

## 3E02 構造敏感な金クラスターの化学反応性

(産総研) 春田 正毅

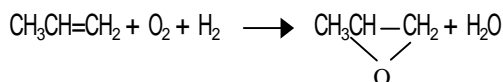
[序] 金の平滑表面上では水素や酸素の分子は解離吸着しない<sup>1,2)</sup>。従って水素化や酸化反応の触媒として金が不活性であることは自明の理である。しかし、ステップ、キンクのような部分が不活性なのかどうかの答えは出されていない。金属の粒子径を小さくして行くと、エッジやコーナーのサイトの比率が大きくなり、吸着や触媒特性に変化があってもおかしくない。金の場合、融点が 1063 と低いこともあって (Pt の場合 1769 ) これまで直径 10nm 以下のナノ粒子が出来なかったため、白金に比べて圧倒的に触媒活性が乏しいという結果ばかりであった<sup>3)</sup>。ところが、金をナノ粒子やクラスターとして種々の金属酸化物粒子上に分散・固定化すると、低温では多くの化学反応に対して白金より優れた触媒活性や選択性を発現する<sup>4,5)</sup>。

### 1. 金ナノ粒子における触媒活性発現の3条件

金が触媒として実用される水準にまで活性を発現するためには、重要度の順に次の3つの条件が必要である。

- 1) 金ナノ粒子と担体とが密着して接合し、接合界面周縁部の長さができるだけ長いこと。
- 2) 担体の選択：種々の反応への応用が可能となる。
- 3) 金ナノ粒子の寸法：直径 10nm 以下が望ましい。但し、2nm 以下になると劇的な物性変化が現れる。

金の触媒作用の発現には、粒子径の効果より、担体と密着性良く接合しているかどうかの方が重要である。プロピレンと O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> との反応では、金ナノ粒子の接合構造によって生成物が対照的に異なる。球状金微粒子が TiO<sub>2</sub> (アナターゼ) 粒子上に単に乗っている状態 (含浸法で調製) では、接合界面周縁部の長さがほとんどなく、反応は 100 以上の温度でないと起こらず、主として CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O が生成するだけで、プロピレンオキシド (PO) は全く生成しない。一方、半球状金ナノ粒子が密着した接合構造を持つ時 (析出沈殿法で調製) 100 より低い温度でプロピレン、酸素、水素の三者の反応が同時に起こり、PO が 90% 以上の選択性で生成する。



金ナノ粒子がどのような反応に有効な触媒として働くかは担体の種類によって決まる。プロピレンのエポキシ化のような高度な選択酸化反応では担体に対する要求は極めて厳しく、TiO<sub>2</sub> だけが有効な担体である。しかも、ルチル形や非晶質形では選択性がなく、アナターゼ形結晶のみが選択的にエポキシ化を導く。一方、孤立した Ti<sup>4+</sup> イオンを含むシリカも担体として有効であり、200 まで反応温度を上げて、PO を 90% 以上の選択率で生成する。

第3の条件は、金の粒子径を小さくすることである。CO 酸化反応に対する TOF (Turnover Frequency、表面露出金属原子 1 個当りの 1 秒間の反応分子数) の金ナノ粒子の平均粒子径依存性を見ると、粒子径が 5nm 以下のところで TOF が急激に上昇するので、TOF の上昇と露出表面積の増大とが掛け合わさって重量当りの触媒活性が金属粒子径の減少に伴って大幅に (粒子径が半分になると 10 倍以上) 増大する。プロピレン、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> の反応では、Au 粒子径 2.0nm を境に、反応生成物が急変する。

金粒子径が 2.0nm を下廻ると、反応生成物が PO からプロパンへと一変し、Pd や Pt と同様の触媒特性へと変化する。これは、金粒子径が小さくなると、酸素共存下で (Au/TiO<sub>2</sub> 触媒では酸素が共存しないとプロパンが生成しない) 水素分子の解離が起こり得ることを意味する。

## 2. 金ナノ粒子の触媒作用機構：接合界面反応モデル

担体の種類、金の粒子径、及び接合構造によって TOF が著しく変化する (構造敏感な) CO 酸化反応では、反応速度は CO 濃度に 1 次、O<sub>2</sub> 濃度にも 1 次であるが、濃度が 0.1vol% 以上になるといずれにもほぼ 0 次となり、吸着飽和に達する。また、1ppm 以下の微量の水分によっても大きく (2 桁以上) 活性が増大する<sup>6)</sup>。見かけの活性化エネルギーは室温以上の温度範囲では 0~4kJ/mol、室温以下では 40kJ/mol 前後と、Pt 系貴金属触媒の場合の 80~120kJ/mol に比べ、非常に小さいのが特徴である。

FT-IR を用いた CO の吸着と反応実験から、CO は金ナノ粒子のエッジやコーナーのところに C を向けて垂直に立って適度な強さで吸着することがわかっている。O<sub>18</sub><sup>2</sup> を用いた実験で、生成する CO<sub>2</sub> に担体表面上に存在する O<sub>16</sub> が多量に入ってくることから、酸素の吸着は金ナノ粒子の接合界面の周縁部の担体側と推定される。

金ナノ粒子接合界面周縁部で金側に吸着した CO と担体側に吸着した O<sub>2</sub> とが反応し、この過程が律速段階と仮定すると、上記の速度論的特性を説明できる。接合界面周縁部の長さは金粒子径の逆数の 2 乗に比例するので、非常に著しい粒子径効果が現れることも理解できる。

## 3. 化学反応性に対する金クラスターのマジックサイズ

Mg(OH)<sub>2</sub> 上の金クラスターは、13 原子で構成されるものだけが -70 のような低温でも CO 酸化に活性が高いが、その中でも cubo-八面体ではなく二十面体が高い触媒活性を発現することが示唆されている<sup>7)</sup>。最近、全ての原子が表面に存在する正四面体構造の Au<sup>55</sup> クラスタがフラーレン C<sub>60</sub> より HOMO と LUMO のエネルギーギャップが大きく安定である<sup>8)</sup>、Au<sub>55</sub> のクラスターが原子状に解離した酸素に対してバルクの金より特異的に安定性である<sup>9)</sup> ことが報告されている。この位の原子数のクラスターであれば、表面科学と計算科学とを融合した新しいアプローチにより今後興味深い発見が続々と出てくると期待される。

### 参考文献

- 1) N. Saliba, D. H. Parker and B. E. Koel: Surf. Sci., **410**, 270 (1998).
- 2) B. Hammer and J. K. Nørskov: Nature, **376**, 238 (1995).
- 3) J. Schwank: Gold Bull., **16** ( 4), 103 (1983).
- 4) G. C. Bond and D. T. Thompson: Catal. Rev. - Sci. Eng., **41**, 319 (1999).
- 5) M. Haruta: Chem. Record, **3**, 75 (2003).
- 6) M. Date, M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta: Angewandte Chem. Intern. Ed., **43**, 2029(2004).
- 7) D. A. H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, and M. Haruta: J. Catal., **177**, 1(1998).
- 8) J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang: Science, **299**, 864 (2003).
- 9) H.-G. Boyen et al.: Science, **297**, 1533(2002).