

遷移金属微粒子、金属クラスターの構造、性質、触媒作用に関する理論研究

課題番号: hp160194

利用枠: 「京」一般利用

実施期間: 2016/4/1 - 2017/3/31

課題代表者: 榊茂好

所属: 京都大学

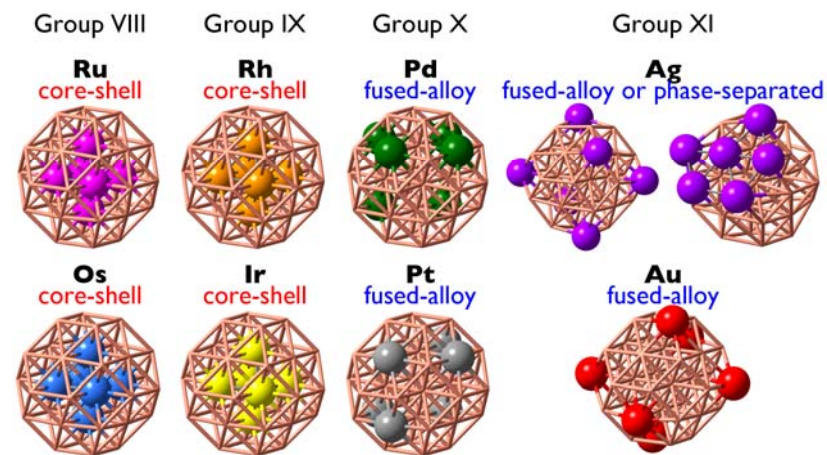
福井謙一記念研究センター

利用目的

自動車排気ガス浄化触媒や燃料電池電極触媒では白金、パラジウムのような高価で希少な金属が多用されている。それらの触媒作用を豊富で安価な金属を用いた金属微粒子触媒で代替することが、喫緊の課題である。そのためには、金属微粒子のサイズ、形状、複合化と触媒作用との相関を電子論レベルで解明する必要がある。本研究ではこれまで統一的な研究がほとんどなかった複合金属ナノクラスター/微粒子の構造と電子状態に関する基盤的理解と触媒作用との関連を解明する。

結果要旨

汎用金属の Cu は NO-CO 反応や CO₂ 還元反応の触媒であることから汎用金属触媒の候補である。DFT 法を用いて Cu₃₂M₆ (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, and Au) の統一的な理論研究を用いて行い、M=Ru, Rh, Os, Ir の場合の2元金属クラスターは M₆ をコアにするコアシェル構造が安定であるが、M=Pd, Ag, Pt, Au ではコアシェル構造は安定でなく、熔融塩型合金構造が安定であることを見出した。相対安定性は segregation energy と相関があり、segregation energy は Cu₃₂ シェルから内部のコア原子への電荷移動と相関が見られた。Ru, Rh, Os, Ir の d 殻は完全に充填されておらず、そのために Cu₃₂ シェルからの電荷移動が可能となって、コアシェル構造が安定になると考えられる。また、Cu₃₂ シェルの歪みエネルギーも重要で、M=Pd, Ag, Pt, Au では歪みエネルギーが Ru, Rh, Os, Ir に比べ、はるかに大きく、この歪みエネルギーの大小もコアシェル構造の安定性に重要であることが示された。



理論計算から求めた Cu₃₂M₆ ナノスケールクラスターの安定構造