

吉澤 一成

九州大学先導物質化学研究所  
教授

## 計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

### § 1. 研究成果の概要

本年度は特に金属酸化物表面でのメタンの活性化機構について進展が見られた。Weaver らはメタンが  $\text{IrO}_2$  の(110)面に非常に強く吸着し、その C-H 結合は室温以下で容易に開裂することを報告した(Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, and J. F. Weaver, *Science* **356**, 299 (2017))。報告された  $\text{IrO}_2$  の結晶構造はルチル型であるが、 $\text{IrO}_2$  以外のルチル構造を有する金属酸化物( $\text{TiO}_2$  等)ではメタンへの高触媒活性を示すものは知られていない。この実験事実を足がかりに、量子化学計算に基づき、メタンと  $\text{IrO}_2$  の(110)面との相互作用を明らかにし、メタン活性化触媒設計指針を得ることを目的として研究を開始した。

図1には VASP を使い、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 結合は 1.15 Å と長く、結合が活性化されており、さらに、H1-C-H2 の角度は 122.6° となりメタンが表面上で大きく歪んでいることが分かる。図 2 にはメタンの HOMO と Ir の  $d_{22}$  軌道との反結合的な相互作用に相当する電荷密度を示す。これらの軌道に対する詳細な解析により、メタンの歪みはメタンの HOMO ( $\sigma_{\text{C-H}}$ ) のエネルギー準位上昇および C-H1 結合における波動関数の振幅を増幅させる効果があることが分かった。

以上の結果、表面において空

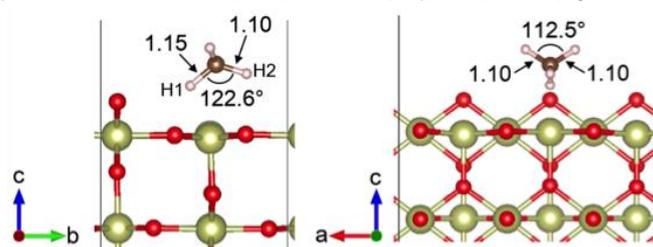


図 1.  $\text{IrO}_2(110)$ 表面上に吸着したメタンの最適化構造

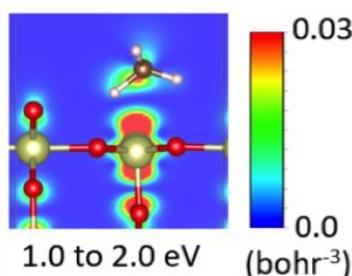


図 2. エネルギー領域  
 $1.0 \text{ eV} \leq E \leq 2.0 \text{ eV}$  での  
部分電荷密度

軌道である Ir の  $d_{z^2}$  軌道とメタンの  $\sigma_{C-H}$  軌道がエネルギー的に接近し、これらの軌道間の重なりが大きくなるため、非常に強い軌道相互作用が発現することが分かった。この軌道相互作用は  $\sigma_{C-H}$  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 間の結合を強めると共に C-H 結合を弱める働きがあることが明らかとなった。従って、触媒活性向上には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鍵であることが分かる。この指導原理の下、我々は Ir よりも低い d 軌道準位を有し、歪んだルチル構造をとる  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> の(110)面でのメタンの C-H 結合切断の理論計算を行った。その結果、PtO<sub>2</sub> は IrO<sub>2</sub> 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。

#### 【代表的な原著論文】

1. Y. Tsuji and K. Yoshizawa, “Adsorption and Activation of Methane on the (110) Surface of Rutile-Type Metal Dioxides”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 27, pp. 15359–15381, 2018.
2. M. H. Mahyuddin and K. Yoshizawa, “DFT Exploration of Active Site Motifs in Methane Hydroxylation by Ni-ZSM-5 Zeolite”, *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, no 22, pp. 5875–5885, 2018.
3. 吉澤一成, 「計算化学の先導するメタン酸化触媒の開発および実験との連携」, *石油学会誌 PETROTECH*, vol. 41, no. 7, pp. 541–545, 2018.

## § 2. 研究実施体制

### (1)「吉澤」グループ

- ① 研究代表者: 吉澤 一成 (九州大学先導物質化学研究所 教授)
- ② 研究項目
  - ・計算化学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成

### (2)「蒲池」グループ

- ① 主たる共同研究者: 蒲池 高志 (福岡工業大学工学部生命環境化学科 准教授)
- ② 研究項目
  - ・メタン活性化を目指した反応解析とインフォマティクス