

金クラスターの吸着分子に対する構造依存性

(阪大理*・産総研**) ○奥村 光隆*・北河 康隆*・坪田 年**・春田 正毅**・山口 兆*

【緒言】 従来、金は装飾品や貨幣に用いられるなど化学的に安定な物質で化学反応には関与しないと思われてきた。しかしながら、この金を超微粒子として酸化物担体上に高分散に担持することにより調製された金触媒は、低温において非常に高い触媒活性を有することが明らかになった。その代表的な触媒反応が CO 酸化反応である。しかしながらこの触媒反応機構は明確には解明されておらず、様々な検討がなされている。このように非常に注目すべき特徴を有する金触媒の中でも Au/Mg(OH)₂ 触媒は、ほとんど同じような平均粒径を持つにもかかわらず、200K における CO 酸化触媒活性が非常に高く完全酸化を示す場合と非常に低く約 4~6% の場合の 2 つの結果が報告されている。この触媒活性の差は Debye functional 解析により活性な金超微粒子の大きさが Au₁₃ クラスタで、その構造が icosahedron の方が cuboctahedron の場合よりも高い触媒活性を示すことが報告されている。そこで本発表では担持金触媒の触媒活性発現機構の解明の足がかりとして、構造の異なる 2 種類の Au₁₃ クラスタと CO、酸素の吸着過程に着目して相互作用を密度汎関数法により検討し、実際の金触媒の示す触媒活性との比較検討を行うことにした。

【計算方法】 触媒活性の検討を行うモデル系として 2 種類の異なる構造を持つ icosahedron と cuboctahedron の Au₁₃ クラスタに対する酸素分子及び CO 分子の化学吸着特性を第一原理計算により検討した。

これらのモデルクラスター系に対する第一原理計算では、金原子に対しては LANL2DZ、酸素分子に関しては D95、CO 分子には D95 に分極関数と diffuse 関数を追加した基底関数を用いてハイブリッド DFT 法である B3LYP を用いて行った。

【結果および考察】 図 1 に、icosahedron と cuboctahedron の異なるクラスター構造を示している。この二つの構造の理論計算から得られる全エネルギーを比較すると、約 46kcal/mol だけ cuboctahedron の方が安定となっている。このように小さなエネルギー差しかいないため、cuboctahedron が孤立した系では主な構造と考えられるが担体上などに担持することにより icosahedron の構造も固定化できる可能性を示唆している。

次にこれらにクラスターに対する酸素分子の吸着についての検討を行った。その結果は表 1 に示した。Icosahedron クラスタに酸素分子は、12kcal/mol の吸着エネルギーで弱く吸着するということがわかった。この Au₁₃ クラスタの表面金原子は、負に帯電しており、この負電荷を有するクラスター表面の金原子が酸素分子と弱い電子移動相互作用を起こしていると考えられる。

それに対して酸素分子と cuboctahedron の間の相互作用は約 4kcal/mol という吸着エネルギーしか得られず、cuboctahedron には酸素分子がほとんど吸着しないということがわかった。

この形状の金クラスターの表面電荷は、icosahedron の有する表面電荷より小さくなっており、その結果、相互作用が弱くなったものと考えられる。以上の結果から、金クラスターと酸素の相互作用は、構造の違いにより吸着作用の大きさは変わるものの、相対的に非常に弱い相互作用であるということが明らかになった。また、クラスター表面の負電荷を帯びた金原子が酸素分子の活性サイトとなることを示唆している。この解釈では、クラスターサイズが大きくなるにつれ表面原子の負電荷も次第に小さくなるとともにクラスター表面の平面部よりエッジサイトなどのほうが負に帯電しやすいことから金触媒の持つ粒径効果を定性的に説明できると考えられる。

次に CO 分子との相互作用を検討したところ、Icosahedron に対して CO 分子は強く吸着し、約 21.3kcal/mol の吸着エネルギーを示すことが明らかになった。cuboctahedron も icosahedron よりは若干弱いものの 17.5kcal/mol の吸着エネルギーを持つことが明らかになった。

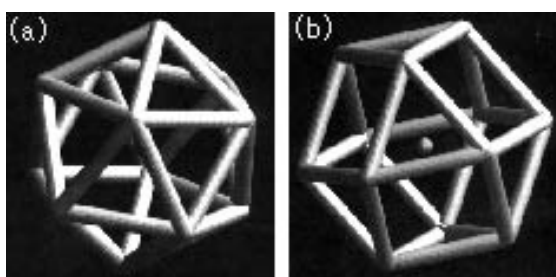


図1 (a)icosahedron と (b)cuboctahedron 構造の Au_{13} クラスター

表1 金クラスターと CO, O_2 分子の相互作用

Au_{13}	吸着分子	E_{ad} , kcal/mol
icosahedron	O_2	11.8
	CO	21.3
cuboctahedron	O_2	4.2
	CO	17.5

これらの結果から、金触媒の活性点が負に帯電したクラスターの表面金原子であることが明らかになり、金触媒の持つ粒径効果を定性的に説明することができた。さらに異なる構造を有する金ナノクラスターでは、icosahedron と cuboctahedron の両方ともが CO 分子に対しては 20kcal/mol 程度の比較的強い吸着作用を示すことが明らかになった。それに対して酸素分子に対する相互作用の大きさの差は顕著で、cuboctahedron の構造の場合にはほとんど吸着しないことがわかった。このことから、低温での CO 酸化活性のクラスター構造に対する違いは、酸素分子のクラスター表面への吸着が比較的起りやすいかどうかということに起因するということが明らかになった。この結果は、 $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 触媒における金クラスターの構造の違いによる触媒活性の差異を説明するとともに、金触媒の CO 酸化反応の機構が酸素の活性化が律速過程であるという実験の結果を支持するものである。

【参考文献】

- (1) DFT studies of interaction between O_2 and Au clusters. A new explanation of Au catalyzed oxygenation, M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi. Chem. Phys. Lett. 346(2001)163-168
- (2) Preparation of Supported Gold Catalysts by Gas-Phase Grafting of Gold Acetylacetonate for Low-Temperature oxidation of CO and of H_2 , M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta, J. Mol. Catal. A-Chem., 199, pp73-84(2003)