

メソポーラスシリカ白金触媒による

エチレンの酸化メカニズムに関する理論的研究

○宮崎 玲¹, 中谷 直輝², 横谷 卓郎¹, 中島 清隆², 福岡 淳²,
長谷川 淳也²

¹ 北大院総化, ² 北大触媒研

ray_miyazaki@cat.hokudai.ac.jp

二酸化ケイ素を骨格とした多孔体であるメソポーラスシリカに白金ナノ粒子を担持した触媒は、0℃付近の低温においてもエチレンを完全酸化することが、北大・福岡グループにより報告されている^[1]。しかし、その反応メカニズムやメソポーラスシリカの反応に対する効果は未解明である。そこで本研究では、白金ナノ粒子のモデル反応系を構築し、量子化学計算を用いてエチレンの完全酸化に至る反応経路と、反応における担体の効果を解析した。計算は密度汎関数法(汎関数:B3LYP)を使用して行った。

白金ナノ粒子の(111)表面を仮定した Pt₇モデルにおける計算結果では、エチレンと解離吸着した酸素が反応し、アルコキシド中間体、エチレンジオキシド中間体を経てホルムアルデヒドが生成する反応経路が見出された(図 1)。また、同モデルのテラス部分における反応では、エチレンジオキシド中間体が生成する際の障壁が 87.5 kcal/mol であるのに対し、エッジ部分における反応では障壁が 49.2 kcal/mol とより低くなることが分かった。このことから、エチレンの酸化反応は白金クラスターのエッジ部分で進行しやすいと考えられる。

次に、Pt₇モデルのエッジ部分を模した Pt₂モデルと、担体を 1 ユニットで表した Pt₂-SiO₄モデルを用いて計算を行った。Pt₂モデル、Pt₂-SiO₄モデルにおいても Pt₇モデルと同様に、アルコキシド中間体、エチレンジオキシド中間体を経て、エチレンからホルムアルデヒドが生成する反応経路が見出された(図 2)。また、エチレンジオキシド中間体から C-C σ結合が解裂してホルムアルデヒドが生成する際の障壁が、Pt₂モデルでは 34.8 kcal/mol であったのに対し、Pt₂-SiO₄モデルでは 6.4 kcal/mol に低下するという結果が得られた。これは C-C σ結合解裂の遷移状態が、白金の δ 結合を介した軌道間相互作用により安定化される効果によると考えられる。また、31 ユニットの SiO₄からなるシリカ表面モデルに Pt₂モデルを担持した、Pt₂-Si_{surf}モデルでも同様の反応経路が見出された。その際の C-C σ結合解裂の障壁は 8.8 kcal/mol であり、Pt₂-SiO₄モデルと同様の結果が得られた。また、アルミナ担体やチタニア担体を考慮した検討結果から、これらの担体でも同様の効果が得られると考えられる。

[1] C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6265-6268

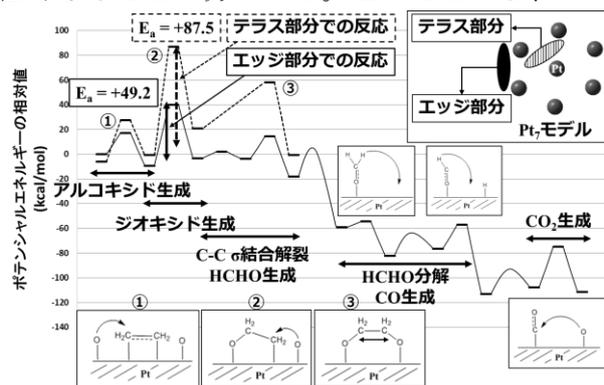


図 1 Pt₇モデルにおけるエチレン酸化反応のエネルギープロファイル(実線: エッジ部分, 破線: テラス部分)

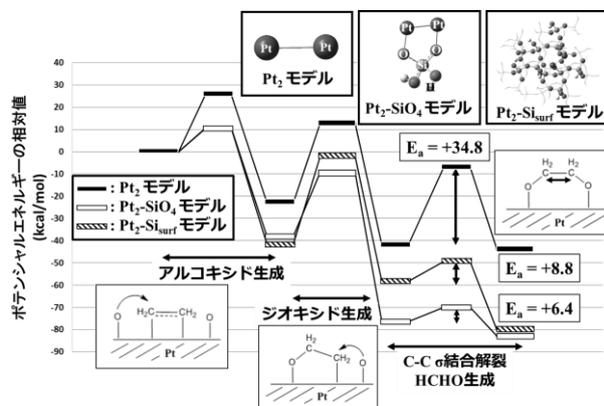


図 2 シリカ担持による HCHO 生成のエネルギープロファイルの変化 (黒: Pt₂モデル, 白: Pt₂-SiO₄モデル, 斜線: Pt₂-Si_{surf}モデル)