

# 研 究 報 告 書

## 「ナノスリット構造とハイブリッド化による in silico 触媒設計」

研究タイプ: 通常型  
研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月  
研究者: 中山 哲

### 1. 研究のねらい

本研究では、第一原理計算手法を駆使し、固体酸化物、金属、有機化合物を複合的に組み合わせることで出現する特異な反応場に着目し、メタンや低級アルカンの低温活性化に有効な触媒材料探索を試みる。

固体酸化物と有機化合物の複合系触媒に関しては、固体酸化物と有機化合物の活性サイトを綿密に設計し、協奏的多点相互作用を持つ高機能触媒系の設計を行う。具体的には酸化セリウムを担体とした触媒系を検討する。酸化セリウムは特異な酸・塩基特性や酸化還元特性を示すために、触媒としての活用範囲がますます広がっており、複合化によって新たな機能を引き出せる可能性を有している。また、既存の材料だけでは予測できない特性を引き出すために、固体酸化物を用いたナノスリット構造を提案し、反応基質をナノ空間に制限することで選択特異的に基質を認識し、活性化する環境場の有効性を検討する。特に、固体酸化物に対しては、高活性酸素をもたらすために必要な骨格の歪みに着目し、活性サイトに求められる条件の抽出を試みる。

さらに、データを蓄積することでデータ科学的手法の活用も試みる。帰納的に相関を解明することで、低温活性化に有効な記述子の抽出を行い、活性サイトの必須条件を明確にし、最適な触媒を設計するための構造、組成、電子状態等に関する情報を提示する。また、より現実系に即した研究を進めるために、熱力学的解析も同時に行う。触媒反応系では熱力学的な効果(外部温度、圧力、エントロピー効果など)は触媒特性をコントロールする上で無視できないため、電子状態計算による静的なポテンシャル曲面による解析のみではなく、動力学や統計熱力学的なアプローチも本提案では取り入れる。実験研究者との連携を密にして情報をフィードバックしながら、第一原理シミュレーションを基軸に以上の研究を進め、合理的理論設計手法の確立を目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

「固体酸化物／有機化合物の複合系触媒」に関しては、2-シアノピリジンが酸化セリウム上に特異吸着することで、アルカンの C-H 結合活性化に有効な触媒として機能することを示した。CN 基の N 原子が求電子的な性質を帯び、アルカンからラジカル的に水素を引き抜く機構で反応が進行していることが分かった。また、この触媒系は、CN 基の N 原子が負電荷を帯びることで強塩基点が発現することも理論的に予測し、第一原理分子動力学シミュレーションを活用し、モデル塩基触媒反応の反応機構を解明した。以上のことより、この触媒系は、反応基質によって強塩基またはレドックス触媒として機能する非常にユニークな触媒であることを示

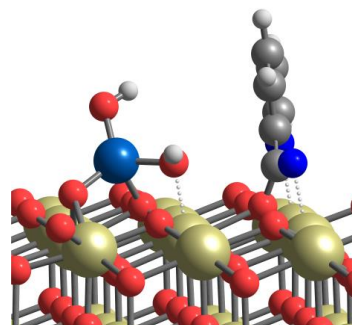
した。

「ナノ空間反応場の設計」においては、まず、酸化セリウムに金属原子をドーピングすることによる表面改質効果の系統的評価を行い、C-H 結合活性化に対して、反応速度に基づいて有効な金属ドーパントの探索を行った。その結果、Ni や Pd などのドーパントが有効であることが予測された。さらに、回帰分析を用いることで、反応に影響を与える電子的・構造的パラメータの抽出と、それらを用いることによる未知のデータに対して予測精度の高いモデルの作成を行った。様々な回帰法の中で、決定木法の一つ ETR が最も小さい誤差を与える回帰法であることがわかった。さらに、ETR を用いて重要なパラメータを抽出したところ、ドーパントの族や不対原子の数、融点、沸点が大きなスコアを示した。また、閉じ込め効果の検討を行うために、h-BN 単層シートで被覆されたナノスリット構造の構築を行った。酸化セリウムと h-BN 単層シートの間を反応場とし、主に酸素分子の活性化の場として、その可能性を議論した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「酸化セリウム／2-シアノピリジン触媒の強塩基サイト構築」

酸化セリウム上での 2-シアノピリジンの吸着構造と塩基点の役割を解析した。酸化セリウムの表面酸素と 2-シアノピリジンの CN 基の C 原子とが結合する特異的な吸着構造を見出し、CN 基の N 原子が負電荷を帯びることで、強塩基点が発現することを理論的に予測した。電子状態解析や置換基の効果等を系統的に調べ、吸着構造の妥当性を検証した。また、第一原理分子動力学シミュレーションにより、この塩基触媒を用いたモデル反応として、アクリロニトリルのメタノール付加反応の反応機構を解明した。計算された活性化自由エネルギーは実験結果と良い一致を示し、強塩基点の発現機構に対しての理論的予測が妥当であることを示した。また、酸化セリウム表面に Co を導入することによる触媒活性への影響を調べた。単核 Co 種が取り得る様々な状態 (Adsorption, Substitution, Interstitial) に対して、安定構造を調べたところ、(1) O-O bridge に  $\text{Co}(\text{OH})_2$  種として吸着 (右図)、(2) 表面 Ce の hollow site に吸着、(3) 表面の Ce が置換された状態が相対的に安定な構造であることがわかり、熱力学的な考察を取り入れたところ、最も安定な構造は (1) の構造であることが予測され、Co の酸化数は +2 であった。この構造の周辺に 2-シアノピリジンを吸着させ、プロトン親和力を計算したが、Co を導入しない場合と比較して塩基強度に大きな違いはなかった。したがって、上記モデル反応においては、アクリロニトリルが単核  $\text{Co}(\text{OH})_2$  種に吸着することで被覆率が上がり、反応速度が向上する bifunctional なメカニズムを予測した。この反応経路に沿っての活性化エネルギーを求めたところ、Co 種が無い場合と同程度であり、このメカニズムを支持するものとなった。



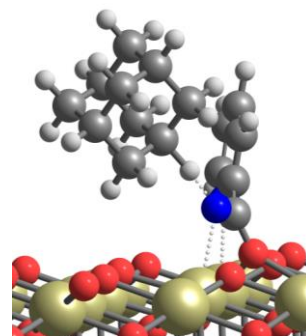
$\text{Co}(\text{OH})_2$ /2-cyanopyridine@  
 $\text{CeO}_2$  の構造

### 研究テーマ B「酸化セリウム／2-シアノピリジン触媒によるアルカンの C-H 結合活性化」

酸化セリウム／2-シアノピリジン触媒によるアルカンの C-H 結合活性化に関して、活性種構造と空気酸化反応に関して検討を行った。アルカンとして、メタン、アダマンタン、インダン、

フルオレン、テトラリンを取り上げ、C-H 結合解離の活性化エネルギーを計算し、触媒としての可能性について検討した。特にメタンの場合、2-シアノピリジンで修飾することで、酸化セリウム表面のみによる活性化と比較して、活性化エネルギーが著しく減少する(127 kJ/mol → 69 kJ/mol)ことが示された。アダマンタン、インダン、フルオレン、テトラリンに関しては、空気酸化反応が 100°C程度で進行することが実験的に分かっており、反応速度の序列は活性化エネルギーとほぼ一致していた。

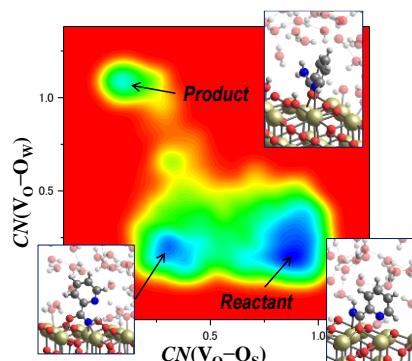
反応機構としては、CN 基の N 原子に結合しているセリウム原子が+3 価となることにより、CN 基の N 原子が求電子的な性質を帯び、アルカンからラジカル的に水素を引き抜いていることが分かった。下を示す金属ドーピングした酸化セリウム触媒の水素親和力と C-H 結合解離の活性化エネルギーの相関関係式にもこの酸化セリウム/2-シアノピリジン触媒は当てはまっており、高活性な触媒と同様の水素引抜能があることが示された。この触媒系は、反応基質によって強塩基またはレドックス触媒として機能する非常にユニークな触媒であることが示された。



アダマンタンの C-H 結合解離の遷移状態構造

#### 研究テーマ C「酸化セリウム触媒によるニトリル水和反応の反応機構解析」

酸化セリウム触媒によるニトリルの水和反応に関して、酸化セリウムの格子酸素が用いられていることを理論的に予測した。ニトリルは格子酸素と反応しており、酸素欠陥の生成と水による格子酸素の再生により、触媒反応が進行していることを予測した。また、構造異性体間で活性が大きく異なる基質特異性の起源については、吸着構造の安定性で説明することができた。本反応は、酸化セリウムの酸・塩基点と酸化還元能が協奏的に機能している高機能触媒系であり、室温のような低温で格子酸素が反応に関与するという特異性を熱的効果も取り入れた第一原理分子動力学計算で示したものである。



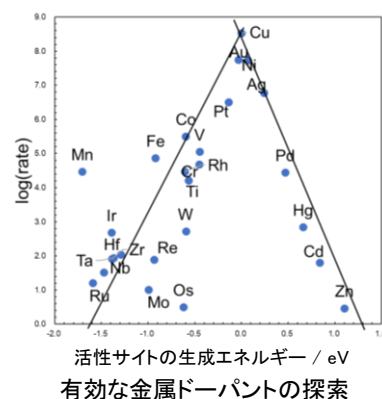
メタダイナミクス法によるニトリル水和反応の自由エネルギー曲面

#### 研究テーマ D「固体酸化物への金属ドーピングによる表面改質効果の系統的評価」

酸化セリウム表面に第四周期から第六周期までの金属(ランタノイドも含め 35 種)をドーピングした系(表面と表面下それぞれについて)に対して、酸素欠陥生成エネルギー、メタンの解離吸着エネルギー、水素原子、酸素原子の吸着エネルギー等を求め、水素原子を引き抜く活性酸素種の安定性と C-H 結合活性化の相関について解析を行った。また、酸素分子を用いた活性酸素種の生成と安定性に関しても同様の解析を行った。ドーパント金属原子と酸素間の距離、電荷、ドーパント金属原子やセリウム原子の酸化数、酸素欠陥生成やメタンの解離吸着による酸化数の変化等を解析し、有効な活性酸素種生成のための条件を検討した。

反応速度は C-H 結合解離の活性化エネルギーと活性サイト(活性酸素種)の生成エネル

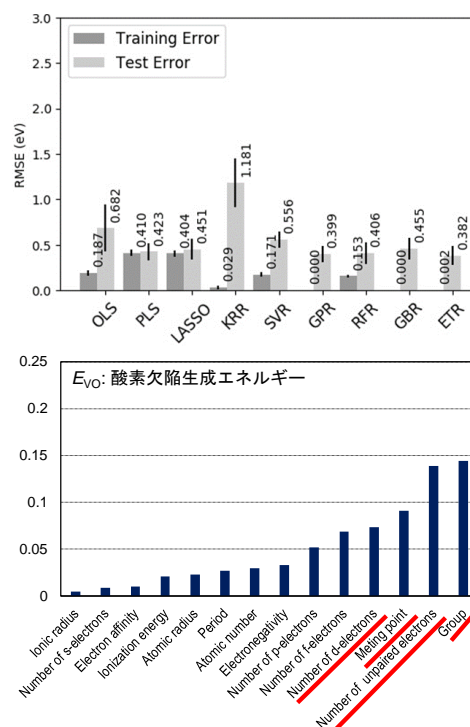
ギーを用いて見積もった。C-H 結合解離の活性化エネルギーは、水素原子の吸着エネルギーとの相関式から見積もり、活性サイトの生成エネルギーは水素原子を引き抜く酸素原子の安定化エネルギーとした。ドーパント近傍の格子酸素を活性サイトとして、その格子酸素の生成エネルギーに対して各種ドーパントによる反応速度を評価したところ、火山型プロットとなり、Ni や Pd などのドーパントが有効であることが分かった。また、表面吸着酸素原子が活性サイトとなる場合についても同様に検討した。酸素原子の吸着構造はドーパントの位置に対していくつかの安定構造があるため、構造の特徴によって分類し、有用なドーパントについて検討した。その結果、O-O-M 構造を示す V (=M) が最も高い反応速度を示した。また、上記と同様に生成エネルギーに対して反応速度をプロットしたが、活性を特徴付ける変数として生成エネルギーのみでは不十分であることもわかった。



#### 研究テーマ E「回帰分析による有効な電子的・構造的パラメータの抽出」

C-H 結合活性化エネルギーと活性酸素種の安定化エネルギーに対して、さまざまな記述子（幾何構造や電子状態をもとにしたパラメータ）を用いて、反応に影響を与える因子の考察と未知のデータに対して予測精度の高いモデルの作成を行った。記述子（説明変数）としては、ドーパント金属の物性値のみを用いる場合と DFT 計算による計算値（結合距離や電荷、酸化数など）を含めた場合について、それぞれ検討した。また回帰分析に関しては、線形回帰法、非線形（カーネル）法、決定木法に関して、それぞれ 3 種類を検討した。水素原子の吸着エネルギーと酸素欠陥生成エネルギーに対して、回帰と未知データの予測を行ったところ、決定木法の一つ ETR (Extra trees regression) が最も小さい誤差を与える回帰法であることがわかった。さらに、ETR を用いて重要なパラメータを抽出したところ、ドーパントの族や不対原子の数、融点、沸点が大きなスコアを示した。また、DFT 計算による構造や電子状態に関するパラメータを含めることや二乗項と交差項を追加することで回帰と予測の精度が上がることを確認した。

また、上記で用いた回帰法によって、金属ドーパントの安定構造を予測することも行った。実際に、予測した構造から DFT 法による構造最適化計算を行ったところ、これまで得られていた構造よりもエネルギーの低い安定構造を求めるこ



(上図) 様々な回帰法による酸素欠陥生成エネルギーの予測 (下図) 重要なパラメータの抽出



とができ、安定構造探索の効率が向上した。

#### 研究テーマ F「単層シートによるナノスリット構造の構築と閉じ込め効果の検討」

スリット構造を用いた閉じ込め効果の検討を行うために、h-BN またはグラフェン単層シートで被覆された系の構築を行った。酸化セリウムと単層シートの間を反応場とし、酸素分子活性化への電子的効果、熱力学的効果を検討した。酸素分子の解離過程と活性酸素種の生成に關しての閉じ込め効果の影響を調べたところ、h-BN 単層シートの場合には、ホウ素欠陥または一つの窒素を炭素に置換した系において、スリット内に活性酸素種を生成できる可能性を示した。

### 3. 今後の展開

本研究課題は、固体酸化物をベースに有機化合物や単層ナノシートによる修飾または金属ドーピングを行った複合系触媒のシナジー効果を狙った研究提案であった。酸化セリウムと有機化合物の組み合わせによる強塩基性の発現機構を明らかにしたことから、その特異的吸着状態に起因する生成条件を基に、さらなる塩基性向上や他の酸化物を用いた複合系触媒の設計を行う。金属ドーピングした系に關しては、バイメタリック系への拡張、異なった面や他の固体酸化物に対しても同様の解析を行い、データを増やす必要がある。また、最新の情報科学的手法を取り入れた回帰と予測を行うことで、より効率的な設計が可能となる。単層シートによる閉じ込め効果を利用した触媒系に關しては、実験的にも実現されつつあるため、実験研究者のアドバイスをもとに、材料の適切な選択が必要となる。担体となる固体酸化物に關しては、先に挙げた手法を取り入れることにより、適切な材料の選択を行いつつ、単層シートによる効果を協働的に機能できるような条件を詰めていく必要がある。また、より現実系に即したシミュレーションを行うために、熱力学的な効果(外部温度、圧力、エントロピー効果など)を効率的に計算手法の中に取り入れる必要がある。本領域または関連領域との交流により生まれた実験研究者・情報科学者との連携を密にして、上記の課題に引き続き取り組んでいきたいと考える。

### 4. 自己評価

複合系触媒に対して提案と検討を行ってきており、有機化合物と固体酸化物(酸化セリウム)の複合系触媒に關しては、強塩基点創出とラジカル引抜能の触媒機能発現メカニズムを計算化学の立場から説明することができ、一定の成果をあげることができた。固体酸化物修飾に關しては、有効なドーパント種の提案を行い、回帰分析による電子的・構造的パラメータの抽出と、それらを用いることによる未知のデータに対する予測モデルを作成した。ナノスリット構造に關しては、活性酸素種生成の可能性を示せたものの、触媒サイクルとしての実現可能性を十分に示すことができなかった。全体的に、他の酸化物への適用などデータの蓄積が十分ではなく、メカニズム解明に關しては成果をあげることができたものの、新規材料の提案までは到達できなかった。固体酸化物をベースとした複合系触媒の設計指針となるため、実験研究者や情報科学者との連携を密にして、今後の触媒材料開発に生かしたいと考えている。

本研究は、さがけ研究者と学生 1 名で実施された。研究補助者を雇用する予定であったが、適任者を見つけることができず、計算量が不足していた点は反省すべきところであった。

研究費の執行状況に関しては、概ね計画通りであった。

さがけ研究期間中に領域研究者との活発な議論を進め、また共同研究にも発展させることができ、領域研究者や CREST 研究者との共著論文を複数発表することができたことは大きな収穫であった。さがけ研究を始めるまでは単独の理論研究がほとんどであったが、領域会議や関連シンポジウムでの発表や議論、また実験研究者間の密な議論を間近で聞くことができ、非常に多くのことを学ぶことができた。また、新化学技術推進協会(JACI)から依頼講演を受けるなど、企業研究者との交流を増やすこともでき、研究者としての幅が広がったと考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Tamura, M.; Kishi, R.; Nakayama, A.; Nakagawa, Y.; Hasegawa, J.; Tomishige, K. Formation of a New, Strongly Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11857–11867.
2. Maeno, Z.; Yasumura, S.; Liu, C.; Toyao, T.; Kon, K.; Nakayama, A.; Hasegawa, J.; Shimizu, K. Experimental and Theoretical Study of Multinuclear Indium–Oxo Clusters in CHA Zeolite for CH<sub>4</sub> Activation at Room Temperature. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019, 21, 13415–13427.
3. Gu, Y.; Matsuda, K.; Nakayama, A.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Direct Synthesis of Alternating Polycarbonates from CO<sub>2</sub> and Diols by Using a Catalyst System of CeO<sub>2</sub> and 2-Furonitrile. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019, 7, 6304–6315.
4. Ohtsuka, Y.; Nishikawa, Y.; Ogihara, H.; Yamanaka, I.; Ratanasak, M.; Nakayama, A.; Hasegawa, J. Theoretical Study on the C–H Activation of Methane by Liquid Metal Indium: Catalytic Activity of Small Indium Clusters. J. Phys. Chem. A 2019, 123, 8907–8912.
5. Stoian, D.; Sugiyama, T.; Bansod, A.; Medina, F.; van Beek, W.; Hasegawa, J.; Nakayama, A.; Urakawa, A. Catching the surface intermediate and elucidating the vacancy assisted reaction mechanism in the dimethyl carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and methanol over CeO<sub>2</sub> catalyst, submitted.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

### (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)

- **Nakayama**, “Catalytic reactions at the liquid/metal–oxide interface: first-principle molecular dynamics simulation”, The 8<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Green Chemistry, Bangkok, Thailand, Sep. 9–14, 2018. (Invited Talk)
- **中山哲**, 「第一原理シミュレーションによる固体触媒反応解析」, 日本セラミックス協会 第 52 回基礎科学部会セミナー「セラミックスと計算科学」, 2018 年 6 月 1–2 日, 北海道小樽市. (依頼講演)

- 中山哲, 「第一原理計算による酸化セリウム触媒の機能解析」, 第120回触媒討論会, 2017年9月12-14日, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛県松山市. (依頼講演)
- 中山哲, 「固体酸化物への金属ドーピングによる表面改質効果の系統的評価」, 「第3回触媒インフォマティクス研究会」, 2018年4月22日, 新潟県新潟市.
- 中山哲, 「第一原理シミュレーションによる光化学反応と不均一系触媒反応」, JACI(新化学技術推進協会)「次世代計算化学技術セミナー」, 2019年11月1日, 東京都千代田区(依頼講演)