

ナノ粒子構造柔軟性の定量評価によるAu双晶構造の触媒活性に関する理論研究

名大院工

○沢邊恭一，服部美月，大山順也，薩摩篤

Theoretical insight into catalytic activity of Au twin-particle using quantitative assessment of nanoparticle flexibility

○Kyoichi Sawabe, Mizuki Hattori, Jyunya Ohyama, Atsushi Satsuma
Department of Materials Chemistry, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Recently, it has been reported that the morphology of Au nanoparticles (NPs) affects the catalytic activity of CO oxidation; twin crystal NPs show higher activity for CO oxidation than single-crystal NPs. We have studied the morphology effect of Au NPs using CO as a probe molecule using density functional theory calculation. In the case of Au NPs with a size of more than 2 nm, CO adsorption energy on the Au NPs is quantitatively evaluated by a coordination number (CN) of adsorption sites. On the other hand, CO binding to a multiple twin NP with a size of about 1 nm cannot be determined by the CN and the morphology effect is apparently found. This morphology effect is related to a deformation of the whole NP structure before and after CO adsorption.

【序】 酸化物に担持した Au ナノ粒子は低温で CO 酸化反応活性があり、粒子サイズが 3 nm 以下に減少すると劇的に触媒活性が向上する。最近、同程度のサイズ分布のナノ粒子でも、単結晶構造より双晶構造の方が高い CO 酸化活性を示すことが報告された[1]。さらに、CO 酸化反応だけではなくシナムアルデヒド水素化活性でも双晶構造の活性が高いことも報告された。すなわち、Au ナノ粒子の触媒活性ではサイズ効果の他に形状効果も関係していることが示唆されている。Au ナノ粒子の CO 酸化活性は CO 吸着エネルギーと相関があることが知られている。そこで、本研究では CO 吸着の強さと Au ナノ粒子の形状の関係を密度汎関数法(DFT)計算によって調べた。また、水素吸着エネルギーの計算もおこなって、シナムアルデヒド水素化活性についても議論する。

【方法】 Quantum Espresso の PWscf を使用して、スピン分極 DFT 計算を行った。汎関数には PBE 交換相関関数を用い、Vanderbilt ウルトラスソフト擬ポテンシャルを採用した。波動関数のエネルギーカットオフは 30 Ry、電子密度のカットオフは 300 Ry とした。ナノ粒子および分子の吸着構造は、すべての原子をフリーにして最適化計算を行った。大きなナノ粒子には $34 \times 34 \times 34 \text{ \AA}$ の大きさの単位セル、最小のナノ粒子や孤立分子には $21 \times 21 \times 21 \text{ \AA}$ のセルを計算に使用した。Fermi-Dirac smearing のスミア幅値は 0.01 eV とした。吸着エネルギーは、 $E(\text{分子の吸着構造}) - E(\text{単独のナノ粒子}) - E(\text{孤立分子})$ で計算した。つまり、マイナスの値が大きいくほど安定な吸着を意味する。ナノ粒子のモデルとしては、単結晶構造に O_h 対称性の Cuboctahedron 構造、単純双晶構造に (111)および(100)面が常に同じ面指数の面と隣り合う粒界 (GB)をひとつもつ D_{3h} 対称性の構造、多重双晶構造に 5 回対称の粒界をもつ D_{5h} 対称性のデカヘドロン構造を用いた(Fig.1 のナノ粒子部分の構造を参照)。CO の吸着サイトはすべて on-top 吸着を考慮し、Fig.1 に示すように各ナノ粒子構造での頂点サイト、エッジサイト、面上サイトでの吸着エネルギーを計算した。

【結果・考察】 頂点サイトへの CO 吸着エネルギーに対する各ナノ粒子構造の原子数依存性を Fig.2 に示す。各サイズでの多重双晶の D_{5h} 構造では、同じ対称性でスピが一重項になるように粒子周辺のコーナー原子数を調整した。Au ナノ粒子が 50 個程度、150 個程度および 300 個程度のときは、それぞれ 1、2 および 3 nm 程度の大きさに相当する。単結晶構造(O_h)や単純双晶構造(D_{3h})では CO 吸着エネルギーのサイズ依存性は小さい。多重双晶構造(D_{5h})は、1 nm の大きさだと O_h や D_{3h} 構造より CO 吸着は安定である。しかし、それよりサイズが大きくなると CO 吸着エネルギーは減少し、吸着が弱くなる。

Fig.1 に示した種々の配位数をもつ吸着サイト上の CO 吸着エネルギーを各サイズで計算し、Au が 287 個の場合のエネルギーに内挿してサイズ依存性を排除したエネルギー E_{ad} を算出した。この E_{ad} と吸着サイトの配位数 CN の間には $E_{ad}(eV) = 0.14 \times CN - 1.61$ という関係式が高い相関係数($R^2 = 0.97$)で成立した。したがって、2 nm 以上のナノ粒子では、同サイズであれば形状効果よりも吸着サイトの配位数という局所的な効果が吸着エネルギーに反映することが示された。つまり、同サイズの O_h や D_{3h} 構造は吸着サイトがともに 5 配位なので吸着エネルギーはほぼ同じ値になる。また、2 nm 以上の D_{5h} 構造は吸着サイトが 6 配位なので同サイズの O_h や D_{3h} 構造より CO 吸着は弱くなる。

サイズが 1 nm 程度のモデルでは、 D_{5h} 構造の方が O_h や D_{3h} 構造より CO 吸着が強くなり配位数では説明がつかない。CO 吸着前後の吸着サイトの局所的な変化を比較したところ、これらの構造で明確な差は見られなかった。吸着前後のナノ粒子全体の変形を根平均自乗座標変位(ARMSD: Average Root-mean-square distances)で評価したところ、 D_{5h} 構造が 14 pm だったのに対し O_h 構造は 3 pm であった。 D_{5h} 構造のナノ粒子座標を固定して CO 吸着エネルギーを計算したところ、 -0.76 eV と O_h 構造のときの -0.87 eV より小さくなった。つまり、1 nm の双晶構造では吸着前後の構造の柔軟性が吸着エネルギーに反映する。この D_{5h} 構造ではエッジサイトへの CO 吸着も O_h 構造より強くなるが、この吸着前後では D_{5h} 構造の ARMSD が 8 pm、 O_h 構造では 4.5 pm であった。他のスピン状態の双晶構造も含めて ARMSD を評価したところ、7 pm 以上の時に吸着エネルギーの増大がみられた。このように、1 nm 程度のサイズのナノ粒子の形状効果は、吸着前後の ARMSD によって定量的に評価できることが示唆された。当日は、 TiO_2 表面上での Au ナノ粒子の CO 吸着についても発表予定である。

【参考文献】

- [1] J. Ohyama *et al.* *Chem. Commun.*, **51**, 15823(2015).
 [2] K. Sawabe *et al.* *Catalysts*, **7**, 191(2017).

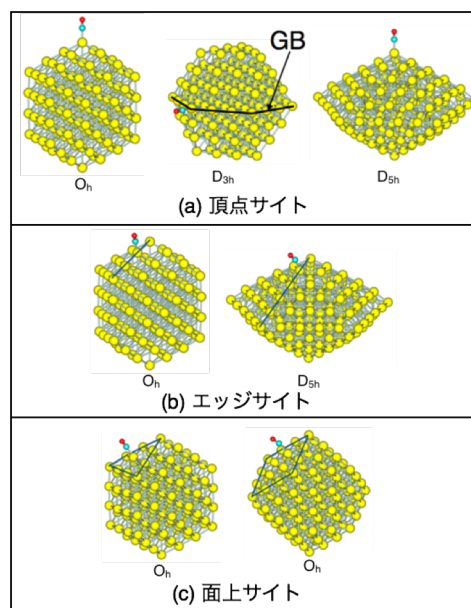


Fig. 1 各ナノ粒子構造の CO 吸着サイト。
 黄色：Au、水色：C、赤：酸素。

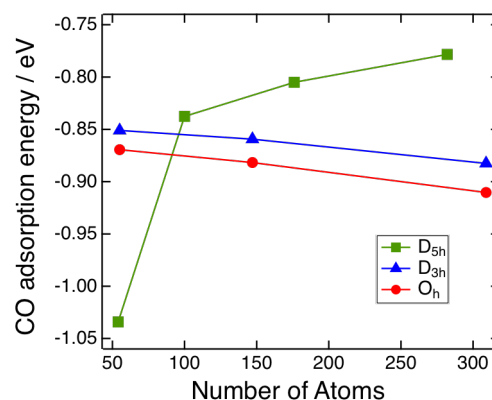


Fig.2 CO 吸着エネルギーに対する各ナノ粒子構造の原子数(サイズ)依存性。