

表面の還元状態や水分子被覆が Au/ZnO 触媒の CO 酸化機構に与える影響に関する理論的研究

(阪大院理) ○米森 朋久・川上 貴資・山中 秀介・奥村 光隆
Theoretical investigation for the effects of surface reduction and water adsorption on the catalytic CO oxidation mechanisms over Au/ZnO catalyst. (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Tomohisa Yonemori, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

Au nanocluster supported on reducible metal oxides such as TiO₂ and ZnO is well known to exhibit high catalytic activity of CO oxidation even at low temperatures below 0°C. There have been a lot of theoretical studies on its catalytic activity of Au/TiO₂, however, the reaction mechanism over Au/ZnO are unclear. We investigated the reaction mechanism of CO oxidation over Au/ZnO paying much attention to the effects of surface reduction and the role of adsorbed H₂O molecules using density functional theory calculations.

Activation barriers of the reaction between CO and active oxygen species on each surface state are summarized in Table 1. These results indicate that this catalytic reaction possibly proceeds at low temperatures in the absence of H₂O molecules due to the high reducibility of the support, and that surface reduction facilitates the catalytic activity.

Keywords : Au Catalyst; DFT; CO oxidation; Active Oxygen; Non-Stoichiometric Surface

金の微粒子を TiO₂ や ZnO といった高い還元性を有する金属酸化物上に高分散で担持すると、0°C以下の低温領域でも非常に高い CO 酸化活性を示すことが知られている。これまでに TiO₂ 上に担持した金ナノ粒子触媒(Au/TiO₂)による反応機構が理論的に調べられてきたが、類似の触媒活性を示す Au/ZnO 上での反応機構に関する理論的研究は多くない。本研究では低温領域でも進行し得る Au/ZnO による CO 酸化機構を、触媒表面の還元状態や水分子被覆の影響に注目して密度汎関数計算により調査し、本触媒反応機構の総合的な議論を行った。

Table 1.に各触媒表面(両論比表面、還元表面、水分子被覆表面)で活性酸素種と CO が表面錯形成する過程の活性化障壁、及び生成する活性酸素種を示した。ここから、担体の高い還元性により水分子の有無に関わらず低温領域でも高い活性を示し得ること、還元表面上で触媒活性がより向上することが示唆される。当日の発表では欠損表面の生成・消失機構、水分子存在下での反応機構に関する仮説に関しても議論する。

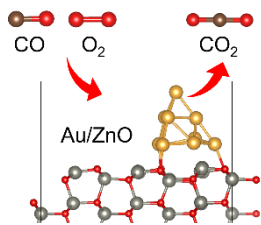


Figure 1. Catalytic CO oxidation over Au/ZnO.

Table 1. Activation barriers (E_{act}) of the reaction between CO and active oxygen species on each catalyst surface.

| Catalyst Surface | E_{act} (eV) | Active Species |
|--------------------------|----------------|----------------|
| Stoichiometric | 0.24 | O_2^{2-} |
| Reduced (O defect) | 0.14 | O_2^{2-} |
| Reduced (Hydrogenated) | 0.18 | O_2^{2-} |
| H ₂ O-covered | 0.26 | OOH^- |