

3A104

金属ナノ粒子上での吸着活性化への担体効果に関する理論的研究

(¹早大先進理工,²早大理工研,³京大 ESICB,⁴JST-CREST)

○出牛史子¹, 石川敦之^{2,3}, 中井浩巳^{1,4}

Theoretical research on the support effect of adsorption activation on metal nanoparticles

(¹Waseda Univ.,²Waseda Univ. RISE,³ESICB,⁴JST-CREST)

○Fumiko Deushi¹, Atsushi Ishikawa^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,4}

【緒言】 不均一触媒の多くは、活性部分である金属微粒子と酸化物などの担体から構成されている。担体は触媒の比表面積の拡大や活性サイトを分散させるという効果が主であるが、近年担体が金属の電子状態に影響を及ぼす、いわゆる SMSI (strong metal-support interaction) が重要と考えられている。これらの要因により、触媒反応の活性は活性部位である金属部分の特性(金属種や粒子サイズ)だけでなく担体にも大きく依存することが知られている。

本研究では触媒反応の一例として、自動車触媒や燃料電池の過程で重要となる CO の酸化反応を対象として、理論的研究を行った。CO 酸化反応は Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構であることが実験的に知られており、反応活性を議論するうえでは CO と O₂ 両者の吸着エネルギーが重要となる。ここでは、CO および O₂ 吸着において担体による違いや吸着サイトによる違いに着目した。

【計算モデル・計算条件】 本研究では、4 種類の酸化物に担持した Pt クラスタに対する CO と O₂ それぞれの吸着現象に対して、平面波基底に基づいた密度汎関数(density functional theory: DFT)法を用いて計算を行った。計算モデルはスラブモデルを用い、MgO (100)面、ZrO₂ (111)面、 α -Al₂O₃ (0001)面、rutile TiO₂ (110)面にそれぞれ cuboctahedron 構造の Pt₁₃ を担持した (Figure 1)。スーパーセルのサイズは、Pt クラスタより酸化物のサイズを十分に大きくするため、面内方向の 1 辺を 16 Å 以上とした。また、真空層は 20 Å 程度とした。Pt₁₃ の吸着構造の最適化においては、Pt₁₃ の高さ方向のみを最適化した。CO および O₂ は Pt₁₃ の on-top サイ

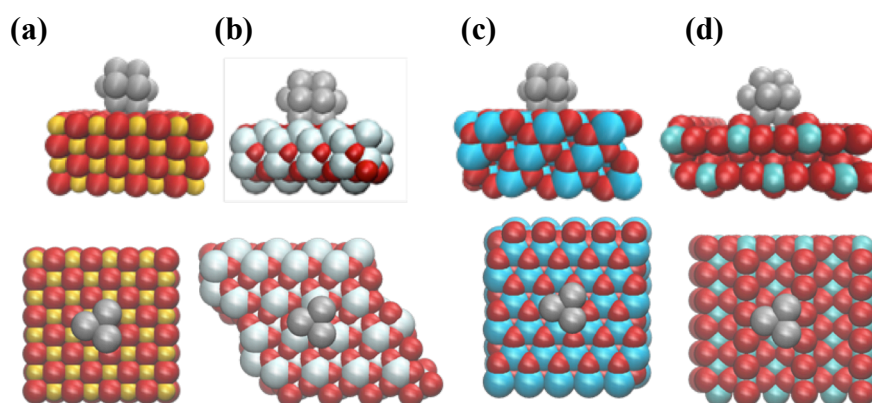


Figure 1. Structure of Pt₁₃ cluster supported on (a) MgO, (b) α -Al₂O₃, (c) ZrO₂, and (d) TiO₂. (Upper: side view, Lower: top view, where only the lowest layer of Pt₁₃ was shown)

トに end-on 吸着すると仮定した。DFT 計算はスピン分極を考慮し、交換相関汎関数に RPBE[1] を用い、projector augmented wave (PAW)法により行った。エネルギーカットオフは 350 eV とし、k 点は $1 \times 1 \times 1$ (Γ 点)とした。すべての計算は、プログラムパッケージ VASP 5.3 を使用した。

【結果と考察】 Pt_{13} の 4 種類の酸化物への吸着に対して、Table 1 に Pt クラスターの最下層における Pt 原子と周辺の O 原子との距離を示す。原子ラベルの定義は Figure 2 の通りである。また、 Pt_{13} の吸着エネルギーは、MgO、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 でそれぞれ -0.81 、 -1.20 、 -1.47 、 -0.46 eV であった。これらの結果から、 ZrO_2 や MgO においては酸化物の O 原子が Pt を捕捉する役割を持つことが示唆される。

次に、担持された Pt_{13} への CO および O_2 の吸着について検討を行った。CO および O_2 については、Pt クラスターの最上層(top layer)と中間層(mid layer)への吸着を検討した。これらの吸着サイトの構造は Figure 2 の通りである。Table 2 に、担持した Pt_{13} クラスターへの CO と O_2 の吸着エネルギー(E_{ads})を示す。これらの結果から以下のことが明らかとなった。(1) CO の吸着エネルギーは $-1.92 \sim -1.42$ eV と担体依存性が小さい、(2) O_2 の吸着エネルギーは $-0.22 \sim +0.50$ eV と担体依存性が CO の場合より大きい、(3) ZrO_2 では CO、 O_2 ともに Pt クラスターの吸着位置に対して大きな依存性がみられるが、 Al_2O_3 などでは依存性は小さい。

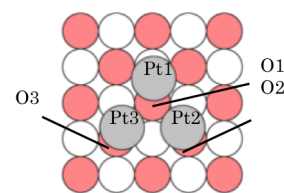


Figure 2. Definition of labels on Pt and O atoms.

Table 1. Atomic distance of Pt and O atoms.

		Pt-O distance (angstrom)			
		MgO	Al_2O_3	ZrO_2	TiO_2
Pt1	O1	2.712	2.603	2.098	2.735
	O2	4.802	3.114	4.756	5.103
	O3	3.758	4.730	4.099	4.654
Pt2	O1	3.277	3.538	2.837	5.255
	O2	3.229	2.639	2.970	2.597
	O3	3.635	4.431	4.522	3.252
Pt3	O1	3.798	2.944	3.235	4.845
	O2	5.083	4.267	3.353	4.361
	O3	2.275	2.832	2.330	2.536
Minimum		2.275	2.603	2.098	2.536

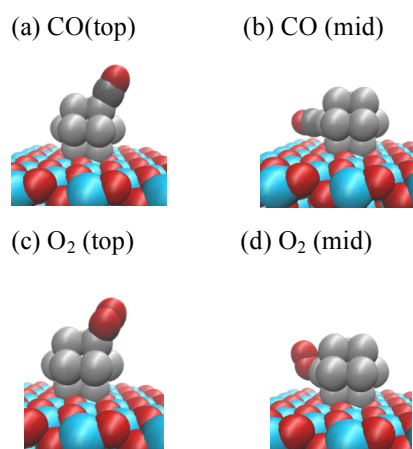


Figure 2. CO and O_2 adsorptions on top and mid layers of Pt_{13} .

Table 2. Adsorption energies of CO and O_2 on Pt_{13} cluster, supported on various metal oxides.

		Adsorption site	$E_{ads}(CO)$ /eV	$E_{ads}(O_2)$ /eV
MgO	top		-1.83	-0.10
	mid		-1.42	-0.17
Al_2O_3	top		-1.72	+0.44
	mid		-1.61	+0.49
ZrO_2	top		-1.92	-0.22
	mid		-1.65	-0.01
TiO_2	top		-1.60	+0.50
	mid		-1.60	Not conv.
free Pt_{13}	top		-1.37	+0.31
	mid		-1.33	+0.27

【参考文献】 [1] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Physical Review B*, **59**, 7413 (1999)