

アナターゼ $\text{TiO}_2(112)$ 面への金単原子吸着の DFT 計算

DFT calculations of Au atom adsorption onto anatase $\text{TiO}_2(112)$ surface

産総研¹, ESICB², 大阪大院³, 〇多田幸平¹, 古賀裕明², 林亮秀³, 奥村光隆^{2,3}, 田中真悟¹

AIST¹, ESICB², Osaka Univ.³,

Kohei Tada¹, Hiroaki Koga², Akihide Hayashi³, Mitsutaka Okumura^{2,3}, Shingo Tanaka¹

E-mail: k-tada@aist.go.jp

Au/ TiO_2 触媒はプロピレンの気相酸化において結晶形の影響が顕著であり、ルチル TiO_2 が生成物としてアクロレインを与えるのに対してアナターゼ TiO_2 はプロピレンオキシドを与える^[1]。このような選択性の違いは、Au/ TiO_2 の界面構造の違いに起因すると考えられている。そのため、Au/ TiO_2 界面構造を解明することは金触媒の機構解明において重要である。そのような界面構造の解明には、電子顕微鏡による構造解析と第一原理計算による構造・電子状態解析が有効である。電子顕微鏡によって、Au とルチルの界面が Au(111)/ $\text{TiO}_2(110)$ ^[2]、Au とアナターゼの界面が Au(111)/ $\text{TiO}_2(112)$ ^[3] と Au(111)/ $\text{TiO}_2(101)$ ^[4] であることがすでに確認されている。一方、第一原理計算でも Au(111)/ルチル $\text{TiO}_2(110)$ と Au(111)/アナターゼ $\text{TiO}_2(101)$ 界面の計算はすでに行われている^[5, 6]。しかし、Au(111)/アナターゼ $\text{TiO}_2(112)$ 界面に関する計算例は未だなかった。

本研究では、PAW 法による DFT 計算を実施し金単原子のアナターゼ $\text{TiO}_2(112)$ 面への吸着を検討した。まずは適切なスラブモデルを構成するため、第一原子層と層厚、固定層を変化させて表面形成自由エネルギーを計算した。その結果、図 1 に示したスラブモデルが安定な $\text{TiO}_2(112)$ 面のモデルとして得られた。このモデルへの Au 単原子の吸着を計算したところ、図 2 に示した構造が最安定構造として得られた。

吸着による安定化は 0.79 eV であり、他の界面における計算結果よりわずかに高い値となった。このことから、アナターゼ $\text{TiO}_2(112)$ 面には(101)面よりも金がより吸着されやすく高分散化されやすいことが予想される。

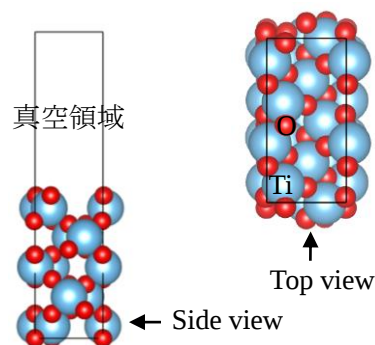


図 1 アナターゼ $\text{TiO}_2(112)$ のスラブモデル。

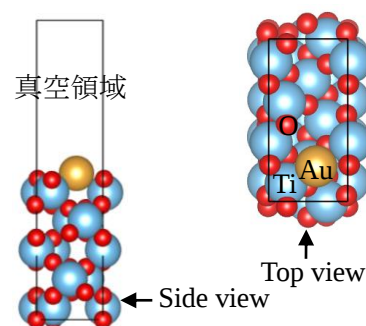


図 2 Au/ $\text{TiO}_2(112)$ の最安定構造。

[1] M. Haruta et al., *Res. Chem. Intermed.*, **38** (2012) 1

[2] T. Akita et al., *Acc. Chem. Res.*, **46** (2012) 1773

[3] T. Akita et al., *J. Elec. Microscopy*, **49** (2000) 657

[4] T. Akita et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 6553

[5] H. Metiu et al., *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 104701

[6] G. Pacchioni et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 22342