

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号： 10101
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2010 ~ 2012
 課題番号： 22550001
 研究課題名 (和文) 金ナノ粒子の触媒活性に関する理論的研究

研究課題名 (英文) A Theoretical Study on the catalytic activity of gold nanoparticles

研究代表者

リャーリン アンドレイ (Lyalin Andrey)
 北海道大学・大学院理学研究院・博士研究員
 研究者番号： 70542273

研究成果の概要 (和文)：金ナノクラスターの触媒活性について、DFT 計算に基づき、サイズ依存性、担体効果に着目した理論研究を行った。金クラスター触媒を用いた酸素分子によるエチレンの酸化反応について、反応分子が共吸着することにより酸素分子がより活性化される共吸着効果を見出した。担体効果については、不活性な h-BN 担体であっても、担持した金原子に吸着した酸素分子が電子押し出し効果により活性化される機構を明らかにした。また、h-BN 単層自体に窒素ドーピングすることで酸素還元反応触媒として活性が生じることを示した。活性な TiO₂ に担持された金クラスター上での水素解離反応過程を計算し、触媒活性が金クラスターと担体の境界の周に沿った長さに比例することを示した。

研究成果の概要 (英文)：Catalytic activity of small size-selected gold clusters for oxidation and hydrogen dissociation reactions has been studied theoretically using density functional theory. Cooperative effect in co-adsorption of C₂H₄ and O₂ on small gold clusters is found. It is demonstrated that co-adsorption of the reactant molecule can promote activation and dissociation of the molecular oxygen. The important role of the support effects on catalytic activity of gold clusters is studied. Two types of support are considered—the “inert” support of hexagonal boron nitride (h-BN) and the “active” support of rutile TiO₂(110). It is found that inert h-BN support can considerably affect catalytic activity of gold particles and modify barriers of chemical reactions catalyzed by gold. Electron-pushing mechanism of activation of the molecular O₂ adsorbed on Au/h-BN is found. It is shown that h-BN support can be functionalized by N-doping and become catalytically active for oxygen reduction reaction. It is demonstrated that the active TiO₂ support considerably promotes H₂ dissociation on the supported gold clusters. It is shown theoretically that the catalytic activity of gold nanoparticles supported on the rutile TiO₂(110) surface is proportional to the length of the perimeter interface between the nanoparticle and the support.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 物理化学

キーワード：金ナノ粒子；触媒活性；サイズ依存性；金クラスター；選択的酸化；金属表面；DFT 計算；クラスター融合アルゴリズム

1. 研究開始当初の背景

約 20 年前までは金は触媒不活性な金属であると信じられていた。しかし、春田らにより行われた画期的実験により (Chem. Lett. 16, 405, (1987)), 小さな金ナノ粒子は非常に特徴的な触媒活性を持つことが発見された。その後、多大なる実験と理論計算がおこなわれているが、金クラスターのサイズ依存の触媒活性の起源についてはいまだほとんど理解されておらず、議論が続いている状況といつてよい。

2. 研究の目的

本研究の目的は、小さな金クラスターの触媒活性の根本にあるメカニズムを解明し、ナノスケールにおける金の触媒活性を増大させる主因子を明らかにして、触媒の大きさ、化学組成形を変えることによる化学反応の促進、制御を実現することにある。

3. 研究の方法

GAUSSIAN, SIESTA, PWSCF コードに実装されている密度汎関数(DFT)法を用いる。金原子の相対論効果は相対論的擬似ポテンシャルを適用することにより考慮する。反応障壁の計算には、大野と前田が開発した GRRM 法を利用する。

4. 研究成果

我々はまず、酸素分子による酸化反応に対する孤立金クラスターの触媒活性を調べた。金クラスターに酸素分子が分子状または解離して吸着した状態と、エチレン分子が共吸着した状態を調べた。吸着エネルギーおよび OO 結合長において、金原子の個数が奇数と偶数で振動する様子が見られた。

エチレンの小さな金クラスターへの吸着について、2つの異なる配置すなわち π 型吸着と $di-\sigma$ 型吸着が存在することが分かった。ほとんどの場合 π 型吸着が $di-\sigma$ 型吸着より安定であったが、中性の C_2H-Au_5 の場合のみ $di-\sigma$ 型吸着の方が安定となった。中性金クラスターへのエチレン分子の吸着エネルギーのサイズ依存性において、 π 型吸着と $di-\sigma$ 型吸着で大きな差がみられた。エチレンの金クラスターへの $di-\sigma$ 型吸着では、電子殻効果が重要な役割を果たしていることをはっきりと示した。また、エチレンと小さな金クラスターとの相互作用は、その電荷状態に大きく依存することを見出した。実験的には、 π 型吸着及び $di-\sigma$ 型吸着したエチレンの振動数シフトを調べれば両者を区別することができる。酸素分子とエチレン分子の小さな金クラスターへの共吸着効

果を見出した。両分子が同時に吸着することにより、酸素分子の解離が促進される(図1)。ここで計算したサイズの孤立金クラスターでは、吸着した酸素分子の解離には至らなかった。しかしエチレン分子の共吸着は金から酸素分子へのさらなる電荷移動を促進し、エネルギー的には酸素分子解離を助長する。我々は、小さな金クラスター上での酸素の解離は反応分子を含め他の吸着種の存在が大きく影響することを見出した。この効果は、金クラスター触媒による酸化反応の機構を理解する上で極めて重要となる。

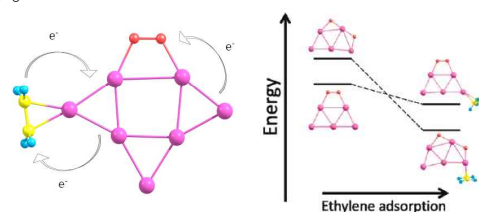


図 1. $O_2-Au_7-C_2H_4$ における共吸着効果 (左) とエチレンが Au_5 上で酸素解離を促進する様子 (右)

本プロジェクトの2年目(2011年)に、我々は金クラスターの触媒作用に対する担体の効果の検討を開始した。2つのタイプの担体を考慮した。1つ目は不活性な担体である六方晶ボロンナイトライド (h-BN) であり、2つ目は活性なルチル $TiO(110)$ である (図2参照)。

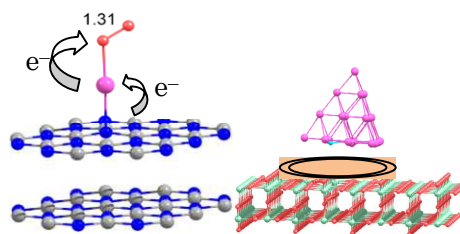


図 2. $Au/h-BN$ 上での酸素分子の金原子への吸着と解離 (左); 金クラスターとルチル $TiO_2(110)$ 担体の周に沿った境界で H_2 が解離する様子 (右)

我々はまず、ルチル担体が金クラスター上の水素解離をエネルギー的に実現することが可能であることを示した(図2)。担持された金クラスターの傍で OH 基が形成されることが水素解離のために重要であることを示した。担持された金クラスター上で水素解離が進行する際の活性サイトは、 $TiO_2(110)$ 上の低配位の酸素原子の近傍の金クラスターの端であった。すなわち、ルチルに担持した金ナノクラスターの触媒活性はナノ粒子と担体の境界の周の長さ

例することが明らかとなった。

3年目の2012年には、不活性な h-BN に担持した金ナノ粒子の特異的触媒活性についての研究を継続した。金原子と欠陥を持たない h-BN の相互作用は極めて弱い、その弱い相互作用でさえ、酸素分子の結合と触媒活性に特異的に強い影響を及ぼすことを示した(図2)。この効果は、5d-Au と 2p-N 軌道の混合により生じる。欠陥を持たない h-BN は担持された O₂-Au に対し電子ドナーとしてはほとんど機能しないが、h-BN は金から酸素分子へ電子移動を促進し、電子を金原子から吸着酸素分子へと押し出す。一方、h-BN に導入した空孔の点欠陥は金と強く相互作用し、吸着種と大きな電荷移動を起こして、担持された金原子の触媒活性に大きく影響する。担持された金原子上の酸素分子の活性化と解離の障壁は欠陥なしあるいは欠陥ありの h-BN と金原子の相互作用により影響されることが示された。加えて、我々は欠陥なしと欠陥有の h-BN に担持された金原子上で酸素分子による CO の酸化反応の機構を調べた。酸素分子による CO 酸化のいくつかの反応経路を調べたところ、CO 酸化については2つの反応経路を見出した。すなわち、2つの CO₂ 分子が独立に形成される2段階反応と、最初の CO の酸化が2つ目の CO 分子により促進される自己促進反応である。金原子と欠陥なしまたは欠陥有の h-BN との相互作用は CO 酸化の反応経路と障壁に強く影響する。結論として、h-BN に担持された金クラスターは孤立系の金クラスターとは大きく異なり、たとえ金と担体の相互作用が弱い場合であっても担体効果を見逃すことはできない。我々が理論計算から導いたこの結論は、h-BN のような不活性な基板に担持された金クラスターの触媒活性の実験データを解釈する上で極めて重要である。

加えて、我々は不活性な h-BN 単層が窒素ドーピングすることにより機能を持たせることができ、酸素還元反応に対して活性を示すことを見出した。我々はまず、窒素ドーピングした h-BN 単層上での O₂, O, OH, OOH, H₂O の吸着エネルギーが白金(111)表面への吸着エネルギーと非常に似通っていることを見出した。したがって、機能を持たせた h-BN 単層は燃料電池における高価な白金触媒を代替する候補として十分に可能性があることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu, Theoretical predictions for hexagonal BN based nanomaterials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2809–2820 (2013). 査読有
- ② M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu, CO oxidation on h-BN supported Au atom, *J. Chem. Phys.* **138**, 034701 (2013). 査読有
- ③ M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu, Oxygen activation and dissociation on h-BN supported Au atoms, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 443-452 (2013). 査読有
- ④ M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu, Catalytic activity of Au and Au₂ on h-BN surface: adsorption and activation of O₂, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9054–9062, (2012). 査読有
- ⑤ M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu, Role of the support effects on the catalytic activity of gold clusters: a density functional theory study, *Catalysts* **1**, 18-39, (2011). 査読有
- ⑥ A. Lyalin and T. Taketsugu, A computational investigation of H₂ adsorption and dissociation on Au nanoparticles supported on TiO₂ surface, *Faraday Discussions* **152**, 185-201, (2011). 査読有
- ⑦ A. Lyalin and T. Taketsugu, Reactant promoted oxygen dissociation on gold clusters, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1752-1757, (2010). 査読有
- ⑧ A. Lyalin and T. Taketsugu, Adsorption of ethylene on neutral, anionic and cationic gold clusters, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2484-2493, (2010). 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① A. Lyalin, M. Gao, T. Taketsugu, Role of the active and inert supports in enhanced catalytic activity of gold clusters, International Conference “Dynamics of Systems on the Nanoscale” (DYSON 2012), 2012.09.30-2012.10.04, Saint Petersburg State Polytechnic University (Russia).
- ② A. Lyalin, M. Gao, T. Taketsugu, Role of the support effects on the catalytic activity of gold clusters, The Cluster-Surface Interactions (CSI) Workshop, 2012.09.11-13, University of Lyon (France).
- ③ M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu, Catalytic Activity of Gold Particles Supported on h-BN Surface, The 6th International

Conference GOLD 2012, 2011.09.05-08, Tokyo Metropolitan University.

- ④ A. Lyalin, T. Taketsugu, A computational investigation of the unusual catalytic activity of h-BN based nanomaterials for oxygen reduction reaction, The 10th Hokudai Simulation Salon (HSS) Workshop, 2012.02.17, Hokkaido University.
- ⑤ A. Lyalin, T. Taketsugu, Catalytic Activity of Graphene and h-BN Based Nanomaterials for Oxygen Reduction Reaction, The 6th General Meeting of ACCMS-VO, 2012.02.10-12, Tohoku University.
- ⑥ A. Lyalin, T. Taketsugu, Theoretical Investigation of the Oxygen Reduction Reaction on h-BN Monolayer, The 5th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science, 2011.09.20-23, Sapporo Convention Center.
- ⑦ A. Lyalin, T. Taketsugu, A computational investigation of H₂ adsorption and dissociation on Au nanoparticles supported on TiO₂ surface, Faraday Discussion 152: Gold, 2011.07.04-06, Cardiff University (UK).
- ⑧ A. Lyalin, T. Taketsugu, On Possibility of Oxygen Reduction Reaction on h-BN Monolayer with N Impurity Defect, The 9th annual Meeting of Society of Nano Science and Technology: Nanoscience for sustainable society, 2011.06.02-04, Hokkaido University.
- ⑨ A. Lyalin, M. Gao, T. Taketsugu, Role of support in the catalytic activity of gold nanoclusters, 第9回 Hokudai Simulation Salon ワークショップ, 2011年3月24日, Hokkaido University.
- ⑩ A. Lyalin, T. Taketsugu, Reactant promoted oxygen dissociation on gold clusters, The 5th Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-VO), 2010年12月10-12日, Tohoku University.
- ⑪ A. Lyalin, T. Taketsugu, Oxygen and hydrogen dissociation on gold clusters, 第4回分子科学討論会, 2010年9月14-17日, 大阪大学.
- ⑫ A. Lyalin, T. Taketsugu, Reactant promoted oxygen dissociation on gold clusters, 第13回理論化学討論会, 2010年5月23-25日, 北海道大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

リャーリン アンドレイ (LYALIN ANDREY)

北海道大学・大学院理学研究院・博士研究員

研究者番号：70542273

(2)研究分担者

武次 徹也 (TAKETSUGU TETSUYA)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：90280932

(3)連携研究者

なし