

# 論文審査の結果の要旨

氏名 谷池俊明

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、触媒の多くは不均質で複雑な表面構造と電子状態を持つためこの課題の解決を困難にしてきた。本論文は、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・構造的要因を明らかにしたものである。

第1章では、本研究の目的と意義について述べている。

第2章と第3章では、 $\text{Co}^{2+}$ -ensemble/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒において、表面上に観測されない CO が NO の表面吸着量を 2-3 倍も増加し、吸着 NO の反応性を 50 倍も促進させるという新規現象を第一原理計算により解明したことを述べている。第2章では、密度汎関数計算によって、 $\text{Co}^{2+}$ -dimer/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  モデル触媒の構造を提案している。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  パルクは欠陥スピネル構造を取ると言われるが、カチオン空孔が  $T_d$ ,  $O_h$  サイトのどちらかを占め、どのような相互配列を取るのかは不明であった。本論文提出者は、 $O_h$  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を示し、2つの空孔が互いに最も離れた  $O_h$  サイトを占有する最安定構造を提出した。さらに、表面の安定性が最表面の化学組成によって決まり、量論の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に近い組成を持つ表面(110)構造が最も安定であることを示した。得られた(110)表面に固定化された  $\text{Co}^{2+}$  dimer 構造モデルを解析し、極めて多くの検討結果から、1種類のみが全ての実験結果を満たすことを見だし、2つの  $\text{Co}^{2+}$  が共に trigonal に歪んだ  $T_d$  対称性を持ち、3つの O と結合している固定化構造を結論した。

第3章では、吸着 NO 種の構造と CO の効果の原理について論じている。経験的には dinitrosyl 種と同定される 2 個の NO の吸着状態を明らかにするため、 $\text{Co}^{2+}$ -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い、gem-dinitrosyl 種 I, gem-dinitrosyl 種 II, cis-(NO)<sub>2</sub> dimer 種という、同じような振動数を与える 3つの吸着構造を得た。この中で、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吸着構造に対応すると提案している。また、0.316 nm という距離にある  $\text{Co}^{2+}$  の非占有 d 軌道が互いに向かい合っていること、そしてこの配向によって隣り合う  $\text{Co}^{2+}$  に同時に吸着した分子間に相互作用が生じ得ることを見いだした。この吸着子間相互作用こそが新現象発現の鍵であることを明らかにした。次に、CO との反応性が最も高い種は、吸着子間相互作用を持つ cis-(NO)<sub>2</sub> dimer 種であり、気相 CO の接近に伴って隣り合う NO 間で  $2\pi^*-2\pi^*$  結合を作ることによって安定化し、容易に  $\text{N}_2\text{O}$  を生成することを見いだした。

第4章と第5章では、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新規 P 修飾 Mo(112)-p(2x1)表面の構造とチオフェンの水素化脱硫反応機構に関する第一原理計算を行っている。第4章では、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た。P 修飾 Mo(112)-p(2x1)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。

第5章では、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決定した。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む。この吸着構造では、C-C, C-S を含む全ての結合が一様に活性化されるため非選択的な分解を起こす。一方、P 修飾 Mo(112)-p(2x1)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 S を基点に表面垂直に立つことにより 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ること示した。さらに、P 修飾 Mo(112)-(2x1)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ている。チオフェンの反応活性種は、S が Mo の ontop に結合した S-bound 種であり、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新反応機構を提唱した。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ議論を総括している。

以上、本論文では、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。これらの成果は物理化学、特に触媒化学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本論文提出者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本論文提出者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。