

二元合金サブナノクラスターの組成依存反応性に関する系統的DFT研究： AuNi合金のNO + CO反応活性

○市野 智也², 前田 理^{1,2} (¹北大院理, ²WPI-ICReDD)

【序】金属サブナノクラスターの新規機能開拓を目指した研究は盛んに行われている。このようなクラスターは固相表面と異なる触媒活性を示すため、触媒物質への応用に期待されている [1]。そのため、金属クラスターの構造と反応性の関係性を明らかにすることは、触媒応用への第一歩として重要といえる。以前に我々は、遷移金属六量体クラスターによる結合活性化反応に対して密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算を行い、多くの金属種のクラスター形状が遷移状態において準安定構造へと変化することを示した [2]。

合金ナノ粒子触媒は、ドーパントの添加量によって活性が変化する。その際、単金属系より優れた触媒活性を示す合金触媒においては、合金化によって形成された新たな活性サイトの関与が考えられている [3]。対照的に、サブナノクラスターの構造は、テラス領域が少なく、エッジ部位が豊富なため、従来のナノ粒子触媒と異なる要因で触媒活性が発現されると予想される。そこで、二元合金サブナノクラスターをターゲットにして、クラスター形状と活性化エネルギーの関係性や、それらの組成依存性について調べた。本発表では、AuNi合金クラスターのNO + CO反応活性 (NO解離・N₂生成・CO₂生成) について報告する。

【計算方法】構造および反応経路の探索計算には開発者版 GRRM プログラム [4] の SC-AFIR 法・MC-AFIR 法を、DFT 計算には Turbomole ver7.3 プログラムの RI-PBE/def2-SV(P) レベルを使用した。その後、素過程の反応系・生成系・遷移状態に対して、RI-TPSSH+D3/def2-SV(P) レベルによる再最適化計算を行い、最小エネルギー構造を決定した。

【結果】3つの素過程 (NO解離・N₂生成・CO₂生成) の活性化エネルギーの組成別変化を図1に示す。各組成での最も高い活性化エネルギー値の変化に着目すると、Ni-richな組成ではN₂生成が、Au-richな組成ではNO解離が律速段階になりうる。また、Au₂Ni₄は、対応する単金属組成よりも低いエネルギーで律速段階を乗り越えうることから、合金組成として高い反応性を示しうる。反応系 RCT および遷移状態 TS の構造を見ると、N₂生成ステップは Ni サイトで進行しており、Au ドーパントは直接的に関与していない。これは、Au 原子との吸着がエネルギー的に不利であるため、Ni サイトのみで反応が進行すると考えられる。

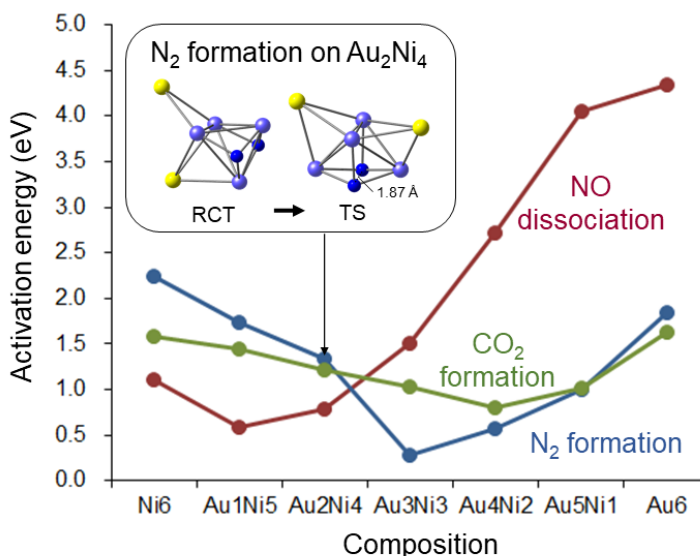


図1. 活性化エネルギーの組成別変化

【参考文献】

[1] L. Liu and A. Corma, *Chem. Rev.* **118**, 4981 (2018). [2] T. Ichino *et al.* *ChemCatChem* **11**, 1346 (2019). [3] L. Liu and A. Corma, *Chem. Rev.* **123**, 4855 (2023). [4] S. Maeda *et al.* *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).