

プラズモン触媒を用いた酸素解離反応の反応経路探索

○竹中 将斗¹, 岩佐 豪^{2,3}, 武次 徹也^{1,2,3}

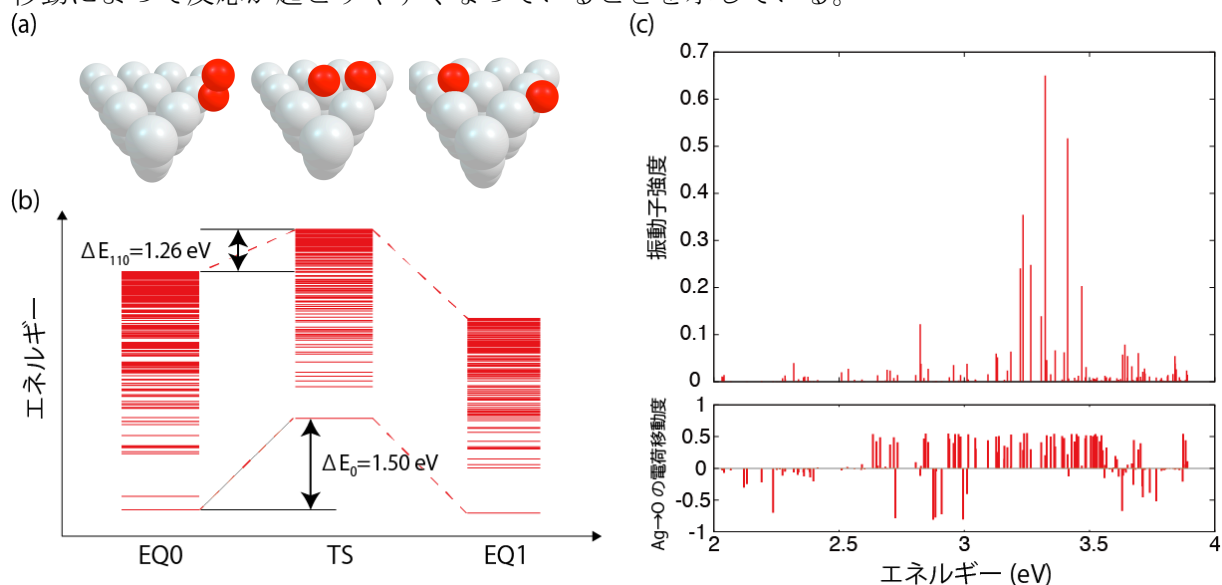
¹北大院総化, ²北大院理, ³京大 ESICB

s02122020x@eis.hokudai.ac.jp

【序】プラズモン光触媒反応は、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を触媒として利用した反応である。この反応は、反応選択性が高く、プラズモンによって増強された光を用いるため、光エネルギー変換効率が低い。反応機構として、プラズモン励起された金属電子が緩和する過程で分子に移動することによって、分子が一時的にアニオンとなり、反応が誘起されると考えられている。先行研究では、Ag(100)面に bridge 吸着した酸素の解離反応について陰イオンを経由した反応経路の計算が行われている[1]。しかし、実際の金属ナノ粒子表面では様々な酸素の吸着サイトが考えられ、プラズモンを用いない銀 (111)面上でのエチレンの酸化反応においては、酸素分子の解離過程は律速段階ではないことが報告されている[2]。本研究では、反応経路を網羅的に探索することにより、プラズモン触媒を用いたエチレンの酸化反応における電荷移動状態の影響を明らかにする。今回は、銀ナノ粒子のモデルとして正四面体型の銀二十量体クラスターを用いて、O₂解離過程を調べた結果を報告する。

【計算モデル】電子状態計算は TURBOMOLE を用いて PBE/def-SV(P)の計算レベルで行った。銀クラスターの構造最適化計算を行った後クラスターの座標を固定し、酸素解離の反応経路探索を GRRM 開発者版に実装された SC-AFIR 法により実行した。

【結果】図 a に基底状態での解離による構造変化を、図 b にその経路にそった励起状態エネルギーの変化を示す。解離前の酸素吸着構造 EQ0 についての電子励起スペクトルを計算したところ、3.32 eV に大きいピークが見られた (図 c)。この励起状態では、O₂解離反応の活性化エネルギーが、基底状態に比べて 0.24 eV 低下した。また、各励起状態について Mulliken 解析に基づいて銀から酸素への電荷移動度の解析を行なったところ、極大ピーク付近の 3-3.5 eV では銀から酸素への電荷移動が大きいことがわかった。このことは、金属から酸素への電子移動によって反応が起こりやすくなっていることを示している。



図(a)反応中の構造変化、(b)反応のエネルギー図、(c)励起スペクトルと銀から酸素への電荷移動

【参考文献】

[1] Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. *Nat. Chem.* 2011, 3, 467-472. [2] Bocquet ML et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 5620-5621.