

Al_nCo⁻(n=10-13)クラスター表面におけるアンモニアの吸着と脱水素反応に関する理論研究

(千葉工大工) ○宮内 一成・松澤 秀則

Theoretical study on the adsorption and dehydrogenation reaction of ammonia on the surface of Al_nCo⁻ (n=10-13) clusters (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Kazunari Miyauchi, Hidenori Matsuzawa

In recent years, the NH₃ dehydrogenation reaction on the surface of metal clusters has attracted attention. In this study, a Co atom was added to the Al_n⁻ cluster for the improvement of the reactivity of NH₃ dehydrogenation. The NH₃ adsorption energies (E_{ads}) and NH₃ dehydrogenation reaction pathways on the surfaces of Al_n⁻ and Al_nCo⁻ (n=10-13) clusters, were obtained using the DFT calculations. In the reaction pathway on Al₁₀⁻, the H₂ elimination does not occur. On the other hand, the reaction pathway on Al₁₀Co⁻ is lying lower than that of Al₁₀⁻ on the potential energy surface, and it is suggested that the H₂ elimination occurs.

Keywords : Al-Co cluster; ammonia; adsorption energy; dehydrogenation reaction; density functional theory

【序】近年、金属クラスターを用いた NH₃ 脱水素反応が注目されている¹⁾。本研究では Al クラスターによる NH₃ 脱水素の反応性向上を目的に、NH₃ 脱水素に活性な Co を Al_n⁻ に添加した Al_nCo⁻(n=10-13)クラスターの NH₃ 吸着安定化エネルギー (E_{ads})と NH₃ 脱水素反応経路を PBE0/LanL2DZ により求め、Co の添加効果を検証した。

【結果と考察】いずれのクラスターでも脱水素反応が起こり、特に n=10 では最も容易に反応することが示唆された。図 1 に[a]Al₁₀⁻と[b]Al₁₀Co⁻の NH₃ 脱水素反応経路を示す。中間体 1 (INT1)で NH₃ が吸着し、INT1→INT2 と INT2→INT3 で H 原子が 1 つずつ解離してクラスターに結合し、最後に H₂ となって脱離する。Co の無い[a]では、全体に反応系より高いエネルギー状態で反応し、

H₂ は脱離しない。一方、Co を含む[b]では TS1 を除いて反応系より低いエネルギー状態で反応が進行し、他のクラスターと比較しても反応が進みやすいことが示唆された。よって Co が添加されると反応ポテンシャルが下がり、反応が容易になると考えられる。

1) Andrej Grubisic, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 18405

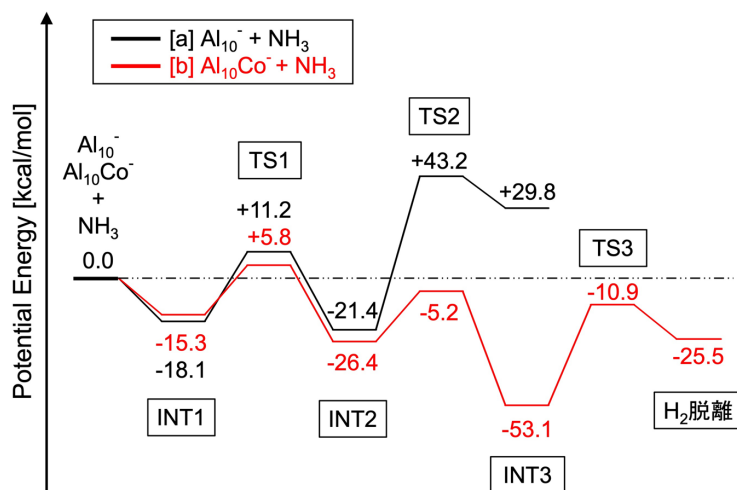


図 1 Al₁₀⁻及び Al₁₀Co⁻上での NH₃ 脱水素反応経路