

量産型「硫黄修飾金に担持した環境調和型パラジウム触媒 SAPd」の パラジウム構造解析

Structural Analysis of Palladium in Mass-produced Environmentally Benign Palladium Catalyst, Sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd

周東 智^b, 有澤 光弘^{b*}, 本間 徹生^c, 掛谷 政輝^a, 新井 聡史^a
Satoshi Shuto^b, Mitsuhiro Arisawa^{b*}, Tetsuo Honma^c, Masaki Kakeya^a, Satoshi Arai^a

^a(株)フルヤ金属, ^b北海道大学大学院薬学研究院, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aFuruya Metal Co. Ltd., ^bHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^cJASRI

環境調和型 Pd 触媒 SAPd の量産時に発生する、活性の良いロット及び悪いロットにおける Pd K-edge の XAFS 測定を行い、EXAFS 解析を行った。その結果、活性の良い SAPd は活性の悪いものと比較して Pd 粒子径が比較的小さい傾向にあることが示唆された。

キーワード： 環境調和型触媒、XAFS

背景と研究目的：

地球温暖化を緩和する為に、温室効果ガスの排出抑制を可能とする環境調和型製造技術が求められている。太陽電池材料、色素、医薬品の製造に Pd 触媒は幅広く使われているが、高活性で繰り返し使え、反応系内に漏洩する Pd 量の少ない固定化技術は開発されていない。共同研究者である北海道大学の有澤等は半導体担持型 Pd 触媒の開発を行い、数々の成果をあげてきたがガリウム、ヒ素の有害物を含有することが問題であった[1]。最近、この問題を解決する Pd の新しい耐熱性 3R(リデュース、リユース、リサイクル)金薄膜固定化触媒、硫黄修飾金に担持したパラジウム(Sulfur-modified Au-supported Pd: SAPd、図 1)の開発に成功した(化学工業日報、平成 21 年 10 月 23 日、記事として掲載)[2]。本新触媒の要は有澤等が発見した**硫黄修飾金**であり、従来の均一系触媒・不均一系触媒の長所のみを掛け合わせた、全く新しい概念の触媒である。即ち、各種化学実験の結果、SAPd は硫黄修飾金がパラジウムを強固に固定した不均一系触媒であり、反応系中に高活性な不均一系パラジウムを必要最小量放出することにより、優れた繰り返し利用性(数十回以上)と文献史上最少量のパラジウム漏洩量(反応液中 1 ppm 以下)を兼備していることが明らかになった[3]。それ故、弊社(株)フルヤ金属は、その優れた触媒の実用化を目指して量産実験を行っている。しかし、ロット間で触媒活性に大きな差がある等の問題に陥っている。本課題では触媒活性が良いロットの SAPd と悪いロットの SAPd について、XAFS 実験を展開し、SAPd に必要とされる所望のパラジウムの状態を正確に把握するとともに、再現性良く良い SAPd を製造する方法を確立する。なお、現在、硫黄修飾金は自己組織的単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM 膜)形成上重要な鍵化合物であることから、硫黄修飾金、及び SAPd の構造・反応活性種構造を解明する事は、「資源・環境問題の本質的解決へ貢献」するものと考えている(図 2)。

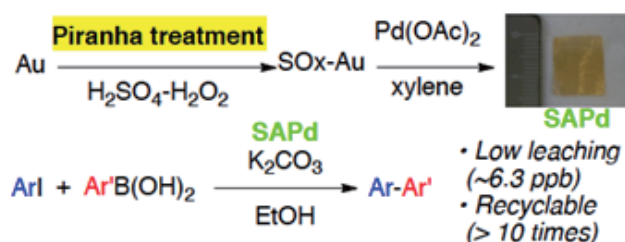


図 1. SAPd の製造方法、鈴木—宮浦カップリング

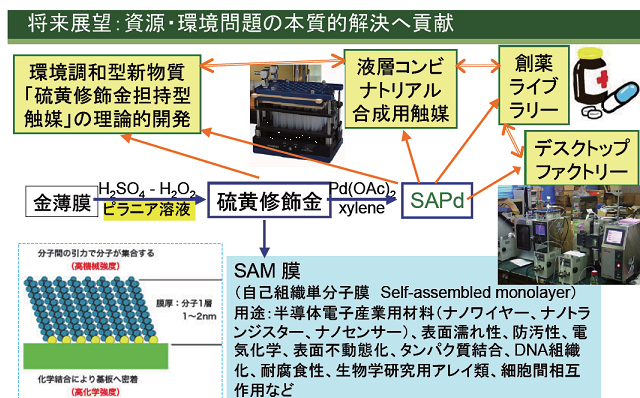


図 2. SAPd の将来的展望及び社会的貢献

実験:

弊社にて量産された SAPd の内、触媒活性が良いロット及び悪いロットについて、それぞれ触媒反応使用前と鈴木-宮浦クロスカップリング反応に用いた後のサンプルを用意、更に比較用として北海道大学にて合成された SAPd(現時点で最も活性の良いサンプル)も含めて計 5 種の SAPd の Pd K-edge における X 線吸収スペクトルの測定を産業利用 II ビームライン BL14B2 で実施し、得られた EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルの比較を行った(図 3)。なお、分光結晶には Si(311) を用いた。Pd K-edge における SAPd の測定は、19 素子 Ge 半導体検出器を使用した蛍光法により行った(斜入射配置 入射角: 4° 、スリットサイズ: 縦 1 mm×横 5 mm)。

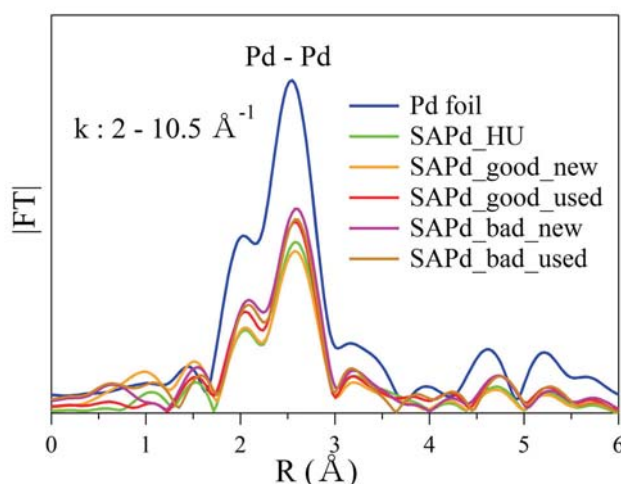


図 3. Pd クロスカップリング粗生成物及び SAPd の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトル

SAPd_HU: 北大にて合成した SAPd

SAPd_good_new: 弊社製 SAPd、活性の良いロット(未使用)

SAPd_good_used: 弊社製 SAPd、活性の良いロット
(鈴木-宮浦クロスカップリング反応に用いた後)

SAPd_bad_new: 弊社製 SAPd、活性の悪いロット(未使用)

SAPd_bad_used: 弊社製 SAPd、活性の悪いロット
(鈴木-宮浦クロスカップリング反応に用いた後)

結果および考察:

弊社量産の活性の良いロット及び悪いロットと北大製 SAPd の Pd-K edge における EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを比較したところ、いずれもナノ粒子の特徴を持つスペクトルが得られた。更に、活性の悪いロットに比べて、活性の良いロット及び北大製 SAPd の Pd 粒子径は比較的小さい傾向にあることが分かった。これは SAPd の活性発現の為にはある一定以下の粒子径の Pd が必要である可能性を示している。

今後の課題：

今回の測定により、SAPd 上の Pd 粒子径と実際の触媒活性についてある程度の相関を見出すことができた。しかし、関係性の解明にはサンプル数が少なく、また SAPd を構成する他の元素(硫黄等)についても未調査であり、今後も継続的に調査を行っていく必要がある。

参考文献：

- [1] M. Arisawa et al., *Adv. Synth. Cat.*, **348**, 1063 (2006). N. Hoshiya et al., *ChemCatChem*, **1**, 279 (2009). M. Shimoda et al., *J. Appl. Chem.*, **108**, 024309 (2010).
- [2] N. Hoshiya et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7270 (2010).
- [3] N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.*, **353**, 743 (2011).