

「革新的触媒の科学と創製」
2017 年度採択研究者

2019 年度 実績報告書

石川 敦之

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点
主任研究員

第一原理計算と反応速度論を基礎とした
汎用触媒活性手法の開発とメタン転換反応への応用

§ 1. 研究成果の概要

1. 本半期の研究項目

✓ 第一原理動力学(AIMD)による CH_4 活性サイトおよび C-H 結合解離過程の検討

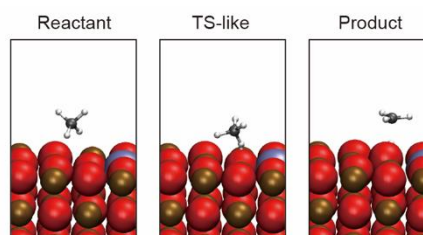
CH_4 の C-H 結合解離はメタン転換の第一ステップであり、最も重要な素反応であると言える。この素反応に関する研究例は多く、メタン酸化カップリング(OCM)の標準的な触媒である MgO および Li をドーピングした MgO では、 Li に隣接する O 原子や MgO のステップが活性サイトとして考えられてきたが、理論的な検討は不十分であった。

本研究では、このような状況に理論的な洞察を加えるべく、AIMD を用いた研究を実施した。AIMD を用いることにより、静的な理論計算に比べて多数の原子配置を検討できるため、初期配置や吸着サイトなどの仮定を排除した検討が可能になる。

図1に、 Li ドーピングした MgO および MgO のステップサイトにおける C-H 結合解離の構造変化を示す。本研究の理論計算から、これらのサイトは双方とも C-H を発熱的に解離することが示され、双方とも C-H 結合解離のサイトとしては妥当であることがわかった。これに加えて、 Li をドーピングした MgO とステップ MgO では C-H 結合解離がそれぞれ homolytic および heterolytic に起こることが示され、解離後はそれぞれ気相中の $\text{CH}_3\cdot$ および Mg に吸着した CH_3^- が発生することがわかった。よって、 MgO のステップサイトにおいては Mg と O の双方により C-H 結合の解離が起こる。

本研究の結果から、AIMD が活性サイトの決定において強力な武器となることが示された。今後は、表面科学測定や、反応速度論的な測定が十分に行われていない触媒に対しても、理論が先導して活性サイトを見いだすことが可能になるものと考えられ、さらなる応用が期待できる。

(A) Li-doped MgO



(B) stepped MgO

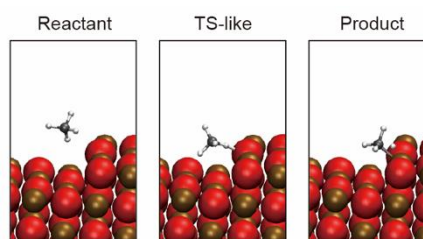


図1 (A) Li をドーピングした MgO と(B) MgO のステップサイトにおける CH_4 結合解離過程