

(東海大理¹・長崎総科大新創研²) ○明定 真輝¹・石川 滋¹・山邊 時雄²

【序】Ni 金属表面上での CH₄ の表面触媒反応は CH₄ の水蒸気改質反応と関係しているため、工業上極めて重要である。Ni 触媒を用いた水蒸気改質反応 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ の律速段階は、触媒表面への CH₄ の解離的な化学吸着であることが知られている。この解離吸着の活性化エネルギーは 70~90 kJ/mol と見積もられている。一方、近年、触媒のモデルとして Ni クラスターカチオンのイオンビームを用いた CH₄ の分解反応が研究され、H₂ 生成のしきい値が約 96 kJ/mol であることが報告されている¹⁾。そこで本研究では Ni ならびに Ni₂ による CH₄ 解離を非経験的分子軌道法により検討した。CH₄Ni および CH₄Ni₂ の最安定構造と遷移状態を求め、CH₄ + Ni および CH₄ + Ni₂ の反応の活性化エネルギーを算出した。さらにその求めた遷移状態から IRC 計算を行い Ni ならびに Ni₂ 上での CH₄ の解離の反応経路を追跡した。

【計算方法】B3LYP/6-311++G**のレベルで計算を行った。求積のグリッドは動径方向 96、θ 方向 32、φ 方向 64 とした。Ni₂ の多重度は 3 重項とした²⁾。

【結果】(1) CH₄+Ni→HNiCH₃

反応の遷移状態を図 1 に示す。C-Ni の距離 (R_{CNi}) は 2.08 Å、解離する H と C との距離 (R_{CH}) および Ni との距離 (R_{NiH}) はそれぞれ 1.91 Å、1.45 Å であった。図 2 にこれらの IRC に沿った変化を示す。R_{CH} が 1.11 Å から徐々に長くなり、3.06 Å まで離れて H が解離し、一方 R_{NiH} は 1.85 Å から 1.54 Å まで近づいていくことがわかる。また R_{CNi} は 2.27 Å から 1.99 Å まで近づいていく。図 3 にこの反応の生成物の構造を示す。R_{CNi}、R_{NiH}、R_{CH} はそれぞれ 1.96 Å、1.54 Å、3.22 Å であった。この反応の活性化エネルギーは 158 kJ/mol であり、生成系と反応系のエネルギー差は 25 kJ/mol で吸熱的であった。

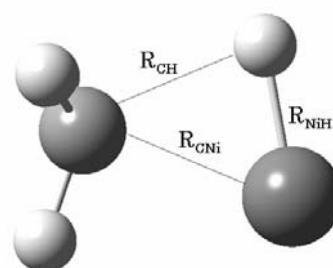


図 1. CH₄+Ni の反応の遷移状態の構造

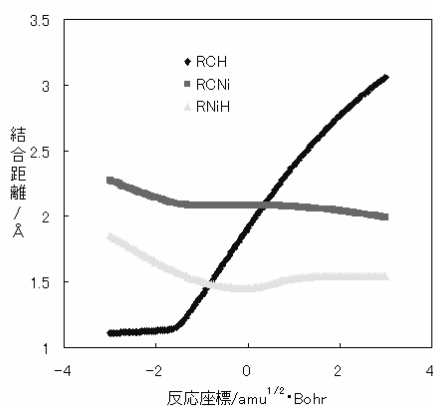


図 2. IRC に沿った核間距離の変化

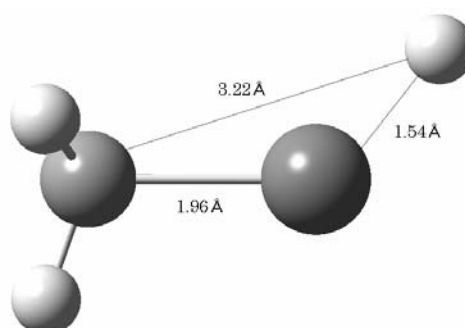


図 3. CH₄+Ni の反応の生成物の構造

(2) $\text{CH}_4 + \text{Ni}_2 \rightarrow \text{H Ni}_2 \text{CH}_3$

反応の遷移状態を図4に示す。 R_{CNi1} 、 R_{CNi2} はそれぞれ1.95Å、3.62Å、 R_{CH} 、 R_{Ni1H} 、 R_{Ni2H} はそれぞれ1.65Å、1.46Å、2.04Å、 R_{Ni1Ni2} は2.32Åであった。図5にこれらのIRCに沿った変化を示す。(1)の反応と同様に R_{CH} が1.11Åから徐々に長くなり、2.15Åまで離れてHが解離することがわかる。一方 R_{Ni1H} および R_{Ni2H} はそれぞれ1.75Å、2.72Åから1.53Å、1.56Åまで近づいていくことがわかる。また R_{CNi1} および R_{CNi2} はそれぞれ2.15Å、3.74Åから1.93Å、3.65Åまで近づいていくことがわかる。図6にこの反応における生成物の構造を示す。 R_{CNi1} 、 R_{CNi2} 、 R_{CH} 、 R_{Ni1H} 、 R_{Ni2H} 、 R_{Ni1Ni2} はそれぞれ1.95Å、3.98Å、3.63Å、1.68Å、1.59Å、2.30Åであった。この反応の活性化エネルギーは72kJ/mol、生成系と反応系のエネルギー差は-42kJ/molで発熱的であった。

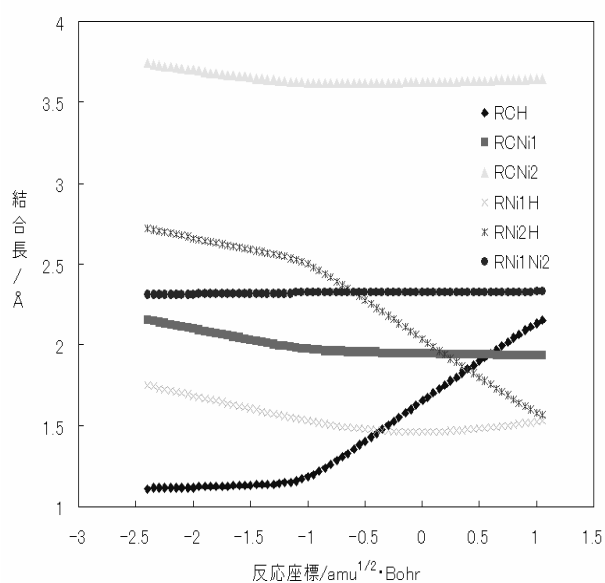


図5. IRCに沿った核間距離の変化

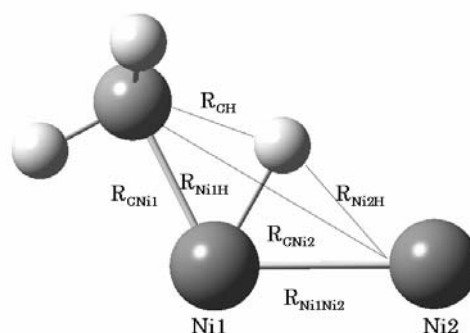


図4. $\text{CH}_4 + \text{Ni}_2$ の反応の遷移状態の構造

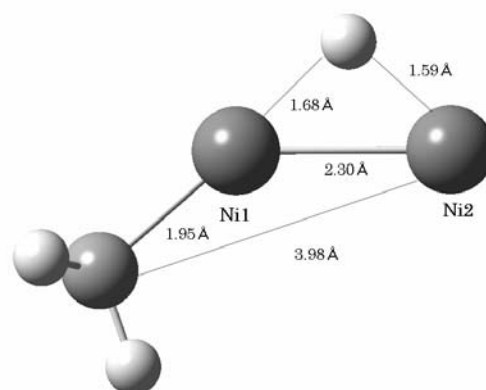


図6. $\text{CH}_4 + \text{Ni}_2$ の反応の生成物の構造

参考文献

- 1) Fuyi Liu, Xiao-Guang Zhang, Rohana Liyanage, P.B. Armentrout, J. Chem. Phys. 121, 10976, (2004).
- 2) G.Andres Cisneros, Miguel Castro, Dennis R. Salahub, Int. J. Quantum Chem. 75, 847, (1999).