

メソポーラスシリカ白金触媒による

エチレンの酸化メカニズムに関する理論的研究

(¹北大院 総合化学, ²北大 触媒研) ○宮崎 玲¹, 中谷 直輝², 横谷 卓郎¹, 中島 清隆², 福岡 淳², 長谷川 淳也²

Mechanism of ethylene oxidation by Pt catalyst supported on mesoporous silica: a theoretical study

(¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ., ²Institute for Catalysis, Hokkaido Univ.) ○Ray Miyazaki¹, Naoki Nakatani², Takuro Yokoya¹, Kiyotaka Nakajima², Atsushi Fukuoka², Jun-ya Hasegawa²

【研究背景・目的】

北大・福岡グループにより、白金ナノ粒子をメソポーラスシリカ(多孔質の二酸化ケイ素)の孔内に導入したメソポーラスシリカ白金触媒が報告された[1]。本触媒を用いると、0°C付近の低温でもエチレンを水と二酸化炭素に完全酸化可能である。しかしながら、金属担持型の固体触媒上では複雑な表面化学反応が起きており、本触媒においても詳細な反応機構や、反応に対する担体の効果は未解明であった。このような背景から、本研究では理論化学計算を用い、メソポーラスシリカ白金触媒上での詳細なエチレンの酸化反応機構の解明と、反応に対するシリカ担体の電子的な効果の解析を行った。

【研究方法】

本研究では反応系の重要な一部分を切り出してモデル化する、クラスターモデル法を用いた。具体的には、以下の4つのモデルを構築し、密度汎関数法(DFT)による計算を行った(図1)。(a) Pt₇モデル: 白金ナノ粒子の(111)表面を、白金原子7個で表現したモデル。(b) Pt₂モデル: Pt₇モデルのエッジ部分を白金原子2個で表現したモデル。(c) Pt₂-SiO₄モデル: シリカ担体の最小構成ユニットであるSiO₂(OH)₂に、Pt₂モデルを担持したモデル。(d) Pt₂-Si_{surf}モデル: 31ユニットのSiO₂からなるシリカ担体モデルにPt₂モデルを担持したモデル。DFT計算の汎関数にはB3LYPを選択した。基底関数は、Stuttgart/Dresden (611111/22111/411) ECP60MWBを白金原子に、6-31G*をその他の原子に使用した。計算プログラムにはGaussian09を用いた。

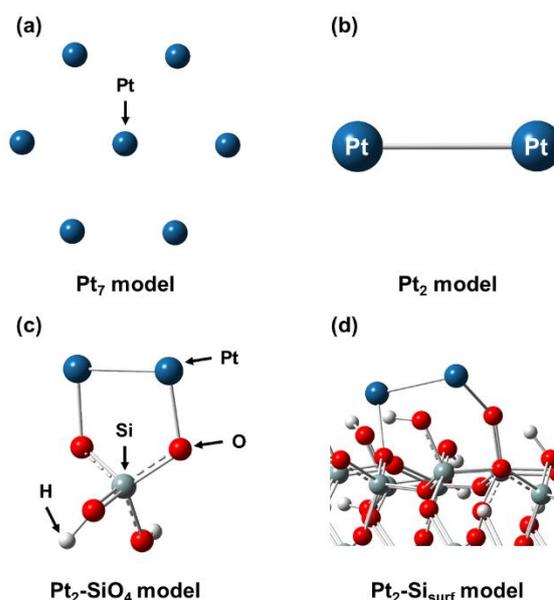


図1 モデル反応系

【結果と考察】

はじめに Pt₇ モデルを用いて、白金ナノ粒子表面の端の部分(エッジ部分)と、間の平らな部分(テラス部分)における反応性の違いを検証した。どちらの位置においても、白金に吸着した2個の酸素原子とエチレンが結合したエチレンジオキシド中間体を経て、ホルムアルデヒドへと酸化される経路が見出された(図2)。その際の活性化障壁はテラス部分では+87.5(kcal/mol)、エッジ

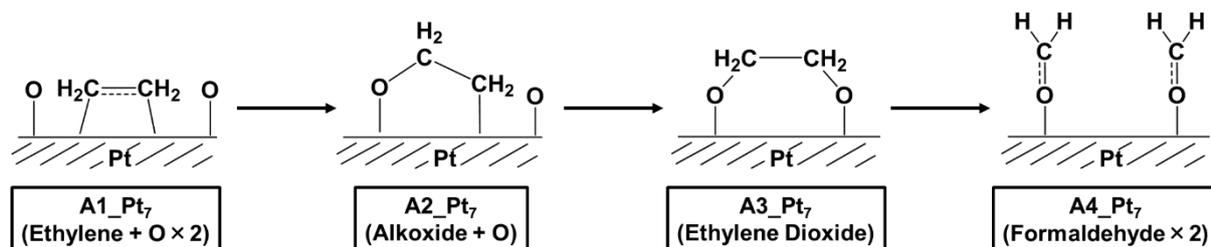


図2 計算で得られた反応機構

部分では+49.2(kcal/mol)と計算された。この結果から、活性化障壁の低い白金ナノ粒子のエッジ部分でエチレンの酸化反応は進行しやすいことが明らかとなった。また、Pt₇モデルのエッジ部分においてホルムアルデヒドから、一酸化炭素を経て二酸化炭素が生成する経路も見出した。これは赤外分光法等の実験結果から予想されていた反応機構と一致しており、エッジ部分におけるエチレンの完全酸化反応経路を見出したと言える。

次に、Pt₇モデルのエッジ部分を切り出したPt₂モデル系を用いて、シリカ担体の電子的な効果を解析した。Pt₂モデル、Pt₂-SiO₄モデル、Pt₂-Si_{surf}モデルのいずれにおいても、エチレンジオキシド中間体を経由するPt₇モデルと同様の酸化反応機構が見出された。また、Pt₂モデルでは活性化障壁が+35.5(kcal/mol)と計算されたのに対し、Pt₂-SiO₄モデルでは+13.1(kcal/mol)と計算され、シリカ担体により反応の活性化障壁が大きく低下する効果が見出された。さらに3つのモデルにおいて、エチレンジオキシド中間体からC-C σ結合が解裂してホルムアルデヒドが生成する際の障壁を比較した。Pt₂モデルでは障壁が+34.9(kcal/mol)であったのに対し、Pt₂-SiO₄モデルでは+6.4(kcal/mol)、Pt₂-Si_{surf}モデルでは+4.5(kcal/mol)と計算された(図3)。この結果から、実験結果と同様にシリカ担体があるモデルではC-C σ結合解裂の障壁が大きく低下することが明らかとなった。自然軌道解析や分子軌道図の解析の結果、シリカ担体によって白金のδ*軌道の電子の占有数が減少し、δ軌道による結合性相互作用を遷移状態が受けることでその障壁が低下する効果が明らかとなった。

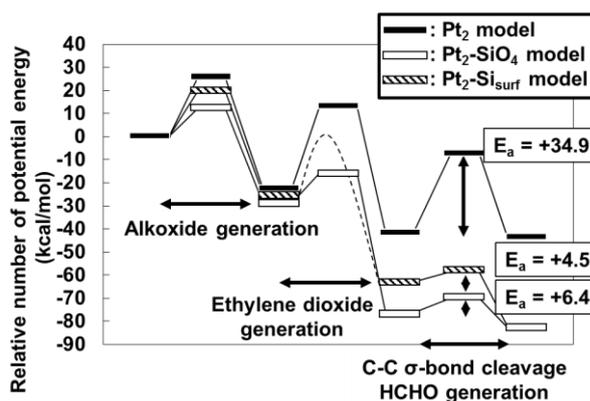


図3 シリカ担持によるC-C σ結合解裂の障壁の低下

【参考文献】

- [1] C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6265-6268