

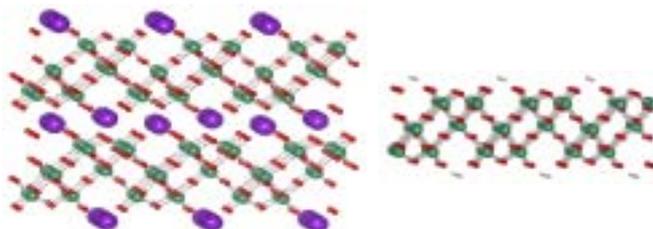
## 量子化学計算を用いたナノシート固体酸触媒の構造決定および表面反応の解析

(東大院・工) 藤田聡、牛山浩、山下晃一

## 【序】

現在、酢酸エチルや糖の加水分解、2 - プロパノールの脱水反応などを工業的におこなう際には多くの硫酸などの液体酸触媒が使用されている。こうした均一系触媒の使用は、反応後に中和反応を行う必要があり、余分な手間が掛かるばかりではなく、多くの酸性廃棄物が生成される。こうした酸性廃棄物の処理には多くのコストがかかるというだけでなく、環境負荷を与える一因にもなっている。

こうした問題を解決するために、近年、液体酸触媒に代わりうる固体酸触媒の研究・開発がなされている。固体酸触媒は触媒の分離、回収、再生が容易というだけでなく、酸性廃棄物を生成しないため、環境への負荷も少ない。しかし、固体酸触媒では表面積が小さいため触媒活性が低いという欠点がある。固体酸触媒が液体酸触媒に取って代わるには、活性の高い固体酸触媒の開発が必要不可欠である。堂免研究室で開発されている剥離されたナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  は二次元の構造を持つ単結晶の金属酸化物で、広い表面積を持つため、新しいタイプの固体酸触媒として期待されている<sup>[1]</sup>。

図1 (左図) 剥離する前の固体酸触媒  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ (右図) 剥離したナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$ 

本研究では上記のナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  を研究の対象とし、実験だけでは特定しにくい触媒表面上の活性点の位置などを、量子化学計算を用いて特定し、反応特性を解明することで、触媒機能向上に向けた材料設計の指針となる事を目標とする。本研究では反応特性を議論する第一段階として、触媒の構造や表面上の活性点を特定するためにナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  表面モデルを作成し、計算で求めた  $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーや NMR のケミカルシフトを実験結果とを比較する事で、活性点であるプロトンの位置を特定する。

## 【計算手法】

ナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  の表面モデルとして、クラスターモデルと周期境界条件を用いたモデルの、二種類の表面モデルを作成した。

## ・クラスターモデル

ナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  一層を切り出し、末端を水素で置換したクラスターモデルを作成した。計算手法に B3LYP、基底関数に LanL2DZ を用いて活性点と思われるプロトン以外を固定して最安定構造を求め、NMR のケミカルシフトと  $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーを算出した。計算で得られたプロトンの位置を図 2 に示す。

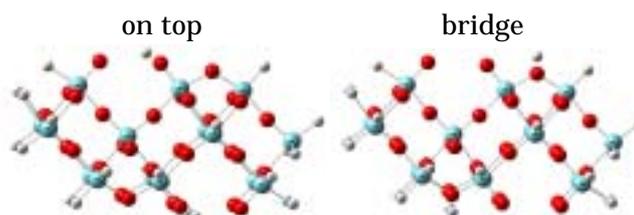


図2 クラスターモデルの安定構造

・周期境界条件

周期境界条件を用いた表面モデルの計算には計算プログラム CPMD を用いた。汎関数として LDA、pseudo potential には Goedecker pseudopotentials を用いた。平面波の CUTOFF エネルギーは 408 eV、MONKHORST -PACK 法を用いて KPOINT を (kx,ky,kz)=(2,2,2) と定義した。実験結果より、格子定数  $x=8.903$  ,  $y=3.799$  ,  $z=63.48$  の斜方晶とした。一層の表面を表すために z 方向の格子定数をナノシート固体酸触媒  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  約五層分の真空をとっている。プロトンの初期配置を変えながら、プロトンと隣接する酸素原子以外を固定して最安定構造を求めた。

【結果と考察】

・クラスターモデル

プロトンの位置が異なる二種類のモデルを作成し、水素の吸着エネルギー、NMR のケミカルシフト、電荷分布、 $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーを計算し、活性点の安定性と酸強度を検討した。今回の計算では、電荷は Mulliken atomic charges を計算した。最安定構造を計算した結果を図 2 に、NMR のケミカルシフトや  $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーの計算結果を表 1 に示す。水素と  $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーの結果から、「 on top」の構造が安定で、酸の強度が強いという結果が得られた。

表 1 クラスターモデルの計算結果

	H 吸着エネルギー (eV)	NMR (ppm)	Mulliken atomic charges	$\text{NH}_3$ 吸着エネルギー (eV)
	6.66	8.3	0.479	2.69
	5.23	8.07	0.495	2.11

・周期境界条件モデル

周期境界条件を用いたモデルで求められた安定構造の結果を図 3 に示し、各構造における水素の吸着エネルギーと電荷密度の値を表 2 に示す。結果より の構造が最も安定である事が分かった。今回計算された五つの構造の電荷密度を比較した所、 と の構造が、電荷が大きく、強酸点であると思われる。今後は、 $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーを計算するなど、酸の強度の評価を行う。また、表面上に多くの安定な点が存在する事が確認されたので、プロトンの位置を変えて、ポテンシャルエネルギー面を計算し、各構造間の活性化エネルギーを算出することで、ナノシート固体酸触媒のプロトン伝導体として可能性を評価した。

当日は、 $\text{NH}_3$  の吸着エネルギーなども実験結果と比較する事で、プロトンの位置を議論する。本研究は文科省グローバル COE プログラム「化学イノベーション」研究拠点形成事業の支援のもとに行われた。

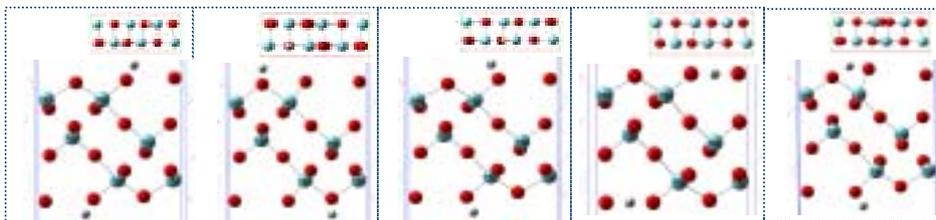


図 3 周期境界条件の計算結果

表 2 安定構造における計算結果

H吸着エネルギー (eV)	4.89	5.03	5.03	5.31	4.58
Mulliken atomic charge	0.29	0.35	0.35	0.23	0.22