

研究終了報告書

「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」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：石川 敦之

1. 研究のねらい

本研究課題では、物質の構造情報から反応速度論的情報を得ることのできる第一原理計算と、生成物・反応物の生成速度を予測することのできる反応速度論、さらには反応工学シミュレーション技法を融合したシミュレーション技法の構築を目的とする。このようなアプローチにより、原子・分子スケールの情報を保持しつつも、現実の触媒パフォーマンスが議論できるマクロスケールの特性を理解・予測可能となるものと期待できる。また、経験的パラメータを用いない第一原理計算をベースとすることにより、既存の触媒系だけではなく、新規触媒や未知の材料に対しても理論的アプローチの適用が可能である。したがって、本研究課題の目的としては、本技法を用いて既存のメタン触媒を改善する指針を提示すること、さらには新たな触媒候補を理論的に提案し、新たなメタン転換触媒の開発に貢献することにある。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究課題の目的は、実験的な測定結果をできるだけ使わずに触媒反応の転化率・選択率等を理論的に予測することにある。そのためには、触媒が反応物を活性化する「活性サイト」の情報が不可欠であり、この情報無くしては理論シミュレーションを実行することはできない。そこで、本課題では、酸化マグネシウム(MgO)によるメタン酸化カップリング(oxidative coupling of methane: OCM)を題材として、①活性サイトおよびメカニズムの特定、②特定された活性サイトに基づく、第一原理計算をベースとした微視的反応速度論、といった手順をとった。以下、その検討結果を説明する。

(2) 詳細

1-a. 第一原理動力学(AIMD)による CH₄ 活性サイトおよび C-H 結合解離過程の検討

CH₄ 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、OCM の標準的な触媒である MgO および Li をドーブした MgO (以下、Li/MgO と表記) 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。

そこで、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、第一原理動力学法(ab initio molecular dynamics: 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に依存しない検討ができる。

図1に、Li/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/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。

1-b. ハイブリッド密度汎関数理論による MgO の CH_4 活性サイトの検討

上記の AIMD による研究結果から、 CH_4 を活性化するのは Li/MgO、ステップ構造の MgO、さらには MgO(110)が有力であることがわかった。では、どのサイトが最も有力であるのか？本項目ではこの点を検討した。

MgO による CH_4 の活性化には過去いくつかの研究例があるが、その電子状態は複雑であるため理論計算の手法への依存性が指摘されていた。そこで、本研究では高精度なハイブリッド汎関数を用いて4つの表面を対象として CH_4 の活性サイトを理論的に検討した。

検討したのは Li を表面あるいは第二層に持つ MgO、MgO(110)、ステップ面を持つ MgO である。活性化障壁 (E_a) の計算には、8つの交換相関汎関数 (PBE、BEEF、PBE + U、SCAN、TPSS、HSE06、PBE0、および B3LYP) を使用した。

図2に、4つの MgO 表面モデルでの C-H 結合解離の前駆体、遷移状態、生成物の最適化構造を示す。また、Liドープ MgO に関して示したスピン

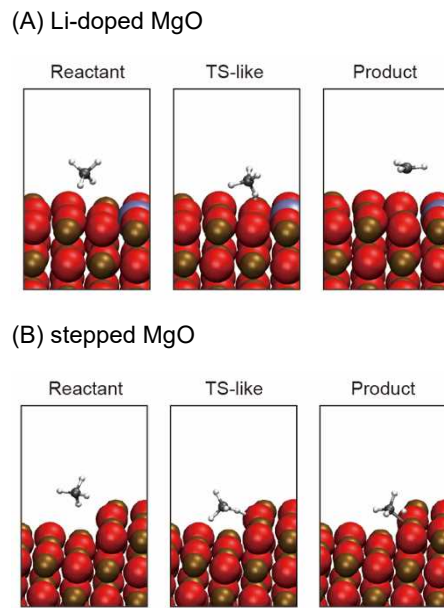


図1 (A)LiをドープしたMgOと(B)MgOのステップサイトにおける CH_4 結合解離過程

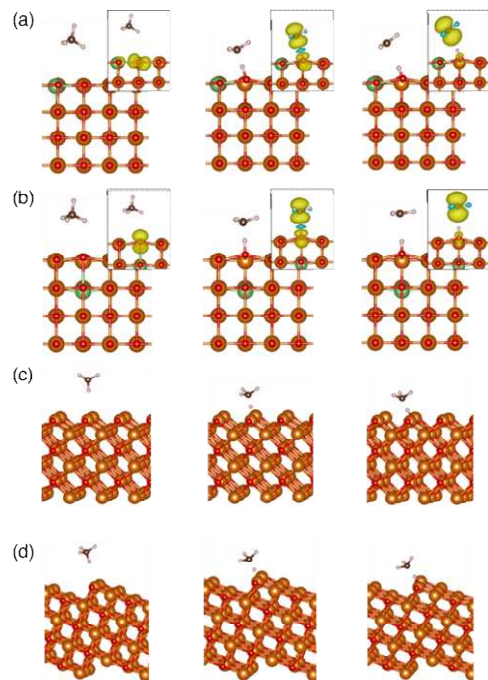


図2 (a)Liが表面に存在するMgO, (b)Liを第二層に持つMgO, (c)MgO(110), (d)ステップMgOサイトにおけるC-H結合解離過程。左から前駆体、遷移状態、生成物。(a)と(b)にはスピン密度も示す。

密度からは、表面に存在した不対電子が移動して $\text{CH}_3\cdot$ が形成される。

ハイブリッド汎関数(B3LYP)での E_a の計算結果では、LiをドーピングしたMgOの場合は E_a が9.1~25.8 kJ/molと、実験値(90~160 kJ/mol)を大きく下回る結果となった。したがって、これらの計算結果からLiドーピングMgOは実際の活性サイトとは考えにくい。一方、MgO(110)やステップサイトでのC-H結合解離 E_a は75.4~98.5 kJ/molと、実験範囲に非常に近い。したがって、これらのサイトはOCM反応の実際の活性サイトである可能性が高いと考えられる。

2. 第一原理計算と微視的反応速度論によるMgOによるOCM反応の触媒活性予測

本項目で、上記により決定された活性サイトに基づき①第一原理計算による反応速度論的パラメーターの算出、②微視的反応速度論と反応器シミュレーションを実行し、実験データを用いることなく触媒活性や生成物選択性の予測を行った。

具体的な手順としては、ステップ面を活性サイトと想定し、DFTを用いて100以上の気相反応と50以上の表面反応の反応エネルギー・活性化エネルギーを算出し、それらの結果を用いて微視的反応論の解析と反応器シミュレーションを行った。

図3(A),(B)にシミュレーションの結果を示す。(A)では反応物である CH_4 と O_2 が時間の経過とともに減少し、逆に生成物である C_2H_6 や CO_2 、 H_2O が生成していることがわかる。また、転化率と選択率の温度依存性を(B)に示すが、温度の上昇とともに転化率は上昇するが C_2 選択率が減少するという、OCMの実験において一般的にみられる傾向が理論計算により再現できている。したがって、本手法は少なくとも半定量的な妥当性を持っていることが示された。

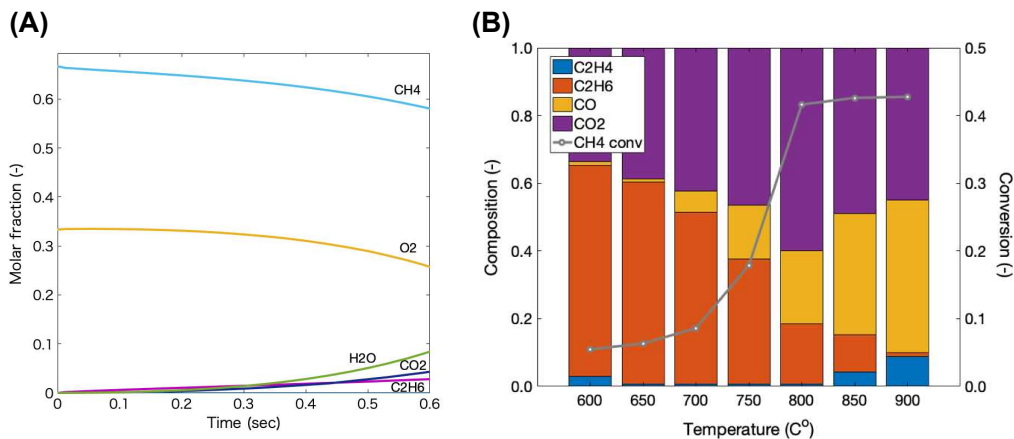


図3. (A)反応時間の経過によるモル分率の変化、(B) CH_4 転化率と炭素原子を含む化合物の成分に対する温度依存性

3. 今後の展開

本課題では、原子・分子レベルでの理論計算を土台として、反応速度論、さらには反応器のシミュレーションもごく単純な手法ではあるが実行することができた。触媒反応は、現象としては化学反応が中心的な役割を果たすために化学結合の解離を記述する必要があり、原子・分子レベルでのシミュレーションが必要である。しかしながら、反応物の供給や反応熱の制御も触媒反応の振興にとっては重要であり、このような特性を記述するためには輸送現象・伝熱現象を考慮する

必要がある。このような現象は化学反応とは異なりマクロスケールの現象であるため、それに応じたシミュレーション技法をとる必要がある。これらの、ミクロ的現象とマクロ的現象をシームレスに結合したマルチスケールシミュレーションの実行が、今後の触媒開発に対する理論計算からの重要なアプローチになるものと考えられる。

4. 自己評価

本課題での主な目標としては、第一原理計算と微視的反応論による触媒活性予測のための技術を確立するという点にあった。この点に関しては、理論手法及び計算プログラムは十分なレベルでの完成をみており、目標が達成できたと考える。

また、同じく重要な目標は、理論・計算科学の研究者として領域内連携に取り組む、という点である。この点については、共同研究を4件領域内で進行することができており、ある程度の目標は達成できたものと言える。ただし、共同研究における論文の出版が研究期間内(2021年3月まで)にできていないことは、反省点として考えている。

本課題は基礎研究であるため、成果の社会・経済への波及は簡単ではないと考えるが、本課題で送出されたプログラムコード等は順次公開する予定であり、本課題の成果を国内外の触媒科学の研究者で共有することができればと考えている。特に、本課題で実施したような、大規模な微視的反応速度論を実施するプログラムコードについては世界的にも公開例が多くないため、そのニーズは十分にあるものと考えている。これらの成果公開についてはまだ目に見える結果は得られておらず、今後の課題である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:4件

1. [A. Ishikawa](#) and Y. Tateyama, "First-Principles Microkinetic Analysis of NO + CO Reactions on Rh(111) Surface toward Understanding NO_x Reduction Pathways", *Journal of Physical Chemistry C*, 122, 17378–17388 (2018)

Rh 触媒を利用した CO による NO の還元反応(NO + CO 反応)に対して、密度汎関数法による反応エネルギー・活性化エネルギーの算出とともに微視的反応速度論による検討を行うことにより、生成物である N₂ と N₂O の温度依存性を理論計算から記述することに成功した。

2. [A. Ishikawa](#) and Y. Tateyama, "What Is the Active Site for the Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by MgO? A Metadynamics-Biased Ab Initio Molecular Dynamics Study", *Journal of Physical Chemistry C*, 124, 6054–6062 (2020)

メタダイナミクスを利用した第一原理動力学を利用することにより、酸化マグネシウム表面でのメタン活性化過程に対して Li のドーピングやステップサイトの存在が必須であることを見出した。この結果から、酸化的メタンカップリングの律速段階がどのような表面を必要とするかを理論計算から解明することができた。

3. [A. Ishikawa](#) and Y. Tateyama, "Hybrid Functional Study of H-Abstraction from Methane by

Li-Doped, Pristine and Stepped MgO(100) and MgO(110) Surfaces”, *Catalysis Letters*, 151,627–633 (2021)

(論文2)において議論した酸化マグネシウムでのメタン活性化過程において、高精度なハイブリッド汎関数による理論計算を行うことにより、Li をドーブした表面ではなくステップサイトおよび MgO(110)でのメタン活性化が実験結果と比較して妥当であることを示すことができた。

4. A. Ishikawa and Y. Tateyama, “A First-Principles Microkinetics for Homogeneous-Heterogeneous Reactions: Application to Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Magnesium Oxide”, *ACS Catalysis*, 11, 2691–2700 (2021)

第一原理計算(密度汎関数理論)と微視的反応論を組み合わせることにより、170 個もの素反応を取り込むことで酸化的メタンカップリング反応の転化率・選択率を理論計算から半定量的に算出することに成功した。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 第一原理計算・微視的反応論・反応工学に基づくメタン酸化カップリング活性と選択性の理論予測、分子科学討論会(福岡)、2018/9/10
2. 第一原理計算と反応速度論による不均一系触媒反応の活性予測、触媒討論会(秋)(長崎)、2019/9/18 (招待講演)
3. Density functional theory-based microkinetic analysis of oxidative coupling of methane catalyzed by pure and lithium-doped magnesium oxide, The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (Thailand), 2019/8/4
4. Density Functional Theory-Based Microkinetic Analysis of Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Pure and Lithium-Doped Magnesium Oxide, EuropaCat2019 (Germany), 2019/8/18
5. Multi-scale Theoretical Simulation for the Heterogeneous Catalysis Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment (online), 2020/8/20, (招待講演)