

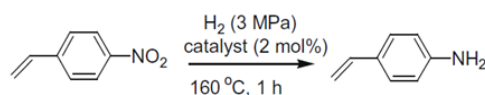
担持微粒子触媒の理論設計：新しい自動車触媒と環境調和型触媒を目指して

分子研¹、京大 ESICB² 江原正博^{1,2}

ehara@ims.ac.jp

金属酸化物表面や高分子保護マトリックスに担持された金属微粒子は、金属表面とは異なる特異的な触媒活性を示す。この触媒作用には、金属微粒子としての量子効果に加えて、担体と金属微粒子の接合界面が重要な役割を果たしている。本研究では、アルミナに担持した銀微粒子の水素活性化および高分子保護マトリックスにより安定化された Au/Pd 合金微粒子による C-Cl 結合活性化について、密度汎関数理論(DFT)を用いて研究を行った。

銀がナノ粒子化し、金属酸化物表面と相互作用することによって、表面エネルギーが増加し、水素活性化が起こる。銀微粒子をアルミナ表面に担持することによって、次式で示されるニトロ基の選択的水素化が、清水・薩摩らによって見出された¹⁾。



本反応は、基質に C=C, C=O, C≡N 等が含まれていても水素化されず、NO₂ 基のみを選択的に水素化する。水素の同位体効果が観測されており、水素解離が律速段階であることが実験で確認されているが、水素活性化のメカニズムは解析されていなかった。周期境界条 DFT 法を用い、本反応の水素活性化のメカニズムを理論的に研究した²⁾。

Ag₁₃/θ-Al₂O₃ モデルで計算した銀の配位数や Ag-Ag 距離は、EXAFS で観測された実験値を良く再現した。状態密度の解析から、銀クラスターの d バンドのエネルギーは、銀表面と比較してフェルミレベルに近づく結果が得られた。これは銀ナノ粒子がアルミナ表面と相互作用することによって触媒活性が高まったことを示している。このように触媒活性には銀クラスターの粒子サイズとアルミナ表面の効果が重要であることが分かった。

水素の解離吸着を様々なサイトで検討したところ、解離吸着エネルギーは接合界面 (dual perimeter サイト) で大きく、金属微粒子上 (non-perimeter サイト) では小さいことが分かった。また、dual perimeter サイトでは活性化エネルギーは極めて小さく、水素はヘテロリティックに解離 (Ag-H^{δ-}, O-H^{δ+}) する結果が得られた。これらの結果から、銀ナノ粒子とルイス酸・塩基ペアサイトの協同作用が重要であることが分かった。さらに、吸着エネルギーと d-バンド中心のエネルギーには関係がある結果が得られた。

また、高分子のマトリックスに担持されたナノ微粒子の触媒反応についても研究を行った。

Au/Pd 合金ナノ粒子が室温で以下の反応を示すことを見出した³⁾。本反応は、合金微粒子でのみで進行し、Au や Pd の微粒子やそれらの物理的混合では進行しない。本反応では、Ph-Cl の酸化的付加が鍵であることが理論計算から示唆され、C-Cl 結合活性化を検討した⁴⁾。

1) K. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satuma, *J. Catal.*, **86**, 270 (2010)

2) P. Hirunsit, K. Shimizu, R. Fukuda, S. Namuangruk, Y. Morikawa, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 7996 (2014)

3) R.N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, S. Karanjit, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250 (2012)

4) B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22188 (2014)

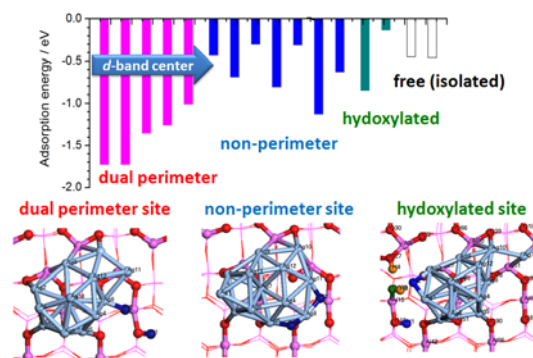


Fig. 1. Dissociative adsorption energy of H₂ at dual perimeter, non-perimeter, and hydroxylated sites.