

Cu_nAl_{13-n}(n=1-5)クラスター表面における一酸化炭素の吸着と解離反応に関する理論研究

(千葉工大工) 古澤 知也・松澤 秀則

Theoretical study on the adsorption and dissociation reaction of carbon monoxide on the surface of Cu_nAl_{13-n}(n=1-5) clusters (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*)
Tomoya Furusawa, Hidenori Matsuzawa

The decomposition and removal of carbon monoxide (CO) as a toxic gas is an important problem. In this study, the adsorption energy (E_{ads}) and dissociation reaction pathway of CO on the surface of Cu_nAl_{13-n} (n=1-5) clusters were examined using DFT calculation, for the development of new catalyst for CO decomposition. Stable adsorption sites of CO are shifted from Al-Al to Cu and Cu-Al sites with the increasing of n. It is found that the decomposition of CO is progressed on the surfaces of Cu_nAl_{13-n} (n=1-5) clusters. It is suggested that the decomposition of CO on the surface of CuAl₁₂ (n=1) cluster occurs easier than those of other clusters. After the dissociation of CO, C atom is located inside of the cluster and O atom is bound on cluster surface.

Keywords : Cu-Al cluster; Carbon monoxide; adsorption energy dissociation reaction; Density functional theory

【序】人体や触媒に悪影響を与える CO の分解および除去は重要な課題である。そこで本研究では、CO 分解の新規触媒の開発を目指し、かご型 Al₁₃ の Al を 1~5 個の Cu に置換した Cu_nAl_{13-n}(n=1-5)に対する CO の吸着安定化エネルギー (E_{ads})と解離反応の経路を計算方法に PBEPBE 法、基底関数に LanL2DZ を用いて検討した。

【結果と考察】CO の解離反応は、Cu_nAl_{13-n}(n=1,2,4,5)の Al-Al サイト上ならびに Cu_nAl_{13-n}(n=2-5)の Al-Cu サイト上で進行可能であった。Fig.1 に反応しやすい n=1 と 2 の Al-Al サイトにおける CO の解離反応の経路を示す。このサイトの E_{ads} は n=1 が -21.3kcal/mol、n=2 で -39.7kcal/mol となり、n=2 の方が強く吸着する。CO の解離反応は n=1 と n=2 のどちらも 2つの中間体 INT1 (C 原子がクラスターに結合) と INT2 (C 原子と O 原子がクラスターに結合) を経由して進行し、TS2 を経て C-O 結合が解離する。反応後 C 原子はクラスター骨格の一部を構成し、O 原子はクラスター表面の Al-Al サイトに結合して反応を終えた。系全体の反応エンタルピーは n=2 の方が 24.2kcal/mol 大きい、INT1 から TS1 への活性化エネルギーは、n=1 が 10.3kcal/mol、n=2 が 19.9kcal/mol となり、また INT2 から TS2 でも、活性化エネルギーは n=1 の方が僅かに小さく ($\Delta E = 3.9\text{kcal/mol}$) なることから、n=1 の方が反応しやすいと考えられる。

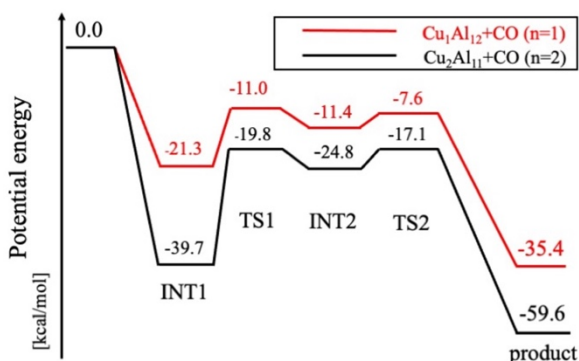


Fig. 1 CO dissociation reaction pathway at the Al-Al site using