

金属ナノ粒子触媒の形態効果に関する理論研究 Theoretical study on morphology effects of metal-nanoparticle catalysts

沢邊恭一（名古屋大学工学研究科応用物質化学専攻）

不均一触媒では酸化物上に金属を担持した担持触媒がさまざまな反応に利用されている。触媒反応は表面上で反応が進行するので、材料となる金属は微粒子サイズかつ高面積とすることが望ましい。触媒のサイズはTOF(Turn over frequency、単位活性サイトあたりの触媒反応速度)の向上にも関係する。触媒活性のサイズ依存性の理由のひとつとして、表面配位不飽和サイトの比率変化がある。配位不飽和度の高い吸着点の比率はサイズが小さくなるほど増加するので、サイズが小さければ小さいほど活性が高くなることが予想される。しかし、反応の活性場が点ではなくアンサンブルである場合には事情が異なる。例えば、球状Pdナノ粒子では図に示すように4 nm近くでステップサイトの比率は最大となる。ステップサイトが活性といわれているPd触媒のメタン燃焼反応では、実際に球状ナノ粒子の場合では4 nmの粒径サイズで最も活性となる。このようにナノ粒子の形状が異なれば、最大活性サイト比となるサイズはその形状での最適値が存在する。したがって、ナノ粒子触媒の活性の理解にはサイズ依存性の他に、原子構造とその形状つまり形態の依存性も重要な鍵となる。

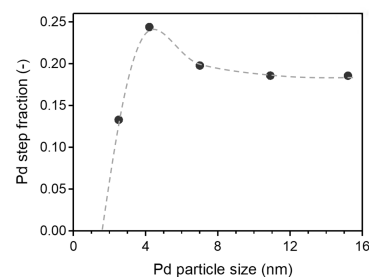


図1 球状Pdナノ粒子サイズに対するステップサイトの比率。

配位不飽和サイトによる活性の理解は、サイズによって反応サイトと基質との相互作用が大きく変化しないことが前提となっているので、バルクの電子状態を有するサイズのナノ粒子において有効である。しかし、1~2 nmよりも粒径サイズが小さいと、金属ナノ粒子の電子状態は連続的なバンド構造から離散的な電子状態へと変化し、いわゆる量子サイズ効果が発現する [1]。離散的な電子状態においても、構造対称性によって縮退度が異なる例があるように、粒子形状は電子状態に強い影響を与える。したがって、1~2 nm以下のサイズのナノ粒子においても形態依存性が重要である。Agナノ粒子触媒では同サイズの単結晶型よりも双晶型構造のナノ粒子の方がCO酸化活性は高くなるが、この活性向上の原因は構造による電子状態変化による [2]。

近年、電子顕微鏡の機能向上によって nm オーダーのサイズの粒子形状も容易に観察できるようになってきた。そのため、触媒活性に対する形態効果についての報告が増えてきた。この講演の前半では触媒活性への形態効果についていくつか研究例を紹介し、後半では我々の実施した Au、Ag ナノ粒子の双晶型構造による CO 酸化活性向上に関する理論研究を紹介する。

(1) Li, L.; Larsen, A. H.; Romero, N. A.; Morozov, V. A.; Glinsvad, C.; Abild-Pedersen, F.; Greeley, J.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 222.

(2) 田村武裕、大山順也、沢邊恭一、薩摩篤、第124回触媒討論会 2019(長崎); 沢邊恭一、田村武裕、薩摩篤、第22回理論化学討論会 2019(札幌).