

## 金属酸化物表面でのメタンのC-H結合活性化に関する理論的研究

<sup>1</sup>九大先導研

○辻雄太<sup>1</sup>, 吉澤一成<sup>1</sup>

### Theoretical Study on C-H Bond Activation of Methane on Metal Oxide Surface

○Yuta Tsuji<sup>1</sup>, Kazunari Yoshizawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

#### 【Abstract】

Methane strongly adsorbs on the (110) surface of IrO<sub>2</sub>, a rutile-type metal dioxide. Its C-H bond is facily dissociated even below room temperature, as predicted in a few theoretical works and actually observed in a recent experimental study. Thence, three questions will be posed and answered in this talk: First, why does methane adsorb on the IrO<sub>2</sub> surface so strongly? Second, why is the surface so active for the C-H bond breaking reaction? Third, is there any other rutile-type metal dioxide that is more active than IrO<sub>2</sub>? One will see that a second-order perturbation theoretic approach of molecular orbitals is successfully applied to the analysis of the electronic structure of methane, which is found to be significantly distorted on the surface.

#### 【序】

メタンは天然ガスの主成分であるが、強固な C-H 結合のため、直接的にメタンを有用な基礎化学品や化成品に変換することは非常に困難である。メタンを反応基質として、高付加価値化成品への直接合成反応を実現するための高活性・高選択性反応触媒の開発が望まれている。メタン変換において、最も重要なプロセスは C-H 結合の解離反応である。工業的には水蒸気改質反応が実用化されているが、C-H 結合開裂のためには 700 度以上の高温が必要である。このような高温での反応ではエネルギーを大量に消費するだけでなく、副反応などの制御も難しく、選択性の観点からも好ましくない。

最近、Weaver らはメタンが IrO<sub>2</sub> の(110)面に非常に強く吸着し、さらにその C-H 結合は表面上で室温以下という低温でも容易に開裂するという見出し、低温での高選択的なメタンの高付加価値化学製品への転換の端緒を開いた[1]。IrO<sub>2</sub> の結晶構造はルチル型であり、TiO<sub>2</sub>をはじめとして様々な金属酸化物がこのような結晶構造をとっているにも関わらず、IrO<sub>2</sub> 以外でこのような高触媒活性を示すものは知られていない。そこで、本研究では量子化学計算に基づき、メタンと IrO<sub>2</sub> の(110)面との相互作用を明らかにし、メタン活性化触媒の設計指針を得ることを目的とした。

#### 【方法】

表面の計算にはスラブモデルを用い、周期境界条件のもとで密度汎関数法(DFT)の計算を行える VASP を使用し、計算を行った。汎関数としては GGA(PBE)を使用し、k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法により 4 × 6 × 1 とした。エネルギーカットオフは 450 eV に設定した。

## 【結果・考察】

Fig. 1 には VASP を用いて、構造最適化された  $\text{CH}_4$  の  $\text{IrO}_2$  表面上での吸着構造を示す。C-H1 結合が  $1.15 \text{ \AA}$  と伸びており、結合が活性化されていることが示唆されている。さらに、H1-C-H2 の角度は  $122.6^\circ$  となっておりメタンが表面上で大きく歪んでいることがよく分かる。

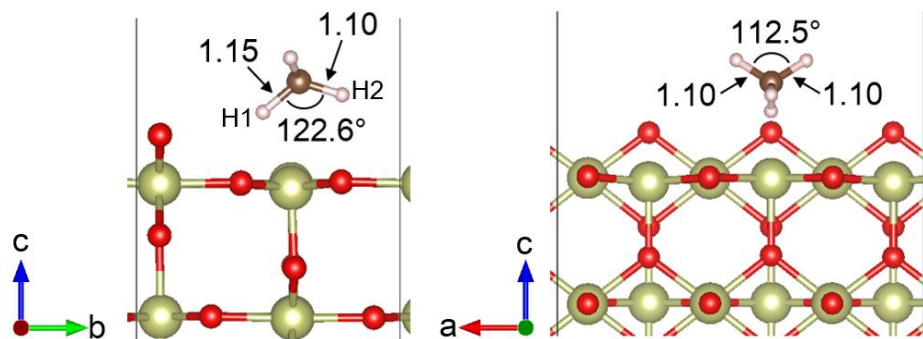
Fig. 2 にはメタンの HOMO と  $\text{IrO}_2$  表面における Ir の  $d_{z^2}$  軌道との反結合的な相互作用に相当する波動関数の二乗（電荷密度）を示している。これらの軌道に対する二次の摂動論に基づいた分子軌

道の詳細な解析により、メタンの歪みはメタンの HOMO ( $\sigma_{\text{C-H}}$ ) のエネルギー準位を上昇させるだけでなく、C-H1 結合における波動関数の振幅を増幅させるという効果があることが明らかとなった。このような軌道の準位や分布の変化の結果、表面における空軌道である Ir の  $d_{z^2}$  軌道とメタンの  $\sigma_{\text{C-H}}$  軌道がエネルギー的に接近し、さらにこれらの軌道間の重なりも大きくなるため、非常に強い軌道相互作用が発現する。この軌道相互作用は  $\sigma_{\text{C-H}}$  結合から Ir の  $d_{z^2}$  軌道への電荷移動相互作用に相当し、メタンと Ir との間の結合を強めると同時に、C-H 結合を弱める働きがある。従って、メタンは  $\text{IrO}_2$  の(110)面に構造を歪ませることで、強く吸着されるとともに、その C-H 結合は強く活性化されるということが電子構造の観点からも明らかとなった。

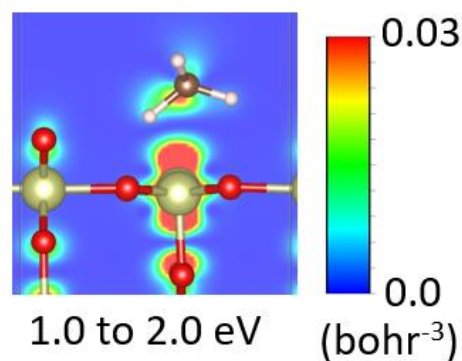
表面の相互作用解析によって得られた知見に基づけば、金属酸化物表面の空の  $d_{z^2}$  軌道とメタンの HOMO の準位をいかに近づけるかが触媒設計の鍵であることが分かる。このような指導原理の下、我々は Ir よりも低い d 軌道の準位を有する Pt に着目し、歪んだルチル構造をとる  $\beta\text{-PtO}_2$  の(110)面でのメタンの C-H 結合切断の理論計算も行ったところ、この表面は  $\text{IrO}_2$  のよりも C-H 結合切断に対する活性化エネルギーが低く、触媒活性がより強いということが明らかとなった[2]。

## 【参考文献】

- [1] Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, and J. F. Weaver, *Science* **356**, 299 (2017).
- [2] Y. Tsuji and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **122**, 15359 (2018).



**Figure 1.** Optimized adsorption structure of methane on the stoichiometric  $\text{IrO}_2(110)$  surface.



**Figure 2.** The partial charge density maps calculated using the energy range of  $1.0 \text{ eV} \leq E \leq 2.0 \text{ eV}$ , where the origin of energy is set to the Fermi level of the  $\text{IrO}_2$  surface.