

# 触媒構造解析システムの実研究への応用

石川 理史\* 上田 渉\*\*

## Application of calculation systems for catalysis research

Satoshi ISHIKAWA\* Wataru Ueda\*\*

### 1. 緒言

固体触媒は現在の産業技術の中で欠かせない重要な位置づけにあり、そのため多くの研究者が新たな固体触媒開発に従事している。近年ではインフォマティクスの発展もあり、戦略的な固体触媒開発を指向した研究も立案されている。しかし、周辺技術の発展は著しい一方で固体触媒開発は難航しており、特に筆者らが専門とする固体酸化触媒の世界では、旧来の触媒に代わる革新的な固体触媒は久しく出現していない。この理由の一端として、固体触媒の複雑さが挙げられよう。固体触媒は多くの場合、構造的に不均一であり、これにより触媒活性点に関する情報を得るのが極めて困難である。そのため、触媒活性点構造を考慮した触媒開発にはならず、触媒の開発は未だに絨毯爆撃的な元素の組み合わせの検討に依存している。現状を打破するためには固体触媒作用における基礎学理を蓄積し、触媒活性点構造をベースとした議論を進展させることが重要と思われる。

この目的のため、構造が明確に規定され、高い触媒活性を示す触媒の開発が急務であろう。筆者らはエタンやアクロレインなどの選択酸化反応に極めて高い触媒活性を示す結晶性  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  複合酸化物 (Figure 1) の研究を通して、本触媒上の触媒作用について分子レベルな議論を可能としている。この研究を進展させる中で、触媒構造解析システムの貢献はなくてはならないものであった。本稿では触媒活性点構造解析を指向した触媒構造解析システムの応用について概説する。

### 2. 触媒構造解析-Rietveld 解析-

結晶性  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  複合酸化物 (MoVO) は  $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^6$  で表される 5 員環ユニットと  $\{\text{MO}_6\}$  (M=Mo, V) 金属酸素八面体の配列で形成する棒状結晶で、棒状結晶断面には 6, 7 員環を含む複雑な組織が形成している。筆者らはこのうち 7 員環組織が小分子を吸着するマイクロ細孔として機能すること、また、エタン選択酸化反応において、細孔内が触媒作用場として機能することを見出している<sup>[1]</sup>。興味深いことに MoVO は構成金属の酸化還元状態変化によって、基本的な結晶構造を変えることなく 7 員環に由来したマイクロ細孔吸着能が変化し、

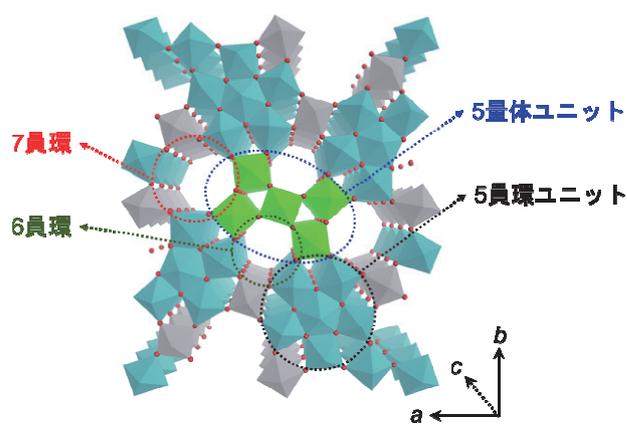


Figure 1. Structural model of MoVO. Mo, light blue; V, gray; O, red; mixture of Mo and V, light green.

これによりエタン酸化触媒活性が大きく変化した。これは、結晶構造中のわずかな局所構造変化が触媒活性に関係していることを物語っている。本局所構造変化を解析することは実測定のみでは困難であったが、触媒構造解析システムを利用することで、局所構造変化における知見を得ることができた。触媒の局所構造解析において、Rietveld 解析がある。本解析はある構造モデルから計算される XRD パターンを実測 XRD パターンと比較しながら格子定数や原子配置を最適化する手法であり、基本結晶構造が明確に規定できていれば、その局所構造解析において強力なツールとなる。Figure 2 (A)は各種分子吸着により測定した還元状態の異なる MoVO の 7 員環由来のマイクロ細孔容積、Figure 2 (B)は Rietveld 解析により得た各 MoVO の構造モデルを用いて測定した 7 員環の短軸径および長軸径を示している。各図の  $\delta$  は MoVO の単位格子からの格子酸素脱離量 ( $\text{Mo}_{29}\text{V}_{11}\text{O}_{112-\delta}$ ) を示している。 $\delta$  が 4.2 までは各種分子吸着により測定したマイクロ細孔容積は  $20\sim 27 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  であり、これは結晶構造モデルから想定される 7 員環のマイクロ細孔容積 ( $23.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) とほぼ一致した。一方、 $\delta$  が 4.2 以上になると吸着量は激減し、ほとんど吸着が見られなくなった。Rietveld 解析により得た構造モデルから測定した 7 員環長軸径は  $\delta$  の増大とともに連続的に増大した。しかし、7 員環短軸径は  $\delta$  が 4.2 までは連続的に増大した一方、以降の  $\delta$  の増大により短軸径は連続的に減少した。マイクロ細孔容積の減少と 7 員環短軸径の連続的な減少の関係性から、 $\delta = 4.2$  以上で観測されたマイクロ細孔容積の減少は 7 員環短軸径の減少に由来することが分

\*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

かった。このように、触媒の基本構造が明確な系では、本解析により局所構造を予想することが可能であり、実測定結果と照らし合わせることで、現象の理解に貢献できることがある<sup>[1]</sup>。

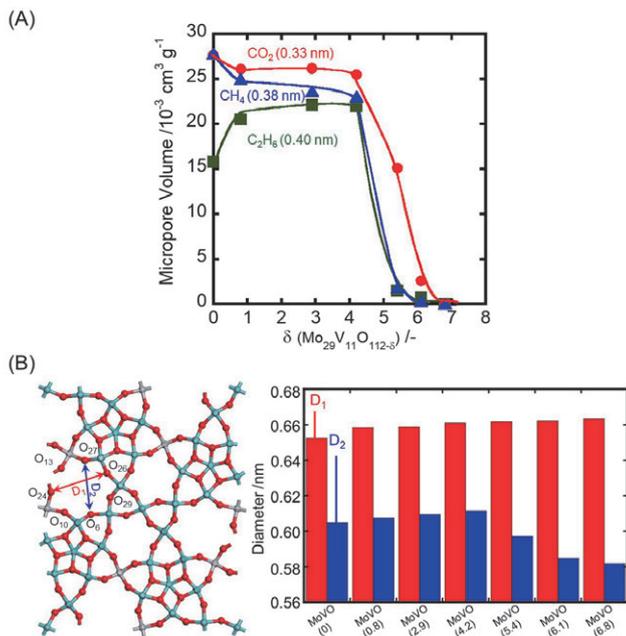


Figure 2. (A) Micropore volume measured by  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  adsorption as a function of  $d$ . (B) Diameter of the heptagonal channel in long axis ( $D_1$ ,  $\text{O}_{24}\text{-O}_{26}$ ) and short axis ( $D_2$ ,  $\text{O}_6\text{-O}_{27}$ ).

### 3. 触媒構造解析-構造最適化計算 (DFT 解析) -

続いて、MoVO 構造中への添加金属導入の例を基に、構造最適化計算の使用についてその有効性を述べる。工業的に用いられるアクロレイン選択酸化触媒では、Mo-V 複合酸化物触媒に W や Cu 等の添加金属を導入した例が多く報告されている。これらの添加金属は確かに触媒活性、選択性を改善しているが、先に述べた固体触媒の複雑性から、これらの金属が触媒活性点にどのように作用し触媒活性を変化させているのか、これまでに全く知見が得られていなかった。一方、我々は MoVO がアクロレイン選択酸化反応について極めて高い触媒活性を示し、その活性が構造中の 7 員環組織で発現していることを明らかにした。構成金属の組成や構造的性格の類似性から、我々は MoVO が工業的に用いられるアクロレイン選択酸化反応用触媒の真の活性点構造を含んでいることを提案しており、7 員環組織がその活性点に相当すると考えている。我々はその後の検討を通し、MoVO の 7 員環組織近傍に W や Cu を導入できること、また、これら添加金属の導入により触媒活性、選択性を改善できることを見出した。本触媒は工業用触媒とは異なり結晶構造が明確に規定されているため、本物質中における W や Cu の位置を明確化でき、これらが触媒活性点構造にどのように作用しているかを深く検討できる可能性がある。ここでは MoVO に Cu を導入した例を紹介する。

MoVO への Cu の導入は触媒合成条件を適切に制御することで達成した。詳細は参考文献に記載している<sup>[2]</sup>。Cu は MoVO の結晶構造を変えることなく構造中に取り込まれており、これにより XRD パターンやマイクロ細孔吸着など、物性の変化が見られた。Figure 3 (A) に XRD、吸着測定、Rietveld 解析などを通して構築した MoVCuO の

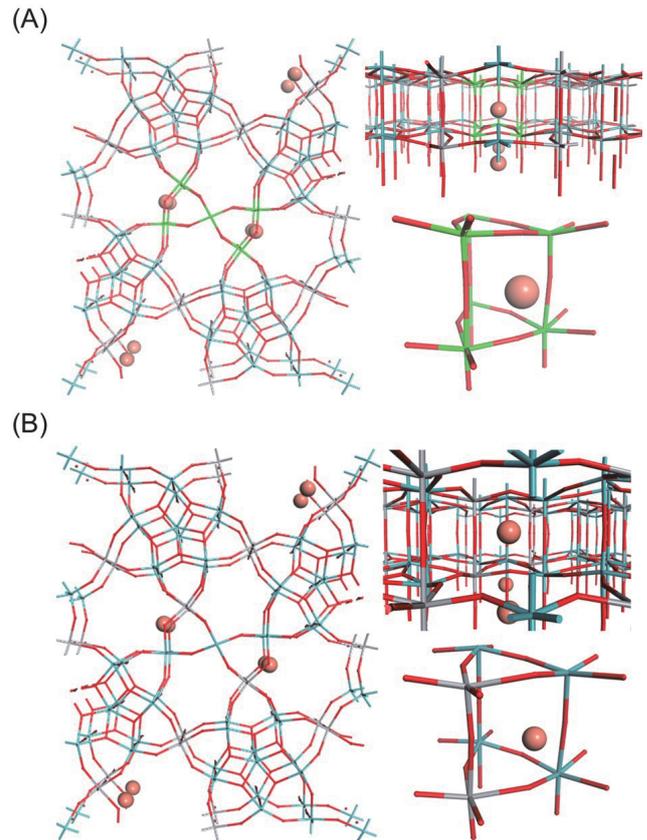


Figure 3. (A) Structural model of MoVCuO constructed by various characterizations and refined by Rietveld analysis. (B) Structural model of MoVCuO obtained by structure optimization calculation using DMol<sup>3</sup> software.

結晶構造を示す。これらの解析により、Cu は 7 員環に面した 5 量体ユニットの架橋酸素の真下に、Square planar の配座で構造中に取り込まれていることを提案できた。Figure 3 (B) は DMol3 を用いて計算した構造最適化計算の結果を示している。本計算は MoVO の構造モデルに Cu を配置し、計算を行っている。計算後、Cu は我々の提案した構造部位とほぼ同様の位置に位置していた。この結果は構造最適化計算が結晶構造解析に適切な解を与えることを示しており、結晶構造を規定するうえで DFT 解析が大きく貢献できることを意味している。

### 4. 結言

以上のように、触媒の構造を解析する上で触媒構造解析システムは十分な精度を有しており、これにより新たな知見が得られ得ることは明らかである。一方、本研究で結晶構造解析システムが信頼に足るデータを提供できたのは、用いた固体の結晶構造が均質であったことにも留意するべきである。

### 5. 参考文献

- [1] S. Ishikawa, W. Ueda, Microporous Crystalline Mo-V Mixed Oxides for Selective Oxidations. *Catal. Sci. Technol.*, 6, 617-629 (2016).
- [2] S. Ishikawa, Y. Yamada, C. Qiu, Y. Kawahara, N. Hiyoshi, A. Yoshida, W. Ueda, Synthesis of a Crystalline Orthorhombic Mo-V-Cu Oxide for Selective Oxidation of Acrolein. *Chem. Mater.*, 31-1408-1417 (2019)