



銀クラスター/ θ -アルミナ(110)面の接合界面周縁部における H_2 分子の共同的活性化に関する密度汎関数法による研究



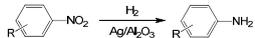
Cooperative H_2 Activation at Ag Cluster/ θ - Al_2O_3 (110) Dual Perimeter Sites: A DFT Study

江原 正博, 福田 良一 (分子研, 計算科学研究センター, 京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点)
清水 研一 (北海道大学 触媒化学研究センター, 京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点)

Pussana Hirunsit, Supawadee Namuangruk (タイ国立ナノテクノロジー研究センター)
森川 良忠 (大阪大学大学院 工学研究科, 京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点)

Ag/ θ - Al_2O_3 による H_2 の活性化

- 金属酸化物に担持された金属クラスターは、特徴的で興味深い触媒活性を示す。
- θ -アルミナに担持された銀クラスター ($Ag/\theta-Al_2O_3$)により、ニトロ芳香族化合物を化学選択的に水素化できることが見いだされている。¹⁾



- この触媒反応の最初の段階では、 H_2 の活性化が重要な役割を果たす。
- $Ag/\gamma-Al_2O_3$ 触媒による NO_x の選択的還元的第一段階として、 H_2 の触媒解離反応が理論的に研究されている。²⁾

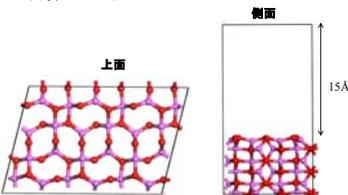
1) K. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma, *J. Catalysis*, 2010.
2) A. Klacar, H. Gronbeck, *Cat. Sci. Technol.*, 2013.

本研究では、 $Ag/\theta-Al_2O_3$ 上における H_2 の解離的
化学吸着の反応機構を、以下の点に着目して調べた。

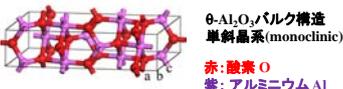
- 銀クラスターのサイズ効果
- アルミナ表面(Al_2O_3)の効果
- 吸着部位への依存性

計算方法

- $\theta-Al_2O_3$ (110) 表面はslab modelで記述
- Spin-polarized DFT calculations
- GGA PW91 functional
- Projector Augmented Wavefunction (PAW)
- Plane-wave cutoff energy: 400 eV
- 計算プログラム: VASP-VTST



$\theta-Al_2O_3$ (110)のsupercell(周期的境界条件計算の単位)



$\theta-Al_2O_3$ /バルク構造
単斜晶系(monoclinic)

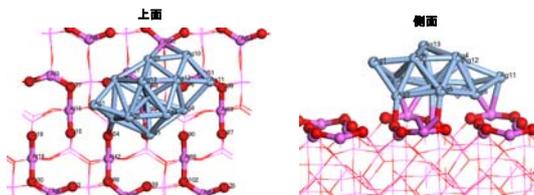
赤: 酸素 O
紫: アルミニウム Al

Ag/ θ - Al_2O_3 (110) モデル構造

- Ag_{13} クラスターをバルク構造から切り出し構造最適化 → 構造(a)
- Ag_{13} (構造(a))を Al_2O_3 表面に置き構造最適化 → $Ag_{13}/\theta-Al_2O_3$ (110)
- 2) で得られた構造から Ag_{13} (孤立系)で構造最適化 → 構造(b)

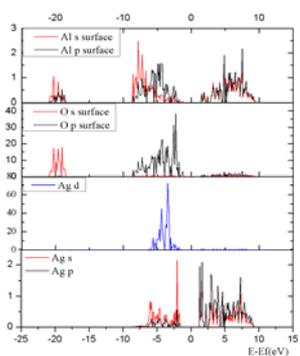


歪んだ構造(b)は構造(a)より0.56 eV安定



$Ag_{13}/\theta-Al_2O_3$ (110) 最適化構造

状態密度

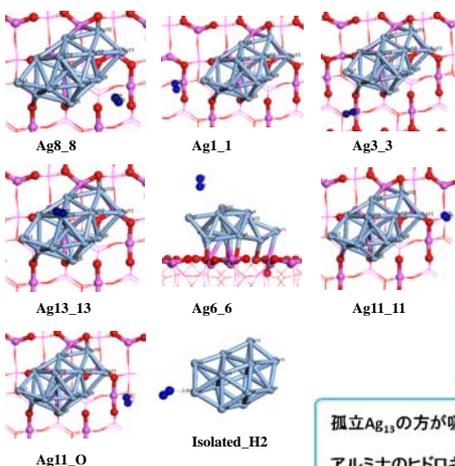


$Ag_{13}/\theta-Al_2O_3$ (110)表面原子の状態密度(density of states) フェルミエネルギー(E_F)からの差

Ag_{13} のd-bandエネルギー中心は、 $Ag(111)$ と比べて高エネルギーにシフトする。
「クラスターのサイズ効果」
 Ag_{13} : -3.59 eV
 $Ag(111)$: -4.4 eV

銀ナノ粒子の触媒活性を高める

H_2 分子吸着



H_2 分子吸着エネルギーと結合距離

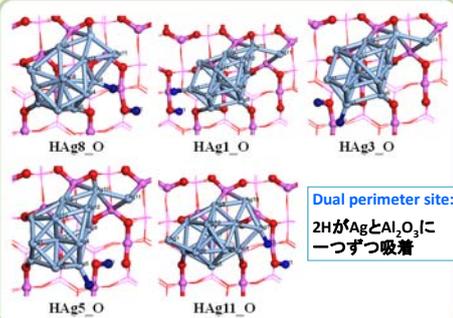
	吸着エネルギー		結合距離	
	$E_{ad}(H_2)$ (eV)	d_{Ag-H} (Å)	d_{O-H} (Å)	d_{H-H} (Å)
Ag8_8	-0.12	2.37	2.42	0.76
Ag1_1	-0.13	3.00	3.34	0.75
Ag3_3	-0.11	3.33	3.44	0.81
Ag13_13	-0.09	2.49	-	0.76
Ag6_6	-0.08	3.07	-	0.75
Ag11_11	-0.15	2.40	3.26	0.76
Ag11_O	-0.11	3.24	2.77	0.75
Isolated_H2	-0.45	2.46	-	0.76
Hydroxylated	-0.10	3.95	3.50	0.75

H_2 分子は、接合界面周縁部(perimeter sites)に吸着しやすい傾向が得られた。
 Ag_{11_11} , Ag_{11_O} , Ag_{1_1} , Ag_{8_8} , Ag_{3_3}

孤立 Ag_{13} の方が吸着エネルギーが大きい → アルミナ表面の効果
アルミナのヒドロキシル化の吸着エネルギーへの影響は小さい

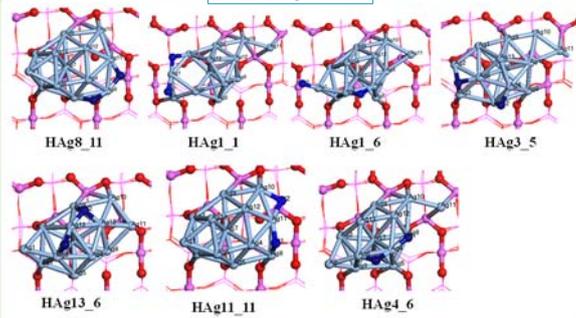
H-H 解離吸着

2Hの供吸着として計算



Dual perimeter site:
2HがAgと Al_2O_3 に一つずつ吸着

Non-perimeter site:
2Hが共にAgに吸着

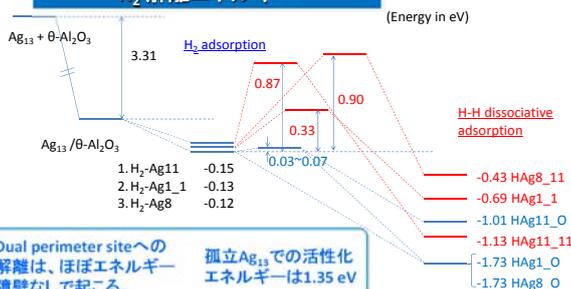


2H解離吸着エネルギーと原子電荷

	吸着エネルギー		電荷	
	$E_{ad}(2H)$ (eV)	q(H1)	q(H2)	q(Ag_{13})
HA8_O	-1.73	+0.63	-0.53	-0.16
HA1_O	-1.73	+0.69	-0.68	-0.30
HA3_O	-1.35	+0.63	-0.72	+0.01
HA5_O	-1.26	+0.61	-0.73	-0.08
HA11_O	-1.01	+0.67	-0.53	0.00
HA8_11	-0.43	-0.22	-0.25	+0.58
HA1_1	-0.69	-0.03	-0.25	+0.23
HA1_6	-0.30	-0.24	-0.09	+0.14
HA3_5	-0.81	-0.84	-0.20	+0.79
HA13_6	-0.31	-0.23	-0.21	+0.40
HA11_11	-1.13	-0.18	-0.40	+0.47
HA4_6	-0.63	-0.16	-0.16	+0.30

- 2H解離吸着は、 H_2 分子は吸着より強い。
- Dual perimeter siteの方が、Non-perimeter siteより吸着エネルギーが大きい。
- Hの電荷より、Dual perimeter siteでは、非対称的に解離する。
- Agに吸着しているHは負電荷を帯びる。一方で、Oに吸着しているHは正電荷を持つ。これは、AgからHへの電荷の流入を示す。
- Dual perimeter siteでは、Agの電荷が減少する。これは、 Al_2O_3 からAgへの電子供与を示唆する。(吸着が無い場合: $q(Ag_{13})=+0.20$)
- Non-perimeter siteでは、Agの電荷は増加する。

H_2 解離エネルギー



Dual perimeter siteへの解離は、ほぼエネルギー障壁なしで起こる。

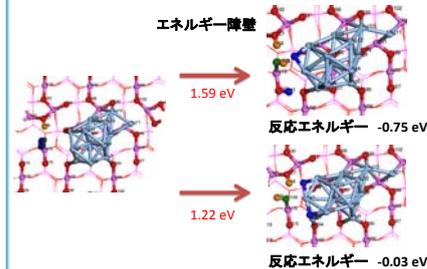
孤立 Ag_{13} での活性化エネルギーは1.35 eV

Perimeter siteの重要性

Non-perimeter siteの障壁も下げる

Al_2O_3 担持体の効果

ヒドロキシル化の影響



反応は、ヒドロキシル化されていない部位で進行する。