

論文内容の要旨

First-principle theoretical calculations for active structures and reaction mechanisms on model catalyst surfaces

〔触媒モデル表面における活性構造と反応機構の

第一原理計算による説明〕

氏 名 谷 池 俊 明

1. 背景

実工業プロセスの根幹を成す不均一系触媒の活性点構造及び触媒反応機構の原子・分子レベルでの解明は、触媒化学における最重要課題である。しかし、大半の実触媒は複数種の反応活性点を有し、結果として生じる複雑さがこの課題の解決を困難にしてきた。そのため、原子・分子レベルで調製され、均一な活性点構造を有するモデル触媒上での反応機構の研究が様々な手法により成されてきた。特に、実験と第一原理計算を組み合わせたアプローチは、近年の計算資源の飛躍的増加により著しくその重要性を増している。本研究の目的は、モデル触媒の活性点構造から反応機構までを網羅する包括的な密度汎関数計算を行い、触媒活性を制御する電子的・構造的要因を解明することである。

2. Co^{2+} -dimer/ γ - Al_2O_3 モデル触媒における新規NO-CO反応機構の解明

一般的に、全ての表面反応は吸着エネルギーを駆動力とするLangmuir-Hinshelwood機構か、衝突エネルギーを駆動力とするEley-Rideal機構に従うと言われている。当研究室は、 Co^{2+} -ensemble/ γ - Al_2O_3 触媒において、表面上に観測されないCOとNOを共存させることによって従来型とは全く異なる機構の新規現象が発見することを見出した。具体的には、表面に存在しないはずのspectator COによって、NOの平衡吸着量が2-3倍も増加し、 $\text{N}_2\text{O}+\text{CO}_2$ が含浸 Co^{2+} / γ - Al_2O_3 触媒の50倍もの活性で生成する。興味深いことに、これらの新規現象は Co^{2+} -ensemble/ γ - Al_2O_3 触媒と同様なCoの電子状態・局所構造を持つ Co^{2+} monomer/ γ - Al_2O_3 触媒では観測されない。本章の

目的は、密度汎関数計算によって、 Co^{2+} -dimer/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ モデル触媒の構造を提案し、新規現象発現の要因、及び、実験的に捕捉不可能なCOが関与するNO-CO反応機構の詳細を解明することである。

全ての計算はGGA PBEを用いた密度汎関数法によって行った。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ バルク・表面構造の計算では、基底関数として平面波及びウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、プログラムにはSTATEを使用した。一方、 Co^{2+} の固定化、NOの吸着、NO-CO反応の計算は、基底関数としてDNP及びECPを用い、DMOL3により実行した。また、 Co^{2+} を含む全ての計算では、スピン分極を考慮した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面は1 nm以上の真空層を取ったスラブによって再現し、 $3 \times 4 \times 1$ のk点を取った。遷移状態の構造はLST/CG/QSTにより決定した。

一般的に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ バルクはdefect spinel構造を取ると言われるが、その詳細は未だに議論中である。最大の焦点は、 $1/9$ サイトの割合で含まれるカチオン空孔が T_d 、 O_h サイトのどちらを占め、どのような相互配列を取るのか、ということである。これらを決定するため、私は計6層(ABCDEF)から構成され、カチオン空孔を2つ含む $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ ユニットセル (Fig. 1(a)) を用意した。2つの空孔を18個のカチオンサイトに割り振ってエネルギーを比較した所、 O_h 空孔は T_d 空孔よりも1.1 eV安定であり、空孔同士は反発することがわかった。最安定構造(Fig. 1(b))では、2つの空孔が互いに最も離れた O_h サイトを占有している。次に、最安定表面である(110)表面の構造を決定するため、バルクを異なる位置で切ることによって得られる6個の表面構造のエネルギーを比較した。結果を簡単に述べると、表面の安定性は最表面の化学組成によって決まり、両論の Al_2O_3 に近い組成を持つ層(A, B, F)を露出した構造が安定であった。

得られた(110)表面に Co^{2+} dimerをI)表面水酸基との交換反応, II)表面 Al^{3+} と $\text{Co}^{2+}+\text{H}^+$ の交換, III) Co^{2+} dimer, Al^{3+} , O^{2-} , H^+ から成る分子層の清浄表面への添加、という3通りの方法で固定化した。その結果、数十個ものモデルが得られたが、これらは定性的に3種類に分類でき、その内の1種類のみが全ての実験結果を満たすことがわかった。Fig. 2は

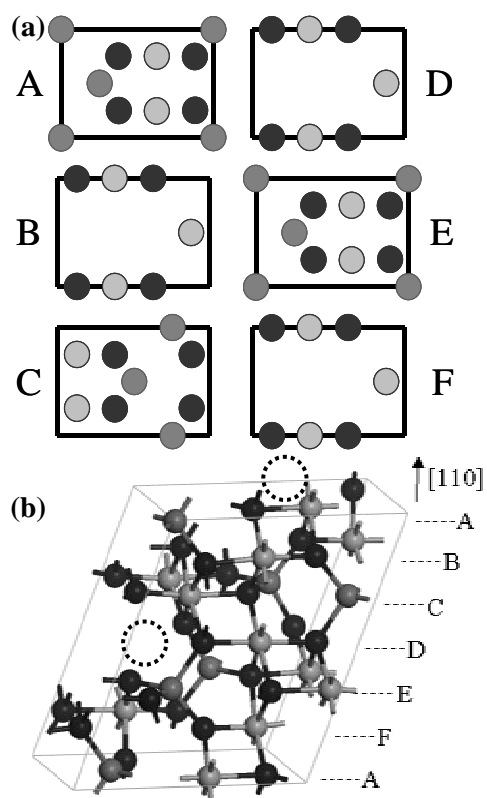


Fig. 1. (a) Schematic view of the unit cell of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (b) the most stable bulk structure. The dashed circles indicate the cation defects. Black: O, dark gray: T_d Al, gray: O_h Al.

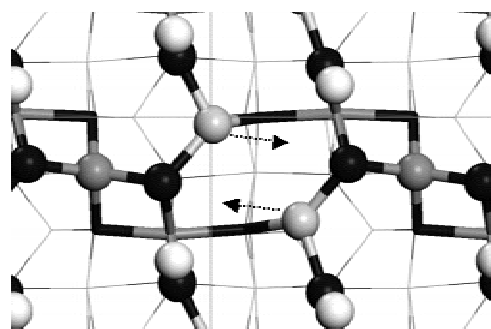


Fig. 2. Top view of the Co^{2+} -dimer/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ model catalyst. The arrows indicate the orientation of the unoccupied d orbitals of the Co^{2+} ions. Black: O, gray: O_h Al, light gray: Co, white: H.

そのモデルのtop viewである。2つの Co^{2+} は共にtrigonalに歪んだ T_d 対称性を持ち、3つのOと結合している。最も重要なCo間距離は0.316 nmと、EXAFSの結果(0.33 nm)を精度良く再現した。得られた Co^{2+} -dimer/ γ - Al_2O_3 モデル触媒と、 $\text{Co}^{2+}+\text{H}^+$ の1単位を Al^{3+} に戻した Co^{2+} monomer触媒を比較した所、実験からも示されているように、両者の Co^{2+} の電子状態、局所構造はほぼ一致した。 Co^{2+} dimer触媒の特徴は個々の Co^{2+} というよりは、むしろ、2つの Co^{2+} の相対関係にあり、より具体的には、0.316 nmという距離にある Co^{2+} の非占有 d 軌道が互いに向かい合っていることがわかった。この配向によって、隣り合う Co^{2+} に同時に吸着した分子間に相互作用が生じ得る。この Co^{2+} dimer触媒に特有な吸着子間相互作用こそが現象発現の鍵であると考えられる。

次に、経験的にはdinitrosyl種と同定される2 NOの吸着状態を明らかにするため、 Co^{2+} -dimerモデル触媒上において2 NOの吸着シミュレーションを行った所、*gem*-dinitrosyl種I(Fig. 3(a)), *gem*-dinitrosyl種II, *cis*-(NO)₂

dimer種(Fig. 3(b))という、同じような振動数を与える3つの吸着構造が得られた。特に、*gem*-dinitrosyl種IIは、1つのCo-O結合が切断されることによって安定化しており、他の2つ吸着構造との間に活性障壁を持つことから、COによって生成される安定な種に対応すると考えられる。また、COとの反応性が最も高い種は、dimer構造に特有な吸着子間相互作用を利用した*cis*-(NO)₂ dimer種であり、気相COの接近に伴って隣り合うNO間で $2\pi^*-2\pi^*$ 結合を作ることで安定化し、容易に N_2O を生成することがわかった。

3. P修飾 Mo(112)-p(2x1)表面上におけるチオフェンの水素化脱硫反応機構の解明

Moと14-16族典型元素との化合物は炭化水素の選択酸化や水素化脱硫に高い活性を持つ。そのため、超高真空下でMo(110)やMo(100)をO,C,Sなどで修飾した、修飾Mo表面上における反応機構の研究が多くなされてきた。しかしながら、これらの原子レベルで平らな表面上では、修飾原子は単に反応物の吸着阻害因子としてのみ働き、選択性と反応性の両立は困難であった。特に、S修飾Mo表面は水素化脱硫反応の実触媒である MoS_2 系触媒のモデル表面として注目されてきたが、最も重要なチオフェンの脱硫に成功した例はなかった。当研究室は、ridge-and-trough構造を持つMo(112)をPで修飾した、P修飾p(2x1)表面がチオフェンのブタジエンへの水素化脱硫反応に高い活性を持つことを初めて発見した。本章の目的は、密度汎関数計算によってP修飾Mo(112)-p(2x1)表面の構造を決定し、P修飾子がチオフェンの吸着構造に与える影響、及び、水素化脱硫反応機構を解明することである。

全ての計算はDMOL3によって行い、交換相関項にはPBEを、基底関数にはDNP及びECPを

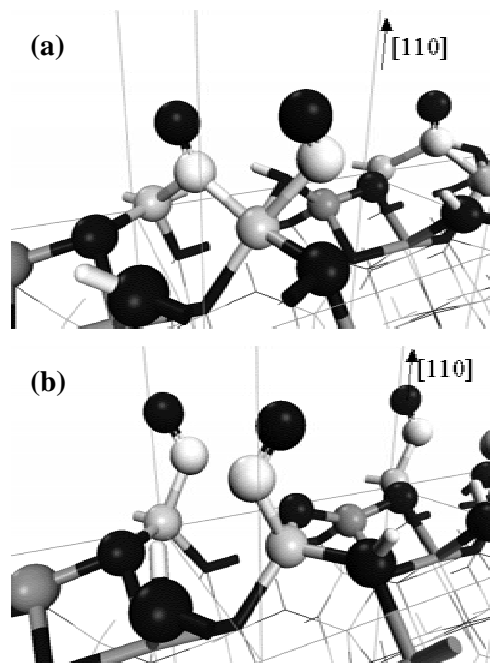


Fig. 3. Adsorption structure of (a) *Gem*-dinitrosyl species I and (b) *cis*-(NO)₂ dimer species. Black: O, gray: Al, light gray: Co, white: N.

用いた。Mo(112)表面は7層のスラブによって表し、1.5-2.0 nmの真空層を取った。清浄表面の $p(1 \times 1)$ ユニットに対して $8 \times 4 \times 1$ のk点を使用し、長周期表面に対しても同様のk点を採用した。

P修飾 Mo(112)- $p(2 \times 1)$ の構造を決定するため、一般的に考えられている様にP吸着が大規模な表面再構成を伴わないと仮定し、エネルギー・吸着振動数の実験値との比較により、吸着サイトを決定した。最安定なサイトはquasi-fourfoldサイトで、谷に位置したPが4つのMoと結合している(Fig. 4 (right))。

次に、清浄表面、P修飾表面上におけるチオフェンの吸着構造を調査した。清浄表面上において、チオフェンは環を構成する全ての原子がMoに結合した $\eta^5, S-\mu_5$ 吸着構造を圧倒的に好んだ(Fig. 5(a))。この吸着構造では、C-C, C-Sを含む全ての結合が一樣に活性化されるため、実験で観測されるような非選択的な分解を起こすことがわかった。一方、P修飾Mo(112)- $p(2 \times 1)$ 表面では、Pの立体障害によって $\eta^5, S-\mu_5$ 吸着構造が抑制され、代わりにFig. 5(b)に示されるような、S-C結合のみがMoからのback-donationを通して選択的に活性化された吸着状態が最安定になった。これはPの適度な立体障害効果による選択率の上昇を意味する。

最後に、P修飾 Mo(112)- $p(2 \times 1)$ 表面におけるチオフェンの水素化脱硫機構に関する計算を行った。チオフェンの反応活性種は、SがMoのontopに結合したS-bound種である。P-HはMo-Hに比べてS-C結合の水素化能力が非常に高く、P-Hによる最初の水素化によってチオフェンは1,3-cis-butadiene-thiolateに至り、続く水素化によってブタジエンへと至るパスが最も有利であった。このようにPはHの活性化の役割も果たすことがわかった。

4. 結論

私は、密度汎関数計算に基づき、モデル触媒表面の活性点構造を詳細に決定し、その上での反応物の吸着状態や原子レベルでの反応機構を求めることに成功した。さらに、モデル触媒表面が示す高い反応性の電子的・構造的要因を示した。

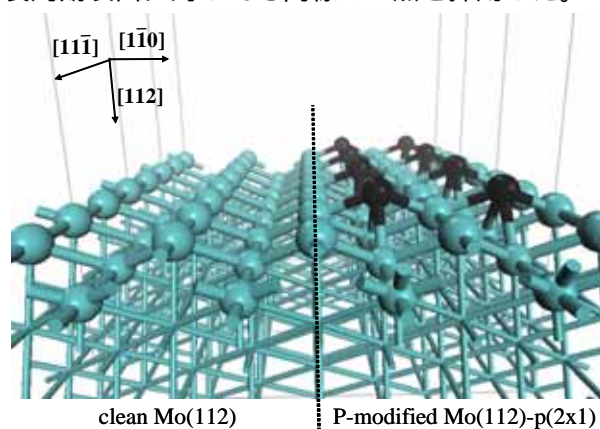


Fig. 4. Perspective view of (left) the clean Mo(112) and (right) the P-modified Mo(112)- $p(2 \times 1)$ surfaces. Gray: Mo, Black: P.

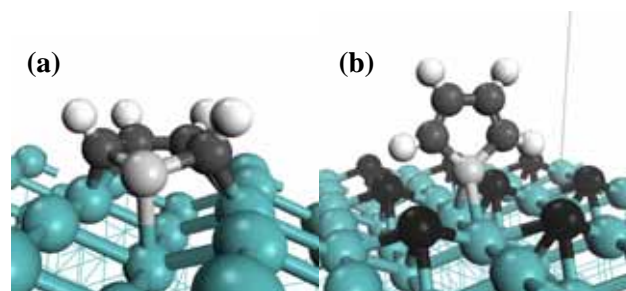


Fig. 5. Perspective view of (a) the $\eta^5, S-\mu_5$ -bound species on the clean Mo(112) surface and (b) $S-\mu_2$ -bound species on the P-modified $p(2 \times 1)$ surface. Gray: Mo, Black: P, light gray: S, dark gray: C, white: H.