Cu_{38-n}M_n微粒子の構造と電子状態に関する理論研究

(M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au; n = 1, 2, 6)

(京大 触媒・電池元素戦略ユニット¹、分子研²、理研 AICS³、

京大 福井謙一記念研究センター 4、JST-CREST⁵)

○高木 望¹、石村和也²、松井正冬¹、福田良一^{1,2}、松井亨³、

江原正博^{1,2}、榊茂好^{1,4,5}

Geometry and electronic structure of mixed-metal nanoparticles Cu_{38-n}M_n.

(M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au; n = 1, 2, 6)

A theoretical study

(ESICB Kyoto Univ.¹, IMS², RIKEN AICS³, FIFC Kyoto Univ.⁴, JST-CREST⁵)

ONozomi TAKAGI,¹ Kazuya ISHIMURA,² Masafuyu MATSUI,¹ Ryoichi FUKUDA,^{1,2}

Toru MATSUI,³ Masahiro EHARA,^{1,2} Shigeyoshi SAKAKI^{1,4,5}

【緒言】最近、汎用金属に貴金属を微量加えた混合金属微粒子触媒が CO 酸化や NOx 還元に 対して、単一貴金属触媒と同等以上の活性を示すことが報告され、興味を持たれている。し かし、このような混合金属微粒子のサイズ、構造(コアシェル型、相分離型、固溶体合金型 のいずれかなど)、高活性の理由などは明らかになっていない。触媒活性は混合金属微粒子の 電子状態に大きく関連するはずであり、それらの構造、電子状態と触媒作用の関連は分子科 学的にも興味深い。本研究では、八面体型のコア構造と Cu(100), Cu(111)表面を有する Cu_{38-n}M_n を混合金属微粒子のモデルとして取り上げ、貴金属 M (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Pt)が1~ 6原子の場合の安定構造と電子状態について、DFT 法を用いて検討した。



Figure 1. Structures of Cu and Cu-Ru mixed-metal nanoclusters; Cu₃₈, Cu₃₇Ru, Cu₃₆Ru₂, and Cu₃₂Ru₆.

Table 1. Relative energies (in kcal/mol) of Cu₃₇M and Cu₃₂M₆ isomers.^{a)}

	Cu ₃₇ M			Cu ₃₂ M ₆					
	a	b	c	a	b	c	d	e	
$\overline{M = Ru}$	0.0 ^{b)}	+13.6 ^{b)}	+18.4 ^{b)}	0.0 ^{c)}	$+16.4^{c}$	$+34.8^{c}$	$+148.6^{c}$	$+114.2^{c}$	
M = Pd	0.0 ^{b)}	-6.6 ^{b)}	-6.3 ^{b)}	0.0 ^{d)}	-6.1 ^{d)}	-7.6 ^{d)}	-20.0 ^{d)}	-26.3 ^{d)}	

^{a)} See Figure 1 for **a**, **b**, and **c**. ^{b)} Doublet state. ^{c)} Triplet state. ^{d)} Singlet state.

【計算方法】理論計算には、DFT(B3LYP) 法を採用し、Hay-WadtのLANL2DZ 基底 を用いた。計算プログラムは、Gaussian09、 NTChem および SMASH を使用した。

【結果と考察】Cu₃₇Ru における Ru の位 置を検討した結果、Ru 原子は微粒子表面 より、内部に位置する構造がより安定と なる。同様にCu₃₆Ru₂およびCu₃₂Ru₆でも、 Ru 原子は微粒子内部、かつ互いに隣接位 置で安定になり、コアシェル構造をとる ことが示唆された(Figure 1, Table 1)。こ れは、金属微粒子の内部では電子密度が 高くなるため、空の d 軌道をもつ Ru 原 子が電子豊富な微粒子内部に位置して、 周囲の Cu 原子からの電荷移動で安定化 されること、Ru-Ru 結合 (51.9 kcal/mol) が Cu-Cu 結合(43.8 kcal/mol)やRu-Cu 結 合(37.0 kcal/mol)より強いことに由来す ると考えられる。Cu₃₈およびコアシェル 型 Cu₂₀Ru₆に対する CO および NO 吸着 を検討した結果、Cu₃₈に比べてコアシェ^{a)} Adsorped on Cu(01)^{b)} Adosrped between Cu(01) and

Cu₃₈



LUMO (-3.37 eV) HOMO-2 (-4.60 eV) HOMO-3 (-4.67 eV) Figure 2. Orbital figures of Cu₃₈ and Cu₃₂Ru₆.

Table 2. Adsorption energies (AE; in kcal/mol), bond distances (R(C-O) and R(N-O); in angstrom), and the NBO charges of CO and NO.

		СО		NO			
_	AE	R(C-O)	Δq	AE	R(N-O)	Δq	
Cu ₃₈	13.7 ^{a)}	1.145	+0.18	19.1 ^{b)}	1.224	-0.48	
Cu ₃₂ Ru ₆	18.1 ^{c)}	1.154	+0.10	21.5 ^{b)}	1.227	-0.48	
>		15					1

ル型 Cu₃₂Ru₆ で吸着エネルギーは増加し、 Cu(08).^{c)} Adsorped on Cu(09).

CO は吸着位置も変わる(Table 2)。電子密度分布から、コアシェル型 Cu₃₀Ru₆への CO 吸着で は、金属微粒子から CO への逆供与が大きくなっていることが示され、CO 距離の変化と一致 している。Cu₃₂Ru₆は、Cu₃₈より原子価電子が少ないため、Cu₃₈のいくつかの占有軌道はCu₃₂Ru₆ では非占有軌道となる(Figure 2)。これらの電子状態の変化と CO および NO 吸着の関係は、 今後詳細に検討する必要がある。

同様の手法で、Cu₃₇M および Cu₃₂M₆ (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Pt)の安定構造を検討した 結果、Ruと同様に空の d 軌道を有する Rh, Os, Ir が微粒子内部で安定化され、コアシェル構 造をとることが示された。一方、d軌道が満たされている Pd, Ag, Pt, Au は、微粒子の内部に 位置せず、互いに離れた構造、すなわち固溶体合金構造が安定となり、8、9族と、10、 11族で、形成される混合微粒子の安定構造がコアシェル型と固溶体合金型に分かれるとい う興味深い結果を見いだした(Table 1)。固溶体合金型構造と相分離型構造についての詳細は、 当日報告する。