

接合界面で起こる触媒反応の理論的研究



研究ノート

奥村 光隆*

Theoretical investigation for the catalytic reaction on the heterojunction interface

Key Words : Nanocluster, Heterojunction, DFT, Catalysis

はじめに

金は、バルクでは化学的に不活性なため貨幣や装飾品として古くから活用されている。また、中世ヨーロッパでは、微粒子にすると赤紫色を呈色することから教会のステンドグラスなどにも使用されてきた。近代になって、パラジウムや白金などの貴金属触媒を用いた触媒反応が数多く研究されると、金の触媒としての検討も何例も行われた。しかしながら、他の貴金属に比べると触媒活性は著しく低く、やはり金は触媒として不活性であるという認識が一般的となった。しかし、1980年代に大阪工業技術試験所(現 産業技術総合研究所関西センター)で春田正毅博士(首都大学東京名誉教授)が金を、10 nm以下の直径のナノクラスターとして酸化鉄や酸化チタン等に高分散に担持することにより室温以下でも非常に高いCO酸化活性を示すことを発見した^{1,2)}。その後、プロピレンオキシド合成や過酸化水素合成等の様々な酸化触媒活性が報告されている³⁻⁸⁾。このようなナノサイズの金が触媒機能を発現するためには、金がナノクラスターで、形状が半球状であり、担体と強く接合するという3つの条件が必要であることが経験則として知られていた。

これらの作業仮説は、触媒調製、活性測定そして物理化学的測定によって明らかにされてきたものである。

そこで、これらの触媒機能発現機構の根源を解明するために我々は量子化学計算を用いて、実験研究者とともに、これらの作業仮説を理論的に検討するとともに新たな金クラスターの物性の新展開を検討した。

金ナノクラスター担持触媒による低温CO酸化反応

金ナノクラスター担持触媒は、非常に高い低温CO酸化活性を示す^{1,2,6)}。つまりバルクでは化学的に不活性な金が、ナノクラスターになるとその性質が激変することを意味し、このことが多くの研究者の興味の対象となった。特に、この高い触媒活性を発現する金ナノクラスター担持触媒の活性点を特定する研究が精力的に行われた。その結果、藤谷らによってCO酸化反応活性が、TiO₂担体上に半球状に固定化されたAuナノクラスターの接合界面の長さ、つまり金ナノクラスターの円周の長さに比例すると言うことが明らかにされた⁷⁾。これは、従来から提唱されていた金ナノクラスター担持触媒の触媒反応が金ナノクラスターと酸化物担体の接合界面(ペリメーター)領域で起こっているというペリメーター仮説を証明するものであった。しかし、活性点が金ナノクラスター側のペリメーターなのか、酸化物担体なのか、それともその両者であるのかという点の確定が出来ておらず、この疑問を解明する必要があった。これらの実験報告に対する理論的な研究は、2000年あたりから精力的に行われるようになってきた。それらの結果は、両方の活性点が関与するというペリメーターゾーン仮説を裏付けるものであった。これらのペリメーターに関する課題を解決するために、我々も、図1に示したルチル型TiO₂(110)面に金ナノロッドを担持させた構造を用いた理論的な研究を行ってきた。

このモデル表面への酸素分子吸着を検討した結果、



* Mitsutaka OKUMURA

1965年4月生まれ
北海道大学大学院理学研究科化学第二専攻
攻博士後期課程(1994年)
現在、大阪大学大学院 理学研究科
化学専攻 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

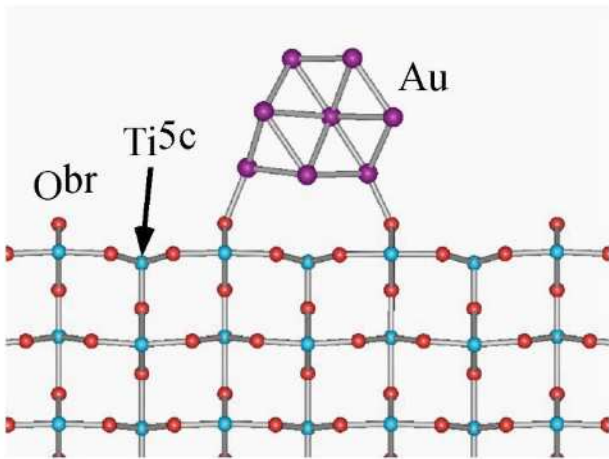


図1 ルチル型TiO₂(110)面上に固定したAuナノロッド
Obr:ブリッジング酸素、Ti^{5c}:五配位Ti原子

主な吸着位置としてはTiO₂表面上の五配位Ti上にサイドオンで吸着した構造と、金ナノクラスターと担体表面に架橋構造で酸素分子が吸着した二種類の構造である。これらの吸着分子の電荷を見ると、二つの構造の吸着酸素分子とも約一電子の電子を供与されて活性酸素種であるO₂⁻となっていることがわかった。このような活性酸素種は、金ナノロッドが存在しないルチル型TiO₂(110)面では生成されない。この酸素分子の活性化は、金ナノクラスターと担体が接合するにより、金ナノクラスターからTiO₂を経由して間接的に電子供与したことによるものである。

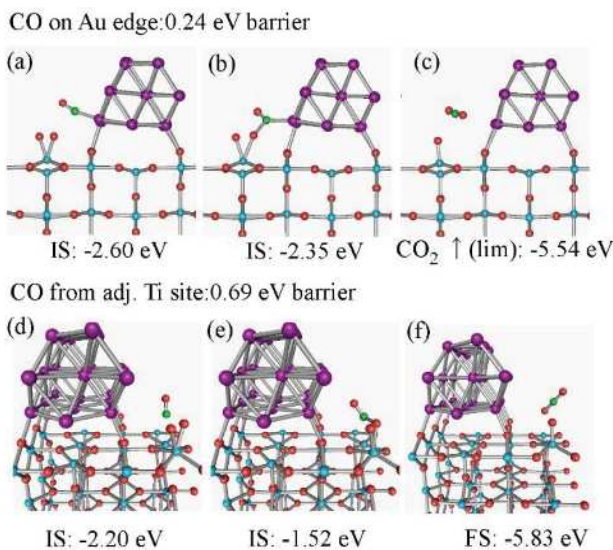


図2 CO酸化反応機構: (a)-(c)CO分子がAuエッジに吸着、(d)-(f)CO分子が隣接五配位チタンに吸着

つまり、このTiO₂に固定化された金ナノクラスターは、酸素分子に対して電子供与体となっていることを示している。そこで、生成した活性酸素種で最も安定な五配位Ti上にサイドオンで吸着した酸素分子と一酸化炭素の反応についての検討を行った。CO分子の吸着サイトとしては、金ナノクラスターのエッジと酸素分子の吸着した五配位Tiサイトに隣接する五配位Tiサイトが考えられるため、これらの二種の吸着構造に対して反応機構を理論計算により検討した^{9,10}。その結果を図2に示した。これらの計算結果から、CO分子が金ナノクラスターのエッジに吸着した方が安定でCO酸化反応の活性化障壁も、より低いということが明らかとなった。つまり、接合界面近傍で、酸素分子は酸化物表面に吸着するとともに、CO分子は金ナノクラスターに吸着し活性化されるということを意味している。この反応が進行した後、五配位Tiサイト上に酸素原子が残される。この酸素原子とCO分子の反応過程を、先ほどと同様に検討すると、この二つの反応機構での活性化障壁(それぞれ0.19 eVと0.33 eV)は両者とも前述の前段の2つの活性化障壁よりも低下しているものの、やはりCO分子が金ナノクラスターのエッジに吸着した場合のほうが、活性化障壁が低いという同様の傾向を示した。これらの結果から、第一段目のCO分子と酸素分子からCO₂分子が生成する素反応過程が律速段階となることが明らかとなった。

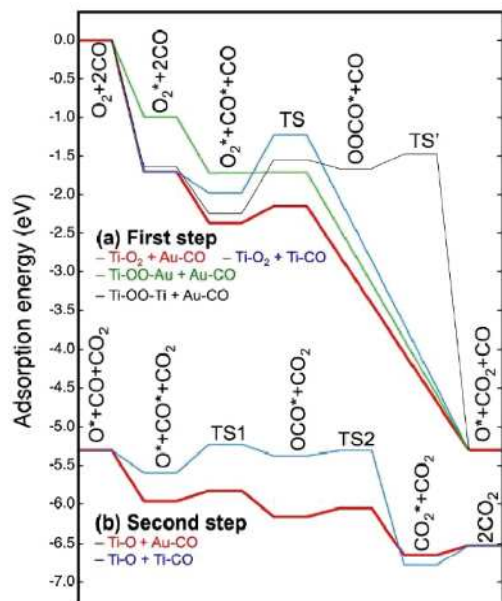


図3 CO酸化反応機構のエネルギープロファイル

ここまで紹介した計算結果は、以前に報告されているDFT計算による反応機構とは異なるものである。以前の計算では、五配位Tiと金クラスターの両方に酸素分子が架橋した構造の活性酸素が使われていた。この活性酸素分子を用いたCO酸化反応機構では、活性化障壁が0.2 eV以下となっていて、我々が提案した反応機構の活性化障壁よりも低くなっている。しかし、これらの反応機構のエネルギープロファイルと我々の反応機構のエネルギープロファイルを同一図に図示すると図3のようになり、我々の反応機構が最も安定な反応経路になっていることがわかる^{9,10)}。

さらに、架橋構造の酸素分子は、五配位Tiサイトにサイドオンした酸素分子から1 eVを越える活性化障壁を越えないと得られないことも理論計算から明らかとなった。以上のことからAuナノクラスターと担体に架橋した構造の酸素分子が主たる活性種となり得ないことは明らかである。

ここまでのCO酸化反応は、水分子が存在しない条件下でのもので、Chandlerらの報告によると重水または水分子が存在する条件下では、低温CO酸化反応に同位体効果が観測されており、室温領域でのCO酸化反応に水分子が直接関与していることが明らかとなっている。さらにDFT計算から酸素分子がAuナノクラスター上に吸着して反応が進行することを示された¹¹⁾。この計算の条件ではTiO₂表面が水酸化され、過剰に還元された条件であったが、我々も水分子を五配位Tiサイトに吸着させたモデルで検討したところ酸素分子が金ナノクラスター上にOOH種を生成し、CO酸化反応が進行することが明らかとなってきている。

したがって、水分子の存在が金ナノクラスター担持触媒の反応機構を変化させるもののペリメーターで反応が進行するというペリメーター仮説が実証されているという結果には変化がない。

おわりに

AuとTiO₂の接合界面で起こる低温CO酸化触媒反応に関する理論的研究を実施し、反応機構の解明と新規モデル触媒を提案した。AuナノクラスターがTiO₂表面に担持されている場合に金属は電子供与体として機能している。その結果として、新たな電子状態を有する反応場が形成されることを理論計

算から示唆した。今回、示した計算例では貴金属が間接的な電子供与体として機能しているが、高分子固定化金属クラスター触媒では、保護ポリマーが金属への電子供与体として働き、金属表面に吸着した酸素分子を活性化させるというように金属側が電子受容体になることもあり、どのような接合界面を形成するかによって役割分担が変わってくるという結論を得た¹²⁾。現在、このような触媒としての金ナノクラスターの利用だけではなく、日本酒の保存中に発生する硫黄化合物に由来する悪臭（老臭：ひねか）の除去に金ナノクラスターを用いる研究なども実験家と協同で行っており、金ナノクラスターの新しい展開も開けつつある現状に興味がないところである。

参考文献

- 1) M Haruta, T Kobayashi, H Sano, N Yamada, *Chem. Lett.*, 405 (1987).
- 2) M Haruta, N Yamada, T Kobayashi, S Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
- 3) T Hayashi, K Tanaka, M Haruta, *J. Catal.*, **178**, 566 (1998).
- 4) J Huang, T Akita, J Faye, T Fujitani, T Takei, M Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7862 (2009).
- 5) T Takei, T Akita, I Nakamura, T Fujitani, M Okumura, K Okazaki, J Huang, T Ishida, M Haruta, *Advances in Catalysis*, **55**, B. C. Gates, F. C. Jentoft ed., Elsevier, Chapter 1, 1 (2012).
- 6) M Okumura, S Nakamura, S Tsubota, T Nakamura, M Azuma, M Haruta, *Catal. Lett.*, **51**, 53 (1998).
- 7) T Fujitani, I Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1014 (2011).
- 8) T Ishida, Tamao, H Koga, M Okumura, M Haruta, *Chemical Record*, **16**, 2278 (2016).
- 9) H Koga, K Tada, M Okumura, *Chem. Phys. Lett.*, **610**, 76 (2014).
- 10) Koga, Hiroaki; Tada, Kohei; Okumura, Mitsutaka, *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 25907 (2015).
- 11) J Saavedra, H A Doan, C J Pursell, L C Grabow,, B D Chandler, *Science*, **345**, 1599 (2014).
- 12) H Koga, K Sakata, Y Ato, A Hayashi, K Tada, M Okumura, *Chin. J. Catal.*, **37**, 1588 (2016).