

報告番号	甲 第 13587 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 **Design of Structure and Catalysis of Supported Metal Nanoparticles by Understanding Metal-Support Interaction**
(金属-担体間相互作用の理解による担持金属ナノ粒子の構造と触媒作用の設計)

氏 名 村田 和優

論文内容の要旨

金属ナノ粒子 (Metal Nano Particles: MNPs) は自動車排気ガス浄化や石油化学といった様々な触媒プロセスで利用されている。触媒活性を持つ Pt や Pd といった貴金属元素は Al_2O_3 などの高い表面積をもつ担体に高分散な MNPs として担持される。Pt や Pd は高価で希少であるために、少量でも高い活性を示す触媒設計が望まれている。MNPs の高分散化は性能向上の重要な因子であるが、飛躍的な性能向上のためには MNPs の表面原子数当たりの活性向上が必要である

MNPs の構造と触媒作用の関係は触媒化学の分野において最も注目されているテーマの一つである。MNPs は配位数の異なるコーナー、エッジ(ステップ)、プレーンといった表面サイトを持ち、その割合は粒子サイズに依存して劇的に変化する。このため、MNPs のサイズ効果についてこれまでに広く研究が行われてきた。加えて、サイズを小さくすると、MNPs は規則的な原子配列を失い、アモルファスや双晶といった乱れを引き起こす。バルクとは異なる性質を示す MNPs の結晶構造や形状、表面構造は触媒性能を向上させる可能性がある。しかしながら、実用触媒である担持 MNPs において MNPs の構造を制御する方法論は未だ確立されていない。

金属-担体間相互作用 (Metal-Support Interaction: MSI) は担持 MNPs の形状や表面構造の変化、電荷移動を引き起こし、その触媒作用にも影響を与える。MNPs のサイズは

担持 MNPs における MSI を決定する重要な因子である。MNPs のサイズが小さくなるにつれて、MNPs と担体が接触した界面が増加するために MSI は強くなる。また、担持 MNPs においては適切な担体を選ばなければならない。担体の化学組成や結晶相、形状の違いは MSI の強さに影響する。更に、担持 MNPs の構造は温度やガス雰囲気依存するので、触媒の処理条件によっても MSI は変化すると考えられる。これらの知見から、担持 MNPs のサイズや担体、処理の観点から MSI をチューニングすることで担持 MNPs の構造とその触媒作用の制御が行うことが期待できる。本論文では、MSI によって担持 MNPs の形状や表面構造、酸化状態を制御した。更に、原子スケールでの構造解析によって、原子配列の乱れに起因した活性な担持 MNPs を見出した。

第 2 章では、Pd 粒子サイズと Pd-Al₂O₃ 間の相互作用によって変化する Al₂O₃ 担持 Pd 粒子の形状と表面構造の触媒作用について調べた。配位不飽和な 5 配位 Al³⁺ サイトをもつ γ -Al₂O₃ は Pd と強く相互作用し、5 配位 Al³⁺ サイトをもつ θ 、 α -Al₂O₃ の MSI は弱いと予想した。様々な結晶相をもつ Al₂O₃ (γ , θ , α -Al₂O₃) に担持した Pd 触媒の CH₄ 燃焼 ($\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) における粒子サイズ効果を検討した。燃焼排ガス中の未燃焼の CH₄ は CO₂ の約 25 倍の温室効果を持つために酸化触媒によって除去する必要がある。MSI の弱い Pd/ θ -Al₂O₃ と Pd/ α -Al₂O₃ の表面 Pd 原子数当たりの活性は Pd 粒子サイズ 5–10 nm を頂点とする火山型の傾向を示した。一方で、強い相互作用をもつ Pd/ γ -Al₂O₃ の活性は Pd 粒子サイズの増加に伴って単調に増加した Pd 粒子径 5–10 nm において、Pd/ θ -Al₂O₃ と Pd/ α -Al₂O₃ は Pd/ γ -Al₂O₃ よりも 7 倍以上高い活性を示した。更に、Pd/Al₂O₃ 触媒を CO 酸化とシンナムアルデヒド (CAL) 水素化に適応した。CO 酸化 ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) の場合、Pd/Al₂O₃ の活性は約 2 nm で最大となった。Al₂O₃ 担体間で比較すると、全ての粒子サイズにおいて Pd/ γ -Al₂O₃ の CO 酸化は Pd/ θ -Al₂O₃ よりも高かった。また、Pd/Al₂O₃ の CAL 水素化活性は CH₄ 燃焼と似たような傾向を示した。

走査/透過型電子顕微鏡 (S/TEM) による Pd ナノ粒子の構造を観察した。 θ 、 α -Al₂O₃ 上の Pd 粒子は 1 から 20 nm へと粒子サイズが増加するにつれて、アモルファス構造、球状、規則正しい面を露出した構造へと変化した。一方で、 γ -Al₂O₃ 上の Pd 粒子は、粒子サイズが大きくなっても、乱れたアモルファス様の構造を保持していた。更に吸着 CO を分子プローブとした赤外分光法 (CO 吸着 IR) によって Pd 表面構造を解析した。Pd ナノ粒子上の表面サイト割合はこれらの形状に依存した。CH₄ 燃焼と CAL 水素化の活性は担持 Pd ナノ粒子のステップサイトの割合に対して良い相関を示した。一方で、CO 酸化活性はコーナーまたは Pd(111) の割合が増加するにつれて増加した。 θ 、 α -Al₂O₃ 上のステップを高い割合でもつ球状 Pd 粒子は CH₄ 燃焼と CAL 水素化における高活性種であると結論した。一方、 γ -Al₂O₃ 上のコーナーサイトを高い割合でもつアモルファス Pd 粒子が CO 酸化に当たっての高活性種である。したがって、本章では活性な Al₂O₃ 担持 Pd 粒子の形状と表面構造を Pd 粒子サイズと Pd-Al₂O₃ 間の相互作用によって制御することができた。

第 3 章では、CO 分子が Pd 表面に強く吸着することを利用して、Carbon および SiO₂ 担

持 Pd ナノ粒子の構造の制御に取り組んだ。MSI が弱い系では、MNPs 表面への分子吸着によって MNPs の構造を制御できると考えられる。担体上に分散した Pd 前駆体を 4% CO/Ar あるいは 100% H₂ によって 200°C で還元した。STEM と CO 吸着 IR による構造解析によると、CO によって還元された Pd ナノ粒子はステップを豊富にもつ球状と窪んだ四面体の形状であり、一方で、従来の H₂ によって還元された Pd ナノ粒子はプレーン表面をもつ扁平な形状であった。

CO 還元処理による Pd 表面構造の変化の原理を解明するために、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって Pd 表面エネルギーを見積もった。Pd(111)や Pd(100)はプレーン表面モデルとして、Pd(110)はステップ表面モデルとして用いられた。CO 吸着によって Pd(110)の表面エネルギーは Pd(111)や Pd(100)よりも相対的に減少した。得られた表面エネルギーを用いて Wulff モデルを推定した結果、Pd(110)の割合が高い Wulff モデルが再現できた。一方で、H₂ 還元条件では H₂ の解離吸着によって優先的に Pd(111)を露出した。

形状制御した Pd ナノ粒子を用いて CAL 水素化を行った。CAL は C=C と C=O 結合を有する芳香族化合物である。いずれの担体でも CO 還元した Pd ナノ粒子は H₂ 還元した Pd ナノ粒子よりも活性及び C=C 結合の選択性は高くなった。速度解析と IR によると、CAL の C=C 結合はプレーンよりもステップ上に優先的に吸着するために、C=C 結合の水素化に高い選択性を示したことが明らかになった。

第 4 章では、担持 MNPs の酸化還元性への MSI の影響について系統的に調査した。初めに、様々な酸化物担体に担持した Pd ナノ粒子の CH₄ 燃焼活性を調べた。担持 Pd ナノ粒子の CH₄ 燃焼活性は担体の酸化物標準生成エンタルピー ($\Delta_f H_{M-O}^\circ$) に対して火山型の傾向を示した。X 線光電子分光法 (XPS) によって平均的な Pd の化学状態について分析した。担体の $\Delta_f H_{M-O}^\circ$ が増加するにつれて、担持 Pd ナノ粒子の Pd⁰ の割合は増加した。更に STEM-電子エネルギー損失分光法 (EELS) によって局所的な Pd の酸化状態を観察した。高活性を示した Al₂O₃ 上の Pd 粒子は Pd コア-PdO シェル構造を形成していた。一方で、MgO 上では完全に酸化された PdO 粒子であり、TiO₂ 上では Pd 粒子はほとんど酸化されていなかった。

次に、Al₂O₃ 担体の構造と担持 Pd ナノ粒子の CH₄ 燃焼活性との関係を明らかにした。Al₂O₃ 担体の五配位 Al³⁺サイトの割合が減少するにつれて、酸化還元性の抑制のために担持 Pd ナノ粒子の CH₄ 燃焼活性は低くなった。

最後に、CeO₂ 担持 MNPs を用いた Soot 燃焼 (C+O₂→CO₂) を検討した。CeO₂ 担持 MNPs の Soot 燃焼活性は遷移金属の M-O 結合エネルギーに対して火山型の傾向を示した。Cu や Rh の担持は MNPs の高い分散性に由来する界面の豊富さと界面からの酸素放出のし易さの両方の点で優れることを明らかにした。以上の結果は、担体の化学組成と構造、担持金属種の違いによって、担持 MNPs の酸化還元性のチューニングが可能なことを示した。

第 5 章では、Al₂O₃ 担体の親/疎水性が Pd/Al₂O₃ 触媒の H₂O 存在下での CH₄ 燃焼に及ぼす影響を調べた。自動車排気ガスには、希薄な CH₄ (400–1500ppm) に加えて多量の H₂O

(10–15%) が存在する。したがって、 H_2O 存在下でも高い CH_4 燃焼活性を示す担持 Pd 触媒の開発が求められている。第 1 章において MSI は $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の H_2O 非存在下での CH_4 燃焼活性を向上させたが、 H_2O 存在下での $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の CH_4 活性については未だ詳細に議論されていない。著者は Al_2O_3 結晶相に由来する表面 Al^{3+} サイトや OH 基が H_2O と $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の間の相互作用に影響すると期待した。結晶相の異なる Al_2O_3 担体について比較すると、 $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の CH_4 燃焼活性は $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも高くなった。 H_2O 昇温脱離と IR 測定によると、疎水的な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも OH/ H_2O 種の速い可逆的な吸脱着が可能であるために、隣接する活性 PdO への H_2O 被毒が少なかった。加えて、 H_2O 存在下での CH_4 燃焼における Pd 粒子サイズの効果は、結晶性 PdO 粒子の CH_4 燃焼活性はアモルファス PdO 粒子よりも高いことを示した。疎水的な Al_2O_3 担体は活性 PdO 種への H_2O 被毒を抑制するために、担持 Pd 触媒の CH_4 燃焼活性を向上させた。したがって、本章は H_2O の存在する排気ガス浄化において疎水的な反応場の設計が重要であることを示した。

以上をまとめると、本研究では担持 MNPs 触媒の特異な形状や表面サイト（コーナーやステップ）、遷移的な酸化状態を MSI の理解に基づいて制御した。担持 MNPs 触媒における MSI は MNPs のサイズ、担体の化学組成や Al_2O_3 構造、ガス処理によってチューニングした。その結果、 CH_4 燃焼や CO 酸化、CAL 水素化、Soot 燃焼において高活性な担持 MNPs の開発に成功した。