

## 3F16

金/チタニア触媒上での CO 酸化反応に対する水分子の働きについての理論的研究

(<sup>1</sup>大阪大院・理、<sup>2</sup>京大 ESICB、<sup>3</sup>産総研) ○近藤 勇大<sup>1</sup>、古賀 裕明<sup>2</sup>、多田 幸平<sup>3</sup>、  
川上 貴資<sup>1</sup>、山中 秀介<sup>1</sup>、奥村 光隆<sup>1,2</sup>

### Theoretical Investigation of the Role of Water Molecule to CO Oxidation Reaction on the Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka Univ., <sup>2</sup>ESICB, Kyoto Univ., <sup>3</sup>AIST) ○Yudai Kondo<sup>1</sup>,  
Hiroaki Koga<sup>2</sup>, Kohei Tada<sup>3</sup>, Takashi Kawakami<sup>1</sup>, Shusuke Yamanaka<sup>1</sup>,  
Mitsutaka Okumura<sup>1,2</sup>

#### 【背景、目的】

金は通常では化学的に不活性な原子種であるが、微粒子化することによって非常に高い触媒活性を持つことが知られている (図 1)。その中でも TiO<sub>2</sub> 表面にこの金微粒子を担持した Au/TiO<sub>2</sub> 触媒は、CO の酸化反応に対して優れた活性を持ち、室温以下でも触媒作用を示すことが報告されている。CO 酸化反応についてはこれまでも理論計算によって様々な特性が明らかにされてきた<sup>[3],[4]</sup>。そのうちの一つに、水分子が系に添加されることによって触媒活性が大幅に向上するという特性がある (図 2)。しかし、添加された水分子がどのように触媒反応に影響を与えているかについては未だ明らかとなっていない。この影響について調べるために、本研究では金ロッドを表面に担持させた TiO<sub>2</sub> 触媒モデルに対して量子力学計算を行い、触媒表面で水分子がどのように反応に関与しているのかについて検討を行った。

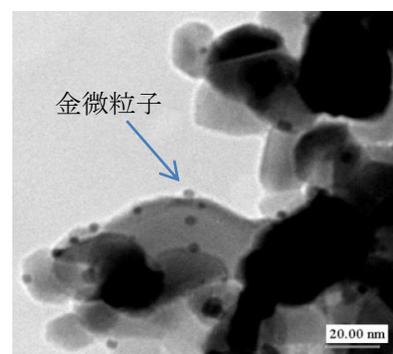


図 1 TiO<sub>2</sub> 上に担持された金微粒子<sup>[1]</sup>

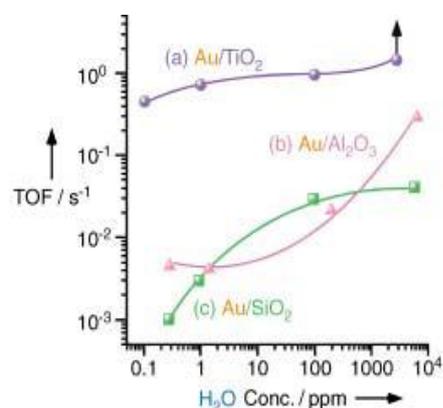


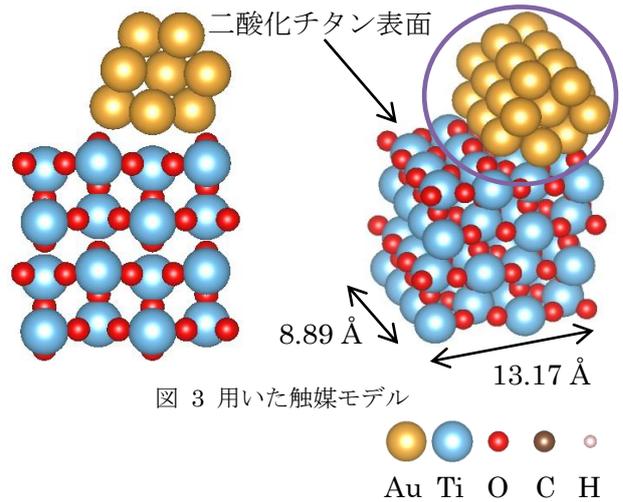
図 2 水の添加量と触媒回転頻度との関係<sup>[2]</sup>

#### 【計算手法】

ルチル型 TiO<sub>2</sub> の(110)面に金ナノロッドモデルを担持させた Au/TiO<sub>2</sub> 触媒モデルを計算モデルとして使用した。触媒モデルのサイズとして、2x3x1 のものと 2x4x1 のものを用いた (図 3, 2x3x1)。平面波基底を用い、交換相関汎関数として GGA-PBE を採用した。内核電子は PAW によって取り扱った。計算プログラムは VASP (The Vienna Ab initio simulation package) を使用した。

### 【結果、考察】

触媒表面上に水分子が吸着し、それが開裂することで、表面上に吸着した酸素分子が活性化され、この活性化反応で生じた OOH 種によって CO 酸化反応が促進されるのではないかと考えた。この仮説に基づき、まず表面上で水分子が酸素分子を活性化する際の反応について計算を行った。そうしたところ、活性化反応による安定化が 0.15 eV、反応障壁が 0.10 eV であると求められた (図 4)。よって、この触媒モデル表面では水分子が酸素を十分に活性化させられるということが分かった。当日は、水分子の役割について、この OOH 種がいかに関与しているかについての考察を中心に発表を行う予定である。



表面へと吸着した H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub>      H<sub>2</sub>O の H 原子が移動      反応性の高い OOH が金の上で生成

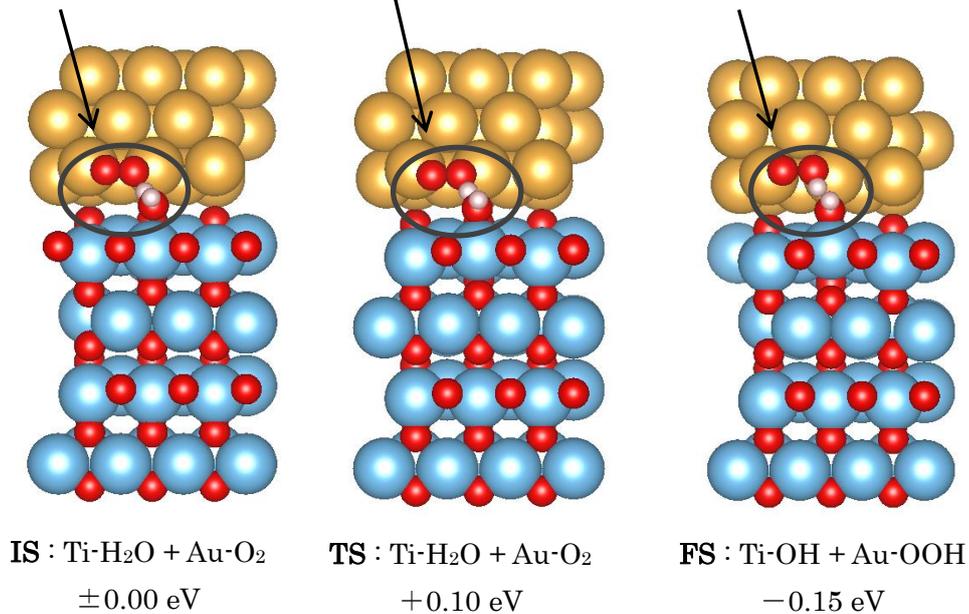


図 4 水分子の活性化反応の初期構造(IS)、遷移状態構造(TS)、終構造(FS)

### 【引用文献】

- [1]: I.X.Green, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134(30)**, 12717-12723(2012).
- [2]: M. Date, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2129-2132(2004).
- [3]: H. Koga, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **610-611**, 76(2014).
- [4]: H. Koga, et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **13**, 129(2015).