

高速化量子分子動力学法による Mo 系脱硫触媒反応に関する検討

○関 晃太郎*・三浦隆治*・遠藤 明*・久保百司*・今村 詮**・宮本 明***

東北大学大学院工学研究科*(〒980-8579仙台市青葉区荒巻字青葉07)

広島国際学院大学工学部**(〒739-0321広島市安芸区中野6-20-1)

東北大学未来科学技術共同研究センター*** (〒980-8579仙台市青葉区荒巻字青葉04)

【緒言】

近年、石油中の硫黄含有の規制値がますます厳しくなる傾向にあり、水素化脱硫(HDS)反応においてより高活性な触媒の開発が求められている。触媒として、主に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの担体上に Mo 硫化物を担持し、助触媒を加えたものが広く使われている。しかし、担体や助触媒の効果など、触媒反応機構については不明な点が多い。一方で、触媒反応機構を電子・原子レベルで解明する手法として第一原理計算などが用いられるようになってきたが、計算時間の関係上担体などを考慮した大規模かつ複雑な系での計算はほとんど行われていない。当研究室では既に、Tight-Binding 近似に基づき従来の第一原理量子分子動力学法よりも約 5000 倍高速化した高速化量子分子動力学計算プログラム colors の開発に成功している [1]。そこで本研究では colors プログラムを用いて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体上での MoS クラスターの電子状態など物性の解析を行った。

【方法】

当研究室で開発した高速化量子分子動力学プログラム colors を用いて図1に示すような $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100) (Al:64 原子, O:96 原子) 表面上に3種類の形態で担持した MoS クラスター (Mo:12 原子, O:36 原子) モデルについて吸着エネルギーの算出、電子状態の解析を行った。ここで用いられるパラメータについては、すべて第一原理計算結果を再現するように決定した。

【結果】

最初にパラメータの妥当性を確認するため、MoS クラスター (Mo:5 原子, S:20 原子)、の結合エネルギー、各原子の電荷について第一原理計算、colors でそれぞれ比較した(表1)。結合エネルギーの値、電荷の傾向についてよく一致していることからパラメータの妥当性が確認された。

次に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体-MoS クラスターの各担持モデル(図1)における吸着エネルギー、電荷について計算した結果を表2に示す。これらの結果から、Model2 の吸着エネルギーが最も低く、他のモデルに比べて安定であることが示された。また、いずれのモデルにおいても MoS クラスターから Al_2O_3 表面への電子の移動が観察され、特に Model2 では最も顕著であった。以上の結果から、高速化量子分子動力学プログラムを用いることによって、担体を考慮した大規模かつ複雑な系のモデルに関する物性を明らかにすることに成功した。

【参考文献】

[1] M. Elanany et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 1518.

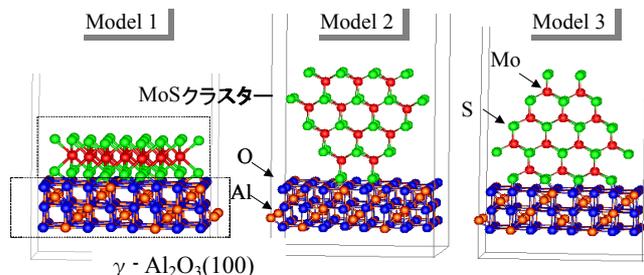


図1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100)表面上での MoS クラスターの担持モデル

表1 MoS クラスターの結合エネルギーと電荷

		第一原理計算	colors
結合エネルギー (eV)		-137.4	-137.4
電荷	Mo(平均)	0.183	0.210
	S(1配位)	0.004	0.045
	S(2配位)	-0.182	-0.324
	S(3配位)	-0.129	-0.153

表2 各モデルにおける吸着エネルギー(*)と電荷

担持モデル	吸着エネルギー (kcal/mol)	MoS クラスターの電荷
Model1	-141.35	0.606
Model2	-296.55	0.782
Model3	-200.39	0.476

(*)吸着エネルギー=(担持モデルの結合エネルギー)-(MoS クラスターの結合エネルギー)+(Al₂O₃の結合エネルギー)