

密度汎関数法による金属クラスターイオンと メタノール分子との反応機構の解明

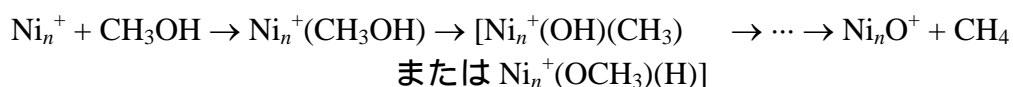
(豊田工大¹, (株)コンポン研²) 市橋正彦¹, 平林慎一², 近藤 保¹

1. 序

メタノール分子と金属クラスターイオンとの反応では、構成元素やクラスターサイズによって反応性が劇的に変化することが観測されている。例えば、(1) コバルトクラスターイオン Co_n^+ との反応では、4, 5 量体で脱水素反応が進行する [1]。(2) ニッケルクラスターイオン Ni_n^+ との反応では、4 量体では脱メタン反応が、8 量体では炭化物生成が進行する。また、一方、(3) 銅クラスターイオン Cu_n^+ との反応では、4 量体では $\text{H}(\text{OH})$ 生成が、8 量体では脱メタン反応が進行する。このような構成元素やサイズによる反応性の違いはクラスターの物性の違いにより、反応中間体や生成物のエネルギー的な安定性が異なるためであると考えられる。これを解明するために、密度汎関数法を用いて、 $\text{M}_n^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) における反応中間体や生成物の構造を計算し、反応経路の探索を行なった。

2. $\text{Ni}_n^+ + \text{CH}_3\text{OH}$

実験で観測された Ni_n^+ 上での脱メタン反応は以下のように進行するものと予測される。



ここでは、構造最適化によって得た Ni_n^+ ($n = 3, 4$) に CH_3OH 、 $(-\text{OH}$ および $-\text{CH}_3)$ 、 $(-\text{OCH}_3$ および $-\text{H})$ を配置したものを初期構造として構造最適化を行ない、 CH_3OH が分子状吸着および解離吸着した Ni_n^+ の安定構造を求めた。得られた $\text{Ni}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$ 、 $\text{Ni}_4^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ 、 $\text{Ni}_4^+(\text{OCH}_3)(\text{H})$ の幾何構造を図 1 に示す。 $\text{Ni}_4^+(\text{OCH}_3)(\text{H})$ に較べて、 $\text{Ni}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$ および $\text{Ni}_4^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ は 0.65 eV 程度エネルギー的に安定であり、 $\text{Ni}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$ と $\text{Ni}_4^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ は同程度のエネルギーである。実験によって得られた赤外光解離スペクトルからも両者の共存が示唆された。一方、 Ni_3^+ では、 $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})$

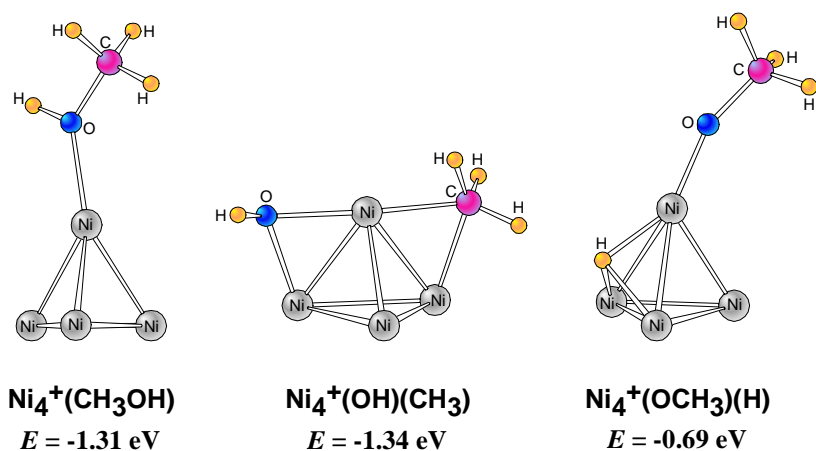


図 1: $\text{Ni}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$ 、 $\text{Ni}_4^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ および $\text{Ni}_4^+(\text{OCH}_3)(\text{H})$ の安定構造。下の数字は、始状態 $\text{Ni}_4^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ に対するエネルギーを表す。

が主に存在しており、Ni₄⁺で脱メタン反応が進行するのは、解離吸着したメタノール分子に由来すると考えることができる。

3. Co_n⁺ + CH₃OH

同様に、Co_n⁺ + CH₃OH (n = 2–6) において、Co_n⁺(CH₃OH)と Co_n⁺(OH)(CH₃)とのエネルギー的な安定性の比較を行なった。その結果、どのサイズにおいても Co_n⁺(OH)(CH₃)の方が安定であることがわかった。Co_n⁺(CH₃OH)から Co_n⁺(OH)(CH₃)への構造変化を裏付けるために、これらの構造間のエネルギー障壁を求めた。図 2, 3 に構造変形に伴うエネルギーの変化を示す。Co₃⁺ では最もエネルギー的に低い経路においても、その遷移状態のエネルギーは始状態(Co₃⁺ + CH₃OH)よりも高い位置であった。一方、Co₄⁺(CH₃OH)では、3 量体に較べて低いエネルギー障壁を経由して Co₄⁺(OH)(CH₃)へ到る経路が存在することがわかった。また、この構造変化は Co_n⁺ の hollow site ではなく、bridge site を経由して進行することも明らかになった。

4. Cu_n⁺ + CH₃OH

また、Cu_n⁺ + CH₃OH においては、次の反応のポテンシャル曲線を求めた。

$$\text{Cu}_4^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH}) + \text{CuCH}_2$$

Cu₄⁺ は平面菱形構造をとっており、吸着 CH₃OH 分子の分解・組み換えも主に同一平面内で進行する。この反応においても、分子状吸着した CH₃OH は CH₃ と OH とに解離吸着し、さらに CH₃ は CH₂ と H とに解離する。始状態よりもエネルギー的に低い経路を通して、最終的には Cu₃⁺(H)(OH)と CuCH₂ が生成する。

5. まとめ

これらの金属クラスター上でのメタノールの反応は共通して、CH₃ と OH との解離吸着を経由して進行することがわかった。また、クラスターの facet ではなく edge が活性部位であり、そこで反応が進行する。そのため、平坦な固体表面とは異なった反応が起こり、サイズ特異性も生じるものと考えられる。

[1] Å.M.L. Øiestad and E. Uggerud, *Chem. Phys.* **262**, 169 (2000).

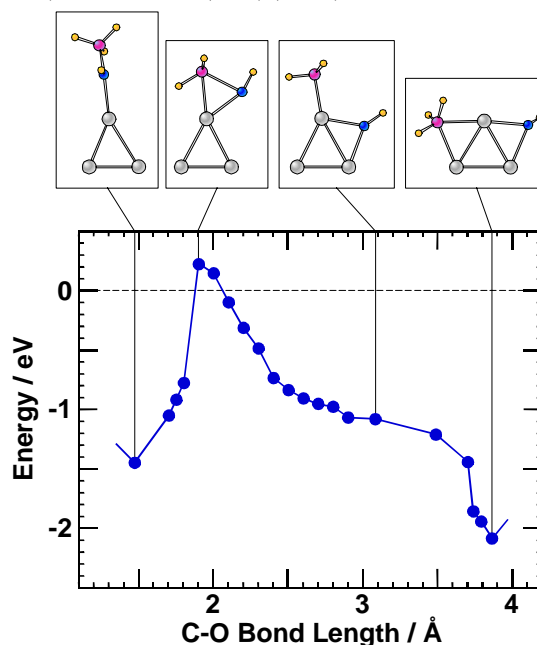


図 2: Co₃⁺(CH₃OH) → Co₃⁺(OH)(CH₃)の構造変化と始状態 Co₃⁺ + CH₃OH に対するエネルギー。

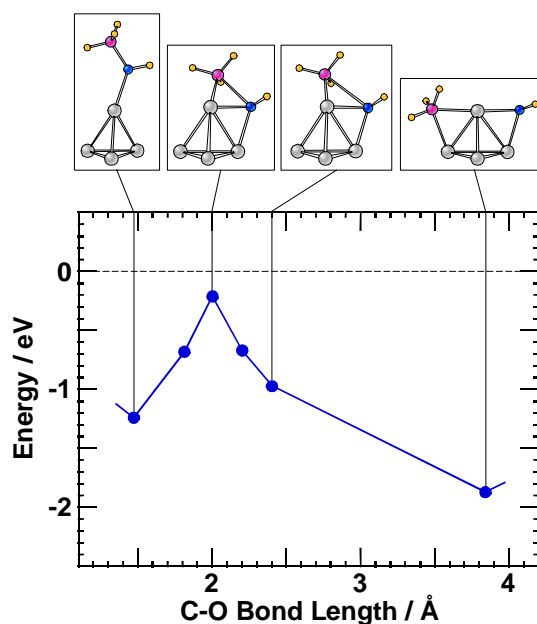


図 3: Co₄⁺(CH₃OH) → Co₄⁺(OH)(CH₃)の構造変化と始状態 Co₄⁺ + CH₃OH に対するエネルギー。