

NiCu 合金の触媒活性に関する理論的研究

Theoretical Studies on Catalytic Properties of NiCu alloy

中央大学理工学研究科物理学専攻 竹内 慎修

Department of Physics, Masamichi Takeuchi

1. 背景と研究目的

触媒とは特定の化学反応の反応速度を速め、反応前後でそれ自体は変化しない物質である。現在の化学工業において触媒を用いないプロセスはほとんどないぐらい触媒は必要性の高い物質である。触媒のうち、不均一系触媒は、化学工業など、化学物質を大量に生産するために用いられるが、化学的・工業的に有用な触媒にはPt, Rh, Pd など貴金属が多く用いられ、コストや供給量の面で代替触媒の開発が望まれている。

代替触媒の開発法として、金属の合金化があげられる。金属は合金化することで電子構造が劇的に変化し新たな物理的・化学的性質を発現する。この電子構造の変化は触媒材料についても期待されており、合金化によって触媒特性が変化する例が以前から知られている[1][2]。合金化による触媒特性改変の例として、Tsai らによって報告された、NiCu 合金とPd の触媒特性の類似性があげられる[1]。Tsai らはNiCu とPd, Ni, Cu のサンプルを製造し、メタノール水蒸気改質反応における気体の選択率を調べた(図 1.1)。その結果、NiCu はすべての温度でCO を発生させる触媒特性を持っており、これはNi やCu とは異なる触媒特性であり、Pd に類似することを明らかにした(図 1.1)。これらの金属の電子状態密度を調べると、NiCu は合金化することによりNi やCu とは異なる電子構造を持ち(図 1.2)、Pd のものとよく似ていることが明らかになった(図 1.3)。これらの結果から、触媒特性と電子構造には相関があることが示された。しかしこの研究では、金属表面では分子レベルでどのようなことが起きているのかは調べられていなかった。

本研究ではNiCu 合金がPd の代替材として利用される可能性を検討するために、Pd とNiCu の(111)表面にメタノール水蒸気改質反応に関わる原子や分子を吸着させた時の吸着エネルギーの違いを第一原理電子構造計算により理論的に調べる。また、比較のために、Ni とCu の(111)面においても計算する。

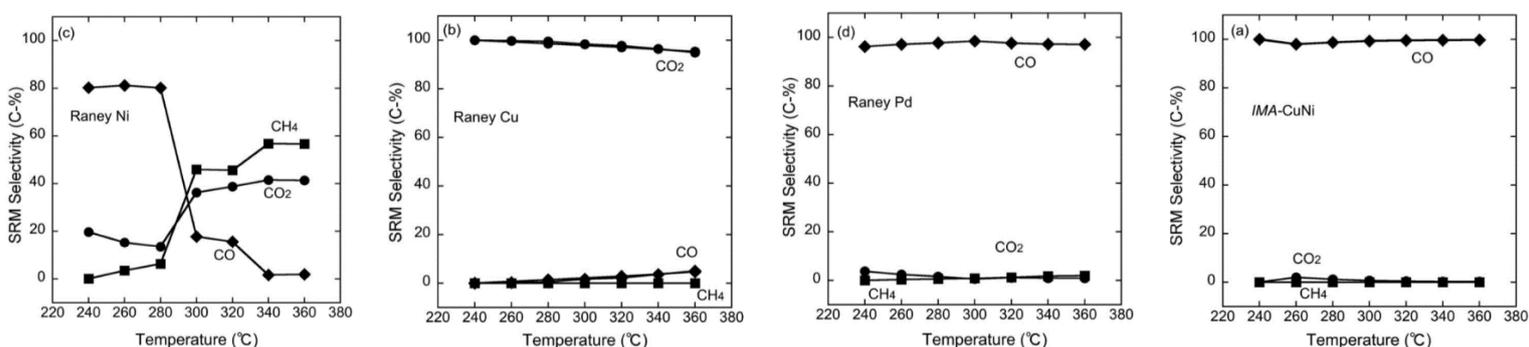


図 1.1 メタノール関連反応での気体の選択率 (左から、Ni, Cu, Pd, NiCu)

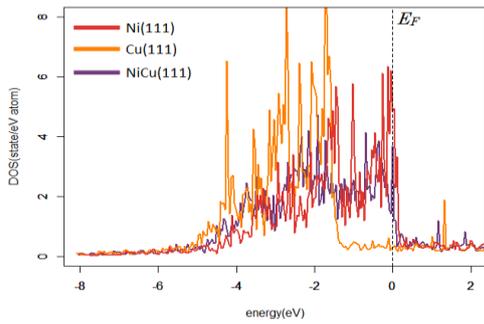


図 1.2 DOS の比較 (Ni(111), Cu(111), NiCu(111))

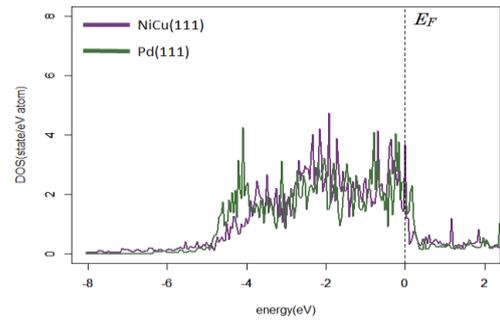


図 1.3 DOS の比較 (NiCu(111), Pd(111))

2. 計算方法

第一原理計算とは、非経験的計算とも呼ばれ、原則的には原子番号以外の経験的な情報（実験値など）を用いずに、量子力学の基礎方程式に従って電子構造や物性を解く手法である。本研究では密度汎関数理論に基づき、各原子が最安定となる位置や、全エネルギーを求める。そして、求めた全エネルギーから、吸着エネルギーを求め、各金属表面における原子・分子の吸着の特徴を議論する。

吸着エネルギーを求めるために、(111) 面が露出するスラブ模型を構築した。今回扱う金属はすべて面心立方格子である。そのため、スラブ模型は図 2.1 のように構築した。NiCu 合金は完全固溶の金属であるので、スラブ模型は Ni 原子と Cu 原子をランダムに配置した。Tsai らの研究において、NiCu 合金の電子状態密度を求める際、Ni と同じ格子定数を用いた[1]。そのため本研究でも NiCu(111) のスラブ模型は、Ni(111) と同じ格子定数を用いた。それぞれのスラブ模型は構造緩和を行い、各原子が最も安定した位置に配置してある。

本研究では吸着原子・分子としてメタノール関連反応に関わる原子・分子（炭素 C、酸素 O、水素 H、一酸化炭素 CO、メチル基 CH₃、メトキシ基 CH₃O）を金属表面に吸着させた。吸着部位は、NiCu(111) では、原子の直上が 2 箇所、3 つの原子の中央（中空部位）が 8 箇所とし、単金属表面では原子直上が 1 箇所、中空部位が 2 箇所とした。構造緩和計算において、吸着分子の分子軸が金属表面と垂直になるように吸着させた。

吸着エネルギー(binding energy/BE) は次の式で定義される。

$$BE = E_{sub} + E_{ad} - E_{ad/sub} \quad (2.1)$$

E_{sub} は原子・分子を吸着させない状態のスラブ模型の全エネルギー、 E_{ad} は原子・分子の全エネルギー、 $E_{ad/sub}$ は金属表面に原子・分子を吸着させた際のスラブ模型の全エネルギーである。 BE が正なら発熱、 BE が高いほど吸着しやすいことを意味する。図 2.1 では例として、NiCu(111) の T^{Cu} の部位に C を吸着させた際の、吸着エネルギーを求めるために用いたスラブ模型を示した。

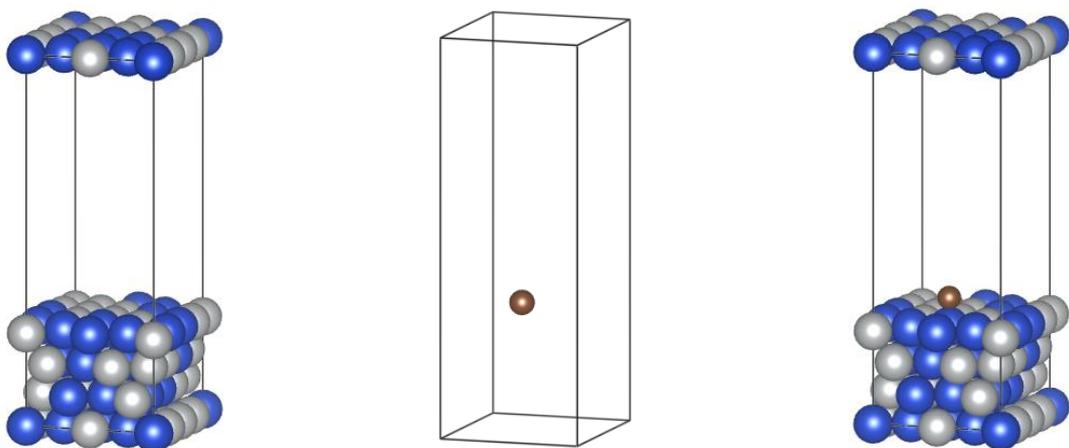


図 2.1 スラブ模型 (左 : NiCu(111)、中 : C、右 : NiCu(111)+C) (Ni : 灰色、Cu : 青、C : 茶)

3. 結果と考察

表 3.1 CO 分子の吸着エネルギー (eV)

	Pd	Ni	NiCu				Cu
fcc	F	F	F ^{Ni3}	F ^{Cu1Ni2}	F ^{Cu2Ni1}	F ^{Cu3}	F
CO	2.00	2.18	2.16	1.88	1.39	0.93	0.84
hcp	H	H	H ^{Ni3}	H ^{Cu1Ni2}	H ^{Cu2Ni1}	H ^{Cu3}	H
CO	1.97	2.19	2.15	1.88	1.45	0.91	0.83
	Pd	Ni	NiCu		Cu		
top	T	T	T ⁿⁱ	T ^{cu}	T		
CO	1.36	1.71	1.67	0.67	0.69		

表 3.2 CH₃O 分子の吸着エネルギー (eV)

	Pd	Ni	NiCu				Cu
fcc	F	F	F ^{Ni3}	F ^{Cu1Ni2}	F ^{Cu2Ni1}	F ^{Cu3}	F
CH ₃ O	2.41	3.40	3.24	3.23	2.89	2.85	2.99
hcp	H	H	H ^{Ni3}	H ^{Cu1Ni2}	H ^{Cu2Ni1}	H ^{Cu3}	H
CH ₃ O	2.25	3.25	3.16	3.12	2.78	2.74	2.91
	Pd	Ni	NiCu		Cu		
top	T	T	T ⁿⁱ	T ^{cu}	T		
CH ₃ O	1.43	2.10	1.85	2.15	2.05		

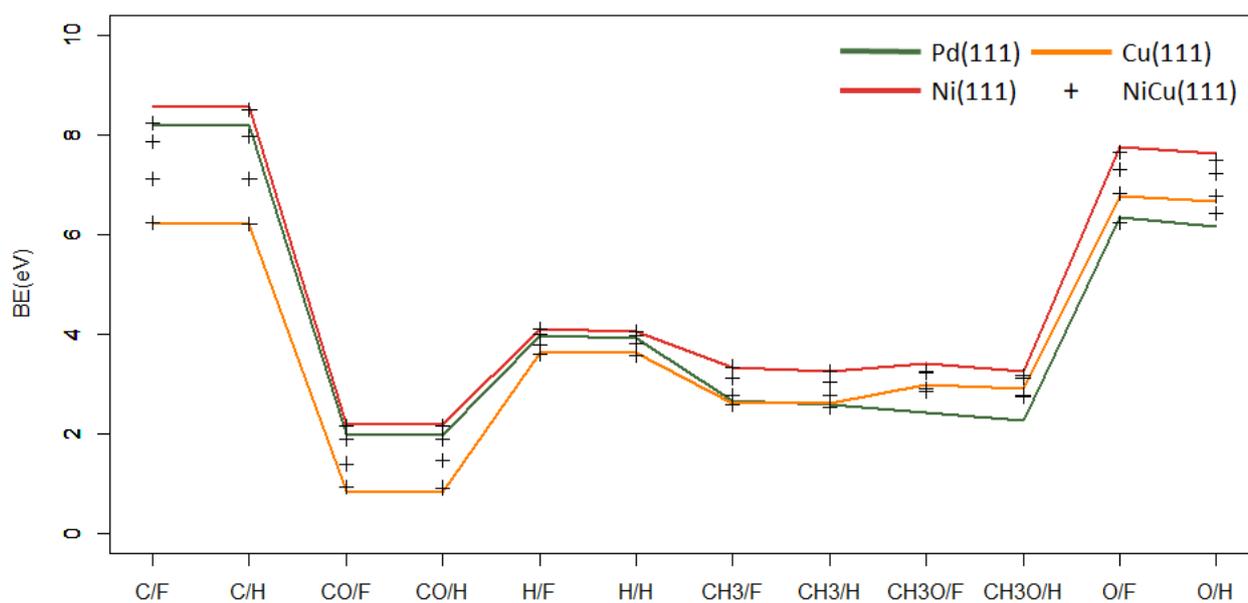


図 3.1 吸着エネルギー (F : fcc における吸着、H : hcp における吸着)

本研究ではNiCu が Pd の代替触媒として利用される可能性を検討するために、各金属表面における、吸着原子・分子ごとの吸着エネルギーを計算した。吸着位置や電荷密度の変化、吸着分子の形状の変化などの観点から吸着の特徴を議論したが、ここでは吸着エネルギーについての結果のみを示す。

例として、CO 分子の吸着エネルギー（表 3.1）と CH₃O 分子の吸着エネルギー（表 3.2）を示す。図 3.1 は、本研究で求められた吸着エネルギーのうち、中空部位での値を、各金属表面ごとに繋げたものである。なお、図のプロットは、NiCu(111) の中空部位（fcc：4箇所、hcp：4箇所）における吸着エネルギーを、fcc, hcp ごとに示したものである。CO 分子と CH₃O 分子の NiCu(111) における吸着エネルギーはどちらも、吸着部位に Ni 原子が減るごとに吸着エネルギーが低くなっている。このことから、図 3.1 のプロットは上から順に、Ni 原子 3 つの部位、Ni 原子 2 つ・Cu 原子 1 つ、Ni 原子 1 つ・Cu 原子 2 つ、Cu 原子 3 つの部位であると読むことができる。吸着エネルギーは、金属表面に吸着する原子の種類により特徴を付けることができた。

- 金属表面に C 原子、もしくは H 原子で吸着する場合（CO / 表 3.1 参照）

NiCu(111) の吸着エネルギーは Ni(111) と Cu(111) の中間の値になる傾向があった。Pd(111) の吸着エネルギーも Ni(111) と Cu(111) の中間の値となり、NiCu(111) は Ni 原子と Cu 原子の2種類の金属原子が混合した金属表面であり、吸着部位が増えたことによって、Pd(111) の吸着エネルギーの値と近くなるため、触媒特性が類似するのではないかと考えられる。

- 金属表面に O 原子で吸着する場合（CH₃O / 表 3.2 参照）

Pd(111) と Ni(111), Cu(111) を比べると、Pd(111) の吸着エネルギーは対応するすべての部位において 2つの金属表面よりも低くなった。NiCu(111) の吸着エネルギーの一部は、Cu(111) よりも低くなるが、Pd(111) の吸着エネルギーよりも高くなり、Pd(111) と NiCu(111) の類似性は見られなかった。

これらのことから、C, H 原子で吸着する場合は NiCu(111) と Pd(111) の類似性を考察できたが、O 原子で吸着する場合での類似性は示すことができず、NiCu が Pd の代替触媒として利用される可能性を検討することができなかった。しかし、触媒反応における反応の過程や中間体の形状などを考察するうえで、それぞれの原子・分子の吸着エネルギーや吸着位置の情報は重要な値となるので、本研究の結果は意義のある物であったと言える。

4. 展望

本研究の結果だけでは、NiCu と Pd の触媒特性が類似する理由を把握することはできなかった。以下を調べることで、NiCu(111) の触媒特性をより深く理解し、Pd(111) との類似性を議論できると考えられる。

- 多様な部位のサンプリング：NiCu(111) のスラブ模型は Ni 原子と Cu 原子をランダムに配置したため、今回構築したスラブ模型では表せない部位や計算で表せていない現象があった可能性がある。
- 吸着部位の分子軸：本研究では分子軸を金属表面と垂直になるように吸着させたが、分子軸を傾けた際、吸着エネルギーや吸着位置はどのようになるか。
- エネルギー障壁：吸着したメタノールの C-O 結合や C-H 結合の切断におけるエネルギー障壁を調べること、CH₃O 分子の分解過程を考察できる。

これらのことを調べることにより、NiCu(111) における CH₃O 分子の分解の過程や中間体の形状を理解することができ、Pd と NiCu 合金の触媒特性の類似性についてさらに理解が深まると考えられる。

参考文献

- [1] An-Pang Tsai, Tomofumi Kimura, Yukinori Suzuki, Satoshi Kameoka, Masahiko Shimoda and Yasushi Ishii: J. Chem. Phys 138, 144701 (2013)
- [2] Zhao-Xu Chen, Konstantin M. Neyman, Kok Hwa Lim, and Notker Rösch: Langmuir 20 (2004), 8068