

## Au-Ni触媒のヘテロ接合効果に関する理論的研究

<sup>1</sup>阪大院理, <sup>2</sup>首都大院都市環境科学, <sup>3</sup>九大院理

○安渡佳典<sup>1</sup>, 林亮秀<sup>1</sup>, 川上貴資<sup>1</sup>, 山中秀介<sup>1</sup>, 石田玉青<sup>2</sup>, 徳永信<sup>3</sup>, 奥村光隆<sup>1</sup>

### Theoretical study of hetero-junction effect in Au-Ni bimetal nanoparticle catalyst

○Yoshinori Ato<sup>1</sup>, Akihide Hayashi<sup>1</sup>, Takashi Kawakami<sup>1</sup>, Yamanaka Shusuke<sup>1</sup>,  
Tamao Ishida<sup>2</sup>, Makoto Tokunaga<sup>3</sup>, Mitsutaka Okumura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry for Environment, Tokyo Metropolitan University, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** Au-Ni bimetal nanoparticle catalyst exhibits superior catalytic activities for the selective hydrogenolysis of benzylic alcohols into alkylbenzene derivatives with using H<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. In this study, the hetero-junction effects between Au and Ni were theoretically investigated under the theme of the hydrogenolysis of 1-phenylethanol into ethylbenzene with using DFT calculation. Concretely, the tendency of the hydrogen cleavage was estimated on various bimetal surface. The catalyst contains Au as precipitates on Ni surface and various slab models with different alloy ratio were prepared. The correlations between the shape of the surface and its catalytic activities were investigated. The catalytic reaction is strongly affected by solvent conditions: side reactions such as hydrogenation of the benzene rings are suppressed with dichloroethane. This effect was also investigated as the same way.

**【序】** Au-Ni バイメタルナノ粒子触媒(Au-Ni 触媒)は、金との合金化が難しい卑金属をベースとした液相水素還元触媒であり、1-フェニルエタノールのヒドロキシ基のみを水素化分解することができる(Fig.1)。当研究ではこの反応を題材として、Au と Ni のヘテロ接合効果を、①界面構造、②反応機構(律速要因)、③劣化プロセス、の3つの観点で評価することで、Au 含有合金触媒のヘテロ接合効果の発現機構とその持続性を、理論的に解明することを目指している。今回は①の結果を中心に報告する。まず、触媒の構造的な特徴として、1~2核の Au が Ni 表面に析出している一方で、筋状の Au リボンも共存していることが、HAADF-STEM 画像によって確認されている。また、溶媒依存性が大きく、ジクロロエタン溶媒中で、競合する副反応(ベンゼン環水素化分解)を抑制することができるため、触媒表面での塩化水素生成も触媒反応に関与している可能性が示唆されている(Scheme 1)。そこで、様々な界面モデルを作製し、触媒表面上での溶媒効果を理論的に検討した。

## 【方法 (理論)】

Au-Ni 触媒表面はあらかじめ水素で還元処理されているため, Au も Ni もほぼ 0 価に近い電荷状態になっていると考えられる. しかし, 厳密には Au から Ni への電子供与が起こるため, Au はややカチオニックな電子状態であることが実験で確認されている. そこで, このような化学環境をもつモデル構造を得るため, 合金比率の異なる様々な界面モデルを作製し, Au と Ni の電荷移動と界面構造の相関関係について検討した.

当研究では, Au-Ni 触媒の粒子表面のモデル構造として, 6×6 の 3 層スラブを用いた. 実験で報告されている触媒表面の合金割合を踏まえ, ニッケルスラブの表面を最大で 50% まで Au に置換したモデルを合金比率ごとに作製した. Au-Ni 間での電荷移動の特徴を整理して, 界面領域における水素の吸着・開裂シミュレーションから, ヒドリド・プロトンを生じやすい界面領域(ヘテロ開裂)とラジカル水素種を生じやすい表面領域(ホモ開裂)の構造的特徴を整理することで, ヘテロ接合界面の形状と水素活性化の相関関係を検討した. さらに, Au から Ni への電荷移動が可能なモデルを用いて, ジクロロエタンの塩化水素生成機構(Scheme 1)も検討した.

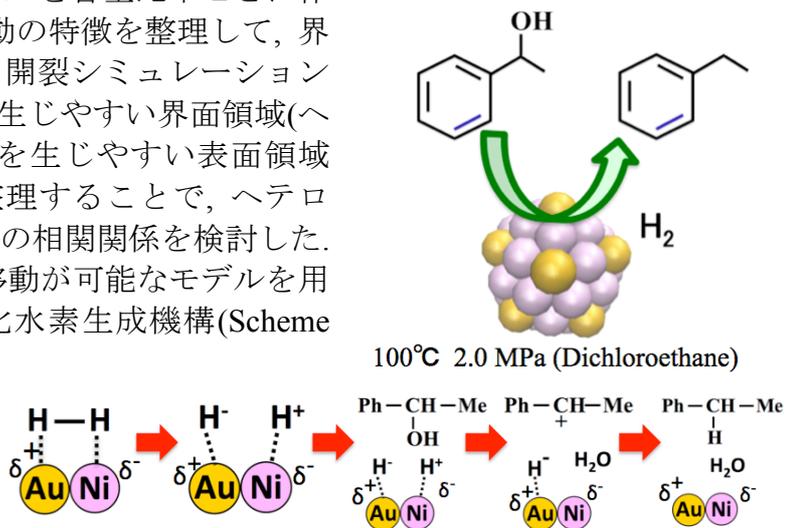
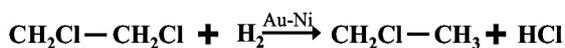


Fig.1. Overview of the catalytic reaction and expected reaction scheme



Scheme 1. Expected solvent effect

## 【結果・考察】

少なくとも Au が表面露出している限りにおいて, Ni の配位数に関係なく Au から Ni へ電子供与が起こることが確認できた. 界面構造と水素開裂反応パターンとの関係, さらにジクロロエタンによる塩化水素生成機構に関する結果の詳細については発表当日に報告する.

## 【参考文献】

- [1] H.Nishikawa, D.Kawamoto, Y.Yamamoto, T.Ishida, H.Ohashi, T.Akita, T.Honma, H.Oji, Y.Kobayashi, A.Hamasaki, T.Yokoyama, M.Tokunaga, *Journal of Catalysis*, **307**,254–264(2013)