

DFT 計算を用いた NiO への Li 添加による電子状態の変化に関する理論的研究

(材料設計) 室田 真実

1. 緒言

NiO に Li を添加した LiNiO₂ では、メタン酸化カップリング (OCM) 反応に対する定常活性においての C₂ 選択率が 60% 以上に達する。XSP などによる電子状態に対する研究において、Li 添加によって O の 2p 軌道と Ni の 3d 軌道との相互作用における共有結合性が減少することが示され、OCM 反応の選択性と電子状態の関連性が示唆されている。そこで、今回は電子状態の変化と OCM 反応の選択性について DFT 計算を用いて理論的に解明する。

NiO への Li 添加による電子状態の変化と触媒活性や選択性との関係を明らかにすることにより、OCM 反応に対する有効な触媒の分子設計に対する明確な指針となると考えている。

本研究では、NiO と LiNiO₂ の電子状態を DFT 計算により求め、両者を比較する。

2. 計算方法

本研究では UHF・b3lyp 法により DFT 計算を行った。なお、本実験では Li, O には 6-31G(d), Ni には LANL2DZ を基底関数として使用した。

分子軌道やバンド計算にはクラスターモデル (Fig. 1) を使い、クラスターのまわりに point charge を置くことにより Madelung potential を模倣した。point charge は 344 から 7106 個のもの、4 種類を用意し、point charge の電子状態に及ぼす影響を比較した。また、point charge は 0 と Ni に対して、±2 を用いた model と point charge なしの cluster の電荷である 0 に対して -0.5, Ni に対して 1.0 を用いた model を仮定し比較した。

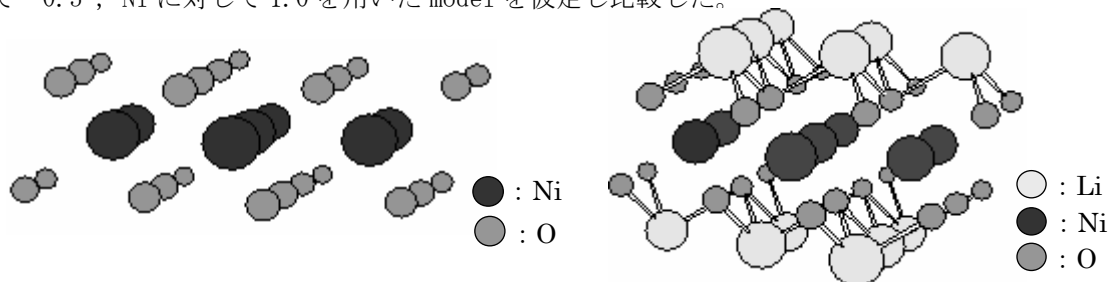


Figure 1 : NiO , LiNiO₂ のクラスターモデル

また、それぞれのクラスターについて一重項状態と三重項状態における DFT 計算を行い、スピン状態についてもその安定性を比較した。

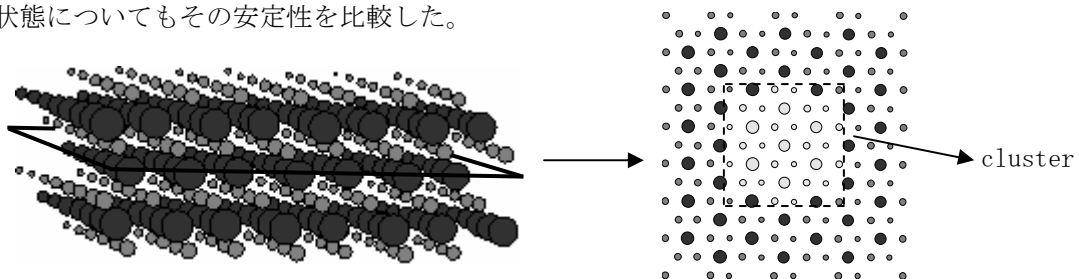


Figure 2 : クラスターモデルの周りに 344 個の point charge を置いた NiO モデル

3. 結果と考察

まずクラスタのまわりの point charge の数とモデルの安定性について検討を行った。Fig. 2 から分かるように、point charge の数が多いほどクラスタモデルの安定性が大きいことが分かる。しかし、これ以上 point charge の数を増加させても全エネルギーの安定性は飽和状態に向かっていくと考えられるため、クラスタモデルを1ユニットとして4×4の空間中に point charge を7016個置いたものを今後 NiO に対するモデルとして用いる。また、同様に LiNiO₂ においても4×4の空間中に point charge を14043個置いたものをモデルとして用いる。

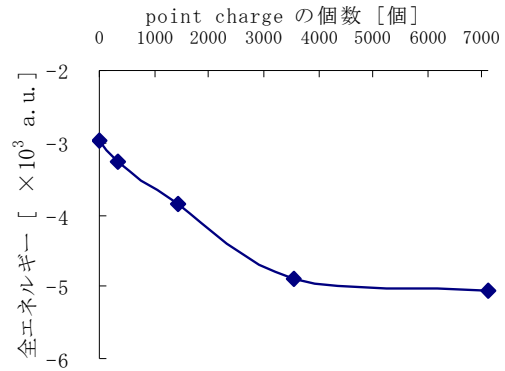


Figure3 : NiO における point charge と全エネルギーとの関係

次に、point charge の電子状態に及ぼす影響を比較するために、0 と Ni に対して±2 の point charge を用いた model と 0 に対して-0.5, Ni に対して 1.0 の point charge を用いた model とを使用したが、両者の全エネルギー・population analysis の値に変化はみられなかった。

DFT 計算の結果から求めた分子軌道図を Fig. 4 に示す。NiO クラスタに Li を添加することにより 0-2p 軌道のエネルギーが下がり、Ni-3d 軌道のみが存在する領域ができていることが分かる。これより、0-2p と Ni-3d の相互作用が小さくなっているということが示唆される。

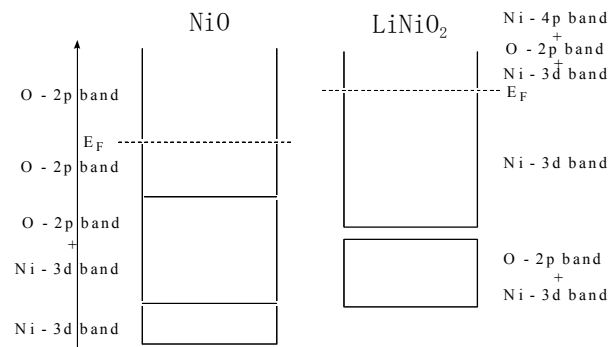


Figure 4 : NiO と LiNiO₂ における電子構造

また、Fig. 5 の状態密度図 (DOS) から全体のバンド構造が変化しており、0-2p の位置も変化していることが分かる。

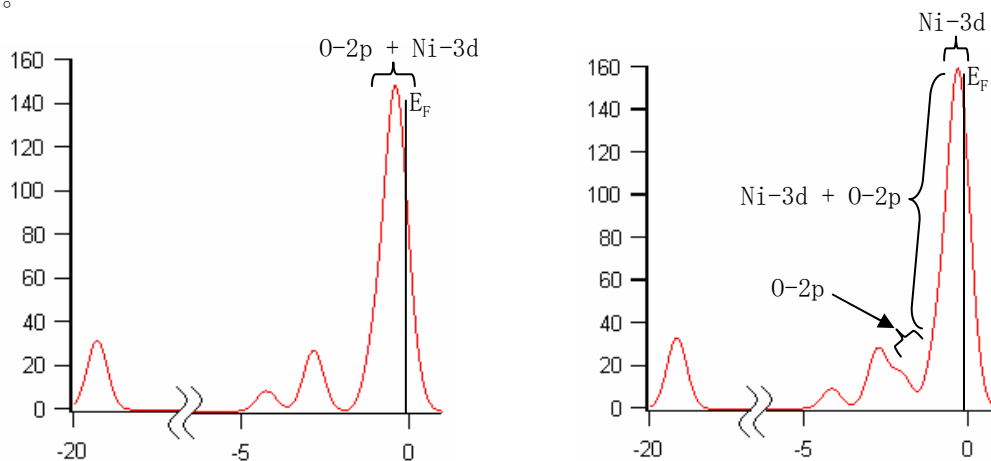


Figure 5 : NiO , LiNiO₂ の DOS

さらに、0-2p の local density of state (LDOS) について調べることで0-2p の変化の詳細について検討する予定である。