

(金沢大理<sup>1</sup>・阪大院基礎工<sup>2</sup>) 本崎 弥<sup>1</sup>、遠藤一央<sup>1</sup>、金田清臣<sup>2</sup>

【序】Mg-Al 複合酸化物は、塩基性粘土鉱物のハイドロタルサイトを焼成することによって得られる酸・塩基両機能性を持った高機能触媒であり、CO<sub>2</sub> をエポキシドへ付加させ、プラスチックや極性溶媒の原料となる環状カーボネート類を形成させるための固体触媒として注目されている。この付加環化反応に対する従来の触媒は、毒性の高い重金属元素を含むもののが多かったが、この触媒は Mg と Al によって構成され重金属を必要としないため、クリーンな物質転換が可能となった。

この付加環化反応は、触媒の隣接する酸・塩基点の共同効果によって進行すると考えられている。つまり、触媒の酸点がエポキシドの活性化に、塩基点が CO<sub>2</sub> の活性化に機能すると考えられている。また、Mg/Al の比率が反応性に依存することも報告されている。この複合酸化物の構造は、層状構造を持つハイドロタルサイトとは異なり、MgO 結晶とほぼ同じ結晶構造を持つが、Al が入ることにより構造に乱れが生じることも報告されている[1]。この触媒の高機能化設計を行うためには、担体を含めた触媒活性種の組成、構造、電子状態を解明することが必要不可欠である。

本研究では、Mg/Al の比率や結晶構造の乱れに注目し、periodic Hartree-Fock 法により触媒表面の電子状態及び反応性について解析する。また、触媒表面への CO<sub>2</sub> の吸着機構を解明し、上記付加環化反応の重要なステップである CO<sub>2</sub> の反応活性化について考察する。

【方法】Mg-Al 複合酸化物は、Mg-O 間距離を 2.105 Å とした岩塩型構造の二次元 4-layer Slab を基本モデルとして用いた。ユニットセルを Fig. 1 に示す。このモデルは、Mg/Al = 15 の比率を持つ。基底関数は、Mg に 8-61G、O に 8-51G、Al に 85-11G\*を使用し、また CO<sub>2</sub> 分子に対して、C と O に 6-21G を用いた。Periodic Hartree-Fock 計算は CRYSTAL98 プログラムにより行った。

【結果】Mg-Al 複合酸化物の表面状態を調べるため、表面層の各原子における Mulliken Charge により解析を行った。

#### AI を複合することによる表面状態の変化

Al の含有による表面状態の変化を調べるため、基本モデルと純粋な MgO 結晶との比較を行った。表面層の Al と隣接 Mg、O における Mulliken Charge を Table 1 に示す。MgO 結晶に比べ、見かけのルイス酸性及び塩基性ともに弱くなることがわかる。しかし、Al そのものが新たな酸性点として機能することが考えられる。次に、Al の含有数を大きくし、Mg/Al = 7 となるモデルとの比較を行った。表面層の Al からの距離が 5.95 Å の格子点に存在する第 3 層の Mg を Al に置換した結果を Table 1 に示す。含有数を多くすることによって塩基性は弱くなるが、Al 及び Mg とも Mulliken Charge は増加し、酸性が強

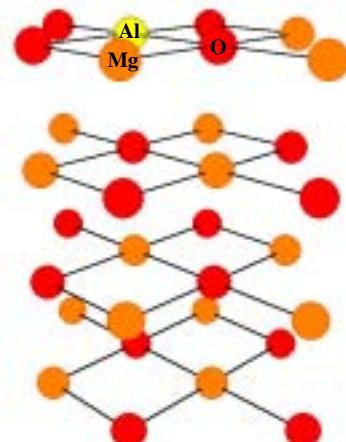


Fig. 1 Unit cell of Mg-Al mixed oxides.

Table 1. Mulliken charges of atoms in surface layer.

Model	Mulliken Charge		
	Mg	O	Al
MgO 結晶	1.962	-1.957	
Mg-Al 複合酸化物 (Mg/Al=15)	1.961	-1.856	2.376
Mg-Al 複合酸化物 (Mg/Al=7)	1.971	-1.834	2.424

くなる。特に Al における增加は非常に大きく、より強い酸機能性を持ち、エポキシドの活性化につながると考えられる。

### Mg-Al 複合酸化物の構造緩和

Mg-Al 複合酸化物の XRD パターンは、MgO 結晶とほぼ一致するが、純粋な MgO 結晶とも異なり回折ピークの半値幅が大きくなっている。つまり、Al によって岩塩型構造の結晶系が乱れていることが考えられる。基本モデルを用い Al による近接原子の構造緩和を考慮し計算を行った。Table 2 に結果を示す。近接の O が Al に引き付けられることによって結晶の安定化され、Mulliken Charge に意義のある変化を生じた。Al における Charge が正の方向へ、隣接 O における Charge は負の方向へ増加し、酸・塩基点としてより強く機能することが考えられる。従って、Al 近接原子の構造緩和が酸・塩基両機能性に大きな役割を果たすことが考えられる。

### 触媒による CO<sub>2</sub> の固定化

付加環化反応における第 1 ステップは、触媒によって CO<sub>2</sub> 分子が固定化され反応活性化することである。この CO<sub>2</sub> 分子の固定化を調べるために、触媒表面への吸着構造を求めた。触媒表面として、基本モデルと上記で求めた構造緩和を考慮した基本モデルを用いた。また、比較として MgO 結晶への吸着構造も求めた。吸着構造を最適化した結果、Fig. 2 に示す配向が最も安定であった。Table 3 に結果を示す。この結果から、CO<sub>2</sub> 分子は MgO 結晶に比べ Mg-Al 複合酸化物上へ強く吸着することがわかる。また、CO<sub>2</sub> 分子の反応活性化を求めるため、以下の手順により計算を行った。ただし、この計算では最適化した吸着構造における Total Energy を定数として仮定する。

- (1) 得られた吸着構造を初期構造とする。
- (2) 吸着による表面の緩和を求める。
- (3) 表面の構造緩和による CO<sub>2</sub> 分子の構造変化を求める。

結果を Table 4 に示す。この手順により、CO<sub>2</sub> 分子が吸着することによって表面の Mg が垂直方向に緩和を起こし安定化する。この緩和に伴って、CO<sub>2</sub> 分子は構造変化を起こし、大きく分極する。これが、CO<sub>2</sub> 分子の反応活性化につながると考えられる。

しかし、これらの計算ではローンペア等の化学的描象を見ることは非常に困難である。よって、波動関数を局在化させることにより化学的な解釈を与え、より詳細な解析を行う。詳細は当日報告する。

Table 2. Relaxation for Mg-Al mixed oxide (Mg/Al=15) and Mulliken charges of atoms in surface layer.

Model	$\Delta r^{\text{a})}$ (Å)	$\Delta z^{\text{b})}$ (Å)	$\Delta E^{\text{c})}$ (kJ/mol)	Mulliken Charge		
				Mg	O	Al
Mg-Al 複合酸化物	—	—	—	1.961	-1.856	2.376
緩和後	0.115	0.228	-118.223	1.961	-1.858	2.406

<sup>a)</sup>  $\Delta r$  is the displacement of nearest oxygen in surface layer from their lattice points.

<sup>b)</sup>  $\Delta z$  is the displacement of nearest oxygen in second layer from their lattice points.

<sup>c)</sup>  $\Delta E$  is the energy obtained relative to basic model.

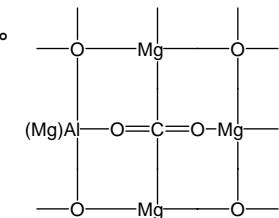


Fig. 2 Adsorption structure of CO<sub>2</sub> on surface.

Table 3. Adsorption of CO<sub>2</sub> on surface.

Surface Model	$\Delta r^{\text{a})}$ (Å)	$\Delta E^{\text{b})}$ (kJ/mol)
MgO 結晶	2.64	-21.70
Mg-Al 複合酸化物	2.52	-47.26
緩和後	2.52	-45.92

<sup>a)</sup>  $\Delta r$  is the intermolecular distance.

<sup>b)</sup>  $\Delta E$  is the stabilization energy.

Table 4. The structural change of CO<sub>2</sub> molecule on the Mg-Al mixed oxides, and the Mulliken charge of CO<sub>2</sub> molecule.

CO <sub>2</sub>	C-O (Å)	$\angle O-C-O$ (degree)	Mulliken Charge		
			C	O <sup>a)</sup>	O <sup>b)</sup>
CO <sub>2</sub> molecule	1.158	180.0	1.074	-0.537	-0.537
CO <sub>2</sub> on surface	1.190	162.6	1.213	-0.599	-0.572

<sup>a)</sup> This O atom turns to the direction of Al atom in surface.

<sup>b)</sup> This O atom turns to the direction of Mg atom in surface.