

1P124

Ni@Ag バイメタル触媒の CO 酸化反応に関する密度汎関数法計算

(名大院・工) ○沢邊 恭一、馬原 優治、大山 順也、薩摩 篤

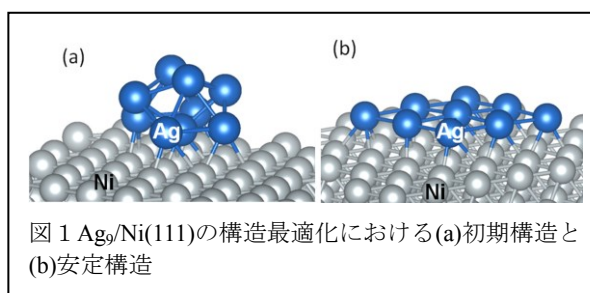
Density functional theory calculation on CO oxidation over Ni@Ag bimetallic catalyst

(Nagoya Univ.) ○Kyoichi Sawabe, Yuji Mahara, Jyunya Ohyama, Atsushi Satsuma

【序論】金に代表される d^{10} 金属はバルクの状態で不活性であるが、ナノ粒子化によって触媒活性が生じることがよく知られている¹⁾。 d^{10} 金属がバルク状態で不活性なのは、 d -band がフェルミ準位より深い位置にあり、吸着分子との相互作用では反結合性のバンドに電子が占有されるためである。ナノ粒子ではバンド構造は離散的になり、相互作用する特定の軌道のみ状態密度が顕著になって相互作用が強くなる可能性がある。一方、ナノ粒子化以外で d^{10} 金属を活性化させる方法としては、バイメタル系形成による d -band シフトが考えられる。我々はフェルミ準位にまたがった d -band をもつ Ni が Ag の電子状態に摂動を与えることを期待して、Ag と Ni からなるバイメタル触媒を合成した²⁾。このバイメタル触媒には、Ni をコアとしてその周りに Ag が存在する Ni@Ag コアシェル構造が存在し、単独の Ag や Ni 触媒より CO 酸化反応活性が高いことがわかった。本研究では、この触媒活性の向上が Ni@Ag のコアシェル構造と直接関連しているかどうかを、密度汎関数法(DFT)計算で検討した。

【計算方法】周期境界条件を用いた DFT 計算には 30 Ry のカットオフエネルギーを持つ平面波基底を用い、擬ポテンシャルとして Vanderbilt の ultrasoft 型のものを採用した。Ni および Ag 表面には 5×5 または 6×6 の大きさの (111)面を 3 層重ねたスラブ模型を用い、真空層の厚さは 13 Å とした。計算にはスピン分極を取り入れた。汎関数は PBE を用い、Monkhorst-Pack による $2 \times 2 \times 1$ のサンプル k 点を採用した。プログラムは Quantum Espresso を用いた。構造最適化計算では、スラブの最下層のみをバルク構造に固定した。吸着エネルギーは $\Delta E = E(\text{吸着系}) - E(\text{孤立系})$ と定義し、負の値が安定な吸着を示す。また、 $\text{Ag}_n/\text{Ni}(111)$ 構造における 1 個の Ag 当たりの付着エネルギーを $E_{\text{ad}} = [E(\text{Ag}_n\text{-Ni 表面}) - E(\text{Ni 表面}) - nE(\text{Ag})]/n$ で計算した。

【結果と考察】Ag と Ni は原子半径(Ag:144 pm Ni:124 pm)に差があるため固溶体を形成しないので、バイメタル系では分離して存在する。そこで、Ni(111)表面における Ag のモルフォロジーを検討するため、Ag4 個が Ni 上で(a)原子状に分散、(b)クラスター、(c)2次元(2D)の island、の各状態における構造を最適化した。その結果、 E_{ad} はそれぞれ -2.46, -2.48, -2.64 eV/atom となり、2D island の状態が最安定であった。この 2D island の周りにさらに Ag 原子を付加していくと、そのときの付着エネルギーは 7 個になるまでは単調減少し、そこから 9 個までは原子を付加しても -2.70 eV/atom の一定値になった。これは 7 個の構造では中心 Ag の周りに 6 個の Ag が配置されて、中心金属の配位



¹ M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett., (1987) 405.

² Y. Mahara, H. Ishikawa, J. Ohyama, K. Sawabe, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, Chem. Lett., **43** (2014) 910.

数がちょうど飽和するためである。さらに、Ag₉ クラスタを Gaussian 03 で構造最適化し、その構造を Ni(111) 表面に配置した初期構造(図 1 a)を用いて構造最適化をした結果、安定構造として 2D island 構造が得られた(図 1 b)。したがって、Ag は Ni 上を覆い尽くすまでは 2D の島状成長することが示唆された。

コアシェル構造のモデルとしては、Ni(111) 上に Ag₁₆ 個の 2D island を配置して構造最適化した Ag₁₆/Ni モデルを用いた。また、比較のために Ag(111) 上で Ag island を構造最適化した Ag₁₆/Ag モデルも用いた。Ag 上では O₂ の解離が困難なため、CO 酸化反応の第一段階は OCOO 中間体形成を経由して進行することがわかっている³⁾。そこで、Ni@Ag のコアシェルモデルでも Ag island 上で OCOO 中間体形成を経由した CO 酸化反応が進行すると仮定し、その前段階として、両者のモデル表面における CO 吸着と CO、O₂ 分子の共吸着構造を計算した。

図 2 に CO 吸着の構造と相対エネルギーを示す。両者とも CO 間の結合長は孤立系するときより 0.01 Å だけ増加しており、弱い吸着を示している。ただし、吸着エネルギーそのものは Ag₁₆/Ni の系の方が大きい。

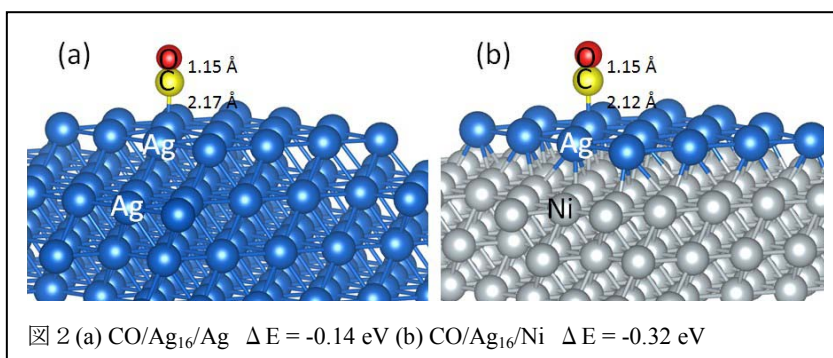
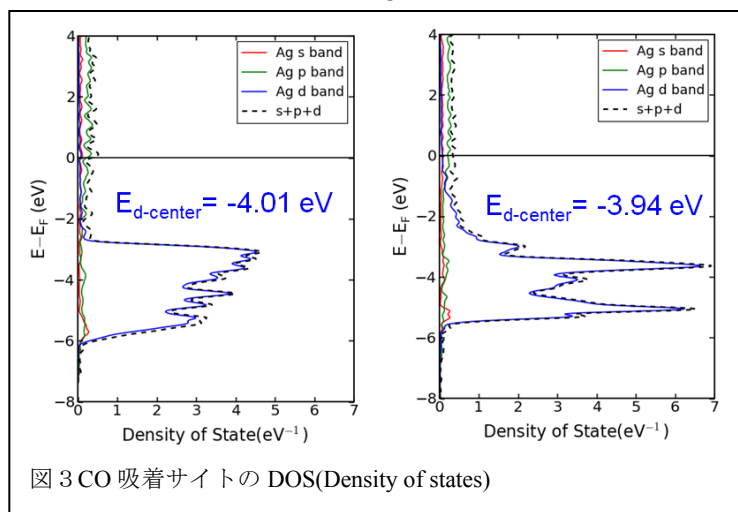


図 3 に吸着サイトの Ag の DOS を示す。Ag₁₆/Ag 系では d-band がフェルミ準位より下にあるが、Ag₁₆/Ni 系ではフェルミ準位のところまで裾を引いたバンドとなっている。そのため、d-band center がフェルミ準位側にシフトしている。このように、Ag₁₆/Ni 系では下地の Ni の影響で Ag の d-band center がシフトしたため、CO 吸着は強くなった。

より小さい Ag₉ 個からなる 2D island でも中心サイトに CO を吸着させると、Ag₉/Ag と Ag₉/Ni の ΔE はそれぞれ -0.14 eV, -0.31 eV となり、Ag₁₆ 個の場合とほぼ一致した。つまり、周囲に原子が配位飽和している吸着サイトでは、island の大きさによらず吸着エネルギーはほとんど変化しないことが示唆される。



CO と O₂ が共吸着した系では、ΔE が -0.32 eV (Ag₁₆/Ag)、-0.61 eV (Ag₁₆/Ni) となり、Ag₁₆/Ni 系では共吸着系でも安定化することがわかった。

以上のように、Ni@Ag のコアシェル構造では、Ag 層の d-band center がフェルミ準位側にシフトするので、分子吸着が安定化することがわかった。ただし、CO 酸化反応の活性については、中間体や遷移状態の知見が必要であり、これらについては当日発表する予定である。

³ K. Shimizu, K. Sawabe, A. Satsuma, ChemCatChem, 3 (2011) 1290 .