

3B02

C O酸化反応の金属触媒粒子サイズおよび担体効果の検討

((株)豊田中研^{*1}) 倉本 圭^{*1}・兵頭 志明^{*1}

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. 計算方法

量子化学計算アプリケーション GAMESS[2]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プログラムの組み込みを行った。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、Pd は 2.75 Å、Rh は 2.69 Å とし、Pt₁₀、Pd₁₀ および Rh₁₀ クラスタを用いた。Pt-C、Pd-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。

構造最適化は、吸着分子が半径 R の球もしくは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。

計算方法は B3LYP 法で、基底関数は Pt, Pd および Rh 原子については CRENBS[3] を用い、C, O 原子に対しては VTZ[4] を用いた。

3. 結果と考察

図1に粒径の異なる Pt, Pd, Rh 粒子に吸着した CO 分子の振動数の計算値と Pt, Pd および Rh 原子の吸着した CO 分子の振動数、Pt(111), Pd(111) および Rh(111) 単結晶表面に吸着した CO 分子の振動数を示した。いずれの金属においても振動数のシフトが見られた。粒径が小さくなると金属原子に吸着した CO 分

子の振動数に近づき、粒径が 10nm を超えると単結晶上の CO 分子の振動数に近づく傾向が見られた。

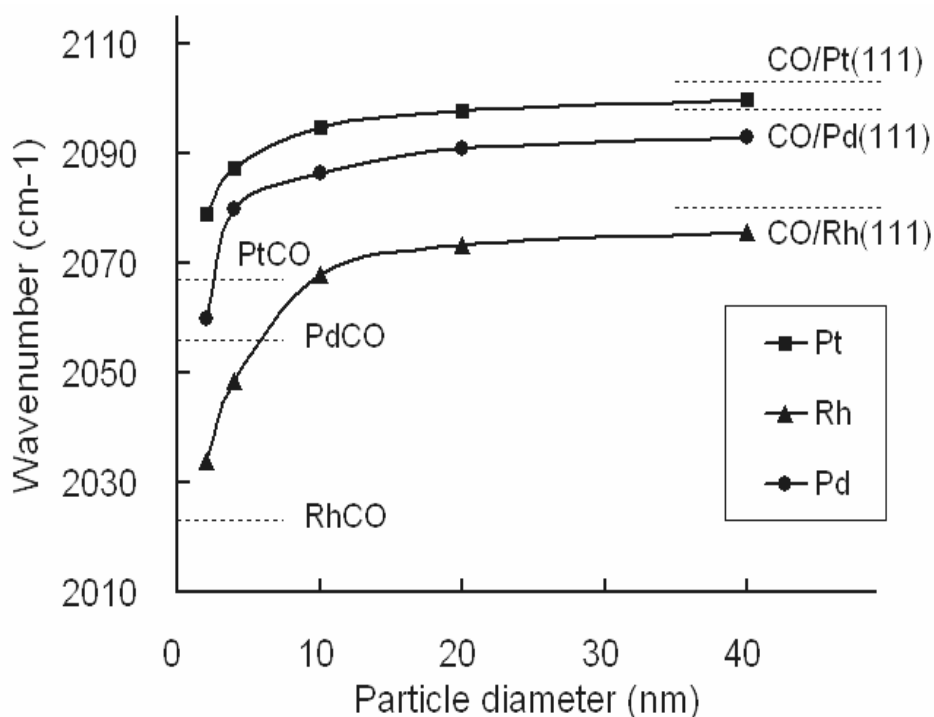


図1 . Pt,Pd および Rh 粒子に吸着した CO 分子の振動数と PtCO,PdCO,RhCO の振動数の実験値と Pt(111),Pd(111),Rh(111)上の CO 分子の振動数の実験値との比較

同様の方法で、O₂ 吸着についても解析を行った。吸着エネルギーについても粒径依存が同様に計算でき CO 酸化反応に対する金属触媒の粒子径依存の考察を行いたい。

また担体の誘電率を考慮することで金属粒子に吸着した CO 分子の電子状態の担体効果を調べることもでき、このような手法で触媒反応の金属粒子の粒径依存性および担体効果について議論することができる。

4. 謝辞

この研究は JST-CREST "電極二相界面のナノ領域シミュレーション" の支援のもと行われた。

5 . 文献

- [1]兵頭志明、第 7 回理論化学討論会 1006A (2003 年 5 月、岡崎)
- [2]M. W. Schmidt et al., J. Comp. Chem. 14 (1993) 1347
- [3]R. B. Ross et al., J. Chem. Phys. 93 (1990) 6654
- [4]A. Schafer et al., J. Chem. Phys. 97 (1992) 2571