

Au 双晶ナノクラスターによる触媒反応活性向上因子の理論研究

○沢邊 恭一、瀨瀬 太希、大山 順也、薩摩 篤

名大院工

sawabe@apchem.nagoya-u.ac.jp

【序論】金ナノクラスターは低温における CO 酸化反応活性があることがよく知られている。TiO₂に担持した Au 触媒調製の還元処理に H₂と CO を用いた場合、後者の調製法の触媒は低温領域の CO 酸化反応が前者より高活性であることが当研究室で最近見出された。CO 還元処理をした触媒では H₂還元処理のものよりも双晶型結晶構造が多く分布しており、この結晶構造が活性に関与していることが示唆された。そこで、本研究では密度汎関数法(DFT)計算を用いて、ナノクラスターの構造の違いが CO 酸化反応の活性に影響を与えるかどうかを調べることを目的とする。この発表では、粒子構造の違いが CO 吸着エネルギーのサイズ依存性に影響があることを報告する。

【計算法】周期境界条件を用いた平面波基底のスピンドル DFT 計算に Quantum Espresso パッケージの PWscf を用いた。波動関数とチャージのカットオフエネルギーはそれぞれ 30 Ry、300 Ry とし、Vanderbilt のウルトラソフト型擬ポテンシャルを採用した。計算で用いたモデル粒子の最大径は 27 Å なので、周期的な隣接粒子の最も近い原子間でも 7 Å 離れるように立方体単位胞の辺の長さを 34 Å とした。エネルギー計算の収束のために、電子占有状態にはフェルミディラック分布の smearing を用いた。このときの smear 幅に大きな値を用いるとクラスターのスピン状態が正しく計算できなくなるので、smear 幅は 0.01 eV とした。

【結果と考察】モデルのクラスター構造としては双晶型 (以降 D_h 構造と記す) と単結晶型 (以降 O_h 構造と記す) を採用した (図 1 参照)。Icosahedron 構造は触媒の電子顕微鏡写真で観測されなかったため扱わなかった。計算で扱った最も小さなモデルは Au54 個の D_h 構造と Au55 個の O_h 構造である。これらの構造でスピン状態をそれぞれ S_z = 0, 1, 2 と S_z = 1/2, 3/2 にして構造最適化を行った結果、Au54(D_h)では S_z = 0、Au55(O_h)では S_z = 1/2 が基底状態であった。次に、CO 吸着エネルギーのクラスターサイズ依存性を調べるため、D_h、O_h 構造を一回りずつ大きくしたクラスターを使って、CO 吸着構造の最適化計算をした。CO の吸着サイトは図 1 に示すように各クラスターの頂点とした。なお、D_h 構造ではサイズを大きくすると Au54 個のときとスピン状態が異なるため、五角形の頂点原子を取り除いた偶数個の Au 数のクラスターも採用した。結果を図 2 に示す。O_h 構造では吸着エネルギーのサイズ依存性は小さいが、D_h 構造では 54 個から 176 個にしたときに大きく変化した。CO 吸着前後における吸着サイト原子とその真下の原子との結合長変化を見ると、O_h 構造ではどのサイズでも 0.05 Å 以下の変化であった。つまり、O_h 構造では CO 吸着に対して構造が堅牢なため、吸着エネルギーが吸着サイトの局所的な電子状態で決定されると言える。CO 吸着前後の同様な結合長変化を D_h 構造でみると、54 個のときが 0.18 Å、282 個では 0.05 Å であった。したがって、D_h 構造の CO 吸着エネルギー変化のサイズ依存性は、CO 吸着におけるクラスター構造変化が影響していると言える。

