

## コアシェル型混合金属微粒子 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$ による NO-CO 反応の理論研究

<sup>1</sup>京大 触媒・電池元素戦略ユニット、<sup>2</sup>分子研、<sup>3</sup>京大 福井謙一記念研究センター

○高木 望<sup>1</sup>、石村和也<sup>2</sup>、福田良一<sup>1</sup>、江原正博<sup>1,2</sup>、榊 茂好<sup>1,3</sup>

### NO-CO reaction on binary $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$ nanocluster.

#### A theoretical study

○Nozomi TAKAGI<sup>1</sup>, Kazuya ISHIMURA<sup>2</sup>, Ryoichi FUKUDA<sup>1</sup>,

Masahiro EHARA<sup>1,2</sup>, Shigeyoshi SAKAKI<sup>1,3</sup>

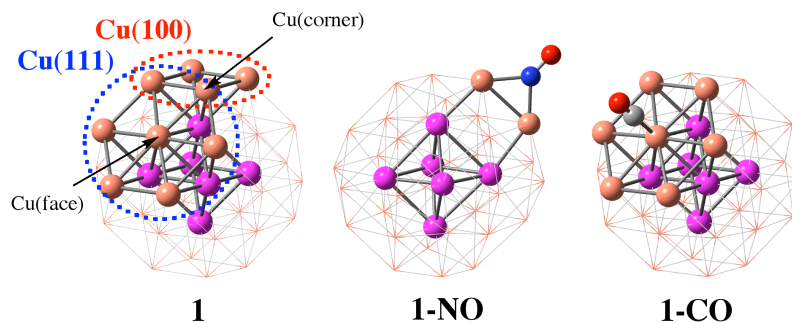
<sup>1</sup>ESICB Kyoto Univ., <sup>2</sup>IMS, <sup>3</sup>FIFC Kyoto Univ.

【序】汎用金属に微量の貴金属を加えた混合金属微粒子触媒が、単一貴金属触媒と同等、あるいはそれ以上の活性を示すことが報告され、興味を持たれている。触媒活性は金属微粒子のサイズ、構造、および電子状態に深く関連するはずであり、それらに起因する反応過程の電子論的解明は分子科学的にも興味深い。混合金属微粒子では、これらの要因が複合的に作用していると考えられるが、触媒作用との相関に関する理論的な研究例はほとんどない。本研究では、オクタヘドラル型の  $\text{Ru}_8$  コアと  $\text{Cu}(100)$  および  $\text{Cu}(111)$  表面を有するコアシェル型  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  クラスタ-1 を混合金属微粒子のモデルとし、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  への NO, CO 吸着、および NO-CO 反応 (式 1) と電子的過程を検討した。また、昨年本討論会で報告した  $\text{Cu}_{38}$  クラスタ-上での NO, CO 吸着、NO-CO 反応機構と比較し、混合金属微粒子の高活性の原因について考察をおこなった。



【計算方法】理論計算は、DFT(B3LYP)法を用い、Cu, Ru 原子には Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を、C, N, O 原子には Huzinaga-Dunning の (9s5p/3s2p) に  $d$  分極関数を加えた基底を用いた。計算プログラムには、*Gaussian09* および *SMASH* を使用した。

【結果と考察】 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  は、Ru をコアとしたコアシェル型構造が安定となることを既に報告している。[1]  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  への NO 吸着は、2つの  $\text{Cu}(100)$  面の Cu 原子に  $\eta^1$ -型で架橋した構造で最も吸着エネルギーが大きく ( $E_{\text{ads}} = 21.6$  kcal/mol)、CO 吸着は、 $\text{Cu}(100)$  面のエッジに相当する Cu 原子へ on-top 型で吸着した構造で最も吸着エネルギーが大きい ( $E_{\text{ads}} = 18.1$  kcal/mol; Figure 1 and Table 1)。CO の吸着エネルギーは  $\text{Cu}_{38}$  と比較して、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  では増加しており、 $\text{Cu}_{32}$  シェルから  $\text{Ru}_6$  コアへの電荷移動により  $\text{Cu}_{32}$  表面が電子不足になっていることに由来



**Figure 1.** Optimized geometries of core-shell  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  and its NO and CO adsorbed systems.

**Table 1.** NBO charges of Ru and Cu atoms in  $\text{Cu}_{38}$  and  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  ( $q$  in  $e$ ), NO and CO adsorption energies on  $\text{Cu}_{38}$  and  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  ( $E_{\text{ads}}$  in kcal/mol), and Gibbs activation energies ( $\Delta G^\ddagger$  in kcal/mol) of NO-CO reaction on  $\text{Cu}_{38}$  and  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$ .

	$q[M]$			$E_{\text{ads}}$		$\Delta G^\ddagger$			
	core	face	corner	NO	CO	$\text{TS}_{5,6}$	$\text{TS}_{7,8}$	$\text{TS}_{9,10}$	$\text{TS}_{12,1}$
$\text{Cu}_{38}$	-0.60	-0.40	+0.28	19.5	13.7	2.8	0.8	9.0	11.8
$\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$	-1.42	-0.04	+0.37	21.6	18.1	2.9	6.1	9.4	9.1

する。

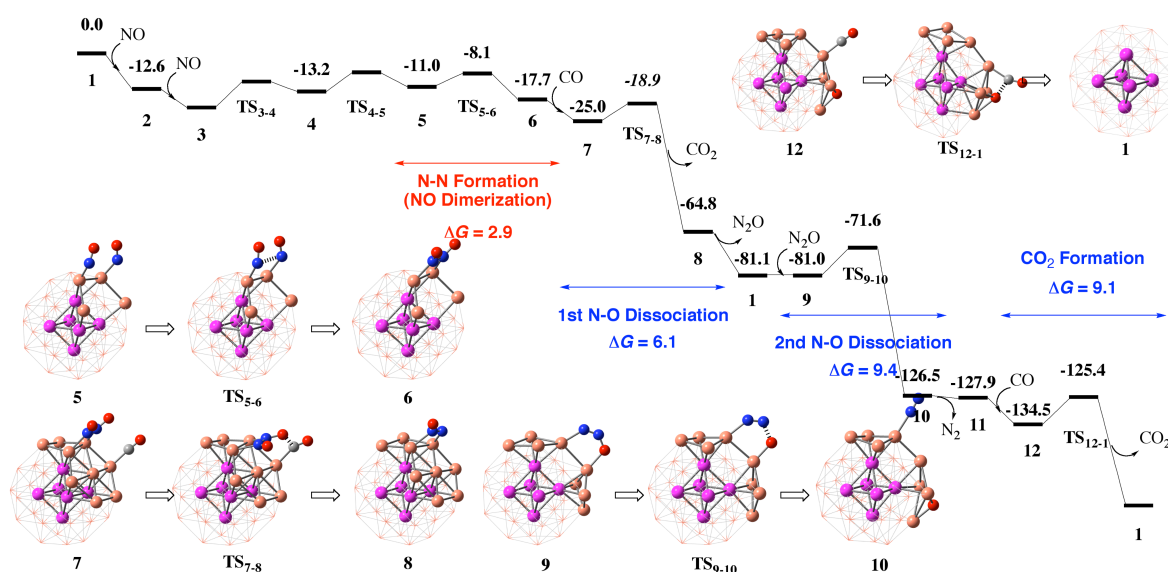
金属微粒子上での NO-CO 反応は、通常 NO の解離吸着を経て進行すると考えられている。しかし、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  上の NO の解離吸着は 80~90 kcal/mol 程度のエネルギー障壁があり、困難なことが示された。様々な反応過程を検討した結果、2 分子の NO の共吸着構造 **3** から、N-N 結合を形成する  $\text{TS}_{5,6}$  を経て、発熱的に ONNO 二量体を有する中間体 **6** が生成されることが示された。N-N 結合生成の活性化障壁は、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  と  $\text{Cu}_{38}$  双方で同程度であった (Table 1)。これは、上述した電荷移動が主に Cu(face) から起こっており、Cu(corner) 上に吸着する NO 分子への影響が小さいためと考えられる。

中間体 **6** から CO による酸素原子の引き抜き (1 つ目の N-O 結合切断) は、6.1 kcal/mol の活性化障壁で進行し ( $\text{TS}_{5,6}$ )、 $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  を生成する (Table 1)。次に、 $\text{N}_2\text{O}$  の吸着構造 **9** から 2 つ目の N-O 結合切断 ( $\text{TS}_{9,10}$ ) が、9.4 kcal/mol の活性化障壁で進行することが示された。 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  での N-O 結合切断の活性化障壁は、 $\text{Cu}_{38}$  に比べて大きい。一方、Cu 表面上の酸素原子が CO と反応して  $\text{CO}_2$  を生成する過程 ( $\text{TS}_{12,1}$ ) は、 $\text{Cu}_{38}$  では律速であったが、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  では活性化障壁が下がり容易に進行する。 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  の律速段階は、2 つ目の N-O 結合切断過程である (Table 1)。

この結果、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  上の NO-CO 反応は、 $\text{Cu}_{38}$  よりもエネルギー障壁が小さくなり、(Figure 2)、 $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  混合金属微粒子が  $\text{Cu}_{38}$  よりも高活性な触媒となることが示めされた。詳細な反応メカニズムおよび電子的過程については当日報告する。

#### 【参考文献】

[1] N. Takagi, K. Ishimura, M. Matsui, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10514.



**Figure 2.** Gibbs energy surface (in kcal/mol) of NO-CO reaction on  $\text{Cu}_{32}\text{Ru}_6$  cluster.