

Auのサイズ効果の本質に決着！？

粉体触媒の作用機構，設計原理に関して明確な結論を与えるのが表面科学の大きな役割である。バルクの金は水素や酸素を解離吸着できないが，金を数 nm 以下に微粒子化し，TiO₂ など特定の担体に担持させると選択水素化やCO酸化に高活性を示す。Auのサイズ効果の本質についてこれまで諸説混沌の議論があったが，筆者の印象では，以下に示す最近の表面科学的成果が「微粒子化に伴う界面サイト量の増大が本質論であり，電子状態の変化，配位不飽和性，界面特有の還元 TiO_x 種(欠陥)の寄与はそれほど重要ではない」ことを信じるに十分な結果を与えたように思える。概略を以下に述べる。

H₂解離: Au/TiO₂(110) vs TiO₂/Au(111)

藤谷らは，酸化チタン単結晶上に Au を蒸着した Au/TiO₂(110)モデル触媒を作製し，Auの粒子サイズが水素解離反応(H₂-D₂ 交換反応)に及ぼす影響を調べた¹⁾。Au粒子径 1.3~10 nm の範囲で水素解離(HD生成)速度が粒子径の逆数の二乗に比例することと，TiO₂ と Au 粒子の接合界面長あたりの TOF が Au の粒子径に関係なくほぼ一定値であったことから，H₂-D₂ 交換反応は Au 粒子と TiO₂ の接合界面で進行していることが強く示唆された。

仮説が正しければ，“逆担時触媒”も同等の活性を示すはずである。実際に，Au(111)単結晶表面上に TiO₂ クラスタを高分散させた TiO₂/Au(111)モデル触媒を作製し，H₂-D₂ 交換反応を行うと²⁾，TiO₂ アイランドと Au 基盤との接合界面長当たりの TOF が Ti 被覆率に依らず一定で，Au/TiO₂(110)モデル触媒上での値¹⁾とよく一致した。両反応系の活性化エネルギー

も同じであった。以上の事実は，Au/TiO₂(粉体の実触媒)上での水素解離の活性点は欠陥フリーの TiO₂ と Au 粒子の間の接合界面であることを示す。微粒子化に伴う電子状態の変化，配位不飽和性，Au との相互作用による TiO₂ の欠陥生成等はそれほど重要ではないようである。但し，界面サイトは“点”(=Au-O-Ti)なのかもう少し大きな“場”であるかはさらに議論が必要であろう。

CO酸化の活性サイトは？

藤谷らは，Au/TiO₂(110)モデル触媒を用いてCO酸化反応を行った³⁾。320K以下の低温では，TiO₂ と Au の接合界面長あたりの TOF が Au の粒子径に関係なくほぼ一定値であった。この反応でも，界面が活性サイトである。はじめに Au 粒子と TiO₂ の界面に吸着した O₂ と吸着 H₂O との反応で HOO 種が生成する。OOH 種と気相 CO は容易に反応し CO₂ を生成する。界面の重要性は，実触媒(Au/TiO₂粉末)を用いた in-situ IR と DFT を組み合わせた Yate Jr.らの報告⁴⁾でも提案されている。いよいよ議論は収束に向かうのか！？・・・

1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 9515; 2) *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 16074; 3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(2011) 10144; 4) *Science*, 333 (2011) 736

文責: 清水研一(北大)

