

金属ナノ粒子による CO 酸化反応に関する 理論的研究：CO 被覆率及び担体効果の検討

○石川 敦之^{1,3}, 出牛 史子², 中井 浩巳^{1,4}

¹ 早大理工研, ² 早大先進理工, ³ 京大 ESICB, ⁴ JST-CREST

a.ishikawa@aoni.waseda.jp

【緒言】 近年、自動車排ガス浄化触媒や家庭用燃料電池での選択的 CO 酸化用触媒などにおいて、低温での CO 酸化特性が重要視されつつある。CO 酸化の反応過程は、高温においては O₂ 解離が、低温では CO 脱離が律速と考えられている。これは、高温では CO 脱離が促進されるが低温では十分に起こらないためと考えられており、温度領域によって反応過程が大きく異なることを示唆している。しかし、実際の触媒に近いモデルである酸化物に担持された金属クラスター系において温度領域の違いに着目した理論的検討は殆ど見られない。

そこで、本研究では、主に低温・高 CO 被覆条件下での CO 酸化反応を対象として理論的な検討を行った。特に、(1) 金属種による違いはどの過程に見られるか、(2) 律速段階はどの反応過程か、(3) 担体の効果は反応経路のどの部分で大きいのか、などを中心に検討した。

【計算手法】 金属クラスター・Al₂O₃ 担体系の計算モデルを Figure 1 に示す。ここでは、担体効果を検討するため頂点部と境界部を区別して解析した。計算は平面波基底に基づく projector-augmented wave (PAW)法を使用した。密度汎関数法 (DFT)の交換・相関汎関数には RPBE 汎関数を使用し、k 点は 1×1×1 とした。全ての計算に Vienna *ab initio* simulation package (VASP)を使用した。

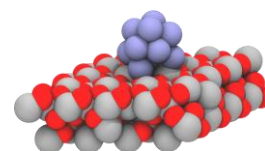


Figure 1. Model system, M₁₃ on α -Al₂O₃ (M = Pt, Ru, Pd, Ni, Rh, Au).

【結果と考察】 Pt, Ru, Pd, Ni, Rh および Au に対し、金属クラスター上の 9 サイトに対して高 CO 被覆状態からの CO 脱離エネルギー $E_{\text{des}}(\text{CO})$ を計算した (Table 1)。

$E_{\text{ads}}(\text{CO})$ は白金族については同程度の値をとるが、Au において低いため、Au では他の金属種と比べて低温で CO 脱離が起こることがわかる。また、O₂ 吸着エネルギー $E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ の結果か、Ru で特に O₂ の吸着が促進されていることがわかる。以上の結果から、「CO 被覆 → CO 脱離 → O₂ 吸着」のエネルギー変化 (Table 1, E₁ + E₂) を考えると、O₂ 吸着までの過程が発熱的となるのは Ru だけであることがわかる。

次に、O₂ 解離過程を検討するため、Ru において O₂ 解離の活性化障壁を頂点部と境界部においてそれぞれ算出した (Figure 2)。境界部の反応エネルギー、活性化障壁が頂点部のものに比較してともに低いことがわかる。

このように、金属クラスターの頂点部と境界部との差は O₂ 解離過程で特に大きく、したがって Al₂O₃ 担体の効果は CO 脱離過程ではなく O₂ が関与する過程において特に顕著になるものと結論できる。

Table 1. Desorption energy of CO and adsorption energy of O₂ at high CO coverage metal clusters (all in eV)^{a)}

	Pt	Ru	Pd	Ni	Rh	Au
$E_{\text{des}}(\text{CO}) (E_1)$	1.82	1.91	1.59	1.67	1.95	0.96
$E_{\text{ads}}(\text{O}_2) (E_2)$	-0.68	-2.26	-0.78	-1.13	-1.12	-0.29
$E_1 + E_2$	1.14	-0.35	0.81	0.54	0.83	0.67

a) average values for 9 adsorption sites on metal cluster

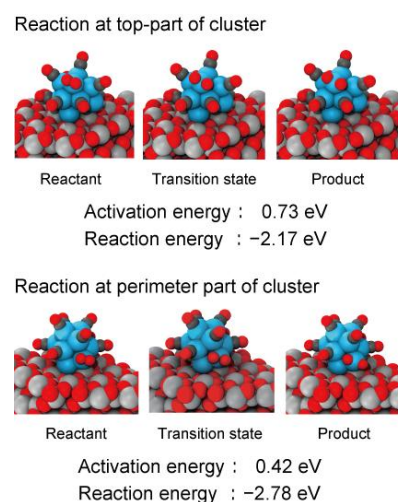


Figure 2. Activation and reaction energies for O₂ dissociation with Ru₁₃ at α -Al₂O₃.