

3P132

塩素吸着金クラスターからの水素による塩素除去に関する理論的研究

(阪大院・理) 多田 幸平, 植田 洗生, 林 祥生, 坂田 晃平, 山中 秀介, 北河 康隆, 川上 貴資, 奥村 光隆

【序】金を粒径 5nm 以下で金属残化物に担持したものは金担持触媒と呼ばれる。金担持触媒には、例えば-70°Cの低温でも一酸化炭素の酸化反応に対して活性を示すといった、他の貴金属担持触媒には見られない特異な触媒活性が見出されている。金を粒径 5nm 以下で金属酸化物に担持するには、中和や水素ガスによる還元により塩素を除去するか前駆体として塩素を含まない金化合物を用いなくてはならない。このような、金担持触媒調製時における塩素による金粒子の凝集促進はよく知られたことであるが、その詳細な機構についての明快な説明は未だなされていない。そして、塩素による金微粒子凝集機構を正しく理解するためには、塩素が除去されることにより凝集がおこらなくなること、塩素が脱離していく機構も調べる必要がある。そこで本研究では、水素による塩素除去機構に着目し、反応の初期段階で生成すると考えられる HAu_nCl モデルクラスターからの HCl 分子脱離を密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算で取り扱った。

【計算手法】計算プログラムには Gaussian09 を用いた。金の基底関数には SDD を使用した。塩素と水素の基底関数には、6-31+G** を用いた。交換・相関汎関数には PBE0 を用いた。

【結果と考察】 HAu_nCl ($n=1\sim 6$) モデルクラスターからの、 HCl 脱離の反応パスを図 1 に示した。いずれのモデル反応においても、最も障壁の高い遷移状態は、最後の遷移状態、つまり、 H-Cl 間の結合を形成する遷移状態であった。その、 $T=598.15\text{ K}$ における活性化自由エネルギーの値は、16.16 kcal/mol; $n=1$, 26.15 kcal/mol; $n=2$, 17.52 kcal/mol; $n=3$, 28.16 kcal/mol; $n=4$, 20.70 kcal/mol; $n=5$, 33.93 kcal/mol; $n=6$ と求まった。このように、活性化障壁には偶奇性があり、金原子数が奇数個であるモデルクラスターからの方が、 HCl が抜けやすいことがわかる。この偶奇性は、最も安定な吸着構造 (図 1 中の Ini) の安定性を反映したものであると考えられる。そして、 n が大きくなるにつれて活性化障壁は高くなっており、これは、水素による塩素除去は金触媒の調製の初期段階で行うべきであることを示している。また、図 1 に示した反応はいずれも吸熱反応であり、その活性化障壁が室温では超えにくい高さであることから、水素を用いて塩素を除去するには、昇温が必要であることが理論的に示された。

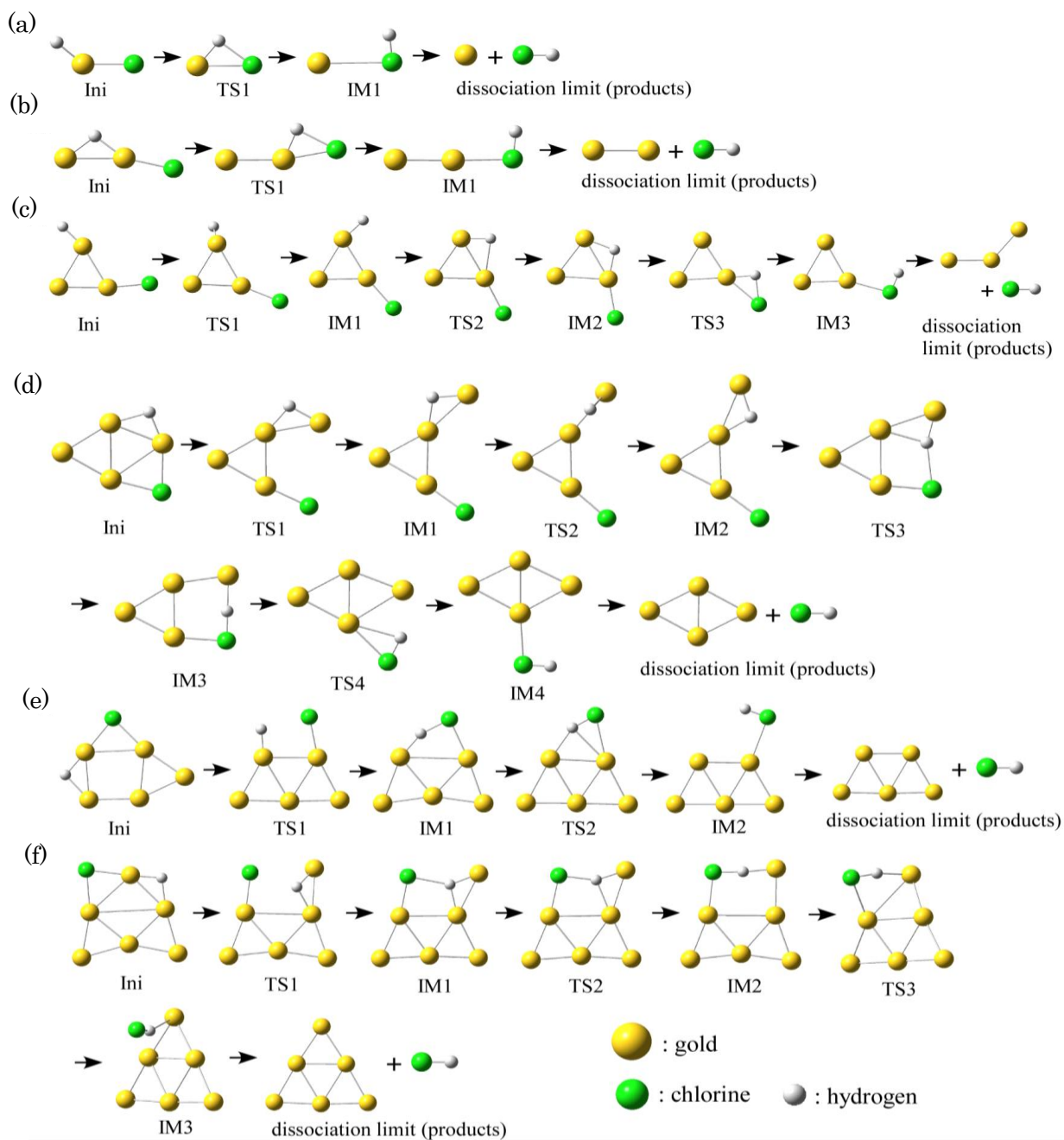


図1 HAu_nCl ($n=1\sim 6$) モデルクラスターからの、 HCl 脱離機構の反応パス。(a) $n=1$, (b) $n=2$, (c) $n=3$, (d) $n=4$, (e) $n=5$, (f) $n=6$ 。