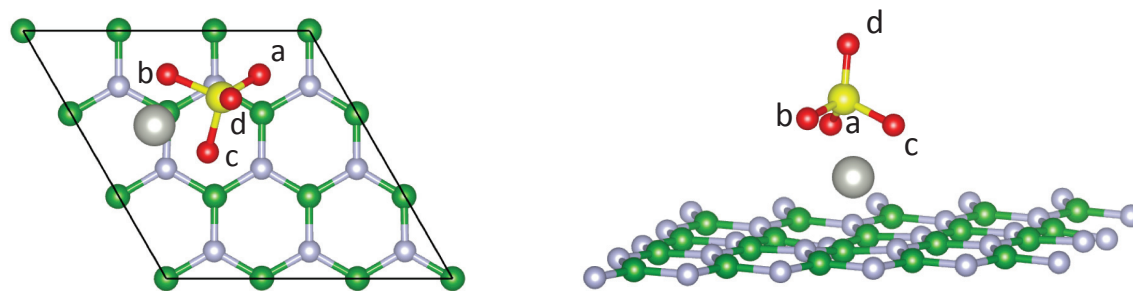


図 5.5: *h*-BN 上 Pd & SO₄ の安定構造

(左) 上面図 (右) 側面図

緑、青、赤、黄、灰色はそれぞれ B 原子、N 原子、O 原子、S 原子、Pd 原子を表している。

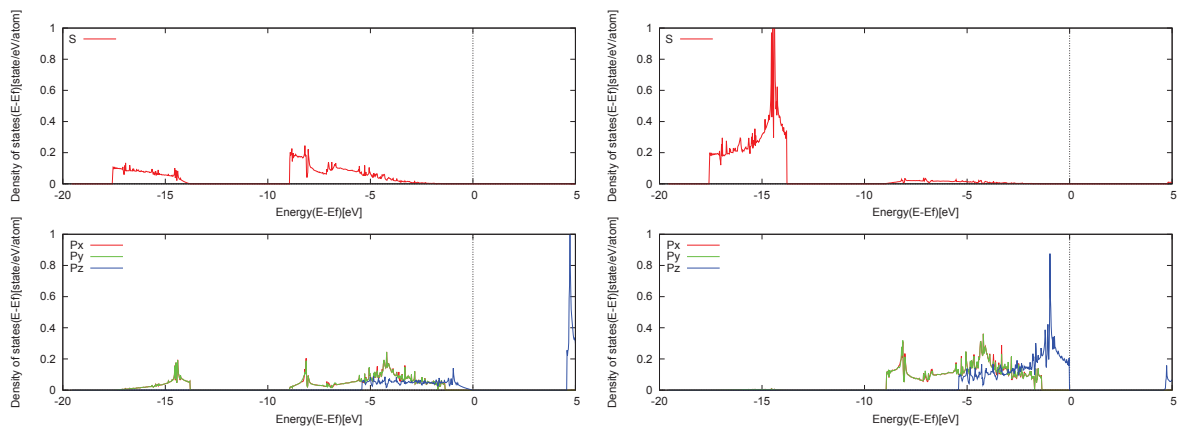
表 5.2: SO₄ 吸着 *h*-BN、Pd & SO₄ 吸着 *h*-BN、Pd 吸着 *h*-BN の原子間距離

	Bond length [Å]					
	S-O	B-O	Pd-O	S-N	Pd-N	Pd-B
SO ₄ / <i>h</i> -BN	S-O(a):1.51	B-O(a):1.66		2.61		
	S-O(b):1.51	B-O(b):1.66				
	S-O(c):1.51	B-O(c):1.67				
	S-O(d):1.40					
Pd & SO ₄ / <i>h</i> -BN	S-O(a):1.43	B-O(a):3.06	Pd-O(a):1.96	3.91	2.29	2.07
	S-O(b):1.57	B-O(b):3.56	Pd-O(a):1.95		2.21	
	S-O(c):1.57	B-O(c):3.51	Pd-O(a):3.76			
	S-O(d):1.40					
Pd/ <i>h</i> -BN					2.05	2.45
						2.45
						2.42

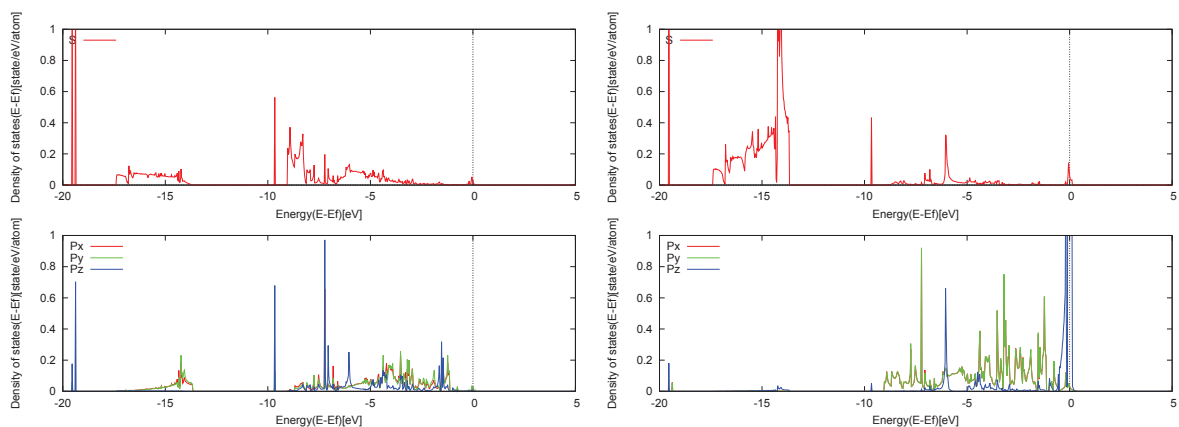
5.5 局所状態密度

はじめに、*h*-BN の電子状態について示す。図 5.6 は *h*-BN の B 原子と N 原子の *s* 軌道と *p* 軌道の成分を示している。さらに、図 5.7 は *h*-BN 上に SO₄ が吸着したときの B 原子と N 原子の *s* 軌道と *p* 軌道の成分を示している。横軸にエネルギー、縦軸に状態密度をとり、エネルギーの原点はフェルミエネルギー (E_F) にとった。図 5.6 から分かるように *h*-BN の B 原子と N 原子の p_x 、 p_y 成分は縮退している。SO₄ 吸着 *h*-BN の場合では、*h*-BN 上に SO₄ が吸着する事で *h*-BN の SO₄ の O 原子が吸着している *h*-BN の B 原子は -19 eV、-9.5 eV と -7 eV、-1.5 eV 程度のところに SO₄ 吸着によるピークが確認できる。SO₄ 直下の *h*-BN の N 原子も *s* 軌道成分の -19.5 eV、-9.5 eV、-7 eV、フェルミレベル付近のところに SO₄ が *h*-BN に吸着した事による目立ったピークが確認できた。

次に、*h*-BN 上への Pd と SO₄ の共吸着の場合について、それぞれの原子の電子状態について示す。図 5.8 は SO₄ 吸着 *h*-BN 上へ Pd 原子が吸着したときの *h*-BN の B 原子と N 原子の *s* 軌道と *p* 軌道 (p_x 、 p_y 、 p_z) の成分を示したものである。横軸にエネルギー、

図 5.6: h -BN の局所状態密度

(左)B 原子の s , p 軌道成分 (右)N 原子の s , p 軌道成分：上段は s 軌道、下段は p_x 軌道 (赤)、 p_y 軌道 (緑)、 p_z 軌道 (青) を示している。

図 5.7: SO_4 吸着 h -BN の局所状態密度

(左)B 原子の s , p 軌道成分 (右)N 原子の s , p 軌道成分。(上段) s 軌道、(下段) p_x 軌道 (赤)、 p_y 軌道 (緑)、 p_z 軌道 (青) を示している。

縦軸に状態密度をとり、エネルギーの原点はフェルミエネルギー (E_F) にとった。 h -BN、SO₄ 吸着 h -BN と同様に p_x 、 p_y は縮退していることが分かる。さらに、Pd 原子が SO₄ の周りに存在する事で B 原子の -19 eV、-9 eV、-7 eV に見られていた SO₄ 吸着によって見られた目立ったピークがなくなり、細やかなピークが確認できる。 h -BN の状態密度と比較すると、フェルミレベルがコンダクションバンド側へシフトしていることが確認でき、 h -BN の状態密度に近くなっている事が分かる。図 5.9 は SO₄ 吸着 h -BN 上の Pd の Pd に隣接している O 原子の p_y 成分と Pd 原子の d 軌道を示している。これより、Pd の d 軌道と SO₄ の O 原子の p 軌道との軌道混成が確認でき、Pd と SO₄ の結合が確認できる。これらの結果、Pd と SO₄ は結合し、 h -BN 上に共吸着することが示された。

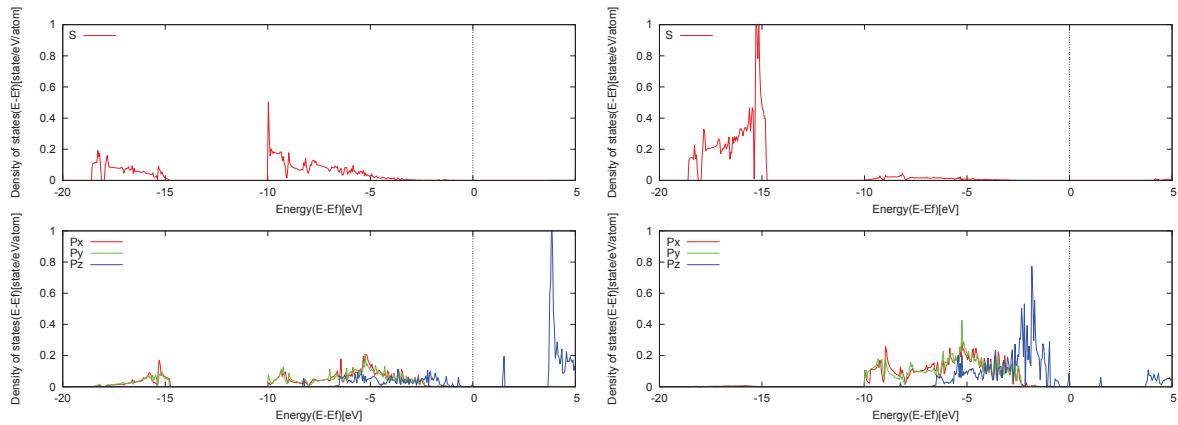


図 5.8: Pd & SO₄ 吸着 h -BN の局所状態密度

(左)B 原子の s 、 p 軌道成分 (右)N 原子の s 、 p 軌道成分。(上段) s 軌道、(下段) p_x 軌道 (赤)、 p_y 軌道 (緑)、 p_z 軌道 (青) を示している。

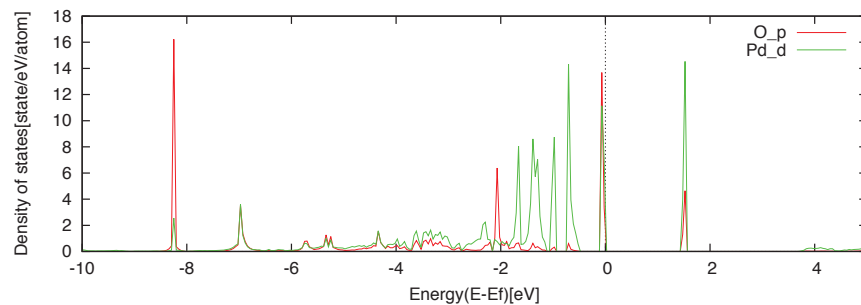


図 5.9: Pd & SO₄ 吸着 h -BN の局所状態密度 (赤)O 原子の p 軌道成分 (緑)Pd 原子の d 軌道成分

5.6 h -BN 上 HSO_4 吸着、 HSO_4 吸着 h -BN 上への Pd 吸着

h -BN 上に SO_4 が HSO_4 として存在している場合も考慮し、上記と同様に h -BN 上の HSO_4 吸着について安定構造を求め、吸着エネルギーを算出した。 HSO_4 吸着の初期構造は SO_4 吸着において最も安定であった構造 (H) の on top site に H 原子を吸着した構造を設定した。図 5.10 は h -BN 上の HSO_4 吸着の安定構造と HSO_4 吸着 h -BN 上の Pd の安定構造である。各々の結合間の距離を表 5.3 に示す。 HSO_4 吸着 h -BN の場合の B-O 間の結合距離は B-O(a)、B-O(b)、B-O(c) それぞれ 2.55 Å、2.57 Å、2.55 Å なのに対して、Pd & HSO_4 吸着 h -BN では 2.86 Å、3.98 Å、2.82 Å と長くなっている事がわかる。S-O 間の結合距離は HSO_4 吸着 h -BN の場合、S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) それぞれ 1.45 Å、1.44 Å、1.45 Å、1.58 Å が Pd が吸着する事で、1.42 Å、1.49 Å、1.43 Å、1.72 Å となり、特に Pd に吸着している O 原子との結合距離は長くなっていることが確認できる。 h -BN 上の HSO_4 の吸着エネルギーは 1.00 eV であり、 SO_4 の吸着エネルギーと比較すると小さく、基板から脱離しやすいことが示された。

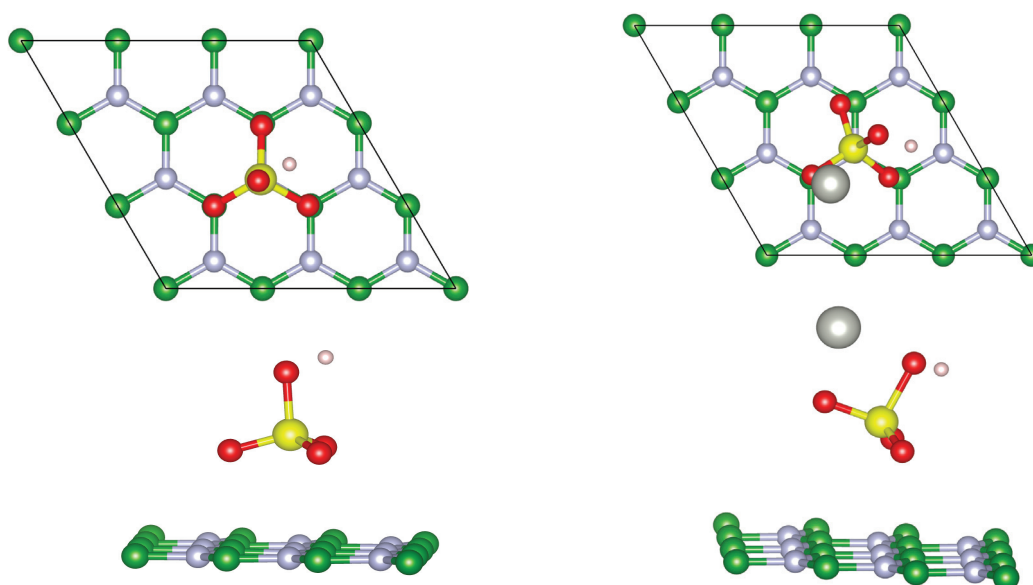


図 5.10: HSO_4 吸着 h -BN、Pd & HSO_4 吸着 h -BN の安定構造

緑、青、赤、黄、ピンク、灰色はそれぞれ B 原子、N 原子、O 原子、S 原子、H 原子、Pd 原子を表している。

表 5.3: HSO₄ 吸着 *h*-BN、Pd & HSO₄ 吸着 *h*-BN の原子間距離

	Bond length [Å]				
	S-O	B-O	S-N	Pd-O	H-O
HSO ₄ / <i>h</i> -BN	S-O(a):1.45	B-O(a):2.55	3.02		0.98
	S-O(b):1.44	B-O(b):2.57			
	S-O(c):1.45	B-O(c):2.55			
	S-O(d):1.58				
Pd & HSO ₄ / <i>h</i> -BN	S-O(a):1.42	B-O(a):2.86	3.45	Pd-O(b):2.07	
	S-O(b):1.49	B-O(b):3.98		Pd-O(c):3.56	0.98
	S-O(c):1.43	B-O(c):2.82		Pd-O(d):2.18	
	S-O(d):1.72				

5.7 Bader 電荷密度解析

h-BN 上の SO₄ と Pd の電子の移動を解析する為に Bader 法 [96–98] を使用して電荷数を計算した。*h*-BN、SO₄ 吸着 *h*-BN、Pd & SO₄ 吸着 *h*-BN それぞれの電荷数をまとめたものを表 5.4 に示す。*h*-BN の場合の B 原子と N 原子はそれぞれ +2.15 e と -2.15 e である。*h*-BN 上に SO₄ を吸着すると、N 原子の電子が B 原子または O 原子へ電子の移動が確認できる。さらに B 原子では、特に (B 原子の Atom 5, B 原子の Atom8, B 原子の Atom9) から O 原子 [O(a),O(b),O(c)] へそれぞれ電子が移動していることが分かる。*h*-BN 基板から SO₄ へと 1.31 e の電子の移動が確認できた。さらに、SO₄ が吸着された *h*-BN 上への Pd 吸着では、*h*-BN 基板から Pd と SO₄ へと 0.23 e の電子の移動が確認できた。SO₄ 吸着 *h*-BN の場合と比較して少量である。

表 5.4: h -BN、 SO_4 吸着 h -BN、Pd & SO_4 吸着 h -BN の Bader 解析の比較

	Excess Charge					
	h -BN		SO_4/h -BN		Pd & SO_4/h -BN	
	B	N	B	N	B	N
Atom 1	+2.15	-2.15	+2.14	-2.00	+2.16	-2.13
Atom 2	+2.15	-2.15	+2.14	-2.00	+2.14	-2.05
Atom 3	+2.15	-2.15	+2.14	-2.09	+2.14	-2.06
Atom 4	+2.15	-2.15	+2.14	-1.99	+2.15	-2.13
Atom 5	+2.15	-2.15	+2.19	-1.93	+2.05	-2.13
Atom 6	+2.15	-2.15	+2.15	-2.00	+2.07	-2.13
Atom 7	+2.15	-2.15	+2.14	-2.09	+2.16	-2.13
Atom 8	+2.15	-2.15	+2.18	-1.99	+2.15	-2.14
Atom 9	+2.15	-2.15	+2.19	-2.00	+2.15	-2.12
O(a)			-1.29		-1.02	
O(b)			-1.29		-1.24	
O(c)			-1.29		-1.33	
O(d)			-1.29		-1.03	
S			+3.80		+3.70	
Pd					+0.70	

5.8 まとめ

h -BN を金基板と同様にパラジウム触媒の担体として使用することを目的とし、第一原理計算を用いて h -BN 上の SO_4 吸着、さらに SO_4 吸着 h -BN 上の Pd の安定構造、吸着エネルギー、電子状態の変化、電荷密度解析を行った。

はじめに、 h -BN 上へ SO_4 の吸着計算を実行し、以下の知見を得た。 h -BN 上の SO_4 の最も安定な構造は構造 (H) である。 h -BN 上の SO_4 の安定な吸着サイトは、O 原子は B 原子の on top site であり、 SO_4 の 3 つの O 原子が B 原子上に C_{3v} 構造で安定となり、S 原子は N 原子の on top site に位置している。この場合の SO_4 の吸着エネルギーは 1.46 eV ほどで h -BN に吸着している。 h -BN の B 原子の p 軌道と SO_4 の O 原子の p 軌

道に軌道混成が確認でき、*h*-BN 上で SO_4 の吸着が確認できる。さらに電荷密度解析を行うことで、*h*-BN 基板から SO_4 へ 1.31 e ほど電子が移動していることが確認できた。

次に *h*-BN 上の SO_4 の最安定構造である構造 (H) 上で Pd の安定構造を計算した。Pd 存在下での *h*-BN 上の SO_4 の構造が得られた。 SO_4 吸着 *h*-BN では SO_4 は B 原子の上で安定であったが、Pd を吸着させる事で SO_4 は hollow site で安定し、さらに Pd が SO_4 と *h*-BN の間での位置で安定であった。Pd は SO_4 と結合することで *h*-BN との吸着エネルギーが 1.55 eV とお大きくなり、基板に強く吸着することが示された。

さらに、 HSO_4 として *h*-BN 上に吸着する可能性を考慮し、安定構造を求め、吸着エネルギーを算出したところ、 HSO_4 は SO_4 よりも基板から脱離しやすい事が分かった。

これらの結果、*h*-BN 基板に SO_4 は十分に吸着することが出来ることが示され、金基板同様に Pd の放出量の制限やリリース&キャッチ機構を有することが出来る Pd 触媒の基板として用いることが出来ると考えられる。Pd と SO_4 の共吸着の場合でも *h*-BN にしっかりと支持することができ、Pd の過剰漏洩を防ぐことができる基板となることが考えられる。

第 6 章

N 置換グラフェン基板上的の SO_4 & Pd 吸着の第一原理計算

第 3 章、第 4 章、第 5 章の結果から、グラフェン基板、*h*-BN 基板と SAPd の基板である金基板を比較すると、基板との SO_4 の吸着エネルギーの弱さが懸念される。リリース&キャッチ機構において、 SO_4 は反応溶液中から Pd の基板への回収や、反応溶液中に SO_4 の過剰放出を抑えるなど、非常に重要な役割をされると考えられる。しかし、グラフェン基板や *h*-BN 基板上では金基板と比べて吸着エネルギーが小さいことが分かった。そこで、 SO_4 をより強く吸着させることが出来る基板を模索することを目的として、グラフェンの一部の炭素 (C) 原子を窒素 (N) 原子で置き換えた窒素置換グラフェン (N 置換グラフェン) を使用することで SO_4 の吸着エネルギーの改善、さらに、金基板の代替基板として使用することが可能か探っていく。

グラフェンの C 原子を N 原子で置換する事でグラフェンは正の値に帯電することが報告されている [148]。この性質を利用する事で、 SO_4 の吸着エネルギーをより強くし、グラフェン基板の改善を目指す。

6.1 計算条件

LDA 法 [130] に基づく第一原理計算を行った。第一原理電子状態計算プログラム VASP(Vienna ab initio simulation package) [91–94] を使用した。擬ポテンシャルは PAW ポテンシャル [74, 95] を用い、Pd 原子に関しては 4d 軌道も価電子帯として考慮している。また、平面波基底を用いて、平面波のカットオフエネルギーは 500 eV として計算を行っている。スーパーセルにはスラブモデルを用いて、周期的境界条件を考慮している。N 置換グラフェンはグラフェンの一つの C 原子を N 原子で置換している。計算で

は、1つのC原子を固定し、その他の原子は全緩和させている。吸着させるSO₄とPd原子は全緩和させて安定構造を計算している。本論文では、SO₄の吸着エネルギー E_{ad} 、PdとSO₄の共吸着による吸着エネルギー E_{co-ad} をそれぞれ定義している。

$$E_{ad} = (E_{Ngra} + E_{SO_4}) - E_{tot}(SO_4) \quad (6.1)$$

$$E_{co-ad} = (E_{Ngra} + E_{Pd \& SO_4}) - E_{tot}(Pd \& SO_4) \quad (6.2)$$

ここで、 $E_{tot}(SO_4)$ はN置換グラフェン上にSO₄を吸着した時の全エネルギーで、 E_{Ngra} 、 E_{SO_4} はそれぞれ、N置換グラフェンとSO₄が相互作用していない場合のN置換グラフェンとSO₄の全エネルギーである。そして、 $E_{tot}(Pd \& SO_4)$ はPdとSO₄がN置換グラフェン上に共吸着した時の全エネルギーであり、 $E_{Pd \& SO_4}$ は、N置換グラフェンとは相互作用をしていない場合の全エネルギーである。

N置換グラフェン上にSO₄が定着するか調査し、金基板同様にPd触媒の基板として使用することが可能かを調査する為に、2つの行程に分け解析していく(図6.1)。①N置換グラフェン基板上的SO₄の吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。②SO₄吸着N置換グラフェン上のPd原子吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。ここでは、Pd微粒子の小さい極限をPd原子としてSO₄吸着N置換グラフェン上でモデル化している。

①N置換グラフェン上SO₄吸着 ②SO₄吸着N置換グラフェン上Pd吸着

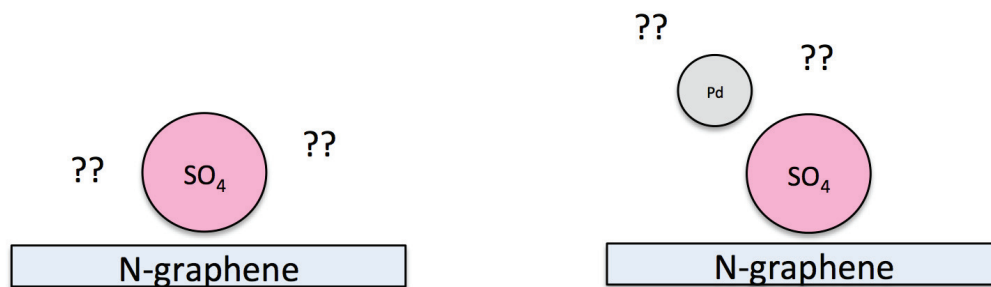


図6.1: N置換グラフェン基板上SO₄吸着とSO₄吸着N置換グラフェン基板上のPd吸着の簡略図

①N置換グラフェン基板上のSO₄の吸着モデル。②SO₄吸着N置換グラフェン上のPd原子吸着のモデル。Pd微粒子の小さい極限としてPd原子でモデル化。

6.2 N 置換グラフエン上 SO_4 吸着

計算には N 置換グラフエン (3×3) のスーパーセルを用いた。グラフエンの 1 つの C 原子を N 原子に置換する。さらに、N 置換グラフエン上での SO_4 の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 7 パターンを初期構造として SO_4 の吸着サイトを調査した。パターンは図 6.2 の (A)~(G) の様に設定した。N 置換グラフエンの C 原子上のサイトである top site、hollow site、bridge site を検証に用いた。初期構造と構造緩和後の構造を表 6.1 に示す。

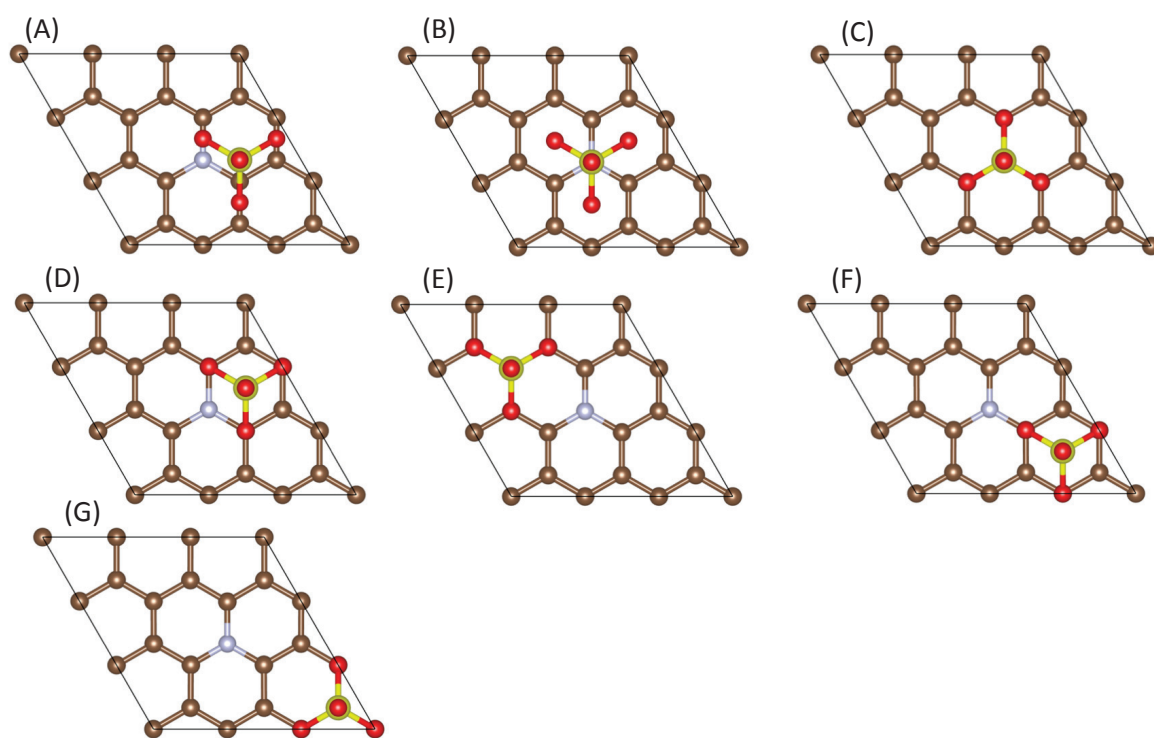


図 6.2: N 置換グラフエン上の SO_4 の吸着パターン

茶、赤、黄、青はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子を表している。

- (A) O 原子は C 原子の bridge site、S 原子は C 原子よりわずかにずれた位置
- (B) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は N 原子の on top site
- (C) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は N 原子の on top site
- (D) O 原子は (N 原子隣) 2 つの C 原子の on top site、S 原子は hollow site
- (E) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は C 原子の on top site

- (F) O 原子は (N 原子隣) 1 つの C 原子の on top site、S 原子は hollow site
 (G) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は C 原子の on top site

初期構造 (A) と構造 (E) は緩和計算後にそれぞれ構造 (D) で安定な構造となり、その他の構造は初期構造から大きな変化は見られなかった。N 置換グラフェン上でのすべての SO₄ の構造は 3 つの O 原子が表面に吸着し、C_{3v} 対称の構造で安定となる傾向が見られる。N 置換グラフェン上で SO₄ の最も安定な構造は構造 (C) であり、3 つの O 原子が C 原子に吸着し、S 原子は N 原子上で安定となる。吸着エネルギーは構造 (B)、構造 (C)、構造 (D)、構造 (F)、構造 (G) それぞれ 2.81 eV、2.89 eV、2.82 eV、2.72 eV、2.73 eV となり構造 (C) では、他の構造より SO₄ が N 置換グラフェンにより強く吸着する。グラフェン上の SO₄ の吸着エネルギーである 1.61 eV と比較すると、より強く基板に吸着する事が示された。

これより、SO₄ は非常に強く N 置換グラフェンに吸着する事ができ、グラフェン基板や *h*-BN 基板で懸念された SO₄ の吸着エネルギーの弱さの問題点を解決できる基板であると言える。

表 6.1: N 置換グラフェン上 SO₄ の初期構造と緩和計算後の構造と吸着エネルギー

Starting structure	Final structure	Adsorption energy [eV]
		LDA
configuration A	configuration D	2.82
configuration B	configuration B	2.81
configuration C	configuration C	2.89
configuration D	configuration D	2.82
configuration E	configuration D	2.82
configuration F	configuration F	2.74
configuration G	configuration G	2.73

6.3 SO₄ 吸着 N 置換グラフェン上への Pd 吸着

最も安定構造だった SO₄ が吸着した N 置換グラフェンの構造 (C) 上での Pd の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 4 パターンを初期構造として調査した。パターンは図 6.3 の (a)~(d) の様に設定した。図 6.4 は SO₄ 吸着グラフェン上 Pd の最安定構造を示

す。ここでは、様々な top site を C 原子上で区別している。

- (a) Pd 原子は SO₄ 分子の S 原子と O 原子の on top site
- (b) Pd 原子は SO₄ 分子の O 原子の on top site
- (c) Pd 原子は C 原子の on top site(O 原子の近く)
- (d) Pd 原子は C 原子の on top site

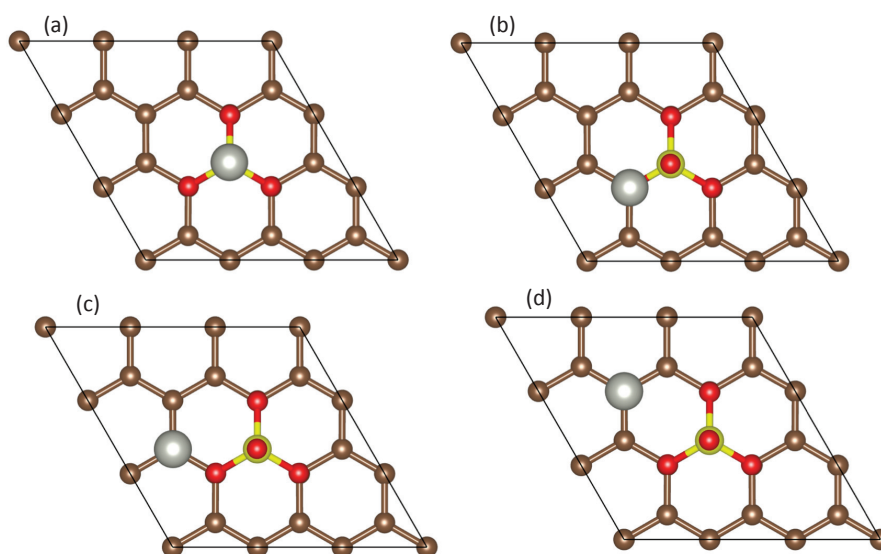


図 6.3: SO₄ 吸着 N 置換グラフェン上の Pd の吸着パターン

茶、赤、黄、青、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子、Pd 原子を表している。

N 置換グラフェン上 SO₄ 吸着と N 置換グラフェン上 Pd & SO₄ 吸着の各々の結合距離を表 6.2 に示す。SO₄ 吸着 N 置換グラフェンの場合の C-O 間の結合距離は C-O(a)、C-O(b)、C-O(c) それぞれ 2.44 Å、2.44 Å、2.45 Å なのに対して、Pd & SO₄ 吸着 N 置換グラフェンは 3.07 Å、2.80 Å、3.02 Å と長くなっている事がわかる。S-O 間の結合距離は SO₄ 吸着 N 置換グラフェンの場合、S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) それぞれ 1.48 Å、1.48 Å、1.48 Å、1.45 Å が Pd が吸着する事で、1.44 Å、1.55 Å、1.44 Å、1.53 Å となり、特に Pd に吸着している S-O(d) と S-O(d) の結合距離は長くなっていることが分かる。Pd と SO₄ の共吸着による基板との吸着エネルギーを算出したところ、1.09 eV であった。SO₄ 吸着の場合の吸着エネルギーと比較して小さくなっているが、Pd と SO₄ は N 置換グラフェン上に支持することができる。

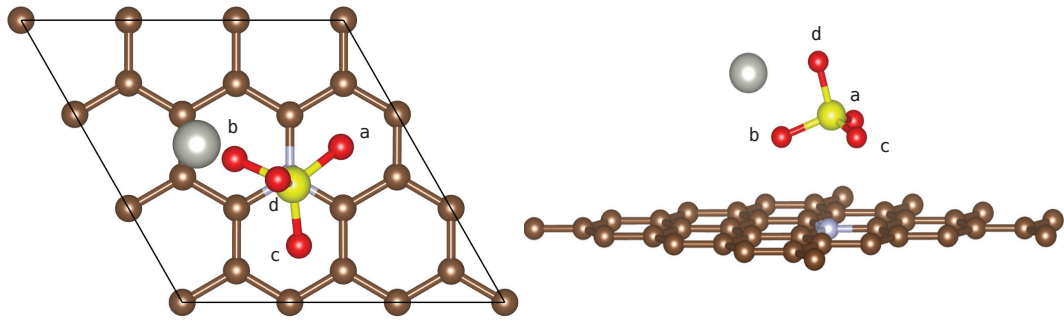


図 6.4: N 置換グラフェン上の Pd & SO₄ の安定構造

(左)top view (右)side view : 茶、赤、黄、青、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子、Pd 原子を表している。

これらの結果、Pd と SO₄ が N 置換グラフェンに共吸着の場合でも基板に十分に支持する事ができ、Pd の過剰放出を抑える事ができる基板だと考えられる。

表 6.2: SO₄ 吸着 N 置換グラフェン、Pd & SO₄ 吸着 N 置換グラフェンの原子間距離

	Bond length [Å]			
	S-O	C-O	S-N	Pd-O
SO ₄ /Ngraphene	S-O(a):1.48	C-O(a):2.44	3.04	
	S-O(b):1.48	C-O(b):2.44		
	S-O(c):1.48	C-O(c):2.45		
	S-O(d):1.45			
Pd & SO ₄ /Ngraphene	S-O(a):1.44	C-O(a):3.07	3.15	Pd-O(b):2.01
	S-O(b):1.55	C-O(b):2.80		Pd-O(c):3.64
	S-O(c):1.44	C-O(c):3.02		Pd-O(d):2.03
	S-O(d):1.53			

6.4 Bader 電荷密度解析

N 置換グラフェン上の SO₄ と Pd の電子の移動を解析する為に Bader 法 [96–98] を使用して電荷数を計算した。グラフェン、N 置換グラフェン、SO₄ 吸着 N 置換グラフェン、

Pd & SO₄ 吸着 N 置換グラフェンをそれぞれまとめたものを図 6.5 に示す。

グラフェンの C 原子の電荷数はそれぞれ +0.03 e と -0.03 e である。グラフェンの 1 つの C 原子を N 原子で置換した場合の電荷数では、N 原子の周りの C 原子から N 原子へ電子が移動し、N 原子まわりの C 原子 (+0.26 e, +0.26 e, +0.19 e) は正の値に帯電していることが確認でき、SO₄ を吸着させやすい位置であることがわかる。さらに、N 置換グラフェン上に SO₄ を吸着すると、C 原子から O 原子へそれぞれ電子が移動していることが分かる。N 置換グラフェン基板から SO₄ へと 0.82 e の電子の移動が確認できた。さらに、SO₄ が吸着された N 置換グラフェンへ Pd を吸着すると、C 原子から O 原子への電子の移動は少なくなっていることが確認できる。N 置換グラフェン基板から Pd と SO₄ へと 0.53 e の電子の移動が確認できた。SO₄ 吸着 N 置換グラフェンの場合と比較して基板からの電子の移動は少量である。

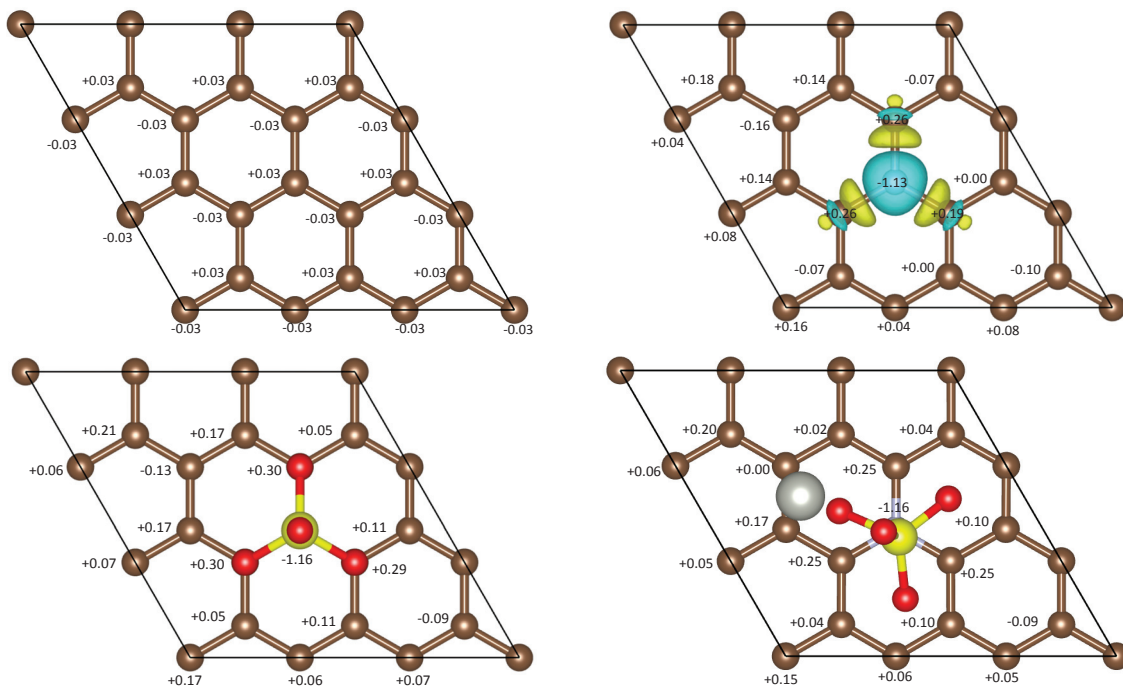


図 6.5: グラフェン、N 置換グラフェン、SO₄ 吸着 N 置換グラフェン、Pd & SO₄ 吸着 N 置換グラフェンの電荷数の比較

(左上) グラフェン、(右上) N 置換グラフェン、(左下) SO₄ 吸着 N 置換グラフェン、(右下) Pd & SO₄ 吸着 N 置換グラフェン

茶、赤、黄、青、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子、Pd 原子を表している。

6.5 欠陥あり N 置換グラフェン上 SO₄ 吸着

N 置換グラフェン同様に、欠陥がある N 置換グラフェンの構造についても STM 像により報告されている [148]。N 置換グラフェンの 1 つの C 原子を取り除き、欠陥ができた構造である。この欠陥がある N 置換グラフェン上に SO₄ が定着するか調査する。そして、金基板同様に Pd 触媒の基板として使用することが可能かを調査する為に、2 つの行程に分け解析していく (図 6.6)。① 欠陥あり N 置換グラフェン基板上的 SO₄ の吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。② SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上の Pd 原子吸着の安定構造を求め、吸着エネルギーを算出する。ここでは、Pd 微粒子の小さい極限を Pd 原子として SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上でモデル化している。

① 欠陥N置換グラフェン上SO₄吸着 ② SO₄吸着欠陥N置換グラフェン上Pd吸着



図 6.6: 欠陥あり N 置換グラフェン基板上 SO₄ 吸着モデルと SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン基板上の Pd 吸着モデルの簡略図

① 欠陥あり N 置換グラフェン基板上的 SO₄ の吸着モデル。② SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上の Pd 原子吸着のモデル。Pd 微粒子の小さい極限として Pd 原子でモデル化。

N 置換グラフェン (3 × 3) の N 原子と結合している一つの C 原子を取り除いたモデルのスーパーセルで計算を実行した。さらに、欠陥あり N 置換グラフェン上での SO₄ の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 9 パターンを初期構造として SO₄ の安定サイトを検討した。パターンは図 6.7 の (A)~(I) の様に設定した。欠陥あり N 置換グラフェンの C 原子上のサイトである top site、hollow site、bridge site を検証に用いた。

- (A) O 原子は 2 つの C 原子の on top site、S 原子は N 原子の on top site
- (B) O 原子は 1 つの C 原子の bridge site、S 原子は N 原子から僅かにずれた位置
- (C) O 原子は hollow site、S 原子は N 原子の on top site

- (D) O 原子は 2 つの C 原子の on top site、もう 1 つの O 原子は欠陥位置、S 原子は hollow site
- (E) O 原子は C 原子の on top site、S 原子は C 原子の on top site
- (F) O 原子は 3 つの C 原子の on top site、S 原子は on top site
- (G) O 原子は 3 つの C 原子の on top site(1 つの O 原子が N 原子と結合)、S 原子は on top site
- (H) O 原子は hollow site
- (I) O 原子は 3 つの C 原子の on top site(1 つの C 原子が N 原子と結合)、S 原子は on top site

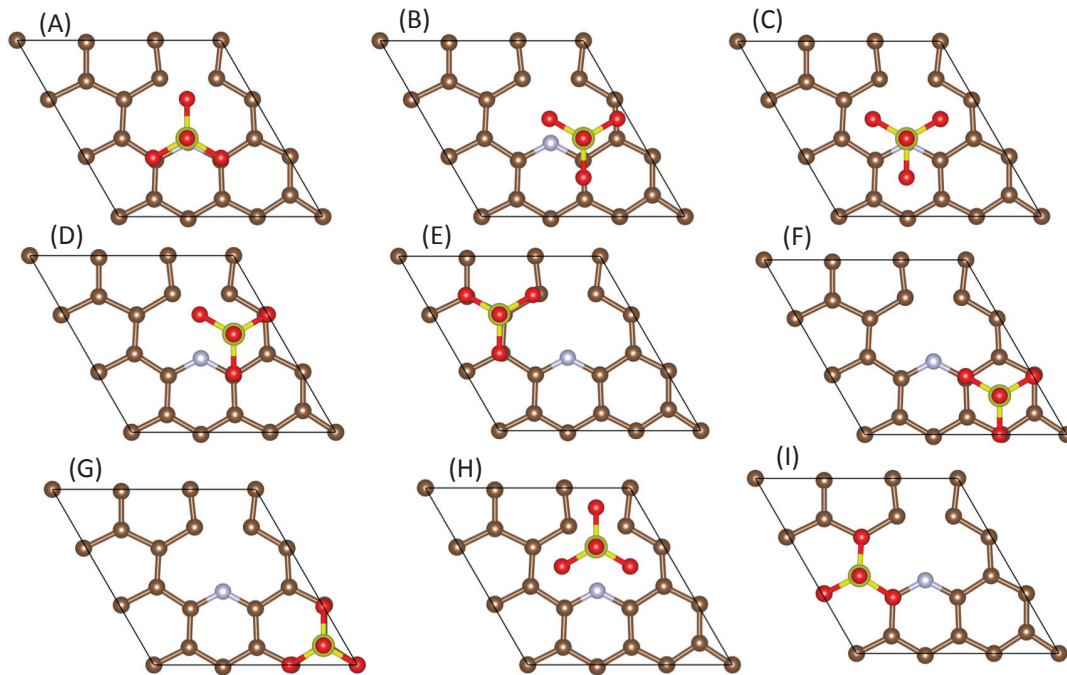


図 6.7: 欠陥あり N 置換グラフェン上の SO₄ の吸着パターン

茶、赤、黄、青はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子を表している。

SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェンでは、構造 (H) で最安定となった。最も安定な構造を図 6.8 に示す。SO₄ の S-O(c) 間の結合が切れ SO₃ となり、O(c) 原子が欠陥のある C 原子と結合することが確認できた。SO₃ の O 原子が吸着した欠陥あり N 置換グラフェン上での吸着エネルギーは 0.50 eV となり、グラフェン基板上的 SO₃ の吸着エネルギーの 0.26 eV と比較しても弱い結果となった。ここで、求めた基板上的 SO₄ の吸着エネルギーは次のように定義している。

吸着エネルギー $E_{(ad-SO_3/O-Ngra)}$ 、吸着エネルギー $E_{(ad-SO_3/gra)}$ は次のように定義している。

$$E_{(ad-SO_3/O-Ngra)} = (E_{O-Ngra} + E_{SO_3}) - E_{tot}(SO_3/O-Ngra) \quad (6.3)$$

$$E_{(ad-SO_3/gra)} = (E_{gra} + E_{SO_3}) - E_{tot}(SO_3/Ngra) \quad (6.4)$$

ここで、 $E_{tot}(SO_3/O-Ngra)$ は O 原子吸着 N 置換グラフェン上に SO₃ を吸着した時の全エネルギーで、 E_{O-Ngra} 、 E_{SO_3} はそれぞれ、O 原子吸着 N 置換グラフェンと SO₃ が相互作用していない場合の、O 原子吸着 N 置換グラフェンと SO₃ の全エネルギーである。そして、 $E_{tot}(SO_3/Ngra)$ はグラフェン上に SO₃ を吸着した時の全エネルギーで、 E_{gra} 、 E_{SO_3} はそれぞれ、グラフェンと SO₃ が相互作用をしていない場合の全エネルギーである。

これらの結果、欠陥がある N 置換グラフェンに SO₄ を吸着させると、S-O 間の結合が切れ、SO₃ として基板上に吸着することが示され、SO₄ を基板に吸着することは困難であることが言える。

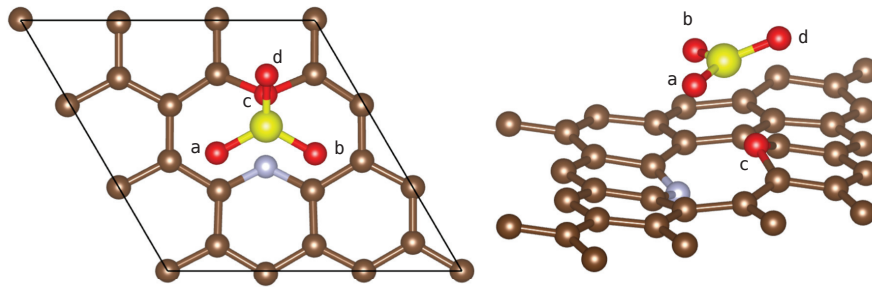


図 6.8: 欠陥あり N 置換グラフェン上の SO₄ の安定構造

茶、赤、黄、青はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子を表している。

SO₄ の S-O(c) 間の結合をきり SO₃ となり、O 原子は N 置換グラフェンの欠陥の位置で吸着する。

6.6 SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上への Pd 吸着

SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上での Pd の安定吸着位置を決定する為に、考えられる 6 パターンを初期構造として調査した。パターンは図 6.9 の (a)~(f) の様に設定した。ここでは、様々な on top site を C 原子上で区別している。

(a) Pd 原子は S 原子の on top site

- (b) Pd 原子は C 原子 (N と結合) の on top site
- (c) Pd 原子は O 原子の on top site
- (d) Pd 原子は C 原子 (O 原子近く) の on top site
- (e) Pd 原子は C 原子 (N 原子近く) の on top site
- (f) Pd 原子は C 原子の on top site

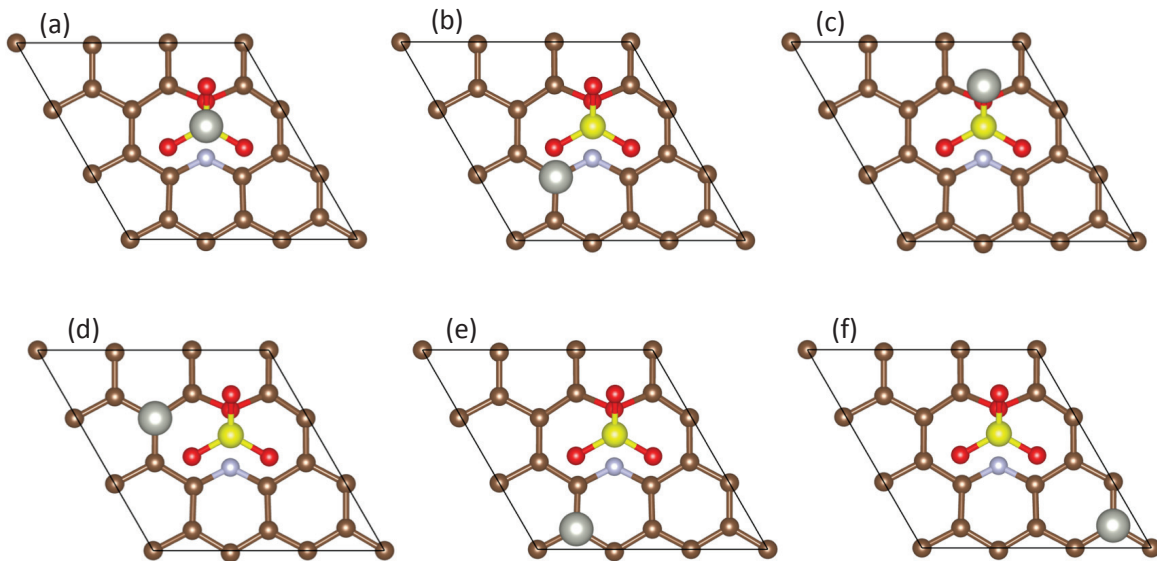


図 6.9: SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上への Pd の吸着パターン

茶、赤、黄、青、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子、Pd 原子を表している。

図 6.10 は SO₄ 吸着グラフェン上 Pd の最安定構造を示す。SO₃ の S 原子が N 置換グラフェンと結合している O 原子の上で安定する。Pd と SO₃ の結合エネルギーを算出すると Pd と SO₃ は 2.40 eV ほどで結合する。SO₄ と Pd の結合エネルギー 5.55 eV と比較すると弱く、Pd は SO₃ より SO₄ に引き寄せられやすいことが分かる。Pd 存在下での C-O 間、S-O 間の結合距離は C-O(a)、C-O(b)、C-O(c) は、Pd 吸着前には、それぞれ 3.10 Å、3.08 Å、1.39 Å が 3.06 Å、2.95 Å、1.42 Å となり、短くなる。S-O(a)、S-O(b)、S-O(c)、S-O(d) はそれぞれ、1.42 Å、1.42 Å、2.29 Å、1.42 Å が 1.45 Å、1.42 Å、2.07 Å、1.42 Å であり短くなる。S-N 間の原子間距離も 3.57 Å から Pd が周りに存在すると 3.84 Å となり基板に近くなっている。SO₃ が N 置換グラフェンと結合している O(c) 原子に引きつけられる。欠陥がある N 置換グラフェン基板に Pd & SO₄ を定着させることは、SO₄ が SO₃ となる為、困難であることが示された。

これらの結果、欠陥がある N 置換グラフェン上に SO₄ を吸着すると、SO₄ の S-O 間の結合を切り SO₃ となる。さらに、Pd を吸着させると Pd と SO₃ は結合するが SO₄ として基板に定着することは出来ない。これより、N 置換グラフェンを金基板の代替基板として用いる際には出来るだけ欠陥のない N 置換グラフェンを用いるのが望ましい。

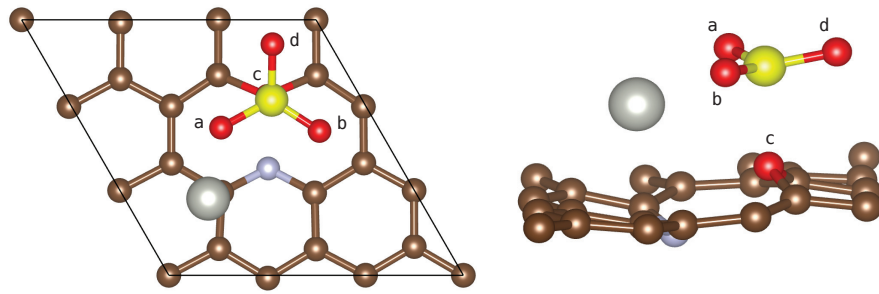


図 6.10: SO₄ 吸着欠陥あり N 置換グラフェン上の Pd の安定構造

(左)top view (右)side view : 茶、赤、黄、青、灰色はそれぞれ C 原子、O 原子、S 原子、N 原子、Pd 原子を表している。

SO₄ の S-O 間の結合をきり SO₃ となり、O 原子は N 置換グラフェンの欠陥の位置で吸着する。Pd は SO₃ と弱く結合する。

表 6.3: O 原子吸着 N 置換グラフェン上 SO₃ 吸着、O 原子吸着 N 置換グラフェン上 Pd & SO₃ 吸着の結合距離

	Bond length [Å]			
	S-O	C-O	S-N	Pd-O
SO ₃ /O-Ngraphene	S-O(a):1.42	C-O(a):3.10	3.57	
	S-O(b):1.42	C-O(b):3.08		
	S-O(c):2.29	C-O(c):1.39		
	S-O(d):1.42			
Pd & SO ₃ /O-Ngraphene	S-O(a):1.45	C-O(a):3.06	3.84	Pd-O(a):2.17
	S-O(b):1.42	C-O(b):2.95		
	S-O(c):2.07	C-O(c):1.42		
	S-O(d):1.42			

6.7 まとめ

グラフェンや *h*-BN を基板に用いた場合、グラフェン基板上の SO_4 の弱い吸着エネルギーが Pd の放出量に影響を与える可能性があることが懸念された。そこで、 SO_4 をより強く基板へ吸着させる為に、グラフェンの一部の C 原子を N 原子で置換することで SO_4 をより強く吸着することが可能か、さらに、N 置換グラフェンを金基板と同様にパラジウム触媒の担体として使用することが可能か、第一原理計算を用いて考察した。

はじめに N 置換グラフェン上への SO_4 の吸着計算を実行し、以下の知見を得た。N 置換グラフェン上の最安定な SO_4 の構造は構造 (C) であり、グラフェン上の SO_4 の安定な吸着サイトは SO_4 の 3 つの O 原子が C 原子上に C_{3v} 構造で安定となり、S 原子は N 原子 top site に位置している。この場合の SO_4 の吸着エネルギーは 2.89 eV ほどで N 置換グラフェンに吸着された。グラフェン上の SO_4 の吸着エネルギーである 1.61 eV と比較すると、より強く吸着することが示された。次に SO_4 吸着 N 置換グラフェン上への Pd 原子の吸着計算を実行し、Pd 存在下での SO_4 吸着 N 置換グラフェンの構造が得られた。 SO_4 吸着 N 置換グラフェンでは SO_4 は C 原子の上で安定であったが、Pd を吸着させる事で SO_4 の O 原子は hollow site で安定した。Pd は SO_4 と結合する事で Pd と SO_4 が N 置換グラフェン上での吸着エネルギーが小さくなることが示されたが、Pd と SO_4 は十分に N 置換グラフェン基板に定着できる。

さらに、N 置換グラフェンに欠陥がある場合を考慮した計算を行った。欠陥がある N 置換グラフェン上で SO_4 の 1 つの O 原子が欠陥のある場所の C 原子と結合する。そして、 SO_4 の 1 つの S-O 間の結合をきり、 SO_3 となることが示された。Pd 存在下においては SO_3 は SO_4 の構造へ近くなる事が確認できるが、欠陥がある N 置換グラフェン基板に Pd と SO_4 を定着させることは、 SO_4 の S-O 間の結合が切れ SO_3 となる為、困難である。

これらの結果、グラフェンや *h*-BN を基板に用いるより、グラフェンの C 原子の一部を N 原子で置換した N 置換グラフェン使用をする事で、 SO_4 を基板により強く吸着することが示された。それゆえ、金基板同様に Pd の放出量の制限やリリース&キャッチ機構を兼ね備えることが出来る Pd 触媒の基板として用いることが出来ると考えられる。また、N 置換グラフェンに欠陥がある場合は一つの SO_4 の S-O 間の結合がきれ SO_3 となり、Pd 存在下においても SO_3 となることが示された。これより、N 置換グラフェンを金基板の代替基板として使用する場合、出来るだけ欠陥のない綺麗な N 置換グラフェンを使用する事が望ましい。

第7章

再利用可能パラジウム触媒の基板についての議論

従来の固体担持触媒は無機塩や高分子等を担持固体にすることが通常であり、有澤・塚本らが固体担持触媒の開発に着手した時点では半導体や金属基板等を利用することはなかった。しかし、有澤・塚本らによって、半導体であるガリウム砒素 (GaAs) を基板としたパラジウム触媒の開発に成功した [41–43]。しかし、基板であるガリウム砒素にはヒ素 (As) が使用されているため、創薬の場に用いる触媒として好まれなかった。そこで、塚本らによって、同じく半導体である窒化ガリウム (GaN) を基板としたパラジウム触媒 [149–151] の開発に取り組み、成功した。そして有澤らは、創薬研究の場で好まれないヒ素 (As) やガリウム (Ga) を使用せず、金を基板としたパラジウムの触媒に成功した。これが本研究で取り上げている硫黄修飾金担持型パラジウム (Sulfur-modified Au-supported Pd:SAPd) である。

本研究では、均一系触媒と同様に高活性であり、不均一触媒のように扱いが容易で再使用がしやすく、さらに Pd の漏洩量はこれまでに開発されているパラジウム触媒と比較しても引けを取らないという、全く新しい概念の固体化触媒の SAPd について研究をおこなった。この SAPd は TEM や XAFS の結果より、3 nm–8 nm 程度の Pd ナノ粒子が 10 層程度金基板に積層されていることがわかった。一般的に 10 nm 以下になると触媒の活性が上がると言われているが、その 10 nm 以下のナノ粒子が金基板に数多く固定されている非常に珍しいケースである。さらに、この SAPd は溝呂木–ヘック反応や Buchwald-Hartwig 反応をリガンドフリーで行うことができる。Buchwald-Hartwig 反応においては、SAPd がリガンドフリーで行われた最初の例である。これらの点から見ても SAPd は非常に画期的な触媒であるといえる。しかし、この SAPd の基板には比較的高価な金の基板が用いられている。そこで、SAPd より安価な基板を用いる事で同等 (高活

性、再利用可能、わずかな Pd 漏洩量、リリース&キャッチ機構) のパラジウム触媒を開発する事が可能か検討した。

はじめに、この SAPd と同様のパラジウム触媒を他の基板で代替する事を目的とし、第一原理計算を用いて金基板におけるピラニア処理後の SO_4 吸着、さらに SO_4 と Pd の共吸着について調査した。さらに、比較的高価な金の代替となる安価な基板、グラフェンや六方晶窒化ホウ素の提案を行った。本研究の結果より SAPd と同等のパラジウム触媒の基板として使用する条件をこれまでの結果を踏まえて、ここに挙げる。まず、第一に基板の選択が挙げられる。

基板の選択

まずはじめの条件として、SAPd 同様に基板の下処理を行うとして、硫酸と過酸化水素水との混合液を使用しているピラニア処理に耐えられる基板を選択することが重要であると言える。さらに、高価である金基板の代替として選ぶわけなので金基板より安価であることが条件である。そこで、本研究ではこの条件に当てはまる、硫酸に溶けないグラフェンや、どんな無機酸にも影響されない六方晶窒化ホウ素を金基板の代替として提案した。

SO_4 の吸着

フィルトレーションの実験 (3.1.4) や、SAPd と AuPd の触媒の再利用の実験により、基板に吸着している SO_4 が触媒の再利用や Pd の漏洩量の制限に重要な点であることが示唆された。第一原理計算によって、ピラニア処理を行った金基板に SO_4 が非常に強く吸着することが明らかになり、Pd を基板上に定着させる際にも SO_4 が金基板上に Pd と強く共吸着することが分かった。これらの結果、リリース&キャッチ機構を備えた触媒の開発を目指す上で、金基板上への SO_4 吸着 (ピラニア処理) は重要であることが示された。そして、SAPd と同様にリリース&キャッチ機構を備えた触媒の開発を目指す上で、 SO_4 が基板に定着することが重要である。よって第一原理計算によって、代替基板として提案したグラフェン、六方晶窒化ホウ素上に SO_4 が吸着するかを検証した結果、表面に十分吸着する事がわかった。酸化グラフェン上のパラジウム触媒の研究などが、これまでに行われているが、その殆どが硫酸であったり、ドデシル硫酸ナトリウムを用いて基板の下処理が行われている。しかし、これらの報告で SO_4 が基板に吸着されているという議論は行われておらず、この可能性を見逃していると考えられる。

しかし、SAPd に用いられている金基板とグラフェン、六方晶窒化ホウ素基板を比較すると、 SO_4 の吸着エネルギーはグラフェンと六方晶窒化ホウ素基板を使用すると金基板

よりはるかに小さい事がわかる。これより、反応溶液から Pd の回収率が下がる可能性が考えられる。そこで、グラフェンのごく僅かな C 原子を N 原子へと置換する事で、グラフェンの基板自体を正の値に帯電させる事でより SO_4 を吸着しやすくするなどの工夫をすることで、 SO_4 の吸着エネルギーは大きくなり、より強く基板に定着させることが可能となり、リリース&キャッチ機構を備えた基板の改善の可能性が大きく示された。

再利用パラジウム触媒の基板

これらの結果を踏まえて、固体担持パラジウム触媒の再利用を行う上で有力な条件として基板への SO_4 吸着が重要である。ピラニア処理などによって表面の有機物を取り除く役割だけでなく、 SO_4 を定着させる事で、パラジウムの過剰漏洩を防ぎ、さらに、触媒反応後にパラジウムの基板への帰還を促進する。さらに、本研究で着目しているような再利用可能パラジウム触媒を作成する基板として使用する為には、 SO_4 が定着できる基板であることが重要であり、基板の下処理として使用される硫酸や無機酸に耐えられる基板が必要条件であるといえる。従来の不均一系パラジウム触媒を開発する上で SO_4 吸着は見逃されていた点であり、これからの Pd の漏洩量の制限やリリース&キャッチ機構を備えた、高活性かつ再利用可能で安価なパラジウム触媒の開発への手がかりになると考えられる。

第 8 章

総括

本研究で得られた結果についてまとめる。

第 3 章「金基板上への SO_4 と Pd 吸着の第一原理計算」

第一原理計算を用いてピラニア処理後の金基板上の SO_4 吸着について解析し、 SO_4 吸着金表面上への Pd 吸着と比較した。その結果明らかになった事をここにまとめる。

金表面上の SO_4 の被覆率が大きいほど表面への吸着エネルギーは弱くなり、基板から離脱しやすくなる。金基板とパラジウムの表面 (パラジウムの微粒子) 上の SO_4 吸着による吸着エネルギーを比較すると、パラジウム表面により強く吸着する。そして、Pd と SO_4 が金基板へ共吸着することで、 SO_4 吸着の場合と比較して金基板との吸着エネルギーは弱くなるが、十分に基板に支持することが出来る。また、 SO_4 や Pd の吸着による影響が下層の Au にまで影響を与えていないことから、より薄い金の基板である金箔や金メッキを使用しても SAPd を作成可能であることが示せた。

さらに、 HSO_4 として金基板上に存在している可能性も考慮し、金基板上 HSO_4 吸着についても同様に解析した結果、金基板上の SO_4 吸着の場合より、吸着エネルギーが小さくなり基板から脱離しやすいことが考えられる。

これらの結果、金基板にピラニア処理を行うことで SO_4 が金基板に強く吸着することが示された。さらに、金基板上に Pd を定着させる過程においても SO_4 と Pd が金基板に十分に定着していることが示された。これより、Pd の漏洩量の制限や、リリース&キャッチ機構を有することが出来るパラジウム触媒の基板として、 SO_4 を基板に定着することが出来るかが重要な手がかりとなってくる。そこで、本研究では金基板の代替基板の条件として以下の 3 点を挙げている。① 安価な基板。② ピラニア処理に耐えられる基板。③ SO_4 を吸着させることが出来る基板。これらの条件の下に金の代替基板を提案する。

第4章「グラフェン基板上へのSO₄とPd吸着の第一原理計算」

金の代替基板として、資源が豊富で安価、さらにピラニア処理に耐えることが出来る基板であるグラフェンを提案した。グラフェンを金基板と同様にパラジウム触媒の担体として使用することを目的とし、第一原理計算からグラフェン基板上のSO₄吸着さらにグラフェン基板上のPd & SO₄吸着の安定構造、吸着エネルギーの算出、電子状態の変化、電荷密度解析を行った。まず、グラフェン上のSO₄の安定な構造はSO₄の3つのO原子がC原子上にC_{3v}構造で安定となり、S原子はC原子のon top siteに位置する。この場合のSO₄の吸着エネルギーは1.61 eVほどでグラフェンに吸着する。グラフェンのC原子のp軌道とSO₄のO原子のp軌道に軌道混成が見られ、SO₄のグラフェン上への吸着が確認できる。さらにグラフェン基板からSO₄への電子の移動が確認できる。次に、Pdを吸着させる事でSO₄はbridge siteで安定し、さらにPdがSO₄の2つのO原子の間の位置で安定する。PdとSO₄の共吸着の場合、PdとSO₄の基板への吸着エネルギーはSO₄吸着の場合と比較して小さくなる。

これらの結果、グラフェン基板にSO₄は十分に吸着することが示され、金基板同様にPdの放出量の制限やリリース&キャッチ機構を有することが出来るPd触媒の基板として用いることが出来ると考えられる。しかし、グラフェン上のPdとSO₄の共吸着の場合、基板との吸着エネルギーは小さくなり、Pdを過剰に放出する可能性が考えられる。

第5章「六方晶窒化ホウ素基板上へのSO₄とPd吸着の第一原理計算」

金の代替基板として、比較的安価、さらに化学的安定性に優れている為ピラニア処理に耐えることが出来る基板である六方晶窒化ホウ素(h-BN)を提案した。h-BNを金基板と同様にパラジウム触媒の担体として使用することを目的とし、第一原理計算からh-BN基板上のSO₄吸着さらにh-BN基板上のPd & SO₄吸着の安定構造、吸着エネルギーの算出、電子状態の変化、電荷密度解析を行った。まず、h-BN上のSO₄の安定な吸着サイトはSO₄の3つのO原子がB原子上にC_{3v}構造で安定となり、S原子はN原子on top siteに位置する。この場合のSO₄の吸着エネルギーは1.46 eVほどでh-BNに吸着する。h-BNのB原子のp軌道とSO₄のO原子のp軌道に軌道混成が確認できる。さらに電荷密度解析を行うことでh-BNからSO₄への電子の移動が確認できる。次に、Pdを吸着させる事でSO₄はhollow siteで安定し、さらにPd原子がSO₄とh-BNの間での位置で安定する。h-BNのPdとSO₄の共吸着の場合、PdとSO₄の基板への吸着エネルギーはSO₄吸着の場合と比較して大きくなる。

これらの結果、*h*-BN 基板に SO_4 は十分に吸着することが示され、金基板同様に Pd の放出量の制限やリリース&キャッチ機構を有することが出来る Pd 触媒の基板として用いることが出来ると考えられる。さらに、Pd 原子と SO_4 の共吸着の場合、基板との吸着エネルギーは大きくなり、より強く基板に Pd と SO_4 を支持することが出来ることができ、Pd の過剰放出を抑えられると考えられる。

第 6 章 「N 置換グラフェン基板上への SO_4 と Pd 吸着の第一原理計算」

グラフェンや *h*-BN を金の代替基板として使用するには、金基板と比較して SO_4 の弱い吸着エネルギーが懸念される。そこで、 SO_4 をより吸着し易くするために、基板の改善を行い、金基板と同様にパラジウム触媒の担体として使用する事を目的として、第一原理計算から N 置換グラフェン基板上 SO_4 吸着さらに N 置換グラフェン基板上の Pd & SO_4 吸着の安定構造、吸着エネルギーの算出、電荷密度解析より解析を行った。

基板であるグラフェンの C 原子の一部を N 原子で置換した N 置換グラフェンでは、C 原子から N 原子へ電子が移動し N 原子のまわりの C 原子は正の値に帯電する。 SO_4 の安定な吸着構造は SO_4 の 3 つの O 原子が N 原子と結合している 3 つの C 原子の上に C_{3v} 構造で安定となり、S 原子は N 原子の on top site に位置する。この場合の SO_4 の吸着エネルギーは 2.89 eV ほどで N 置換グラフェンに吸着する。 SO_4 がより強く基板に吸着する事でリリース&キャッチ機構を備えたパラジウム触媒の基板としてはグラフェンよりも適していることが示唆された。次に、Pd 原子を吸着させる事で SO_4 は hollow site で安定し、さらに Pd 原子が SO_4 の 2 つの O 原子の間の位置で安定する。Pd 原子と SO_4 が共吸着する事で SO_4 吸着の場合と比較して、基板と吸着が弱くなるが、十分に基板に支持出来ることが示された。これより、グラフェン基板上の SO_4 の吸着エネルギーを改善する為に、C 原子を N 原子で置換することで SO_4 の吸着エネルギーが大きくなり、N 置換グラフェンを金基板の代替基板として用いる事が望ましい。さらに、欠陥がある N 置換グラフェンでは SO_4 の一つの S-O 間の結合をきり SO_3 となり、O 原子が欠陥のある N 置換グラフェンへと吸着することが示された。Pd の存在下でも同様に SO_3 となる。

これらの結果、N 原子で置換したグラフェンを代替基板として使用する場合は、出来るだけ欠陥のない綺麗な N 置換グラフェンを使用する事が望ましい。

まとめ

以上をまとめると、本研究により提案した 3 つの基板であるグラフェン、*h*-BN、N 置換グラフェンは金の代替基板として使用する事が可能であると言える。しかし、グラフェ

ン基板においては基板上への Pd と SO_4 の共吸着による吸着エネルギーの弱さから Pd の過剰放出の可能性が考えられる。また、N 置換グラフェン基板においては一部の C 原子を N 原子で置換する事が必要であり、容易に基板を用意する事が困難である事が考えられる。これより、本研究で提案した3つの基板の中で *h*-BN 基板が Au の代替基板として最も有利で実験しやすい基板であろうと結論できる。

参考文献

- [1] M. Shiotsuki and I. Nakajima. *Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems (GLOBAL'95)*.
- [2] Q. M. Fan, Y. M. Li, and A. S. C. Chan. *Chem. Rev*, Vol. 102, pp. 3385–3466, 2002.
- [3] N. E. Leadbeater and M. Marco. *Chem. Rev*, Vol. 102, pp. 3217–3274, 2002.
- [4] C. E. Song and S. G. Lee. *Chem. Rev*, Vol. 102, pp. 3495–3524, 2002.
- [5] J. Dupont, R. F. de Souza, and P. A. Z. Auarez. *Chem. Rev*, Vol. 102, pp. 3667–3692, 2002.
- [6] J. Kobayashi, Y. Mori, K. Okamoto, R. Akiyama, M. Ueno, T. Kitamori, and S. Kobayashi. *Science*, Vol. 304, pp. 1305–1308, 2005.
- [7] T. Mizoroki, K. Mori, and A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jap*, Vol. 44, p. 581, 1971.
- [8] R. F. Heck and J. P. Nolley. *J. Org. Chem*, Vol. 37, pp. 2320–2322, 1972.
- [9] A. F. Littke and J. P. Nolley. *Organic Syntheses*, Vol. 81, p. 63, 2005.
- [10] E. Negishi. *Acc. Chem. Res*, Vol. 15, pp. 340–348, 1982.
- [11] E. Erdik. *Tetrahedron*, Vol. 48, pp. 9577–9648, 1992.
- [12] A. O. King, N. Okukado, and E. Negishi. *Chem. Soc. Chem. Commun*, pp. 683–684, 1977.
- [13] E. Negishi, A. O. King, and N. Okukado. *J. Org. Chem*, Vol. 42, pp. 1821–1823, 1977.
- [14] N. Miyaura, K. Yamada, and A. Suzuki. *Tetrahedron Letters*, Vol. 20, pp. 3437–3440, 1979.
- [15] N. Miyaura and A. Suzuki. *J. Chem. Commun*, pp. 866–867, 1979.
- [16] N. Miyaura and A. Suzuki. *Chemical reviews*, Vol. 95, pp. 2457–2483, 195.
- [17] J. Tsuji and S. Hosaka. *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 87, p. 4075, 1965.

- [18] M. John. *Organic Chemistry*.
- [19] C. Robert. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 65Th Ed*.
- [20] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, and A. G. Orpen. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* , 1987.
- [21] C. Douvris and O. V. Ozerov. *Science*, Vol. 29, pp. 1188–1190, 2008.
- [22] J. P. Wolfe and S. L. Buchwald. *Organic Syntheses, coll*, Vol. 10, p. 423, 2004.
- [23] J. P. Wolfe and S. L. Buchwald. *Organic Syntheses, coll*, Vol. 78, p. 23, 2002.
- [24] F. Paul and J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 116, pp. 5969–5970, 1994.
- [25] M. Kosugi, M. Kameyama, and T. Migita. *Chem. Lett*, Vol. 12, pp. 927–928, 1983.
- [26] A. S. Guram and S. L. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 116, pp. 7901–7902, 1994.
- [27] J. Louie and J. F. Hartwig. *Tetrahedron Lett*, Vol. 36, pp. 3609–3612, 1995.
- [28] R. Mozingo. *Organic Syntheses*, Vol. 3, p. 685, 1955.
- [29] R. Mozingo. *Organic Syntheses*, Vol. 26, p. 77, 1946.
- [30] P. K. Shen and C. Xu. *Electrochemistry Communications*, Vol. 8, pp. 184–188, 2006.
- [31] D. R. Rainer, M. Koranne, S. M. Vesecky, and D. W. Goodman. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, pp. 10769–10774, 1997.
- [32] T. E. Hoost, K. Otto, and K. A. Laframboise. *Journal of Catalysis*, Vol. 155, pp. 303–311, 1995.
- [33] J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz, and H. S. Gandhi. *Journal of Catalysis*, Vol. 114, pp. 23–33, 1988.
- [34] Z. Karpinski, K. Early, and J. L. d'Itri. *Journal of Catalysis*, Vol. 164, pp. 378–386, 1996.
- [35] P. Chou and M. A. Vannice. *Journal of Catalysis*, Vol. 104, pp. 1–16, 1987.
- [36] S. Hilaire, X. Wang T. Luo, R. J. Gorte, and J. Wagner. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 215, pp. 271–278, 2001.
- [37] A. Juang, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis. *Langmuir*, Vol. 17, p. 1321, 2001.
- [38] K. Hara, S. Tayama, H. Kano, T. Masuda, S. Takakusagi, T. Kondo, K. Uosaki, and M. Sawamura. *Chem. Commun*, p. 4280, 2007.
- [39] K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, H. Kagi, and M. Sawamura. *Angew. Chem. Int. Ed*, Vol. 47, p. 5627, 2008.

-
- [40] N. Nishiwaki, M. Shimoda, T. Konishi, and S. Tsukamoto. *Appl. Phys. Exp.*, Vol. 2, pp. 051002/1–3, 2009.
- [41] M. Shimoda, T. Konishi, K. Takeishi, T. Toujyou, S. Tsukamoto, N. Nishiwaki, M. Arisawa, N. Hoshiya, S. Shuto, N. Isomura, H. Yokota, Y. Furukawa, K. Iizuka, T. Ogiwara, Y. Isozaki, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, and K. Kobayashi. *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, p. 024309, 2010.
- [42] N. Hoshiya, N. Isomura, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, K. Iizuka, S. Tsukamoto, S. Shuto, and M. Arisawa. *ChemCatChem*, Vol. 1, pp. 279–285, 2009.
- [43] M. Arisawa, M. Hamada, I. Takamiya, M. Shimoda, S. Tsukamoto, Y. Arakawa, and A. Nishida. *Adv. Synth. Catal.*, Vol. 348, pp. 1063–1070, 2006.
- [44] N. Hoshiya, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Shuto, and M. Arisawa. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 132, pp. 7270–7272, 2010.
- [45] N. Hoshiya, S. Shuto, and M. Arisawa. *Adv. Synth. Catal.*, Vol. 353, pp. 743–748, 2011.
- [46] M. Al-Amin, T. Honma, N. Hoshiya, S. Shuto, and M. Arisawa. *Adv. Synth. Catal.*, Vol. 354, pp. 1061–1068, 2012.
- [47] M. Al-Amin, S. Arai, N. Hoshiya, T. Honma, Y. Tamenori, T. Sato, M. Yokoyama, A. Ishii, M. Takeuchi, T. Maruko, S. Shuto, and M. Arisawa. *J. Org. Chem.*, Vol. 78 (15), pp. 7575–7581, 2013.
- [48] M. Arisawa, M. Al-Amin, T. Honma, Y. Tamenori, S. Arai, N. Hoshiya, T. Sato, M. Yokoyama, A. Ishii, M. Takeguchi, and S. Shuto. *to be published*.
- [49] M. Al-Amin, M. Akimoto, T. Tameno, Y. Ohki, N. Takahashi, N. Hoshiya, S. Shuto, and M. Arisawa. *Green Chem.*, Vol. 15, pp. 1142–1145, 2013.
- [50] E. J. Flahive, B. L. Ewanicki, N. W. Sach, S. A. O’Neill-Slawecki, N. S. Stankovic, S. Yu, S. M. J. Guinness, and Dann. *Org. Process Res. Dev.*, Vol. 12, pp. 637–645, 2008.
- [51] J. M. Jones, V. A. Dupont, R. Brydson, D. J. Fullerton, N. S. Nasri, A. B. Ross, and A. V. K. Westwood. *Catalysis Today*, Vol. 81, pp. 589–601, 2003.
- [52] T. C. Yu and H. Shaw. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 18, pp. 105–114, 1998.
- [53] T. Luo, J. M. Vohs, and R. J. Gorte. *Journal of Catalysis*, Vol. 210, pp. 397–404, 2002.
- [54] Y. Deng and T. G. Nevell. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 101, pp. 51–62,

- 1993.
- [55] J. B. Schlenoff, M. Li, and H. J. Ly. *Am. Chem.Soc.*, Vol. 117, pp. 12528–12536, 1995.
- [56] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Krebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides. *Chem. Rev.*, Vol. 105, pp. 1103–1170, 2005.
- [57] R. Voicu, T. H. Ellis, H. Ju, and D. Leech. *Langmuir*, Vol. 15, pp. 8170–8177, 1999.
- [58] I. P. Chen, C. Chen, S. Lin, and C. Chen. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp. 17497–17504, 2004.
- [59] D. Y. Petrovykh, H. Kimura-Suda, L. J. Richter A. Opdahl, M. J. Tarlov, and L. J. Whitman. *Langmuir*, Vol. 22, pp. 2578–2587, 2006.
- [60] M. Pisarek, M. Lewandowska, A. Roguska, K. J. Kurzydowski, and M. Janik-Czachor. *Mat. Chem. Phys.*, Vol. 104, pp. 93–97, 2007.
- [61] K. J. Seu, A. P. Pandey and F. Haque, E. A. Proctor, A. E. Ribbe, and J. S. Hovis. *Biophys. J.*, Vol. 92, pp. 2445–2450, 2007.
- [62] 上松敬禧, 中村潤児, 内藤周式, 三浦弘, 工藤昭彦. 『触媒化学』. 朝倉書店. 2010.
- [63] R. G. Parr and W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules.* 1989.
- [64] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, Vol. 136, p. B864, 1964.
- [65] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, Vol. 140, p. A1133, 1965.
- [66] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, Vol. 33, p. 8822, 1986.
- [67] P. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 3865, 1966.
- [68] J. A. White and D. M. Bird. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 4954, 1994.
- [69] P. Pulay. *Mol. Phys.*, Vol. 17, p. 197, 1969.
- [70] P. Pulay. *Mol. Phys.*, Vol. 18, p. 473, 1970.
- [71] P. Pulay. *Mol. Phys.*, Vol. 21, p. 329, 1971.
- [72] C. Satoko. *Phys. Rev.*, Vol. 30, p. 1754, 1984.
- [73] P. E. Blöchel. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 17952, 1994.
- [74] G. Kresse and D. Jooubert. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, p. 1758, 1999.
- [75] N. A. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, and Y. Zeng. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. 2005, 1997.
- [76] H. Krakauer, M. Posternak, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, Vol. 19, p. 1706, 1979.

-
- [77] E. Wimmer, H. Krakuer, M. Weinert, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, Vol. 24, p. 864, 1981.
- [78] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, Vol. 26, p. 4571, 1982.
- [79] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, Vol. 28, p. 4227, 1983.
- [80] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 43, p. 1494, 1979.
- [81] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, and G. A. Baraff anf M. Schluter. *Phys. Rev. B*, Vol. 24, p. 4745, 1981.
- [82] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter. *Phys. Rev. B*, Vol. 26, p. 4199, 1982.
- [83] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, Vol. 40, p. 2980, 1989.
- [84] N. Troullier and J. L. Martins. *Solid State Commun.*, Vol. 74, p. 613, 1990.
- [85] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, Vol. 43, p. 1993, 1991.
- [86] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, Vol. 41, p. 1227, 1990.
- [87] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, Vol. 41, p. 7892, 1990.
- [88] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. N*, Vol. 47, p. 10142, 1993.
- [89] W. C. Topp and J. J. Hopfield. *Phys. Rev. B*, Vol. 7, p. 1295, 1973.
- [90] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, p. 2471, 1985.
- [91] G. Kresse and J. Hafne. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, p. 558, 1993.
- [92] G. Kresse and J. Hafne. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, p. 14251, 1994.
- [93] G. Kresse and J. Furthmüller. *Mat. Sci*, Vol. 6, p. 15, 1996.
- [94] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, p. 11169, 1996.
- [95] P. E. Blöchel. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, p. 17952, 1994.
- [96] E. Sanville W. Tang and G. Henkelman. *J. Phys. Compute Mater*, Vol. 21, p. 084204, 2009.
- [97] E. Sanville and G. Henkelman. *J. Comp. Chem.*, Vol. 28, pp. 899–908, 2007.
- [98] A. Arnaldsson G. Henkelman and H. Jonsson. *Compute Mater. Sci*, Vol. 36, pp. 254–360, 2006.
- [99] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firesov. *Science*, Vol. 306, pp. 666–669, 2004.
- [100] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *Nature Materials*, Vol. 6, pp. 183–191, 2007.

- [101] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. Wallace. *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, pp. 101–105, 2008.
- [102] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, and R. Mülhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131 (23), pp. 8262–8270, 2009.
- [103] Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang, and F. Zhang. *Nano Res*, Vol. 3, pp. 429–437, 2010.
- [104] A. R. Siamaki, A. E. Rahman, S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall, and B. F. Gupton. *Journal of Catalysis*, Vol. 279, pp. 1–11, 2011.
- [105] Y. Li, Y. Yu, J. G. Wang, J. Song, Q. Li, M. Dong, and C. J. Liu. *Applied Catalysis B*, Vol. 125, pp. 189–196, 2012.
- [106] L. Nan, W. Zhiyong, Z. Keke, S. Zujin, X. Shukun, and G. Zhennan. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10, pp. 6748–6751, 2010.
- [107] Y. Zhao, L. Zhan, J. Tian, S. Nie, and Z. Ning. *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 1967–1972, 2011.
- [108] X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, and X. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, pp. 3693–3695, 2011.
- [109] J. Yang, C. Tian, L. Wang, and H. Fu. *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp. 3384–3390, 2011.
- [110] Z. Tang, S. Shen, J. Zhuang, and Z. Wang. *Angewandte Chemie*, Vol. 122, pp. 4707–4711, 2010.
- [111] H. Zhao, J. Yang, L. Wang, C. Tisn, B. Jiang, and H. Fu. *Chem. Commun*, Vol. 47, pp. 2014–2016, 2011.
- [112] Z. Jin, D. Nackashi, W. Lu, C. Kittrel, and J. M. Tour. *Chem. Mater*, Vol. 22, pp. 5695–5699, 2010.
- [113] L. M. Lu, H. B. Li, F. Qu, X. B. Zhang, G. Shen, and R. Q. Yu. *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 26, pp. 3500–3504, 2011.
- [114] Z. Jiang, Z. Lu, F. Li, T. Wu, L. Niu, and W. Chen. *Electrochimictrz Communications*, Vol. 19, pp. 21–24, 2012.
- [115] S. Moussa, A. R. Siamaki, B. F. Gupton, and M. S. El-Shall. *ACS Catal*, Vol. 2, pp. 145–154, 2012.
- [116] J. Pyun. *Angew. Chem. Int. Ed*, Vol. 50, pp. 46–48, 2011.
- [117] J. Pyun. *Catal. Sci. Technol*, Vol. 2, pp. 54–75, 2012.
- [118] S. Guo, S. Dong, and E. Wang. *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 547–555, 2010.
- [119] J. L. Vickery, A. J. Patil, and S. Mann. *Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 2180–

- 2184, 2009.
- [120] S. Chen, J. Zu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang. *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 2822–2830, 2010.
- [121] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, and Y. Lin. *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 1790–1798, 2010.
- [122] A. Ishii, M. Yamamoto, H. Asano, and K. Fujiwara. *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 100, , 2008.
- [123] K. Nakada and A. Ishii. *Solid State Communications*, Vol. 151, pp. 13–16, 2011.
- [124] K. Nakada and A. Ishii. *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1399, , 2011.
- [125] K. Nakada, J. R. Gong, and A. Ishii. *ISBN 978-953-307-556-3 In Tech*.
- [126] K. Nakada, N. Yamamoto, and A. Ishii. *JKPS in Press*.
- [127] K. Nakada and A. Ishii. *Journal of Crystal Growth submitted*.
- [128] K. Nakada, K. Mishima, and A. Ishii. *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 417, , 2013.
- [129] K. Nakada, T. Torobu, and A. Ishii. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 10, pp. 325–330, 2012.
- [130] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, Vol. 140, p. 1133, 1965.
- [131] K. Nakada, T. Torobu, and A. Ishii. *To be published*.
- [132] A. T. Bell. *Science*, Vol. 299, pp. 1688–1691, 2003.
- [133] S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, and T. J. Hyeon. *Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, pp. 7642–7643, 2002.
- [134] M. Kohsuke, H. Takayoshi, M. Tomoo, E. Kohki, and K. J. Kiyotomi. *Am. Chem. Soc.*, Vol. 126(34), pp. 10657–10666, 2004.
- [135] C. A. Lin, J. C. S. Wu, J. E. Pan, and C. T. Yeh. *Journal of Catalysis*, Vol. 210, pp. 39–45, 2002.
- [136] J. C. S. Wu, Z. A. Lin, J. W. Pan, and M. H. Rei. *Applied Catalysis A*, Vol. 219, pp. 117–124, 2001.
- [137] J. C. S. Wu, Y. C. Fan, and C. A. Lin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, pp. 3225–3229, 2003.
- [138] C. J. H. Jacobsen. *Journal of Catalysis*, Vol. 200, pp. 1–3, 2001.
- [139] M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, pp. 9054–9062, 2012.
- [140] M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 113, pp. 443–452, 2013.
- [141] G. Postole, M. Caldararu, N. I. Ionescu, B. Bonnetot, A. Auroux, and C. Gui-

- mon. *Thermochimica Acta*, Vol. 434, pp. 150–157, 2005.
- [142] G. Postole, A. Gervasini, C. Guimon, A. Auroux, and B. Bonnetot. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 12572–12580, 2006.
- [143] Y. Yabe, Y. Sawama, Y. Monguchi, and H. Sajiki. *Chem. Eur. J.*, Vol. 19, pp. 484–488, 2013.
- [144] Y. Yabe, T. Yamada, S. Nagata, Y. Sawama, Y. Monguchi, and H. Sajiki. *Adv. Synth. Catal.*, Vol. 354, pp. 1264–1268, 2012.
- [145] Y. Yabe, Y. Sawama, T. Yamada, S. Nagata, Y. Monguchi, and H. Sajiki. *ChemCatChem.*, Vol. 5, pp. 2360–2366, 2013.
- [146] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, and R. M. Lambert. *Nature*, Vol. 454, pp. 981–984, 2008.
- [147] K. Niedenzu and J. W. Dawson. *Springer, Boron Nitride, Boron-Nitrogen Compounds (Chapter 6)*, 1965.
- [148] T. Kondo, S. Casolo, T. Suzuki, T. Shikano, M. Sakurai, Y. Harada, M. Saito, M. Oshima, M. Irioni, G. F. Tantardini, and J. Nakamura. *Phys. Rev. B.*, Vol. 86, p. 035436, 2012.
- [149] N. Nishiwaki, M. Shimoda, T. Konishi, and S. Tsukamoto. *Applied Physics Express*, Vol. 2, pp. 51002–1, 2009.
- [150] M. Hirayama, Y. Ueta, T. Konishi, and S. Tsukamoto. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 323, pp. 150–153, 2011.
- [151] N. Nishiwaki, T. Konishi, S. Tsukamoto, and M. Shimoda. *J Inorg Organomet Polym*, Vol. 20, pp. 873–876, 2010.
- [152] K. Momma and F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, Vol. 41, pp. 1272–1276, 2011.

研究業績

学術論文

- "DFT calculations for Pd catalyst on SO₄/Au(111)"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto and Akira Ishii (in preparation).
- "Density functional theory calculations for SO₄/Graphene with and without Pd atom"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada and Akira Ishii
Computational Materials Science, 16 November (2013) (accepted).
- "Density functional theory calculations for Pd adsorption on SO₄ adsorbed on h-BN"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada and Akira Ishii
Computational Materials Science **82**, 231-236 (2014).
- "Self-assembled Multi-layer Palladium Nanoparticles Preparation for Ligand-free Coupling Reactions"
Mitsuhiro Arisawa, Mohammad Al-Amin, Tetsuo Honma, Yusuke Tamenori, Satoshi Arai, Naoyuki Hoshiya, Takatoshi Sato, Mami Yokoyama, Akira Ishii, Masaki Takeguchi, Satoshi Shuto
(submitted).
- "Development of Second Generation Gold-Supported Palladium Material with Low-Leaching and Recyclable Characteristics in Aromatic Amination"
Mohammad Al-Amin, Satoshi Arai, Naoyuki Hoshiya, Tetsuo Honma, Yusuke Tamenori, and Takatoshi Sato, Mami Yokoyama, Akira Ishii, Masashi Takeuchi, Tomohiro Maruko, Satoshi Shuto and Mitsuhiro Arisawa
The Journal of Organic Chemistry **78**, 7575-7581 (2013).
- "DFT Studies of S-Modied Au-Supported Pd with Hydroxyl Group"

Mami Yokoyama and Akira Ishii

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **10**, 630-632 (2012).

- "DFT calculation for green chemical catalyst with hydroxyl group supported on S-terminated GaN(0001)",

Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
physica status solidi (c) **8**, 1594-1596 (2011).

- "Density functional theory for green chemical catalyst supported on S-terminated GaN(0001)",

Mami Yokoyama, Tsukamoto and Akira Ishii
physica status solidi (c) **8**, 438-440 (2011).

- "DFT calculation for Palladium Supported on S-terminated GaN as Green Chemical Catalyst",

Mami Yokoyama, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **8**, 377-380 (2010).

- "Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaAs(001) using DFT calculation",

Akira Ishii, Hiroki Asano, Mami Yokoyama, Shiro Tsukamoto, Satoshi Shuto and Mitsuhiro Arisawa
physica status solidi (c) **7**, 359-361 (2010).

学術講演 (国際会議)

- "DFT calculations of (111) surfaces of Au and Pd for Pd catalyst on the S-modified Au(111)"

Mami Yokoyama, Kengo Nakada, and Akira Ishii

International Conference on Nanoscience and Technology ICN+T 2013, Paris, France, September, 2013.

- "DFT calculations of (111) surfaces of Au and Pd for Pd catalyst on the S-modified Au(111)"

Mami Yokoyama, Kengo Nakada, and Akira Ishii

The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan, August, 2013.

- "Design of Pd catalyst on sulfate Graphene/Graphite using DFT calculation"

-
- Mami Yokoyama**, Kengo Nakada, and Akira Ishii
Graphene Week 2013, Chemnitz, Germany, June, 2013.
- "Proposal for Pd catalyst as an application of h-BN using DFT calculation"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada, and Akira Ishii
Graphene Week 2013, Chemnitz, Germany, June, 2013.
 - "DFT calculation for Pd catalyst on $\text{SO}_4/\text{Au}(111)$ "
Mami Yokoyama, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto, and Akira Ishii
GOLD 2012, Tokyo, Japan, September, 2012.
 - " $\text{SO}_4/\text{Au}(111)$ for support of Pd catalyst using DFT calculation"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto, and Akira Ishii
16th edition of the International Conference on Solid Films and Surfaces, Genoa, Italy, July, 2012.
 - "DFT calculation for Green Chemical Catalyst with hydroxyl group Supported on S-Terminated GaN(0001) and GaAs(001)"
Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
16th edition of the International Conference on Solid Films and Surfaces, Genoa, Italy, July, 2012.
 - "DFT calculation for Pd catalyst on S-terminated Au(111)"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto and Akira Ishii
The 4th International Symposium on Functional Materials, Sendai, Japan, August, 2011.
 - "DFT calculation for Pd catalyst on S-terminated Au(111)"
Mami Yokoyama, Kengo Nakada, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto and Akira Ishii
2nd nanotoday conference, Hawaii, USA, December, 2011.
 - "DFT calculation for Green Chemical Catalyst with hydroxyl group Supported on S-Terminated GaN(0001) and GaAs(001)"
Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
The 13rd International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Prague, Czech Republic, July, 2011.

- "DFT calculation for Green Chemical Catalyst with hydroxyl group Supported on S-Terminated GaN(0001) and GaAs(001)"
Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
38th International Symposium on Compound Semiconductors, Berlin, Germany, October, 2011.
- "DFT calculation for OH group around Pd on S-modified Au(111)"
Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
The 12th edition of Trends in Nanotechnology International Conference, Canary Island, Spain, November, 2011.
- "DFT calculation for Pd catalyst Supported on S-Terminated Au"
Mami Yokoyama, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto and Akira Ishii
Psi-k conference 2010, Berlin, Germany, September, 2010.
- "Density functional theory for green chemical catalyst supported on S-terminated GaN(0001)"
Mami Yokoyama, Shiro Tsukamoto and A.Ishii
30th International Conference on the Physics of Semiconductors, P2-032, Seoul, Korea, July, 2010.
- "DFT calculation for Pd catalyst Supported on S-terminated Au"
Mami Yokoyama, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto and Akira Ishii
The 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and The 5th Asia Pacific Congress on Catalysis, YP20-167, Sapporo, Japan, July, 2010.
- "DFT calculation for Green Chemical Catalyst Supported on S-terminated GaN"
Mami Yokoyama, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
The 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and The 5th Asia Pacific Congress on Catalysis, YP20-167, Sapporo, Japan, July, 2010.
- "Density Functional Theory for Green Chemical Catalyst Supported on S-Terminated GaN(0001)"
Mami Yokoyama, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii
The 37th International Symposium on Compound Semiconductors, FrP51, Ka-

gawa, japan, June, 2010.

- "Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaN (0001) using DFT calculation"

Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii

10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ,Thu-16:30-And1, Granada, Spain, September, 2009.

- "Structure determination of Pd-catalyst supported on S-terminated GaN (0001) using DFT calculation"

Mami Yokoyama, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii

The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Mo-mP13, Kobe, Japan, July, 2009.

- "DFT calculation for Green Chemical Catalyst with hydroxyl group Supported on S-Terminated GaN(0001) and GaAs(001)"

Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii

The 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces , Weimar, Germany, July, 2009.

- "DFT calculation for Green Chemical Catalyst with hydroxyl group Supported on S-Terminated GaN(0001) and GaAs(001)"

Mami Yokoyama, Tatsunori Murayama, Akihiro Ito, Shiro Tsukamoto and Akira Ishii

Hands-on Tutorial on Ab Initio Molecular Simulations Toward a First-Principles Understanding of Materials Properties and Functions, Berlin, Germany, June, 2009.

受賞

Best Poster Presentation Award for Young Scientists

- "DFT calculation for Pd catalyst on S-terminated Au(111)"

Mami Yokoyama, Kengo Nakada, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto and Akira Ishii

The 4th International Symposium on Functional Materials, Sendai, Japan, Au-

gust, 2011.

学術講演 (国内会議)

- ”第一原理計算を用いた S 終端 GaAs(001) 表面担持型 Pd 触媒の研究”
横山真美、塚本史郎、石井晃
日本物理学会 2009 年秋季大会, 領域 9 表面界面構造, 28aYG9, 熊本大学, 2009 年 9 月
- ”第一原理計算を用いた S 終端 GaN(0001) 表面担持型 Pd 触媒の研究”
横山真美、塚本史郎、石井晃
日本物理学会 2009 年秋季大会, 領域 9 表面界面構造, 28aYG9, 熊本大学, 2009 年 9 月

謝辞

本研究を進め論文をまとめるに当たり、多くのご指導ご配慮を頂いた鳥取大学工学研究科機械宇宙工学専攻応用数理工学コースの石井晃教授に深く感謝の意を示すとともに厚く御礼申し上げます。また、国内外での様々な発表の機会や、積極的な実験参加への機会を頂きましたこと、心から感謝申し上げます。おかげさまで、2011年に行われた国際学会では”Best Poster Presentation Award for Young Scientists”を頂くことができました。ありがとうございました。そして、第一原理計算プログラムパッケージ VASP を使うに当たり、計算手法や計算結果についての議論、計算機の使い方など研究生活を行う上で様々なご指導を戴いた中田謙吾博士に心より感謝いたします。第3章の SAPd の構造解析の実験の一部については、北海道大学大学院生命科学院の准教授の有澤光弘准教授 (現在は大阪大学院薬学研究科の准教授) との共同研究として行われました。さらに、AuPd の触媒の劣化についての情報や TEM 観察の図など SAPd に関するデータを提供してくださりました。また、同氏には共同研究だけでなく、研究を進める上で多くの貴重な助言も頂きました。改めてここに感謝の意を表します。SAPd の XAFS の解析にあたり、細部にわたる指導をしてくださった、大型放射光施設 SPring8 の BL14B2 の本間徹生さん、BL27SU の為則雄祐さんに感謝します。そして、SAPd の表面解析のため、NIMS の TEM 装置での実験を行うこと提案してくださり、SAPd の構造に関して様々な議論をして頂きました、物質・材料研究機構の宮崎剛さんに深く御礼申し上げます。本論文をまとめるにあたり、自然科学研究機構核融合科学研究所の小田泰丈博士には、細部に渡る多くの示唆と助言を頂きました。心より感謝いたします。本論文の結晶構造の可視化には統合三次元可視化システム VESTA [152] を使わせていただきました。無料でこのような高性能なソフトウェアの提供を感謝いたします。

そして、協力していただいた皆様、支えて下さったすべての方へ、心からの感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます。

2014年1月
横山真美