

TSUBAME 共同利用 令和元年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 サブナノ粒子の構造及び性質に関する理論的研究  
 英文: Theoretical Study on Structures and Properties of Subnano Particles

利用課題責任者 春田 直毅  
 First name Surname Naoki Haruta

所属 京都大学 福井謙一記念研究センター  
 Affiliation Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University  
 URL <https://sites.google.com/site/nharuta1987/>

邦文抄録(300字程度) サブナノ粒子は粒径 1 nm 前後の極小粒子であり、第 3 の材料として注目を浴びている。本研究課題では、様々なサイズの酸化スズサブナノ粒子をモデリングし、密度汎関数理論を用いることで、これまで未解明であったサブナノ粒子特有の振動分光スペクトルの帰属に成功した。ピーク位置のサイズ依存性は、表面の配位不飽和性、構造歪み、OH 基表面修飾が粒子サイズの減少に伴って増加し、Sn-O 結合の強度が弱まることが原因であることが分かった。この Sn-O 結合の強度変化は、酸素原子供給能の変化を表しており、実験で報告されている CO 酸化に対する酸化スズサブナノ粒子の高い触媒活性を説明する。

英文抄録(100 words 程度) Subnano particles (ca. 1 nm) possess completely different physical and chemical properties as compared to bulk and nanoscale materials. In this project, we achieved the successful assignment of experimental vibrational spectra for subnano tin oxide by means of density functional theory calculations. According to our computational result, particle size dependence on the peak position is related to the weakening of Sn-O bonds on the particle surface. This is consistent to the experimentally reported high catalytic activity for CO oxidation.

*Keywords:* subnano, nano, tin oxide, Raman spectroscopy, density functional theory

## 背景と目的

サブナノ粒子は粒径 1 nm 前後の極小粒子であり、バルクやナノ粒子と全く異なる光学・磁気・触媒特性を有することから、第 3 の材料として注目を浴びている。サブナノ粒子を「使える材料」として作り出す技術は長い間存在しなかったが、近年になって精密合成が可能となり、それ以来、大規模な機能探索が行なわれている。しかし、トライアルアンドエラーや経験則に基づく研究開発が続けられており、ab initio 計算による理解と予測の方法論の確立が課題となっていた。

本プロジェクトでは、これまで未解明であったサブナノ粒子特有の振動分光スペクトルの帰属問題を合理的なモデリングと密度汎関数理論を用いた理論計算によって解決し、サブナノ粒子が示す特異な触媒活性との関連性を解明するという成果を得た。

## 概要

最近、Kuzume らのグループによって、酸化スズサ

ブナノ粒子の超高感度ラマン計測が行われた(図1)。それによると、酸化スズサブナノ粒子はバルクとは全く異なるスペクトル形状を示すとともに、粒子サイズが小さくなるにつれて、ピーク位置が低波数シフトすることが分かった。また一方で、Inomata らにより、酸化スズをサブナノ化すると、CO 酸化に対する触媒活性が著しく向上することも報告されている。

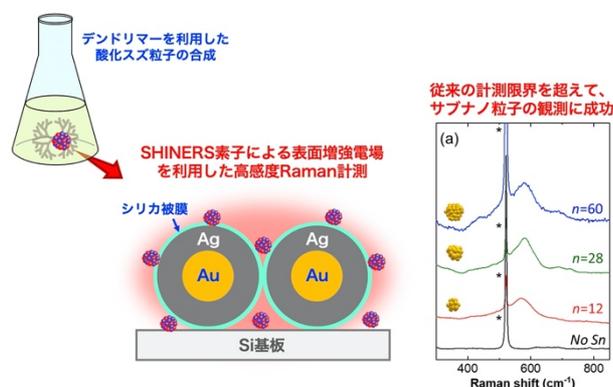


図1 酸化スズサブナノ粒子のラマン分光測定

本研究課題では、XPS 測定で報告されている酸化数に基づき、様々なサイズの酸化スズサブナノ粒子  $\text{Sn}_{12}\text{O}_x$ ,  $\text{Sn}_{28}\text{O}_x$ ,  $\text{Sn}_{60}\text{O}_x$  を合理的にモデリングし、密度汎関数理論を用いて、これらのラマンスペクトルの理論シミュレーションを行った。

### 結果および考察

我々の計算によれば、粒子表面が水和したモデルを採用することで、実験スペクトルが完全に再現されることが分かった(図2)。一方で、水和していないモデルは焼成したサブナノ粒子の実験スペクトルを再現した。

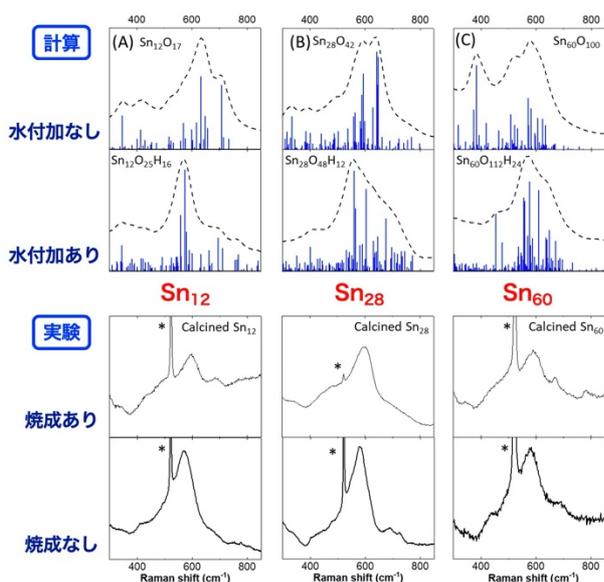


図2 酸化スズサブナノ粒子のラマンスペクトル

ラマン測定の実験報告によれば、粒子サイズが小さくなるほど、スペクトルのピーク位置が低波数シフトする(図3)。これは、表面の配位不飽和性、構造歪み、OH基表面修飾が粒子サイズの減少に伴って増加し、Sn-O結合の強度が弱まることの原因であることが分かった。このSn-O結合の強度変化は、酸素原子供給能の変化を表しており、CO酸化に対する高い触媒活性の原因であると考えられる。

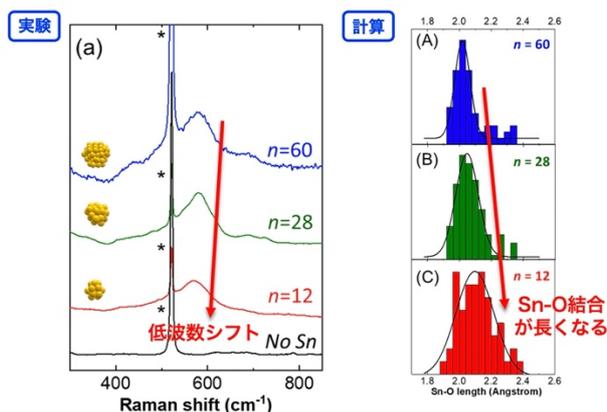


図3 ラマンピークシフトとSn-O結合距離

### まとめ、今後の課題

今回、これまで未解明であったサブナノ粒子特有の振動分光スペクトルについて、合理的なモデリングと密度汎関数理論を用いた理論計算によって再現し、帰属することに成功した。同時に、サブナノ粒子が示す特異な触媒活性との関連性を解明することができた。

今後は、さらに広汎なサブナノ粒子について振動分光スペクトルと触媒機能の解析を行い、ab initio 計算の立場からサブナノサイエンスの確立を目指す。