

Ir クラスターに対する分子吸着特性の理論的研究

(阪大院理^{*1}・産相研^{*2}) ○奥村 光隆^{*1}・北河 康隆^{*1}・前田 泰^{*2}・
藤谷 忠博^{*2}・山口 兆^{*1}

【緒言】

触媒を用いた一酸化炭素酸化や一酸化窒素還元は、空気浄化、自動車排ガス浄化、焼却炉からの排出ガスの浄化に対する応用が期待されるために近年注目を集めている。イリジウムは、周期律表の中で触媒として数多くの研究がなされている白金と、その触媒活性が注目されつつある金の間位置しているが、限られた反応への応用が報告されているだけで、触媒特性の詳細な検討は非常に少ない。藤谷らは、Ir/SiO₂が水素を用いた一酸化窒素還元非常に高い触媒活性を示すことを明らかにした。そしてさらに Ir(111)表面での NO 還元の詳細な解析を報告している。また、奥村らは、Ir/TiO₂が室温以下で高い一酸化炭素酸化触媒活性を示し、この活性は、Ir/SnO₂, Ir/Al₂O₃, Ir/Fe₂O₃ などよりも高活性であることを示した[1]。またこの Ir/TiO₂触媒の TEM 観察により、平均粒径が 2nm をきるような微小な Ir クラスターが担持されていることが明らかになった。このような実験結果を解析するために、Ir₁₃ クラスターや Ir(111)モデル表面に対する分子吸着現象を第一原理計算により検討し、Ir クラスター触媒の示す触媒機能の理論的解明を行った。

【計算方法】

Ir クラスターの計算に対しては、Gaussian98 を用いた。全ての計算は UB3LYP 法を用い、Ir 原子には LANL2DZ、O,N,C 原子には LANL2DZ+pd (pd は 6-31+G*のものをを用いた)の基底関数を使用した。Ir(111)表面の計算では、Dmol3 を用いた。この計算では PW91 法を用い、基底関数には DNP を利用した。

【結果】

検討した Ir₁₃ クラスターは図 1(a)に示した。この Ir₁₃ クラスターの基底状態は四重項である。Mulliken 密度解析を行うと、Ir₁₃ クラスター表面の Ir 原子は負に帯電していることが明らかになった。表面 Ir 原子の Mulliken 電荷の平均値は 0.11 で、Ir₁₃ 内で微小な分極が起こっていることを示唆している。

次に、酸素、一酸化炭素、一酸化窒素の Ir₁₃ クラスターへの吸着を検討した。Ir-O₂モデルでは、図 1(b)に示したような構造を検討し、一酸化炭素と一酸化窒素の吸着に関しては図 1(c)と(d)に示したような atop 型と hollow 型のモデルを検討した。

Ir₁₃-O₂モデルの吸着エネルギーは約 20kcal/mol で O₂ 上の電荷密度は-0.49 となっていることがわかった。これらの結果は、酸素分子がイリジウムクラスター上に電荷移動相互

作用で強く吸着していることを示している。

次に、atop型とhollow型のIr₁₃-COモデルを検討した。これらの吸着エネルギーは、それぞれ57.7kcal/molと35.6kcal/molとなった。C-Oの結合距離は、それぞれ1.168と1.205となっている。CO分子上の全Mulliken電荷はatop型では-0.679、hollow型では-0.906となっている。これらの結果は、hollow型モデルの*の逆供与にが、atop型のものよりも大きくなっていることを示している。

さらにatop型とhollow型のIr₁₃-NOモデルも検討した。これらの吸着エネルギーは、それぞれ73.96kcal/molと54.97kcal/molとなった。N-Oの結合距離は、それぞれ1.217と1.282となっている。NO分子上の全Mulliken電荷はatop型では-0.303、hollow型では-0.604となっている。これらの結果も先ほどと同様に、hollow型モデルの*の逆供与にが、atop型のものよりも大きくなっていることを示している。これらの結果は

CO/NOのIr表面への吸着実験の結果と定性的に一致している。以上のことから、Irクラスタの特性はIrの固体表面と非常に似ており、クラスタの示す触媒活性のサイズ効果は比較的小さいものと考えられる。周期境界条件を用いた結果については当日発表する。

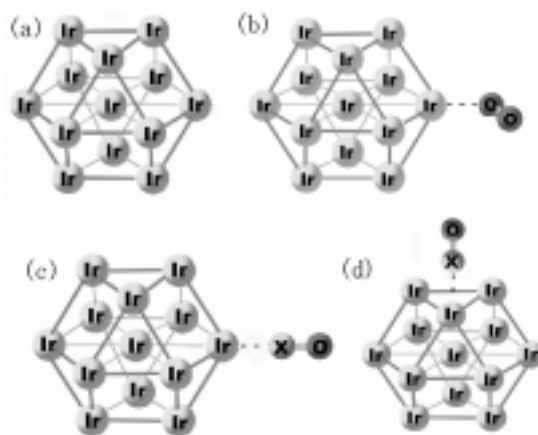


図1 検討したIr₁₃クラスタモデル構造.

【結論】

Ir₁₃クラスタの表面は負に帯電しているが、その絶対値は以前に我々が検討したAuクラスタに比べると非常に小さいものであった。さらにIrクラスタは酸素、一酸化炭素、一酸化窒素などの分子と非常に強い相互作用を示し、それらの吸着の傾向はIr固体表面と定性的に同じ傾向を示した。以上のことから、Irクラスタの特性はIrの固体表面と非常に似ており、クラスタの示す触媒活性のサイズ効果は比較的小さいものと考えられる。

【参考文献】

- [1] M.Okumura, S.Masuyama, E.Konishi, S.Ichikawa, T.Akita, *Journal of Catalysis*, 2002, **208**, 485.
- [2] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi. *Chem. Phys. Lett.*, 2001 **346163**.