

(株)豊田中央研究所 倉本 圭・兵頭 志明

担持金属触媒表面の電子状態解析は、触媒の性能評価や反応設計を行う上で大変重要である。本研究では、担持金属触媒表面に吸着した分子の電子状態の金属粒径依存性についての検討を行った。Pt 粒子上に吸着した CO 分子の振動数は粒子サイズ依存性があり、そのことをモデル計算により再現した。本発表では Pt・Rh 粒子における吸着 CO 分子振動数の粒子サイズ依存性および電子状態について報告する。

1. 緒 言

担体に担持された貴金属触媒の第一原理計算は計算コストがかかるため検討に困難を伴う。本研究では担持金属に吸着した小分子の電子状態計算を、担持金属粒径および担体の誘電率をパラメータとして導入¹⁾することにより行った。これにより計算コストを抑えたリーズナブルなモデル計算が行うことができた。

2. 計 算

量子化学計算アプリケーション GAMESS に担体および担持金属による静電ポテンシャルの効果を計算できるようにプログラムの組み込みを行った。プログラムの流れを以下に示す。

- (1) SCF 計算を行い吸着分子の電荷を求める
- (2) その電荷が誘起する導体球および担体の静電ポテンシャルを求める
- (3) その静電ポテンシャルを 1 電子部分に含め再度 SCF 計算を行う
- (4) 構造最適化および振動解析を行う

図 1 のようなロジウムおよび白金粒子に On-top 吸着した CO 分子の結合距離および振動数について、担持金属の半径を R () 担体との比誘電率を ϵ としてその効果を調べた。Pt は原子間距離が 2.77 Å、Rh は 2.69 Å とし正四面体型の Pt₄ および Rh₄ クラスタを用いた。Pt-C、Rh-C、C-O 間の距離について構造最適化を行い、さらに振動解析を行った。先にも述べたが、構造最適化は吸着分子が半径 R の半球型の導体および担体から受ける鏡映力ポテンシャルの影響を考慮しながら行った。

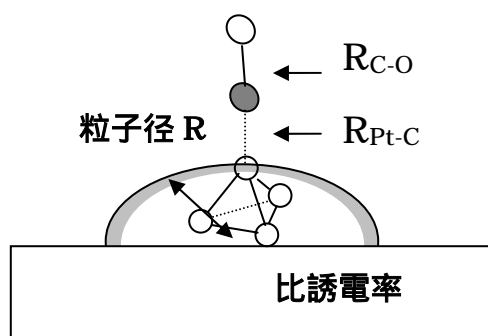


図 1 . 担持金属触媒モデルと変数

3. 結果と考察

表1および図2に誘電率()の異なる4種類の担体上のPtおよびRh粒子に吸着したCO分子の振動数の実験値²⁾と理論値の比較を示した。粒径は5 から200 まで変化させた。これらの系においては、CO分子の振動数が100cm⁻¹程度シフトする現象が見られる程度で、化学変化に大きく関わるものではないが、系によっては、粒径変化により反応機構が変化すると考えられる。

このような担持金属触媒のモデル計算を量子化学計算アプリケーション GAMESS に組み込んだことで大規模な金属クラスターのモデル計算をルーチンワーク的に行うことができた。

表1 . Pt および Rh に吸着した CO の振動数 (実験値²⁾は R h 粒子上の C O 分子)

粒径()	Pt(cm ⁻¹)	Rh(cm ⁻¹)	実験値(cm ⁻¹)
5.0	2135	2100	2094
10	2138	2101	2104
20	2142	2105	2107
50	2144	2108	---
100	2145	2108	---
200	2146	2108	---

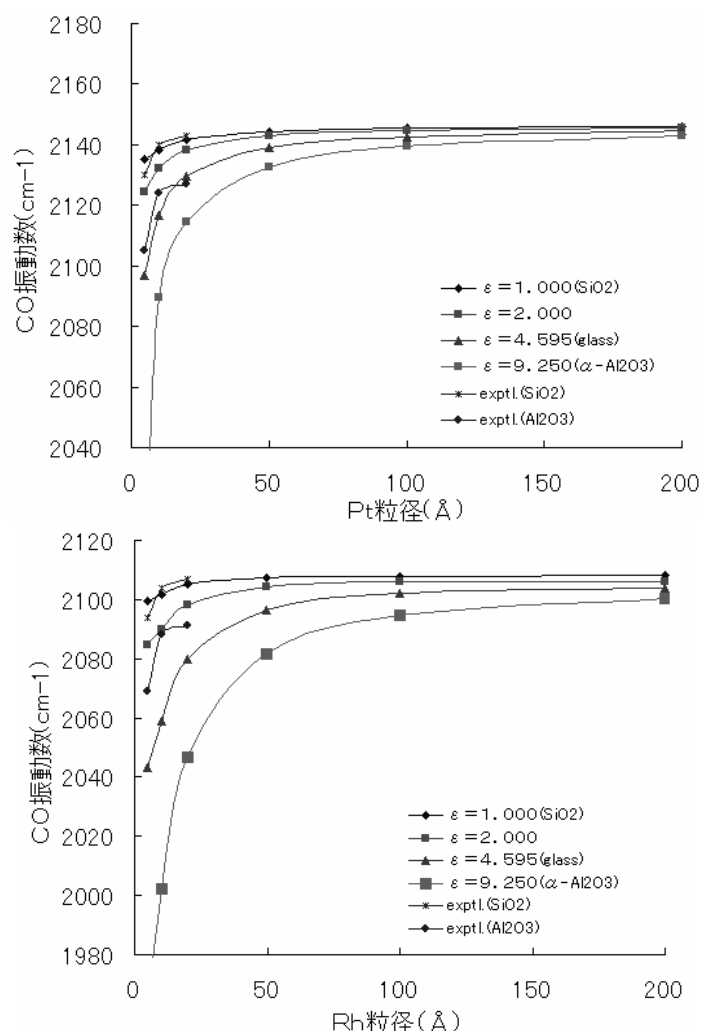


図2 . Pt 粒子 (上) および Rh 粒子 (下) 上に吸着した CO 分子の振動数の担体誘電率および金属粒径依存の実験値²⁾と理論値

¹⁾ 兵頭志明、第7回理論化学討論会 1006A (2003年5月、岡崎)

²⁾ Y. Mori, T. Mori, A. Miyamoto, N. Takahashi, T. Hattori, and Y. Murakami, J. Phys. Chem., **93**, 2039 (1989)