

ニッケル、コバルト金属ナノ粒子担持 ZrO_2 における CO_2 光還元反応機構及び電子移行過程の考察

(千葉大院理¹) ○原 慶輔¹・平山 瑠海子¹・ルミシ タリク¹・野崎 美沙¹・二木 かおり¹・泉 康雄¹

Reaction Mechanism and Electron Transfer Process of CO_2 Photoreduction in Nickel, Cobalt metal nanoparticle supported on ZrO_2 (¹Graduate School of Science, Chiba University)

○Keisuke Hara¹, Rumiko Hirayama¹, Tarik Loumissi¹, Misa Nozaki¹, Kaori Niki¹, and Yasuo Izumi¹

Using Ni, Ag, or Au- ZrO_2 , the dissociation of CO_2 into CO was considered to proceed on the ZrO_2 surface, while the activation of H_2 and/or H_2O and the consecutive hydrogenation starting from CO to CH_4 etc. proceeded on the metal nanoparticles.¹⁾ However, the detailed electron transfer process, reaction mechanism, and catalytic roles are unknown. For this purpose, the energy change during the reaction path and the local density of states of each atom in each reaction step were investigated by first-principle calculations using VASP. The vacuum layer was set to 1.0 nm thick, and $2 \times 2 \times 2$ supercell and a slab model was used comprising fcc Ni, Co (1 1 1) facets, monoclinic ZrO_2 (0 0 1) and (1 1 1) facets, and Ni_{19} or Co_{19} Cluster with fcc (0 0 1) and (1 1 1) facets.

The O vacancy on the ZrO_2 (1 1 1) surface were favorable for CO_2 dissociation, while the Ni and Co (1 1 1) surfaces were favorable for consecutive hydrogen addition. The CO_2 adsorption energy on the O vacancy of ZrO_2 (1 1 1) surface was -5.6 eV, and the highest activation energy was 0.9 eV in the series of elementary reactions into CO. The activation energy was significantly decreased to 0.4 eV when OH species were present on Zr atoms neighboring the surface O defects. Furthermore, the formation of C-O-H species perturbed the density of state of ZrO_2 facilitating the charge separation. Based on these results, dual catalytic mechanism, charge separation to reduce CO_2 into CO over ZrO_2 (0.4 eV) followed by consecutive hydrogen addition into CH_4 (0.5 eV) on metal due to heat transformed from light energy was quantitatively confirmed.

Keywords : First Principle calculations; Photoatalysts; CO_2 Reduction; ZrO_2 ; O vacancy

ZrO_2 上では CO_2 から CO への解離が、Ni, Ag, Au 等の金属ナノ粒子上で H_2 や H_2O の活性化や CO から CH_4 等への連続水素付加が進むと考えられる。¹⁾ しかしその詳細な役割、反応機構、電子の移行過程は不明である。そのため、反応経路のエネルギー変化、各反応段階での原子毎の状態密度を VASP による第一原理計算で調べた。fcc-Ni, Co(111)面、monoclinic ZrO_2 (0 0 1)および(1 1 1)面、それらの表面に Ni_{19} あるいは Co_{19} を配置したモデルについて計算した。

CO_2 が酸素欠陥を埋め C-O-H 種となり、DOS に摂動を与えて電荷分離を促進した。 ZrO_2 (1 1 1)面に存在する酸素欠陥上での CO_2 吸着エネルギーは -5.6 eV となり、CO 生成までの過程で最も大きい活性化エネルギーは 0.9 eV であった。また表面酸素欠陥近傍 Zr 原子上に OH 基が存在した場合、活性化エネルギーは 0.4 eV にまで低下した。以上より、 ZrO_2 上では電荷分離による CO_2 から CO への解離 (0.4 eV)、金属上では光エネルギーから変換された熱による CH_4 への連続的水素添加 (0.5 eV) という 2 元触媒反応機構が定量・立証された。

1) H. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 9045–9054