

クラスター触媒の電子状態の理論的研究



研究ノート

奥村 光隆*

Theoretical investigation for the electronic state of cluster catalysts

Key Words : Quantum Chemistry, Cluster, Noble metal, Catalysis

1. はじめに

触媒化学という学問には、ハーバーボッシュ法やチーグラナータ法に代表されるすでに歴史ある工業的手法からアーテルのノーベル賞に代表されるような表面観察まで幅広い分野が存在します。これらの触媒、表面などは試行錯誤を経て特定の構造や表面構造を作り出すことによって特殊な反応性や高い触媒活性が実現されてきました。現在、自動車排ガス浄化触媒等には、多くの貴金属が使用されています。また、次世代の自動車の動力源や家庭用電源として注目されている燃料電池にも、白金などの貴金属は必要不可欠な物質となっています。ところがこれらの物質は、その価格が高いだけでなく資源量も限られているため、よりいっそうの高効率化や脱貴金属という方法が模索されています。しかしながら脱貴金属の技術的ハードルは高いため、前者の高効率化が現在は主に検討されています。この高効率化の一つの手法としては、単位体積あたりの露出表面積を大きくする、すなわち超微粒子化するという手法が非常に重要な研究課題となっています。ここで言う超微粒子というのはナノサイズのクラスターのことを意味しています。ナノサイズのクラスターは久保亮五先生の理論的研究に遡る研究で、電子数の偶奇性による低温での磁気的性質の変化等、ナノサイズならではの現象が理論的に予測されていました。

触媒化学においては微粒子のサイズを小さくしていくに従って触媒特性がどのように変化するかという観点非常に重要な課題となっていますが、従来はサイズが小さくなくても触媒特性が劇的に変化する報告はあまり多くありませんでした。この状況を一変させたのが春田らによる金超微粒子担持触媒の研究です。これらの研究で、金超微粒子のサイズをシングルナノサイズで減少させて酸化物担体とヘテロ接合させると劇的な触媒活性のサイズ効果が報告されました。そこで、ヘテロ接合という観点から金超微粒子等の電子状態と酸素分子吸着などの分子吸着特性について理論計算からその電子状態解明について実施した研究を紹介します。

2. 金触媒の触媒活性

理論計算の結果の前に、金の触媒としての研究背景を紹介します。金は貨幣や装飾品に利用されています。これは金の酸化物が不安定でバルクの金が化学反応的に不活性であるという特性に起因しています。1966年にWiseらがPd-Au薄膜の2層構造合上で不飽和環状化合物の水素化反応を初めて確認しました。この際、水素分子はPd表面で活性化され、Au表面で触媒反応が進行していました。これが初めての金触媒による触媒反応の報告になりました。その他にもいくつかの触媒活性の報告はされましたが、活性自身はそれほど高くなく特筆すべきものではないため、金が触媒としてそれ以上に注目されることはありませんでした。ところが、1989年に春田らが5nmを切る平均粒径を有する半球状の金超微粒子を酸化鉄担体上に固定化することにより室温以下で高濃度の一酸化炭素を完全酸化するという触媒活性を報告しました(図1)。その後も、いくつかの金触媒調製法が開発され、様々な触媒反応への応用が試みられています。最近、佃らによりナノサイ



* Mitsutaka OKUMURA

1965年4月生
北海道大学・大学院理学研究科・化学第二専攻(1994年)
現在、大阪大学大学院理学研究科 化学専攻 量子化学研究室 教授
博士(理学) 量子化学・触媒化学
TEL : 06-6850-5404
FAX : 06-6850-5550
E-mail : ok@chem.sci.osaka-u.ac.jp

ズの金クラスターを高分子保護材である PVP により凝集を抑制した Au:PVP 触媒が非常に高い液相酸化反応活性を示すことを明らかにし、この触媒活性が金クラスターのサイズが小さくなるに従って高い活性を示すというサイズ効果を報告しました。この報告は、担体金属酸化物と金超微粒子のヘテロ接合が重要であるという従来の報告とは全く異なるものであります。

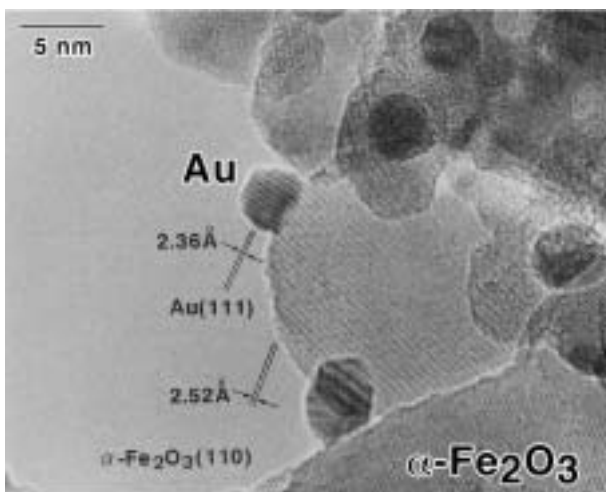


図1 Au/Fe₂O₃ 触媒の TEM 像

3. クラスターの電子状態

クラスターは、原子とバルクの間位置する所謂メゾコピック系といわれる物質系です。これらの物質系の大きさが原子とバルクの間にあるから原子でもバルクでも無い特異な物性が発現されると期待されています。従って、金クラスターの触媒活性もその例であるといえます。クラスターの構成原子は、最外面に露出した原子と外面に露出していない内殻の原子の2種類に大別できます。バルクでは内殻の原子の数に対して表面の原子の数は圧倒的に少ないですが、小さなクラスターではこの比率が大きく変わってきます。例えば、約1 nmの直径を有する正二十面体の55量体では内殻13原子に対して表面原子が41個あり、バルクとは全く異なる状況になっています。このように露出原子数が非常に多いために、金クラスターなどではクラスターの内殻と表面原子の間で電荷分極が発生し表面原子が負に帯電する傾向があります。そして、この負に帯電した表面金原子は酸素分子の活性化に重要な役割を果たしていることが分かってきました。従って電荷分

極をコントロールすることは、触媒活性を制御することにもつながるといえます。この現象を積極的に利用した例がコアシェル構造と呼ばれるもので、内殻と表面に異なる電気陰性度をもつヘテロ原子を用いることで電荷分極をコントロールするものです。具体的な例としては、Pd-Pt コアシェルクラスターや Pd-Au コアシェルクラスター等が挙げられます(図2)。これらの構造をとることによってクラスター表面原子の電荷が単一原子クラスターに比して増減することが理論計算からも明らかになっており、実験的にも様々な触媒反応で活性の増大が報告されています。

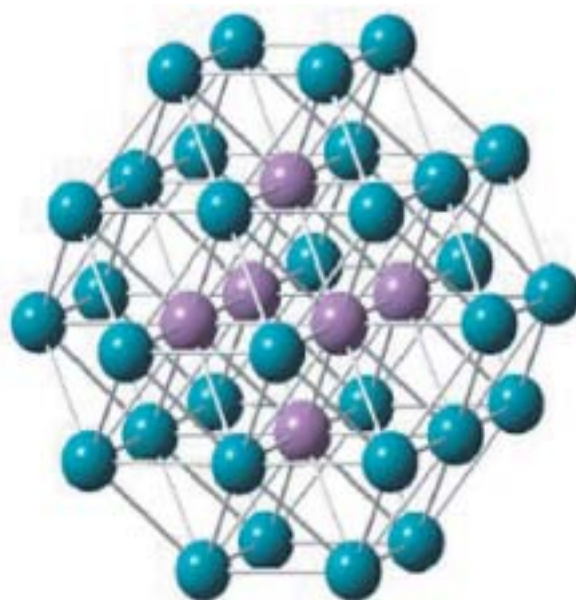


図2 Pt₆-Pd₃₂ コアシェルクラスターの構造 (内部が白金、表面がパラジウム)

4. クラスターへの分子吸着

クラスターの表面原子の電荷状態が触媒活性発現に重要な役割を果たしていることが前節の結果からも明らかになってきました。次に、半球状の Au₁₀ クラスターに正孔・電子を導入したときには、表面近傍の電荷密度が大きく変化することが明らかになりました。このことは、小さいクラスターでは、電荷状態の変化が表面原子に大きな変化を与えることを示唆しています。また金超微粒担持触媒では CO 酸化反応において反応ガス中に高濃度の水分が存在しても触媒活性が低下することはなく、むしろ触媒活性が向上することが報告されている。これは、

水分子がクラスター表面に吸着すると水分子が金クラスターに対して電子供与体として働いていることが理論計算から明らかになりました。また、水分子と酸素分子の共吸着により水分子のクラスターへの電子供与と水分子と酸素分子の水素結合により酸素分子の活性化が促進されることも明らかとなっています(図3)。

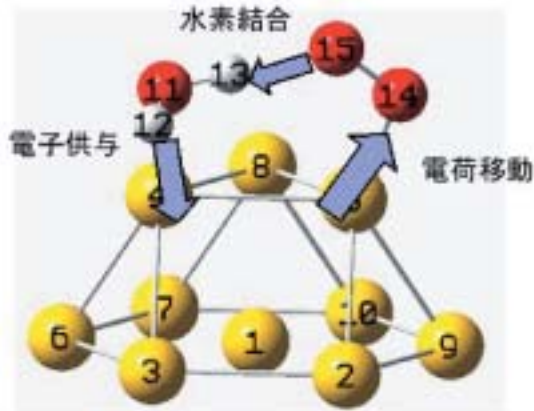


図3 金クラスター上での水分子酸素分子表面錯体構造

5. 保護コロイドとのヘテロ接合

Au:PVP 触媒は担体無しで触媒活性が発現する系です。この触媒活性発現の機構を理論計算から検討を実施しました。PVPはランダムコイル構造を有するポリマーであるため、量子化学計算で直接扱うことが困難です。そこで、モノマーの構造を元にモデルを構築し、このモデル分子とAu₁₃クラスターとの相互作用を検討しました。この結果、PVPモデル分子をAu₁₃クラスターと相互作用により、PVPは金クラスターに対して水分子と同様に電子供与体として作用することが明らかになりました。そのため、PVPモデル分子の吸着数の増加に伴って金クラスター上の電荷密度が増大していくことも明らかになりました。Au₁₃クラスターではPVPモデル分子を4分子吸着させると約1電子分の電荷移動が起こっていることが判明しました。その結果、Au₁₃クラスターにPVPモデル分子を一分子吸着させたモデルでは酸素分子はほとんど活性化されませんが、PVPモデル分子を四分子吸着させたモデルでは、酸素分子上の負電荷が増大し酸素分子が活性化されることが分かりました(図4)。この結果から、PVPはクラスターの凝集を防ぐだけでなくクラスター自身の電子状態を変化させるという特性を有し

ていることが明らかになってきました。

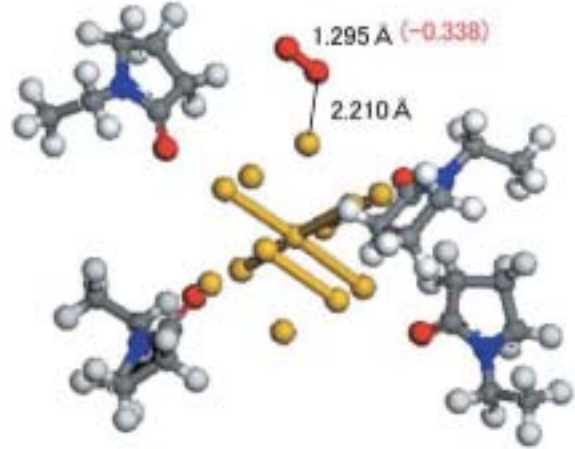


図4 Au:PVP クラスタ上での酸素分子の活性化 (括弧内は酸素分子上の電荷)

6. 触媒活性点の統一的理解

今回、示した貴金属クラスターの触媒活性発現機構解明の理論計算は10個以上の原子からなるクラスターを例として取り上げました。理論的な観点から考えると触媒反応に関係する活性点の原子は実際には少数の原子であり、バルク表面であってもクラスターであっても局所的な原子の状態が非常に重要になります。これはさらに少ない原子からなる活性点を持つ生体酵素系や均一系触媒なども同様です。つまり、触媒反応を司るナノサイズの反応サイトは理論計算の観点から見ると統一的に理解できることを示唆しています。

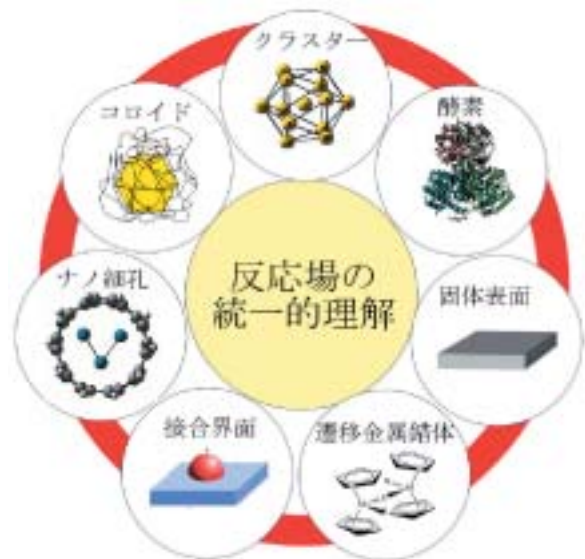


図5 ナノ反応場の統一的理解

7. まとめ

以上の理論計算では密度汎関数法を用いて検討を行っています。今後、ファンデアワールス相互作用等の弱い相互作用を含めて擬縮重したスピン状態の詳細な検討を行っていくためには多配置参照の高精度波動関数による取り扱いが必須になると考えられる。このような観点から見て、今まさに理論と実験のインタープレイが実現しつつある時代になってきたといえます。

参考文献：

- 1) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115, 301 (1989).
- 2) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144, 175 (1993).
- 3) M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* 51, 53 (1998).
- 4) M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, M. Haruta, *Chem. Lett.* 315 (1998).
- 5) M. Okumura, M. Haruta, *Chem. Lett.* 396 (2000).
- 6) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6518 (2004).
- 7) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9374 (2004).
- 8) M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 199, 73 (2003).
- 9) M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 346, 12 (2001).
- 10) M. Okumura, M. Haruta, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, *Appl. Catal.*, A 291, 37 (2005)
- 11) M. Okumura, M. Haruta, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Gold Bulletin*, 40, 40 (2007).
- 12) M. Okumura, S. Sakane, Y. Kitagawa, T. Kawakami, N. Toshima, K. Yamaguchi, *Res. Chem. Interm.* 34, 737 (2008).
- 13) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, and M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.*, 459, 133 (2008).

