

4P030

第一原理計算によるメタンおよび一酸化炭素吸着の解析： 金属クラスター構造および酸化物担体効果の検討

((株)豊田中央研究所) ○光田 直樹 倉本 圭

【はじめに】

金属クラスターへの分子の吸着はバルク表面への吸着と異なる性質を持つことが知られており、その担体効果を第一原理計算によって解明することは重要である。サブナノオーダーでは吸着分子と表面の軌道相互作用により、様々な現象が現れると考えられる。本研究では、Mg(001)面上に担持したPt単原子とPt₅原子からなるサブナノサイズのPtクラスター触媒について解析を行った。排気浄化触媒において重要とされるCH₄およびCO酸化反応の第一ステップである、吸着エネルギーの比較を行った。各構造における分子の吸着エネルギーの違いを明らかにし、電子状態解析により、その原因の解明を試みた。

【計算方法】

電子状態解析には密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法、および、平面波基底を用いた第一原理計算プログラムSTATEを用いた。図1で示すように、Pt単原子およびPt₅原子(ピラミッド型)からなる酸化物担体上のPtクラスターモデルを作製し、Pt原子の上にCH₄およびCOを吸着させた。

【結果・考察】

各構造におけるCH₄およびCOの吸着エネルギーを表1に示す。Pt単原子上のCH₄(図1(左))の吸着エネルギーは0.45eVとなった。一方でPt₅原子クラスター(図1(右))においては、CH₄の吸着エネルギーはほぼ0eVとなった(ただし、本計算ではファンデルワールス相互作用が十分に再現できていない。実際には、この相互作用が働くため、0eVとはならないと考えられる)。COの吸着エネルギーは、Pt単原子においては3.88eV、Pt₅原子クラスターにおいては1.22eVとなり、2.66eVの差が現れた。この吸着エネルギーの違いを調べるために、CH₄およびCOが吸着する前後の差電子密度分布について解析を行った。

Pt単原子の場合、Pt-O(担体)結合によりPt原子側に極性(+電荷)を持つが、Pt₅原子クラスターでは、2層目のPt原子(ピラミッド型の上部)はそのような担体効果を持たない。このため、極性を持たないCH₄はPt₅原子クラスターへの吸着エネルギーはほぼ0eVとなるが、極性を持つPt単原子については、C-H結合間の電子が移動すること(誘起双極子)で安定化し吸着エネルギーを得る。

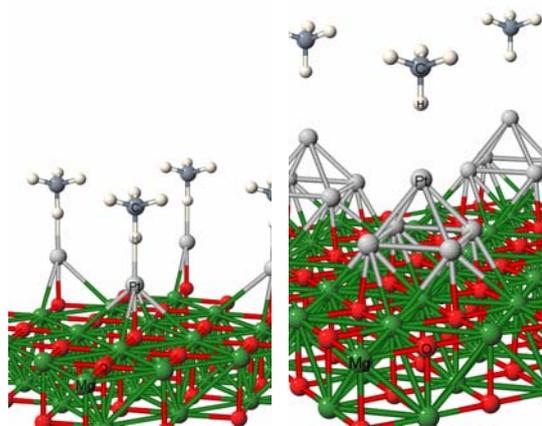


図1 MgO(001)担体にPtを担持させた構造にCH₄を吸着させた安定状態。(左)Pt単原子(Pt/MgO)、(右)Pt₅原子クラスター(Pt₅/MgO)。

表1 Pt/MgOおよびPt₅/MgOにおけるCH₄およびCOの吸着エネルギー。

吸着 E[eV]	Pt/MgO	Pt ₅ /MgO
CH ₄	0.45	0.00
CO	3.88	1.22

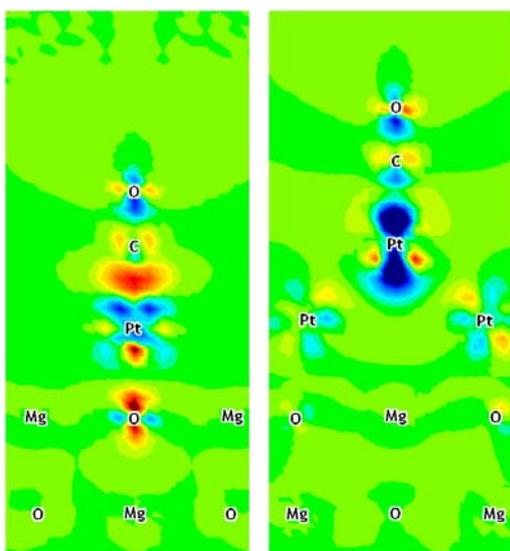


図 2 Pt/MgOとPt₅/MgOにおけるCO吸着前後での差電子密度分布の断面図(MgO(100)面, 赤:+, 緑:±0, 青:-).

表 2 Pt/MgOとPt₅/MgOにおけるCOの振動数と吸着エネルギー.

	C-O 振動数 [cm ⁻¹]	吸着 E [eV]
CO(真空中)	2188.45	-
OC-Pt/MgO	2141.37	3.88
OC-Pt ₅ /MgO	2032.88	1.22

真空中のCOの振動数:2171cm⁻¹(実験値)

CO の振動数と CO 分子の金属(Pt)への吸着エネルギーには、ブライホルダーモデルとして知られているように、C と金属(Pt)の共有結合により、CO の振動数の低下と CO の金属(Pt)への吸着エネルギーの増加に相関があると言われている。しかし、担体上の単原子 Pt の場合は、バルク表面の Pt 原子とは異なり、Pt が極性を持つことにより、共有結合による安定化だけでなくクーロン相互作用による安定化(イオン結合)が得られている。この場合、振動数と吸着エネルギーの相関がなくなると考えられる。

【まとめ】

MgO(001)表面上のPt単原子およびPt₅ 原子クラスターにおけるCH₄およびCOの吸着について、電子状態解析により、吸着エネルギーを求め、その担体効果を調べた。Pt単原子においては、Pt₅ 原子クラスターと比較し、CH₄およびCO共に吸着エネルギーが高い値となった。これは、MgO(001)表面のO原子と結合しているPt原子が電荷+を持つことにより、CH₄およびCOの吸着状態が変化することが原因である。また、Pt単原子とPt₅ 原子クラスターに吸着したCOの振動数の比較から、担体効果が現れるサブナノサイズの金属クラスターにおいては、分子と金属間の結合のイオン結合性が高くなり、一般に共有結合の場合に言われているCOの振動数と吸着エネルギーの相関が現れなくなることがわかった。

一方、COは極性を持つ。このため、担体効果により極性を持っているPt単原子との吸着エネルギーは3.88eVと大きい。図2(左)は、吸着前後の差電子密度分布であるが、C原子の周囲(Pt原子側)の電子密度が高くなり、COのPt側に電子が移動していることを示している。これにより、Pt-C間が安定し、吸着エネルギーが大きくなっている。Pt₅ 原子クラスターにおいては、図2(右)で見られるCOには、π*軌道への電子密度の増加は同様に見られるものの、Pt単原子のようなPt側への電子密度分布の変化は見られず、Pt原子の5d_{z²}軌道の電子密度が減少していることがわかる。これは、2層目のPt原子が極性を持たず、かつPt原子の5d_{z²}軌道とC原子の2p_z軌道がσ結合を形成したことで、各軌道の過剰な電子がPt-Ptのσ結合などへ移動したためである。極性を持たないCH₄と異なり、2層目のPtについても1.22eVの吸着エネルギーを持つが、Pt単原子の場合と比較して吸着エネルギーが低いのはこのためである。

【振動数解析】

酸化物担体上のPt単原子とPt₅ 原子クラスターでは、吸着したCOの電子状態が異なる。このCOの振動数の変化について解析を行った(表2)。吸着エネルギー、振動数ともにPt₅ 原子クラスターと比較しPt単原子の方が高いことがわかる。