

## 触媒の表面反応性へのアロイ化の効果に関する、密度汎関数理論での研究

Queens大学、Belfast、Cambridge大学とTamkang大学の研究者たちは、密度汎関数理論（DFT）に基づいたBIOVIAのCASTEPプログラムを用いて、触媒の表面反応性に対するアロイ化の効果について研究しました。

工業界では、触媒の表面反応性を増大させるアロイ化技術の開発に長い間取り組んできました。良い例は銅とプラチナの合金であり、たとえば自動車の排ガス触媒における一酸化炭素の酸化に広く使われています。しかし、純粋な銅触媒は一酸化炭素とはほとんど親和性がなく、一方で純粋なプラチナの触媒は一酸化炭素に対して過剰な親和性があるためすぐに被毒されてしまう—つまり触媒表面に一酸化炭素が過剰に存在すると酸素分子が近づくのを妨げてしまい、酸化反応が抑制されてしまいます。銅とプラチナの合金は、純粋な金属にとって実用可能な代替物となります。さらに近年、PtまたはCuの代わりにPt(111)を含む合金が、大きな触媒性能強化機能をもつことがわかりました。この合金が大きな関心を集める中で、これによって、触媒表面および反応におけるその後の役割がどのように変わるのかを理解することが非常に望まれています。

Dr. Peijun Huとチームは、触媒反応性に対する合金化の効果を明らかにすることを目標にして、BIOVIA社のCASTEPプログラムを用いて、Cu<sub>3</sub>Pt(111)、Pt(111)、およびCu(111)上のCOの酸化についてのDFTを用いた比較研究を行いました<sup>1</sup>。検討された主要な問題は以下のとおりです。

- 結合/吸着サイトに対する合金の効果-COおよびO<sub>2</sub>の吸着
- COの結合エネルギーおよびO<sub>2</sub>-CO酸化に対する合金の効果
- 反応経路/メカニズムと合金の効果

CASTEPシミュレーションでは次のような結果が結論付けられました。

- COは、Ptのtopサイトに優先的に吸着します。
- 酸素は、Cu<sub>3</sub>Pt(111)上の3つのCu原子のfcc hollowサイトに優先的に吸着します。
- CO(またはO<sub>a</sub>)の吸着エネルギーは、純粋な金属表面上よりも合金表面上のほうが低くなります。
- 合金と2種類純粋な金属の表面上でのCOの酸化に関して遷移状態が特定され、反応障壁が予測されました。合金表面上での反応に対する活性化障壁は、純粋な金属の場合に比べると低いことがわかりました。これによって、Cu<sub>3</sub>Pt合金が純粋なPtまたはCuよりもすぐれた触媒になるという、純粋なPtのコストが比較的高いことを考えると好都合な結論が得られます。
- このような結果を得た物理的な原因は、合金上でのCO拡散の強い波形を示すポテンシャルエネルギー面が、初期状態から遷移状態へのCOの活性化が反応障壁への重要な要因となるということをもたらす、という事実によると言うことを明らかにしました。

## Organization

Queens University, Belfast University of Cambridge, UK Tamkang University, Taiwan

## Products

BIOVIA Materials Studio CASTEP

## 参考文献

1. C. J. Zhang, R. J. Baxter, P. Hu, A. Alavi, and M. H. Lee, A density functional theory study of carbon monoxide oxidation on the Cu<sub>3</sub>Pt(111) alloy surface: Comparison with the reactions on Pt(111) and Cu(111), J. Chem. Phys., 2001, 115(11), 5272-5277.