

# 「MgO 及び Li-MgO 表面におけるメタンの吸着に関する理論的研究」

(材料設計) 宮田 浩子

## 1. 緒言

メタン酸化カップリング反応は、C1 化学として重要であり、省エネの観点から、環境保全にも役立つ反応として知られている。Li 添加 MgO などのアルカリ添加 MgO はメタン選択酸化触媒として知られており、その活性には酸素存在下で安定的に形成される活性酸素種の働きが不可欠である。Li-MgO 触媒では、いわゆる  $[Li^+-O^-]$  サイトや格子欠陥 O サイトが活性点として働き、酸素存在下で活性酸素種を形成すると報告されている。

昨年の研究発表において、Li の MgO 表面上への添加によって、Li 原子に隣接する酸素原子が活性化され、メタンの吸着において Li に隣接する O 原子の反応性が最も高くなることを報告した。さらに、MgO 上でのメタン吸着は静電的な相互作用であるのに対し、Li-MgO 上でのメタンの吸着は、共有結合的な相互作用もあることを報告した。

前回は LiMgO 表面のモデルとして LiMgO アニオンクラスターを用いた場合についてのみ報告したが、本研究では、LiMgO 中性クラスターを用いた場合の表面構造と電子構造の変化について MgO、LiMgO アニオンクラスターと比較した。また、メタンの吸着および反応活性点として、前回は表面の酸素原子のみに着目していたが、今回は Mg 原子、Li 原子についても検討した。

## 2. 計算方法およびモデル

ab initio 計算は Gaussian94 を使い、RHF 法、ROHF 法、UHF 法によって行い。また、すべての構造について最適化を行った。

MgO の表面モデルとして、Fig.1 に示す  $Mg_9O_9$  クラスタモデルを用いた。また、LiMgO 表面のモデルとしては、Fig.1 中の (a)、(b)、(c) の Mg 原子を Li 原子に置換した  $LiMg_8O_9$  アニオンと中性クラスターを使った。

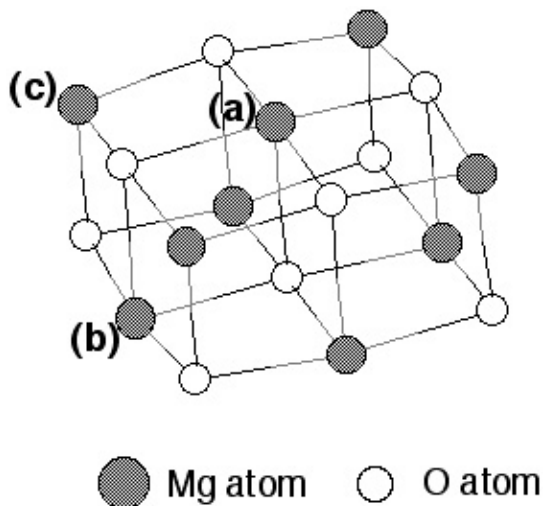


Fig.1.  $Mg_9O_9$  cluster as a model for MgO surface.

Li atom is substituted for Mg atom in  $LiMg_8O_9$  as a model for Li-doped MgO surface.

## 3. 結果と考察

それぞれのクラスターモデルの構造最適化計算を行った。LiMg<sub>8</sub>O<sub>9</sub> アニオンクラスターにおいては Model (a) が最も安定で、続いて Model (b)、Model (c) の順であったが、中性ク

ラスタールにおいては Model (c) が最も安定であり、続いて、Model (b)、Model (a) が最も不安定となった。アニオンクラスターの Model (a) の構造はほぼ MgO のバルク結晶構造と同じであるのに対し、中性クラスターにおいては、中心の Li 原子が結晶構造の位置よりかなり外側へ移動した構造をとっていた。また、中性クラスターの各々の原子上の電荷密度はアニオンクラスターとは異なっており、特に Li 原子に隣接する酸素原子はたとえそれが 3 配位であってもクラスターの他の原子よりも小さい電荷密度を持つことが分かった。スピン密度についても調べたが、アニオンの場合はより配位数の小さいサイトで、また Li 原子に近いほどスピン密度が大きいのに対し、中性クラスターにおいてはこのような規則性は見られず、Li 原子とは遠く離れ、配位数も大きい酸素原子上に大きいスピン密度が見られた。

MgO および LiMgO アニオンクラスターの Mg 原子上へのメタンの分子吸着について調べた。クラスターとメタンの原子電荷密度と構造の両方は、吸着後もほとんど変化しなかった。酸素原子上に吸着する場合、メタンは 1 つの H 原子と O 原子が 1 対 1 で吸着安定化するが、Mg 原子上では 2 つの H 原子で吸着する構造 (Fig. 2) が最も安定であった。また、MgO においては Mg 原子上に吸着する方が O 原子上に吸着するよりも数 kcal/mol ではあるが、安定であったのに対し、LiMgO アニオンクラスター上では逆転していた。O 原子と同様に Mg 原子上においてもその配位数と吸着安定化エネルギーには相関性が見られ、より配位数の小さい Mg 原子上における吸着ほど安定化エネルギーも大きかった。

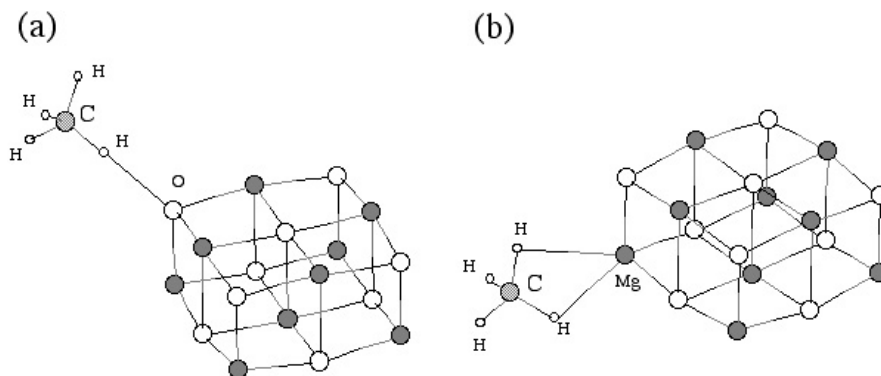


Fig. 2. The most stable adsorbed structures on O and Mg atoms. (a) on O atom (b) on Mg atom.

次に MgO 表面上における解離吸着についても調べた。メタンは Mg 上に一旦吸着安定化し、続いて O 原子に 1 つの H 原子を引き抜かれ  $\text{CH}_3$ 、H 吸着種を生成することがわかった。この時の活性化エネルギーは 22.1 kcal/mol であった。メタンの C-H 結合が切れ、 $\text{CH}_3$  ラジカルを生成する過程についても種々の機構について検討したが、活性化エネルギーが約 70 kcal/mol となった。

現在、LiMgO 中性クラスターにおける吸着、LiMgO 両クラスターにおけるメタンの解離反応について検討中である。