

金触媒調製過程における塩素除去に関する理論研究

(産総研¹, 京大・触媒電池², 大阪大院・理³) ○多田 幸平¹, 古賀 裕明², 近藤 勇大³, 安渡 佳典³, 林 亮秀³, 川上 貴資³, 山中 秀介³, 田中 真悟¹, 奥村 光隆^{2,3}

Theoretical investigation for Cl-removal during preparation processes of Au catalysts (AIST¹, ESICB², Osaka Univ.³) ○Kohei Tada¹, Hiroaki Koga², Yudai Kondo³, Yasunori Ato³, Akihide Hayashi³, Takashi Kawakami³, Shusuke Yamanaka³, Shingo Tanaka¹, Mitsutaka Okumura^{1,2}

【序】適切な担体上に高分散に担持された微小な金クラスターは優れた触媒となる^[1,2]。高活性な金触媒の調製において、塩素除去は非常に重要なプロセスである^[2-5]。酸化物担持金触媒調製の焼成段階において塩素の共存があると、金は酸化物上で大きく凝集してしまい高活性な金触媒が得られない^[2,3]。塩素共存下において金が凝集するのは、塩素によって金クラスターの高分散化に重要な金固定化サイトが消失するためである^[5-7]。本研究では、高活性な金触媒を得るために必要不可欠な塩素除去プロセスについて密度汎関数理論を用いて検討した。

【計算手法】周期系の計算は、PBE 汎関数を使用し平面波基底による展開を行った。孤立系の計算は、PBE0 汎関数を使用し、金の基底関数に SDD、その他の元素の基底関数に 6-31+G(d,p)を使用した。計算プログラムには STATE と Gaussian09 を使用した。

【結果と考察】ルチル型 TiO₂ 表面の酸素欠陥サイトは金クラスターの固定化サイトとして機能するが、金よりも優位に塩素によって占有されてしまう^[6,7]。この酸素欠陥サイトを占有した塩素の水素による除去を検討した結果、Fig. 1 に示した 2 つの安定構造が得られた。Fig. 1 に示した 2 つの構造のエネルギー差は 37.2 kcal/mol であり、このことは酸素欠陥に吸着された塩素を水素によって除去することは通常の調製条件下では困難であることを示唆している。

塩素は担体上だけでなく、金クラスター上にも残留することが考えられる。そこで、H と Cl が吸着した金クラスターからの HCl 脱離をモデル反応として、金クラスターからの水素による塩素除去を検討した^[4]。Fig. 2 には、n=1-6 のモデルにおける活性化障壁をまとめた。この結果から、金原子数に対する偶奇性を示しながらも活性化障壁は金原子数が増えるにつれて高くなることがわかる。

金クラスターの金原子数無限大の極限として、金表面からの HCl 脱離を検討した。塩素が吸着された Au(001)面の最安定構造を Fig. 3 に示した。Fig. 4 は Fig. 3 の表面上を水素原子が拡散する際のポテンシャルエネルギー曲面である。Fig. 4 の結果から、Au(001)面からの HCl 脱離の障壁は少なくとも 30 kcal/mol 以上であると考えられる。

以上の結果から、水素による塩素除去は速度論的に困難な反応であり、進行させるには昇温が必須であるといえる。また、担体に吸着された塩素よりも金表面上の塩素の方が除去し

やすく、金原子数が少ない金クラスター上の塩素の方がより除去されやすいことが明らかとなった。このことは、塩素除去が金触媒の早い段階で行われた方が効果的であることを理論的に説明している。

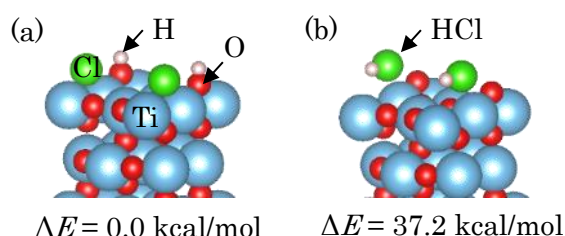


Fig. 1 (a) (H+Cl)/TiO₂の最安定吸着構造、(b) HCl/TiO₂の吸着構造 (HCl 脱離の中間構造)。

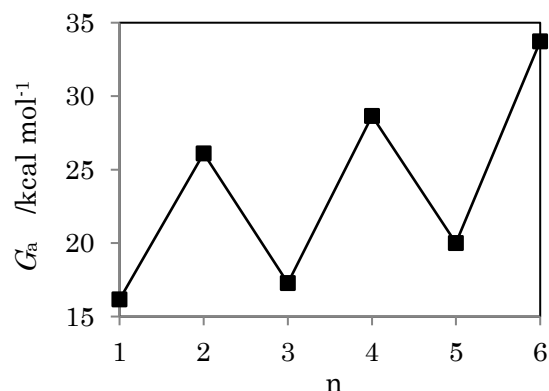


Fig. 2 HAu_nCl モデルクラスター (n=1-6) からの HCl 脱離の活性化自由エネルギー (T = 573.15 K)。

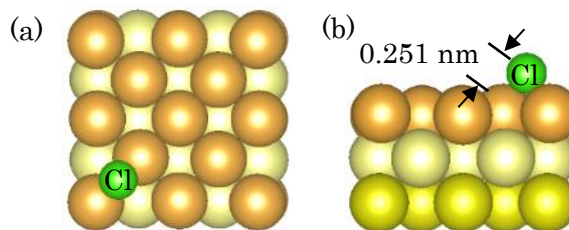


Fig. 3 Cl を吸着した Au(001)面の最安定構造。(a) 上面図、(b) 側面図。

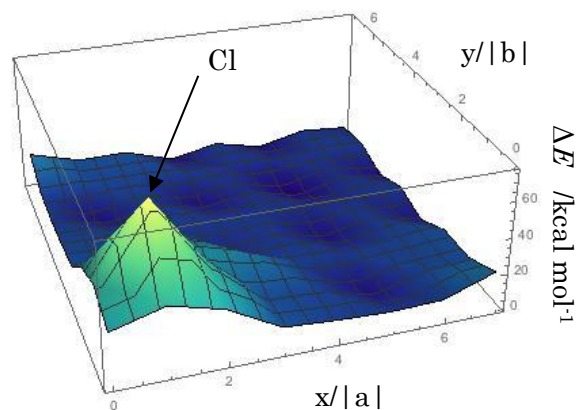


Fig. 4 Cl 吸着 Au(001)面上での H 原子拡散のポテンシャルエネルギー曲面。

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115** (1989) 301
- [2] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, and M. Okumura, *Adv. Catal.*, **55** (2012) 1
- [3] M. Haruta, *Cattech*, **6** (2002) 3
- [4] K. Tada, K. Sakata, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Chem. Phys. Lett.*, **579** (2013) 94
- [5] M. Okumura and M. Haruta, *Catal. Today*, **259** (2015) 81
- [6] K. Tada, K. Sakata, S. Yamada, K. Okazaki, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Mol. Phys.*, **112** (2014) 365
- [7] K. Tada, H. Koga, A. Hayashi, Y. Kondo, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Appl. Surf. Sci.*, *submit*