

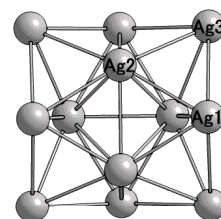
Ag クラスターによる CO 酸化反応の理論的研究

(名大院・工) ○沢邊 恭一

【序】 金属はクラスター化することでバルクとは異なる物性を持つことがよく知られている。触媒反応における金属クラスターに着目すると、金属クラスターは配位不飽和な原子を多数含むことや反応時の構造変化がバルクよりも容易であることから、クラスター化による触媒活性の向上やバルクには見られない触媒特性を示すことがある。最近、ナノクラスター化した銀について部分酸化反応や水素化反応で特異な活性を示すことが報告されつつある。さらに CO 低温酸化反応において、銀クラスターのサイズを 1nm 程度まで小さくするにつれて活性が増加することも発見された。そこで、本研究では銀のクラスター化によって CO 酸化反応の活性がなぜ向上するかを調べるため、その触媒反応の素過程を密度汎関数法によって研究した。

【計算方法】 計算はすべて Gaussian 03 でおこなった。汎関数は PBE1PBE、基底関数は Lanl2DZ を用いた。実験で用いられる Ag/Al₂O₃ 触媒では、銀クラスターが Al₂O₃ 担体上でカチオン性になることから、1 nm 程度の大きさの銀クラスターのモデルとして Ag₁₂⁺クラスターを採用した。構造最適化計算で得られた安定構造と遷移状態構造は、全て振動数計算で確認した。

【結果と考察】 Ag₁₂⁺クラスターの構造異性体の中で最安定な構造は図 1 に示す D_{2d} 対称構造であった。この構造上で CO 酸化反応の起こる位置を探索したところ、図 1 の Ag1-Ag2-Ag3 の三角形の領域を反応場として反応が進行することがわかった。ギブス自由エネルギー(298.15 K)による CO 酸化反応のエネルギーダイアグラムを図2に示す。エネルギーの基準は、反応に参与する各分子と Ag クラスターが孤立系の状態のときとした。



CO 酸化反応は次の 3 段階によって進行する。(A)CO と O₂ の共吸着状態から OOCO 中間体構造を形成する。(B)OOCO 中間体構造から CO₂ が

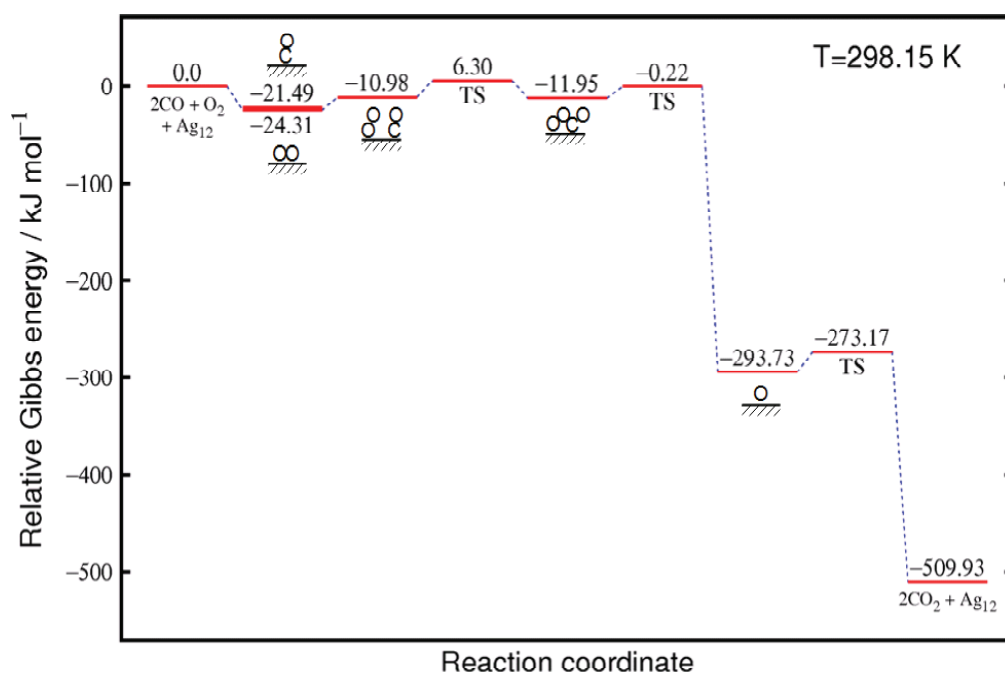


図 2 CO 酸化反応のエネルギーダイアグラム

脱離して原子状酸素をクラスター上に残す。(C)原子状吸着酸素と気相の CO が反応して CO₂ を生成する。これらの素過程の活性化自由エネルギーは、それぞれ 17.3 kJ/mol、11.7 kJ/mol、20.6 kJ/mol であり、最後の過程が律速であることがわかった。したがって、この反応の反応速度は O₂ の濃度よりも CO の濃度に強く依存することが示唆された。また、エネルギー障壁はどれも小さく、CO₂ 形成反応はエネルギーが安定化する方へ進行するので、銀クラスターによる酸化反応が低温で進行しやすいことも示唆された。

図 2 に示すように CO および O₂ 分子は安定な単独吸着をするが、反応場上で共吸着状態ではそれよりもエネルギーが上昇する。その理由のひとつはエントロピーの影響である。ただし、電子状態のエネルギーだけを見ても、それぞれの分子が単独吸着した場合のエネルギーの和よりも共吸着状態のエネルギーは高くなっている。一方、O₂ が反応場上、CO が反応場以外の Ag へ共吸着した場合には単独吸着のエネルギーの和とほぼ等しいエネルギーとなる。したがって、反応場上で共吸着では、O₂ と CO の反発が生じているといえる。

図3に素過程の各状態の最適化構造を示す。なお、構造最適化は Ag₁₂ クラスターの銀原子全てを含めて行っているが、図では反応場の銀と吸着分子の部分だけを示した。孤立系のクラスターでは Ag1-Ag3 間の距離は 2.93 Å であるが、CO と O₂ が共吸着した構造では 3.42 Å まで結合が伸びる。クラスター構造を固定して共吸着構造を最適化すると図 3(a)のような構造は得られなかった。したがって、Ag1-Ag3 間の距離が伸びることで CO と O₂ 間の反発が緩和されるといえる。遷移状態 A ではさらに Ag1-Ag3 間の距離は伸び、OOCO 中間体構造ではその距離が縮む。しかし、遷移状態 B では再び距離が 3.64 Å まで伸びる。したがって、CO 酸化反応では反応場の Ag 間距離の伸縮のしやすさが重要と考えられる。特に Ag1-Ag3 はクラスターのエッジ部分に相当するため、バルクよりも Ag 間距離が伸縮しやすい。したがって、クラスターサイズが小さいとエッジ部分を含む反応場が増加するため、バルクよりも CO 酸化反応の活性が向上することが示唆される。特に、第 1 段階の CO+O₂ 共吸着状態の形成の促進が重要といえる。

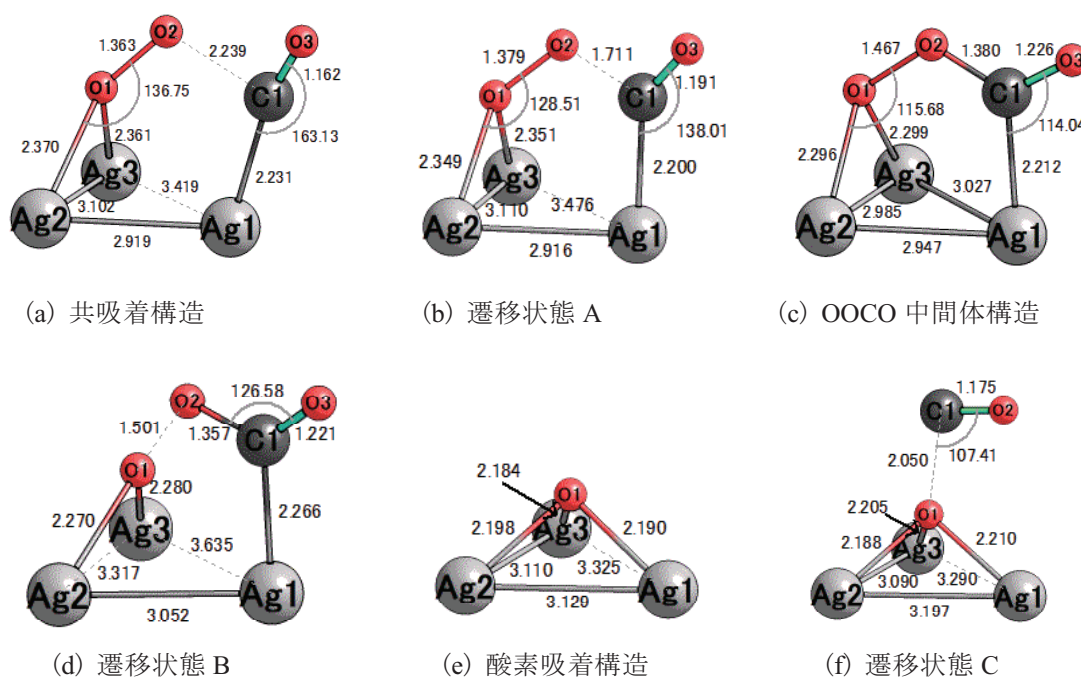


図 3 CO と O₂ の共吸着状態から CO₂ 生成する反応の各状態の構造。遷移状態 A,B,C は本文中で記述した素過程 A,B,C の遷移状態。